



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



GABRIELLI ALINE PIETRO BOM CANDEIA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO
OBTIDAS PELO MÉTODO DE PECHINI ADAPTADO E PELA
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE HIDROXISSAIS LAMELARES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PATO BRANCO
2022

GABRIELLI ALINE PIETRO BOM CANDEIA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO
OBTIDAS PELO MÉTODO DE PECHINI ADAPTADO E PELA
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE HIDROXISSAIS LAMELARES**

**Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles obtained by
the Pechini Method and by Thermal Decomposition of Lamellar
Hydroxisalts obtained by the Precipitation Method**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos”

Professor Orientador: Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz.

Professor Corientador: Dr. Leandro Zatta.

PATO BRANCO

2021



Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



GABRIELLI ALINE PIETRO BOM CANDEIA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO OBTIDAS PELO MÉTODO DE PECHINI
ADAPTADO E PELA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE HIDROXISSAIS LAMELARES**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 17 de Dezembro de 2021

Prof.a Cristiane Regina Budziak Parabocz, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Rafael Marangoni, Doutorado - Universidade Estadual do Centro Oeste (Unicentro)

Prof Rodrigo Brackmann, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 17/12/2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, Jesus e ao Mestre Gabriel por estarem me dando condições de realizar este trabalho, agradeço pela minha vida e vida de todos que amo.

Ao meu marido Kevyn Candeia, meu alicerce e maior incentivador. À minha mãe Ruthenair Dalpiva que desde criança me ensinou a importância dos estudos e mesmo longe fisicamente se fez presente sempre. Aos meus irmãos mais novos Tairone, Kauan, Ryan e Izadora por se inspirarem em mim e me proporcionarem forças para continuar pois “somos o que quisermos ser”. À minha avó Divairda que sempre me encorajou. A toda família Candeia e Santana que me adotaram a 8 anos atrás, mas principalmente, aos meus sogros Jane e Marcial que me deram condições de me dedicar aos estudos e às minhas cunhadas Cirze e Kethlyn por todo amor que construímos juntas. E ao meu afilhado Heitor, meu mais novo amor, que traz tantas alegrias para nossa família.

À memória de minha avó Gelsi que não está mais presente fisicamente, mas que tanto me ensinou sendo um bom exemplo e trazendo bons conselhos.

Aos meus amigos e compadres, que não citarei nomes pois são muitos e sou muito abençoada por isso, pelos momentos de alegria compartilhados. Aos meus colegas de pós-graduação pelos desabafos e apoio. E em especial ao meu compadre Marcelo Marchioro que também foi meu parceiro de laboratório desde a graduação.

A todos os meus professores e aos meus orientadores Cristiane Regina Budziak Parabocz e Leandro Zatta pelos conhecimentos compartilhados nesta trajetória.

Meus agradecimentos ao Laboratório Central de Análise e a UTFPR–Pato Branco pelas análises de DRX e TGA/DTA. A UFPR–Curitiba e a Anne Raquel Sotiles pelas análises de FTIR. A UTFPR–Pato Branco e todos os seus servidores. A todos que diretamente ou indiretamente auxiliaram de alguma maneira durante este trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“Pra se manter em pé, pra se manter em paz
Um pouco mais de fé nunca é demais.”*

– Falamansa

RESUMO

CANDEIA, Gabrielli Aline Pietro Bom. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de ZnO obtidas pelo Método de Pechini Adaptado e pela Decomposição Térmica de Hidroxissais Lamelares**. Ano de 2022. 80 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (Área do Conhecimento: Química de Materiais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2022.

O óxido de zinco (ZnO) possui inúmeras aplicações sendo algumas delas em fotodetectores, sensores ópticos, células solares, fotocatalise, na área da medicina, biomédica, cosméticos, materiais antimicrobianos, fotoprotetores, etc. As nanopartículas tem sido de grande interesse devido melhorar propriedades com base em características específicas (área superficial, tamanho de partícula, distribuição e morfologia) e, conseqüentemente, as aplicações potenciais desses materiais. Neste trabalho as nanopartículas de ZnO (NPs-ZnO) foram sintetizadas por dois métodos: decomposição térmica de Hidroxissais Lamelares (HSLs) e o método de Pechini. O objetivo de sintetizar NPs por dois métodos diferentes é para comparar as propriedades físico-químicas, morfologia e analisar as vantagens e desvantagens de cada técnica. Até o presente momento não foram encontrados na literatura estudos que utilizam uma ampla variedade de precursores e comparem os dois métodos de síntese propostos neste trabalho. No primeiro método, foram preparados os HSLs hidroxibenzoato de zinco (HBZ) e hidroxissalicilato de zinco (HSZ) pelo método da precipitação utilizando diferentes sais de zinco precursores (acetato, cloreto, nitrato e sulfato) e diferentes ânions intercalados (benzoato ou salicilato) com o intuito de observar se há impacto no tamanho da partícula. Essas amostras foram caracterizadas utilizando as técnicas de DRX, FTIR e Análise Térmicas TGA/DTA. E obtidos materiais com distanciamento basal de 19,2 Å para amostras de HBZ e 16,0 Å para amostra HSZ. A partir da análise térmica foi possível definir a temperatura de calcinação dos HSLs para formação de NPs-ZnO sendo está de até 500 °C. As NPs-ZnO obtidas por esse método foram caracterizadas por DRX. No método de Pechini também se estudou a variação dos sais de zinco precursores (acetato, cloreto, nitrato e sulfato) e as amostras foram calcinadas até 700 °C e caracterizadas por DRX. Foram obtidas no total entre as duas sínteses 12 amostras de NPs-ZnO e os tamanhos de partículas foram calculadas pela Equação de Scherrer. Observou-se que em ordem crescente de tamanho que as quatro menores se tratavam de amostras sintetizadas a partir da decomposição térmica de HSLs, sendo a menor a amostras HBZ-ZnO-C de 29,3 nm.

Palavras-chave: Hidroxissais Lamelares, Método da precipitação, Óxido de Zinco, Nanopartículas, Método de Pechini adaptado.

ABSTRACT

CANDEIA, Gabrielli Aline Pietro Bom. **Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles obtained by the Pechini Method and by Thermal Decomposition of Lamellar Hydroxisalts obtained by the Precipitation Method.** Year 2022. 80 p. Masters dissertation. Postgraduate Program in Chemical and Biochemical Process Technology (Area of Knowledge: Materials Chemistry), Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2022.

Zinc oxide (ZnO) has numerous applications, some of which are in photodetectors, optical sensors, solar cells, photocatalysis, in the area of medicine, biomedicine, cosmetics, antimicrobial materials, photoprotectors, etc. Nanoparticles have been of great interest because they improve properties based on specific characteristics (surface area, particle size, distribution and morphology) and, consequently, the potential applications of these materials. ZnO nanoparticles (NPs-ZnO) were synthesized in this work by thermal decomposition of layered Hydroxisalts (HSLs) and the Pechini adapted method. The purpose of synthesizing NPs by two different methods is to compare the physicochemical properties, morphology and analyze the advantages and disadvantages of each technique. So far, studies using a wide variety of precursors and comparing the two synthesis methods proposed in this work have not been found in the literature. In the first method, Zinc Hydroxybenzoate (HBZ) and Zinc Hydroxysalicylate (HSZ) HSLs were prepared by the precipitation method using different precursor zinc salts (acetate, chloride, nitrate and sulfate) and different intercalated anions (benzoate or salicylate) to observe if there is an impact on the particle size. These samples were characterized using the techniques of DRX, FTIR and Thermal Analysis TGA/DTA. Materials with a basal spacing of 19.2 Å for HBZ samples and 16.0 Å for HSZ samples are obtained. From the thermal analysis it, was possible to define the calcination temperature of the HSLs for the formation of NPs-ZnO being up to 500 °C. The NPs-ZnO obtained by this method were characterized by XRD. The Pechini method also studied the variation of precursor zinc salts (acetate, chloride, nitrate and sulfate), and the samples were calcined up to 700 °C and characterized by XRD. A total of 12 samples of NPs-ZnO were obtained between the two syntheses, and the particle sizes were calculated by the Scherrer Equation. It was observed that, in ascending order of size, the four smallest were samples synthesized from the thermal decomposition of HSLs, the smallest being HBZ-ZnO-C samples of 29.3 nm.

Key-words: Lamellar Hydroxisalts, Precipitation Method, Zinc Oxide, Nanoparticles, Adapted Pechini Method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação das diferentes estruturas do ZnO.....	17
Figura 2 – Célula unitária da wurtzita.....	18
Figura 3 – Esquema simplificado da estrutura de um material lamelar.....	27
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da brucita (a) Vista lateral e (b) vista superior da lamela.	28
Figura 5 – Estrutura genérica dos compostos de HDL com vista lateral, superior e modelo poliedro.....	30
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de zinco (HNZ).	31
Figura 7 – Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de cobre (HNCu).	32
Figura 8 – Ilustração esquemática da troca aniônica no HNZ.....	33
Figura 9 – Fluxograma do processo de síntese de NPs-ZnO pelo método de Pechini adaptado.	42
Figura 10 – Fluxograma do processo de síntese dos HSLs pelo método de coprecipitação.	45
Figura 11 – Difractogramas de raios X das amostras de HBZ obtidas a partir de diferentes sais de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato. Para fins de comparação, (e) ácido benzoico e (f) ZnO. Onde (*) indica a fase HBZ de 19 Å e (•) a fase de 14 Å.	49
Figura 12 – Modelo estrutural proposto para (a) fase em camadas de 19 Å e (b) 14 Å mista.....	50
Figura 13 – Difractogramas de raios X das amostras de HSZ obtidas a partir do ácido salicílico e os sais de zinco (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato. Para fins de comparação, (e) ácido salicílico e (f) ZnO. Onde (■) indica a fase HSZ de 16,0 Å e (▲) a fase ZnO.....	51
Figura 14 – (a) Representação esquemática da estrutura do HSZ-16,0 Å.....	52
Figura 15 – Espectros de FTIR para as amostras de (HBZ) sintetizados com diferentes sais de zinco precursores, (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.....	54
Figura 16 – Tipos de coordenação possíveis do grupo carboxilato com o centro metálico (a) coordenação monodentada, (b) bidentada e (c) binuclear.	55
Figura 17 – Modo de coordenação monodentado do ligante benzoato.....	55

Figura 18 – Espectros de FTIR para as amostras de hidroxissalicilato de zinco (HSZ) sintetizadas com diferentes sais de zinco precursores, (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.	57
Figura 19 – Modo de coordenação monodentado do ligante salicilato.....	57
Figura 20 – Termogramas (TGA) e curvas de análise térmica diferencial (DTA) para os HBZ sintetizados com diferentes sais de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato	59
Figura 21 – Termogramas (TGA) e curvas de análise térmica diferencial (DTA) para os HSZ sintetizados com diferentes sais de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.	61
Figura 22 – Difractogramas de raios X dos ZnO sintetizado pelo método de Pechini utilizando diferentes sais precursores de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.....	62
Figura 23 – Difractogramas de raios X das amostras de HBZ-ZnO obtidas através da decomposição térmica do hidroxibenzoato de zinco (HSZ) sintetizado utilizando diferentes sais precursores de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.	63
Figura 24 – Difractogramas de raio X das amostras de HSZ-ZnO obtidas através da decomposição térmica do hidroxissalicilato de zinco (HSZ) sintetizado utilizando diferentes sais precursores de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações sobre os reagentes utilizados na síntese de NPs-ZnO pelo método dos precursores poliméricos.....	40
Tabela 2 – Código da amostra, sal precursor utilizado e fase esperada.....	41
Tabela 3 – Informações sobre os reagentes utilizados nas sínteses de NPs-ZnO a partir técnica de precipitação de HSLs pelo método sal-base.....	44
Tabela 4 – Código da amostra, sal precursor de zinco, ânion intercalado e HSL obtido.	44
Tabela 5 – Código da amostra, precursor utilizados e fase esperada após decomposição térmica dos HSLs.	44
Tabela 6 – Valores médios de posição e distância basal das amostras de HBZ obtidas a partir do ácido benzoico e os sais de zinco (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.....	49
Tabela 7 – Valores médios de posição e distância basal das amostras de HSZ obtidas a partir do ácido salicílico e os sais de zinco (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.....	52
Tabela 8 – Valores médios de posição e distância basal das amostras ZnO sintetizadas pelo método de Pechini.	62
Tabela 9 – Valores médios de posição e distância basal das amostras HBZ-ZnO e HSZ-ZnO.....	63
Tabela 10 – Relação entre amostras, sínteses e tamanho de cristalito médio.	65
Tabela 11 – Comparações de tamanhos entre diferentes combinações de precursores.	66
Tabela 12 - Ordem decrescente de tamanho médio de cristalito.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difractometria de Raios X;

DTA – Análise Térmica Diferencial;

FTIR – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier;

HBZ – Hidroxibenzoato de zinco;

HBZ-A – Hidroxibenzoato de zinco sintetizado utilizando o sal acetato;

HBZ-C – Hidroxibenzoato de zinco sintetizado utilizando o sal cloreto;

HBZ-N – Hidroxibenzoato de zinco sintetizado utilizando o sal nitrato;

HBZ-S – Hidroxibenzoato de zinco sintetizado utilizando o sal sulfato;

HBZ-ZnO-A – Óxido de zinco obtido pela decomposição térmica de HSLs sintetizado a partir do hidroxibenzoato de zinco utilizando o sal acetato;

HBZ-ZnO-C – Óxido de zinco obtido pela decomposição térmica de HSLs sintetizado a partir do hidroxibenzoato de zinco utilizando o sal cloreto;

HBZ-ZnO-N – Óxido de zinco obtido pela decomposição térmica de HSLs sintetizado a partir do hidroxibenzoato de zinco utilizando o sal nitrato;

HBZ-ZnO-S – Óxido de zinco obtido pela decomposição térmica de HSLs sintetizado a partir do hidroxibenzoato de zinco utilizando o sal sulfato;

HCZ – Hidroxiacetato de zinco;

HDLs – Hidróxidos Duplos Lamelares;

HSDLs – Hidroxissais Duplos Lamelares;

HNZ – Hidroxinitrato de zinco;

HSLs – Hidroxissais Lamelares;

HSZ – Hidroxissalicilato de zinco;

HSZ-A – Hidroxissalicilato de zinco sintetizado utilizando o sal acetato;

HSZ-C – Hidroxissalicilato de zinco sintetizado utilizando o sal cloreto;

HSZ-N – Hidroxissalicilato de zinco sintetizado utilizando o sal nitrato;

HSZ-S – Hidroxissalicilato de zinco sintetizado utilizando o sal sulfato;

HSZ-ZnO-A – Óxido de zinco obtido pela decomposição térmica de HSLs sintetizados a partir do hidroxissalicilato de zinco utilizando o sal acetato;

HSZ-ZnO-C – Óxido de zinco obtido pela decomposição térmica de HSLs sintetizado a partir do hidroxissalicilato de zinco utilizando o sal cloreto;

HSZ-ZnO-N – Óxido de zinco obtido pela decomposição térmica de HSLs sintetizado a partir do hidroxissalicilato de zinco utilizando o sal nitrato;

HSZ-ZnO-S – Óxido de zinco obtido pela decomposição térmica de HSLs sintetizado a partir do hidroxissalicilato de zinco utilizando o sal sulfato;

NPs – Nanopartículas;

TGA – Análise Termogravimétrica;

ZnO-A – Óxido de zinco sintetizado pelo Método de Pechini Adaptado utilizando o sal acetato;

ZnO-C – Óxido de zinco sintetizado pelo Método de Pechini Adaptado utilizando o sal cloreto;

ZnO-N – Óxido de zinco sintetizado pelo Método de Pechini Adaptado utilizando o sal nitrato;

ZnO-S – Óxido de zinco sintetizado pelo Método de Pechini Adaptado utilizando o sal sulfato;

2D – Bidimensionais.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	16
2.2.	OBJETIVO GERAL	16
2.3.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.2.	ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)	17
3.2.1.	Aplicações do ZnO	18
3.3.	NANOPARTÍCULAS DE ZINCO (NPs-ZnO)	19
3.4.	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NPs-ZnO	19
3.4.1.	Precipitação	19
3.4.2.	Método Hidrotérmico	20
3.4.3.	Moinhos de bolas	21
3.4.4.	Síntese biológica	22
3.4.5.	Método sol-gel	23
3.4.6.	Decomposição Térmica de HSLs para formação de ZnO	24
3.5.	COMPOSTOS LAMELARES	26
3.6.	HIDROXISSAIS LAMELARES (HSLs)	28
3.6.1.	Intercalação aniônica em Hidroxissais Lamelares (HSLs)	32
3.6.2.	Aplicações dos Hidroxissais Lamelares (HSLs)	33
3.7.	MÉTODOS DE SÍNTESE DE HIDROXISSAIS LAMELARES (HLSs) ..	33
3.7.1.	Precipitação ou método sal-base	34
3.7.2.	Coprecipitação	35
3.7.3.	Síntese Hidrotérmica	37
3.7.4.	Método da ureia	38
3.7.5.	Mecanoquímico	39
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1.	SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO	40
4.1.1.	Método de Pechini Adaptado	40
4.1.2.	HSLs obtidos pelo Método da Precipitação e seu processo de Decomposição Térmica	43
4.2.	CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS DE ANÁLISE	45
4.2.1.	Difratometria de raios X (DRX)	45

4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	46
4.2.3. Análises Térmicas Simultâneas (TGA/DTA)	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROXISSAIS LAMERALRES (HSLs) ...	48
5.2.1. Difratometria de Raios X (DRX)	48
5.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
5.2.3. Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA).....	59
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE ZINCO	61
5.3.1. Difratometria de Raios X dos ZnO sintetizado pelo método de Pechini 61	
5.3.2. Difratometria de Raios X dos HSLs após Tratamento Térmico	62
5.3.3. Estudo do tamanho médio de cristalito	64
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
REFERÊNCIAS.....	68

1. INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) é encontrado naturalmente no mineral zincita e possui uma ampla gama de aplicações devido as suas propriedades ópticas, catalíticas, antimicrobianas e de fotoproteção (WIRUNCHIT; GANSA; KOETNIYOM, 2021). Também se destaca devido apresentar boa estabilidade química, baixo custo e baixa toxicidade (SULTANA *et al.*, 2020).

O interesse em sintetizar partículas de ZnO nanométrica veem se destacando, visto que, o emprego da nanotecnologia nos materiais possibilita melhorar propriedades com base em características específicas, como área superficial, tamanho de partícula, distribuição e morfologia (BANDEIRA *et al.*, 2020). Existem inúmeros métodos de síntese de nanopartículas de ZnO (NPs-ZnO), os estudados neste trabalho foram o Método de Pechini Adaptado e o método da decomposição térmica de Hidroxissais Lamelares (HSLs).

O Método de Pechini Adaptado pode ser dividido em duas etapas: a primeira é a quelação dos cátions metálicos pelo ácido policarboxílico e a segunda envolve a poliesterificação através da adição de um poliálcool e a resina obtida é seca e calcinada para formação do óxido (PECHINI, 1967). Nesta síntese foram utilizados diferentes sais de zinco (acetato, cloreto, nitrato ou sulfato).

Já o método de decomposição térmica de HSLs é um método pouco explorado onde inicialmente é preparado os HSLs derivados de zinco e posteriormente estuda-se a temperatura em que ocorre a mudança de fase de HSLs à ZnO. Para a preparação dos HSLs foram utilizados o método da coprecipitação e estudados diferentes sais de zinco (acetato, cloreto, nitrato ou sulfato) e ânions intercalados (benzoato ou salicilato).

A aplicação de dois métodos diferentes neste trabalho tem como objetivo comparar os materiais obtidos no que diz respeito ao tamanho de partícula e aos impactos no uso de diferentes precursores.

2. OBJETIVOS

2.2. OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de óxido de zinco (NPs-ZnO) a partir do método de Pechini adaptado e da decomposição térmica de Hidroxissais Lamelares (HSLs) sintetizados pelo método da precipitação.

2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os HSLs obtidos pelas técnicas de Difractometria de Raios X (DRX) e Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Determinar a temperatura de transição de fase a óxido de zinco (ZnO) dos HSLs a partir de análises térmicas simultâneas: Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA);
- Sintetizar NPs-ZnO por meio da decomposição térmica de Hidroxissais Lamelares (HSLs) obtidos a partir do método da precipitação;
- Sintetizar NPs-ZnO pelo método dos precursores poliméricos;
- Caracterizar as NPs-ZnO obtidas pelos dois diferentes métodos pela técnica de DRX;
- Calcular o tamanho médio do cristalito utilizando-se a Equação de Scherrer a partir da técnica de DRX;
- Avaliar o efeito da rota de síntese e uso de diferentes sais precursores de NPs-ZnO e sua influência quanto ao tamanho da nanopartícula.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

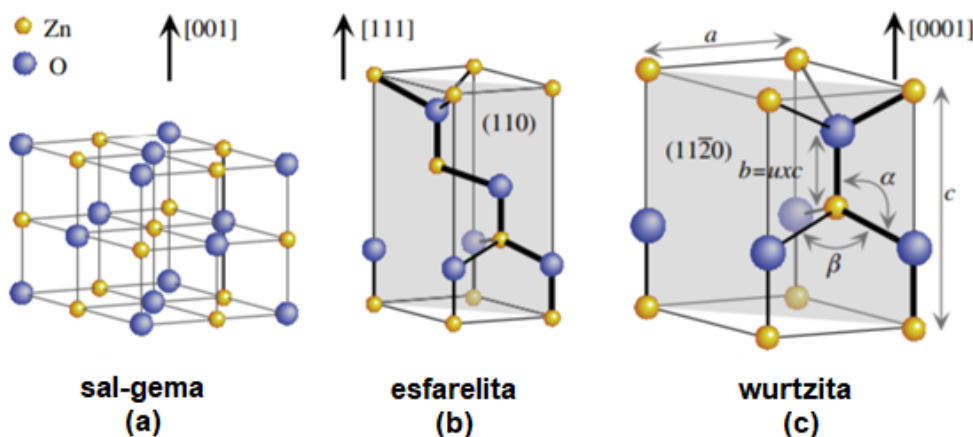
3.2. ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do grupo II-VI, do tipo n, e apresenta energia de *band gap* de aproximadamente 3,37 eV e uma alta energia de ligação (60 meV). Algumas propriedades interessantes do ZnO são sua natureza não perigosa e estabilidade térmica (HACIU; BIRER, 2017; SARAVANAN *et al.*, 2013; SU *et al.*, 2016). As propriedades físicas e químicas do ZnO são intimamente relacionadas com o tamanho, morfologia e a cristalinidade das nanoestruturas sintetizadas (ÖZGÜR *et al.*, 2014; PIMENTEL *et al.*, 2014).

O ZnO possui três estruturas cristalinas: sal-gema (sal de rocha), esfarelita (blenda de zinco) e wurtzita, conforme ilustrado na Figura 1, sendo a wurtzita a forma mais estável termodinamicamente em condições ambiente. As demais estruturas são obtidas somente em determinadas condições de síntese, em que a esfarelita pode ser estabilizada apenas por crescimento em substratos cúbicos e sal-gema pode ser obtida somente sob uma pressão relativamente alta (ÖZGÜR *et al.*, 2005; ÖZGÜR; AVRUTIN; MORKOÇ, 2018).

A wurtzita consiste em uma estrutura hexagonal onde o oxigênio forma um empilhamento hexagonal compacto e o zinco ocupa apenas a metade dos sítios tetraédricos (GUPTA, 1990; ÖZGÜR *et al.*, 2005).

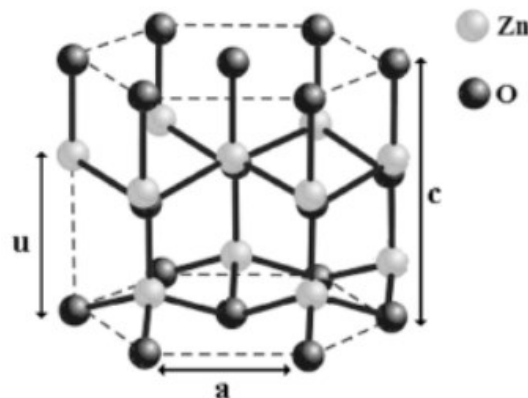
Figura 1 – Representação das diferentes estruturas do ZnO.



Fonte: Özgür *et al.*, (2018).

A wurtzita possui célula unitária hexagonal, conforme Figura 2, definida por um parâmetro de rede de plano basal (o comprimento da borda do hexágono de plano basal) "a" e o parâmetro de rede axial (altura da célula unitária perpendicular ao plano basal) "c" com uma proporção de $c/a = \sqrt{8/3} = 1,663$ na estrutura ideal. É composta por duas sub-redes hexagonais interpenetrantes compactadas (hcp) de um tipo de íon que são deslocadas ao longo do eixo "c" triplo por $u = 3/8 = 0,375$ do parâmetro "c" (na wurtzita ideal). O parâmetro interno "u" é definido como a razão entre o comprimento da ligação do vizinho mais próximo ao longo do eixo c e o parâmetro de rede c. Cada sub-rede contém quatro átomos por célula unitária, ou seja, a célula unitária ZnO contém 4 átomos de zinco (Zn) e 4 átomos de oxigênio (O) (GUPTA, 1990; ÖZGÜR; AVRUTIN; MORKOÇ, 2018).

Figura 2 – Célula unitária da wurtzita.



Fonte: Marana et al., (2010).

3.2.1. Aplicações do ZnO

O ZnO é usado em uma ampla variedade de campos de aplicação como fotodetectores (KHUDIAR; MUTLAK; NAYEF, 2021), sensores ópticos (MARUTHUPANDY *et al.*, 2017), células solares (BOSE *et al.*, 2021), fotocatalise (PUNEETHA *et al.*, 2020), medicina (HE *et al.*, 2021), biomedicina (MIAO *et al.*, 2022), cosméticos (PRASAD *et al.*, 2021), materiais antimicrobianos (ELUMALAI *et al.*, 2015) e fotoprotetores (WANG *et al.*, 2021).

3.3. NANOPARTÍCULAS DE ZINCO (NPs-ZnO)

A introdução da nanotecnologia em materiais possibilita melhorar propriedades com base em características específicas, como área superficial, tamanho de partícula, distribuição e morfologia (BANDEIRA *et al.*, 2020; ELUMALAI *et al.*, 2015; GOH; XU; MCCORMICK, 2014; KHUDIAR; MUTLAK; NAYEF, 2021).

Uma ampla variedade de morfologias de nanopartículas de ZnO (NPs-ZnO) já foram preparadas como nanofios (KIM; DESHMUKH; SHIN, 2021; LEE *et al.*, 2021), nanobastões (BASNET; CHATTERJEE, 2020; EBADI; ZARGHAMI; MOTEVALLI, 2017), nanofibras (RATH *et al.*, 2016), nanofolhas (DIAS *et al.*, 2019; HONG *et al.*, 2013), nanotubos (RUSDI *et al.*, 2011), tetrápodes e estruturas semelhantes a flores (SHEN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2014) e estrelas (ENGELKEMEIER; GRYDIN; SCHARPER, 2017).

3.4. METÓDOS DE OBTENÇÃO DE NPs-ZnO

Existem diferentes métodos de síntese de NPs-ZnO, sendo os processos mais comuns o da coprecipitação (PUNEETHA *et al.*, 2020), hidrotérmico (KRAJIAN *et al.*, 2021) moagem com moinho de bolas (WIRUNCHIT; GANSA; KOETNIYOM, 2021), síntese biológica (MARUTHUPANDY *et al.*, 2017), método sol-gel (MIRKHANI *et al.*, 2019) e precursores poliméricos (PECHINI, 1967), etc.

A temperatura da reação e o tempo de ação são dois fatores importantes no controle da morfologia e da microestrutura cristalina dos produtos finais. O tamanho e a morfologia das partículas afetam significativamente várias propriedades e, conseqüentemente, as aplicações potenciais desses materiais (ÖZGÜR *et al.*, 2014; ZHAN *et al.*, 2013).

3.4.1. Precipitação

O método da precipitação trata de um processo químico úmido e oferece muitas vantagens, como excelente controle da morfologia, tamanho e grau de aglomeração usando diferentes temperaturas de reação, tipos e concentrações

de reagentes, além de ser um método econômico e escalável (RAOUFI, 2013; SUWANBOON *et al.*, 2015).

Puneetha *et al.*, (2020) preparam ZnO pelo método de precipitação a partir do gotejamento lento de hidróxido de sódio (NaOH) a uma solução de sulfato de zinco ($ZnSO_4$) sob agitação constante por 12 h. A mistura foi filtrada e o precipitado branco obtido foi lavado com água destilada e acetona, seco a 100 °C por 6 h e calcinado a 600 °C por 4 h. O tamanho médio das NPs-ZnO obtidas foi de 38 nm.

Raoufi *et al.*, (2013) prepararam ZnO pelo método da precipitação, em que o precursor nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$) foi lentamente adicionado em uma solução de carbonato de amônio ($(NH_4)_2CO_3$) com razão molar de 1:1,5. Os precipitados foram coletados por filtração, lavados com água ultra pura e etanol, secos a 100 °C por 6 h e recozidos a 250 e 550 °C por 4 h para obter as NPs-ZnO. Verificou-se que o tamanho de cristalito médio aumentou com a elevação da temperatura de recozimento, de 8,34 nm a 250 °C para 27,58 nm quando a amostra foi recozida a 550 °C.

Suwanboon *et al.*, (2015) sintetizaram amostras de ZnO pelo método de precipitação. O acetato de zinco ($Zn(CH_3COO)_2$) foi adicionado gota a gota em mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e n-propilamina ($C_3H_7NH_2$) para obter diferentes razões molares de $C_3H_9N/Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0, 1, 2 e 3). Os produtos brancos formados foram agitados e aquecidos a 60 °C por 1 h, lavados com água destilada, filtrados, secos em temperatura ambiente e calcinados a 600 °C em ar por 1 h. Os autores reportaram a obtenção de ZnO com estrutura hexagonal wurtzita com tamanhos de partículas 45,1; 50,0; 45,4 e 42,3 nm, respectivamente, para as razões $C_3H_9N/Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ de 0, 1, 2 e 3.

3.4.2. Método Hidrotérmico

O método hidrotérmico trata-se de um processo químico úmido amplamente utilizado no campo da preparação de ZnO com diferentes morfologias devido à sua controlabilidade. As vantagens deste processo incluem operação simples, sem uso de catalisador, baixo custo, baixa temperatura, alto rendimento e fácil regulação da morfologia e do tamanho das partículas. A morfologia e o tamanho dos cristais crescidos em soluções aquosas são devido

às suas estruturas intrínsecas e à natureza da solução (SHEN *et al.*, 2020; SU *et al.*, 2016).

Liu *et al.*, (2015) prepararam ZnO pelo método hidrotérmico assistido por ácido tartárico. Primeiramente, cloreto de zinco ($ZnCl_2$), hidróxido de sódio (NaOH) e diferentes quantidades de ácido tartárico ($COOH(CHOH)_2COOH$, $C_4H_6O_6$) foram misturados em água deionizada sob agitação contínua. Por seguinte, as soluções foram transferidas para autoclaves de aço inoxidável revestidas com Teflon. As autoclaves foram lacradas e mantidas a 120 °C por 12 h. Por fim, os precipitados foram coletados, lavados com etanol e água destilada e secos em atmosfera de ar a 60 °C por 4 h. Todas as amostras crescidas foram recozidas em ar a 200 °C por 4 h. Foram obtidas partículas de ZnO com diâmetro e comprimento médios de 0,21 e 2,5 μm , respectivamente.

Xu *et al.*, (2016) sintetizaram ZnO pelo método hidrotérmico. Inicialmente foram misturados acetato de zinco ($ZnC_4H_6O_4$) com citrato de sódio ($Na_3C_6H_5O_7$) sob agitação até que a solução se tornasse límpida. Em seguida, hidróxido de sódio (NaOH) foi adicionado à mistura sob agitação vigorosa. Posteriormente, a mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável de Teflon e aquecida a 120 °C por 8 h. Após resfriamento à temperatura ambiente, o precipitado foi separado da solução por centrifugação, lavado várias vezes com água destilada e etanol absoluto e seco a 60 °C por 2 h em atmosfera de ar. Foram obtidas estruturas em forma de esfera com tamanhos em torno de 3 μm montadas a partir de nanofolhas de cerca de 20 nm de espessura e 1 μm de largura.

3.4.3. Moinhos de bolas

A moagem mecânica tem demonstrado ser uma técnica eficaz sem se relacionar ao tratamento de alta temperatura para a produção de nanopartículas, com a potencialidade de oferecer grandes quantidades de materiais com propriedades modificadas. Especialmente, o processo de moagem por moinhos de bolas é um processo popular que oferece interesse porque é econômico, simples e fácil de instrumentar, o que o torna um método de sucesso para a produção em grande escala para consumo comercial de nanopartículas de ZnO (WIRUNCHIT; GANSA; KOETNIYOM, 2021).

Wirunchit et al., (2021) sintetizaram NPs-ZnO pelo método de moinhos de bolas, em que o ZnO foi moído com bolas de zircônia por 18 h com álcool etílico como auxiliar de lubrificação. Em seguida, as amostras obtidas foram desolvatadas e calcinadas em oxigênio gasoso em diferentes temperaturas entre 400–900 °C por 4 h. O material obtido foi novamente moído por 18 h, desolvatado e por fim macerado. Os autores reportaram os seguintes tamanhos de partícula para as diferentes temperaturas: 400 °C (47,7 nm); 500 °C (56,2 nm); 700 °C (58,8 nm); 800 °C (64,8 nm) e 900 °C (74,3 nm), ou seja, foi registrado um aumento do tamanho de partícula com o aumento da temperatura.

3.4.4. Síntese biológica

Por meio dessa técnica, o precursor é obtido por método biológico através da reação entre nitrato de zinco e extrato de folhas. O processo de biorredução explora a capacidade de redução de vários bioquímicos em materiais naturais e renováveis, como micróbios e extratos de plantas para reduzir íons metálicos a NPs metálicas. Este tipo de síntese se destaca por possuir características baratas, não tóxicas, biodegradáveis e amigáveis ao meio ambiente (ANBUVANNAN *et al.*, 2015).

Anbuvarnan et al., (2015) realizaram a síntese de NPs-ZnO pelo método biológico a partir do extrato das folhas de *Phyllanthus niruri*, que foram retiradas e fervidas a 60–80 °C. Em seguida, o nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$) foi adicionado à solução até a temperatura atingir 60 °C. Essa mistura foi então fervida até se tornar uma suspensão de cor amarelo profundo. Esta pasta foi então coletada e aquecida a 400 °C por 2 h. O tamanho estimado das NPs-ZnO foi de 25,61 nm.

Maruthupandy et al., (2017) sintetizaram NPS-ZnO pelo método biológico adaptado de Elumalai et al., (2015). Iniciou-se com o aquecimento do extrato de folhas de *Camellia japonica* a 60–80 °C em banho de óleo. Quando a temperatura da solução atingiu 60 °C, foi adicionado o nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$). A mistura foi mantida sob fervura para se obter uma pasta de cor amarelo profundo. Em seguida, a pasta foi aquecida a 400 °C por 3 h, obtendo-se um pó branco amarelado. As NPs-ZnO apresentaram tamanhos na faixa de 15–30 nm.

3.4.5. Método sol-gel

Os métodos sol-gel são interessantes para processamento em baixa temperatura, aumento de escala, eficácia de custo e fácil manipulação. Uma ampla variedade de morfologias de ZnO pode ser obtida a partir de processamento químico baseado em solução variando-se os solventes, agentes direcionadores de estrutura, condições de síntese, precursores, etc (SRINIVASAN *et al.*, 2015).

Srinivasan *et al.*, (2015) sintetizaram ZnO pelo método sol-gel partindo inicialmente de mistura de acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CO}_3)_2$) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$). Esta mistura foi refluxada com agitação durante 2 h a 170–180 °C sob atmosfera inerte. Foi obtido um precipitado branco, que foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e seco a 70 °C por 15–20 min. Além disso, este precipitado seco foi calcinado a 450 °C à taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1} pelo período de 1 h ou tratado em água quente a 85 °C por 15 min, e as amostras resultantes foram nomeadas ZnOEG-H e ZnOEG-B, respectivamente. Ambas as metodologias levaram à formação de ZnO com estrutura wurzita com tamanho de partícula de 24,55 nm (ZnOEG-H) e 17,97 nm (ZnOEG-B).

Al Abdullah *et al.*, (2017) sintetizaram ZnO a partir do método sol-gel dissolvendo o acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CO}_3)_2$) em metanol sob agitação contínua a 80 °C por 2 horas para formar um sol transparente; o pH da mistura foi ajustado com hidróxido de amônio (NH_4OH) entre 9 e 11. O material foi seco a 100 °C por 1 hora, e então a temperatura foi aumentada até 150 °C para ocorrer a gelificação. O precipitado branco formado após a evaporação foi filtrado, lavado várias vezes com metanol, seco a 200 °C e depois calcinado em estufa a 500 °C por 3 horas com taxa de aquecimento de 3 °C/min. O tamanho médio de partícula obtida foram de 22 nm com estrutura hexagonal de wurtzita.

Os métodos de síntese de sol-gel mais utilizados incluem o desenvolvido por Spanhel e Anderson (1991) com base em coloides e o de Pechini (1967) com base em um precursor polimérico. As NPs-ZnO obtidas pelo método dos precursores poliméricos são extremamente puras e altamente homogêneas em comparação com os métodos convencionais.

3.4.5.1. Método de Pechini Adaptado

O método de Pechini adaptado baseia-se na formação de uma resina polimérica, produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado (acetatos, nitratos e sulfatos) usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido cítrico) e um álcool polihidroxilado (como o etilenoglicol). Durante o aquecimento em temperaturas moderadas, ocorrem as reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica e água. Após a secagem, o polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado deve ser realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada (PECHINI, 1967).

Lucena et al., (2013) relataram a influência do pH na dissociação do ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e na reação de esterificação. Verificou-se que, em valores de pH inferiores a 3,09 (pK_{a1}), a dissociação dos grupos $R-COOH$ do ácido cítrico não é favorecida e, portanto, a formação de quelatos com íons metálicos é prejudicada. Por outro lado, em valores de pH superiores a 6,40 (pK_{a3}), maiores quantidades de $R-COO^-$ estariam presente em solução, inibindo a reação de esterificação entre o citrato metálico ($COOH$) e o etilenoglicol ($R-OH$). Em ambos os casos, o controle estequiométrico fornecido pelo método de Pechini modificado seria desprivilegiado (KAKIHANA *et al.*, 1999).

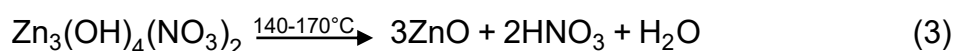
Rautio et al., (2009) analisaram o tamanho do cristalito de NPs-ZnO obtidas pelo método de Pechini modificado em função da temperatura de calcinação, que variou de 400–700 °C. A temperatura de calcinação afetou o tamanho das partículas, sendo que o seu aumento é proporcional ao aumento do tamanho das partículas que variou de 16,3–76,4 nm. Já os valores de área superficial específica diminuíram com o aumento da temperatura visto que a área superficial do material em geral aumenta com a redução do tamanho das partículas.

3.4.6. Decomposição Térmica de HSLs para formação de ZnO

Um método de síntese de NPS-ZnO que vem sendo explorado é o da decomposição térmica de hidroxissais lamelares para formação de óxidos

metálicos. Para um controle adequado das propriedades do produto final, no entanto, um conhecimento detalhado do processo de decomposição térmica de precursores apropriados é essencial (BISWICK *et al.*, 2007).

Auffredic e Louër (1983) realizaram um estudo detalhado das reações associadas à decomposição térmica do hidroxinitrato de zinco (HNZ), fórmula química $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Os autores propuseram que a decomposição do material em ZnO ocorre por três etapas, conforme descrito nas Equações 1 a 3.



Além disso, os autores observaram que, embora a análise de DRX sugerisse que a transformação estrutural total de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ a ZnO se completasse em cerca de 170 °C, a liberação de produtos gasosos (monitorada por espectrometria de massas) foi finalizada apenas em 300 °C. Esta diferença é interpretada como resultante da adsorção de gases desenvolvidos na superfície do produto sólido (isto é, ZnO microcristalino) e sua liberação subsequente em temperaturas mais altas (BISWICK *et al.*, 2007).

Demel *et al.*, (2011) sintetizaram o hidroxinitrato de zinco (HNZ) pelo método de coprecipitação utilizando hidróxido de sódio (NaOH) como base e o sal nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$). Para formação de NPs-ZnO, os autores realizaram a decomposição térmica dos HNZ, o que se mostrou como uma rota promissora para a síntese de nanopartículas de ZnO que exibem forte anisotropia de tamanho. O ZnO puro foi obtido sem uma orientação preferencial e com tamanho de partícula de 18 nm.

Machovsky *et al.*, (2013) investigaram a obtenção de NPs-ZnO a partir do hidroxissulfato de zinco (HSZ). O HSZ foi preparado por precipitação hidrotérmica assistida por microondas de sulfato de zinco monohidratado ($ZnSO_4 \cdot 2H_2O$) com hexametilenotetramina ($(CH_2)_6N_4$). Sob temperatura e pressão ambiente, verificou-se que a estrutura do HSZ determinada por difratometria de raios X (DRX) era uma mistura de hidroxissulfato de zinco pentahidratado ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 7H_2O$) e tetra hidratado ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$). Com

base na interpretação do perfil de decomposição térmica do ZHS obtido por análise termogravimétrica, o ZnO de alta pureza foi preparado por calcinação a 900 °C por 2 h. A estrutura do ZnO resultante foi confirmada pelo difratograma de raios X. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram uma estrutura porosa de ZnO desenvolvida a partir do precursor do HSZ às custas da remoção de massa devido à liberação de água e sulfato durante a calcinação.

O segundo método de síntese de NPs-ZnO estudado neste trabalho é o da decomposição térmica de Hidroxissais Lamelares (HSLs), mas a princípio precisamos compreender as características deste tipo de composto lamelar para futuramente propor a temperatura ideal de transição de fase a ZnO (que o objetivo do trabalho) junto a análises térmicas. Portanto, a formação de NPs-ZnO neste caso trata-se de uma etapa secundária.

3.5. COMPOSTOS LAMELARES

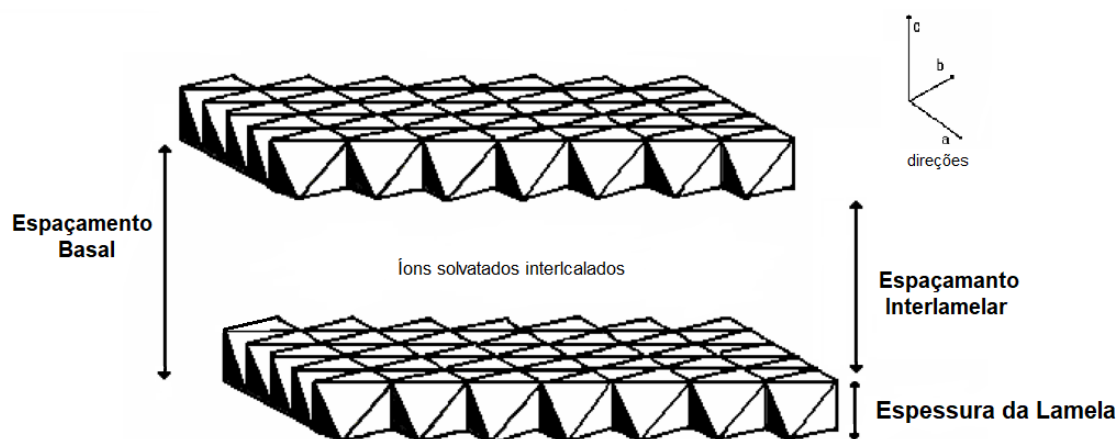
Compostos lamelares constituem uma classe de materiais em que as suas lamelas estão empilhadas ao longo da direção basal de modo a formar cristais bidimensionais (2D) com espaçamento entre lamelas nano-dimensional ocupado por moléculas de água e/ou espécies iônicas, dependendo do tipo de composto lamelar em questão (MACHOVSKY *et al.*, 2013).

As lamelas são conectadas umas às outras por meio de ligações fracas na direção cristalográfica “c” e ligadas covalentemente ao longo das direções cristalográficas “a” e “b”, conforme ilustrado na Figura 3 (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; CURSINO *et al.*, 2015).

Os compostos lamelares podem ser classificados com base em suas cargas elétricas. Em compostos com lamelas neutras (grafite, alguns calcogenetos metálicos, óxidos metálicos e halogenetos metálicos), as lamelas são mantidas unidas por forças fracas de Van der Waals. Compostos lamelares positivamente carregados têm sua carga compensada pela presença de ânions no espaço interlamelar (como hidroxissais lamelares e hidróxidos duplos lamelares que são estabilizados pela presença de ânions) ou compostos lamelares negativamente carregados, portanto passíveis de sofrerem reações de troca catiônica (como fosfatos metálicos, fosfonatos e silicatos como

argilominerais do grupo 2:1), as lamelas são mantidas unidas principalmente por forças eletrostáticas e o espaço entre lamelas é preenchido por íons com carga contrária ou por uma combinação de íons e moléculas de solvente, como a água (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; SAROJ; PAL; NAGARAJAN, 2020).

Figura 3 – Esquema simplificado da estrutura de um material lamelar.



Essas reações podem ser restritas à superfície do cristal (o espaçamento basal permanece inalterado) ou à superfície da lamela (neste caso, ocorre expansão interlamelar para que haja uma perfeita acomodação da espécie intercalada), enquanto a estrutura geral é mantida (também chamada de reação topotática) (LERF, 2004).

A intercalação modifica as propriedades do novo material formado e estas modificações surgem da alteração na densidade eletrônica entre as espécies envolvidas. Estes compostos podem ser definidos coletivamente como materiais híbridos ou, mais especificamente, materiais em lamelas inorgânicas de superfície modificada (BISWICK *et al.*, 2007; NAKAGAKI *et al.*, 2021; WYPYCH; CARBAJAL ARÍZAGA; DA COSTA GARDOLINSKI, 2005).

Estudos demonstram que a intercalação de materiais lamelares intercalados com dimensão nanométrica diferem bastante em comparação com materiais em microescala e, em muitos casos, essas diferenças podem resultar em uma maior aplicabilidade do material (WAN *et al.*, 2016).

Estes materiais possuem diversas aplicações tecnológicas, como em dispositivos eletrônicos, baterias, catalisadores, preparação de trocadores de

ânions, materiais híbridos orgânicos-inorgânicos complexos, super capacitores e sensores para diferentes espécies químicas, fertilizantes de liberação lenta, inibidores de corrosão e até mesmo espécies ativas para liberação lenta de medicamentos (AISAWA *et al.*, 2004; BISWICK *et al.*, 2007; CHOY *et al.*, 2007; DEL ARCO *et al.*, 2004; DENG *et al.*, 2016; NAKAGAKI *et al.*, 2021; YIN *et al.*, 2014).

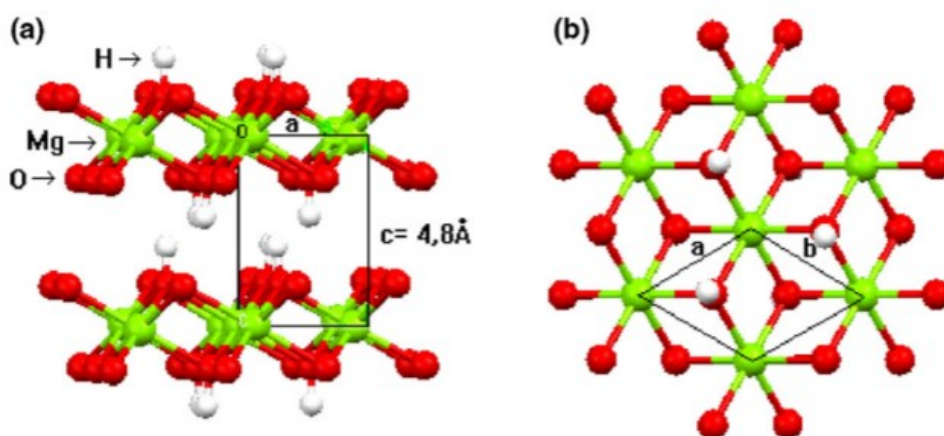
3.6. HIDROXISSAIS LAMELARES (HSLs)

Os Hidroxissais Lamelares (HSLs) são conhecidos principalmente por sua capacidade de troca aniônica devido ao acúmulo de cargas elétricas positivas em suas lamelas, que são contrabalançadas pela intercalação de desidratados/espécies aniônicas hidratadas (NAKAGAKI *et al.*, 2021).

Os Hidroxissais lamelares (HSLs) e os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são estruturalmente semelhantes e suas formações derivam da brucita (hidróxido de magnésio), $Mg(OH)_2$ (NAKAGAKI *et al.*, 2021).

A estrutura da brucita é baseada em lamelas individuais de octaedros, cujo centro é ocupado por cátions de magnésio divalente (Mg^{2+}) com seis grupos de hidróxidos localizados nos vértices. Cada hidroxila (OH^-) é coordenado por três cátions metálicos, resultando em lamelas neutras. A Figura 4 mostra a estrutura da brucita com (a) vista lateral e (b) vista superior da lamela (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da brucita (a) Vista lateral e (b) vista superior da lamela.

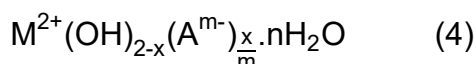


Fonte: Arizaga et al., (2007).

A carga positiva líquida das lamelas ocorre devido à deficiência de ânions hidróxido coordenados aos cátions metálicos. A presença de ânions permutáveis ou enxertados no espaço interlamelar se faz necessária para neutralizar sua carga líquida positiva, resultando em materiais com diferentes aplicações (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; DA ROCHA *et al.*, 2019; JAERGER *et al.*, 2014; ROJAS *et al.*, 2010).

Estruturas semelhantes à brucita podem sofrer outras modificações, seja por substituição isomórfica de cátions nas lamelas ou substituição de parte dos grupos de hidróxido por moléculas de água ou outros ânions apropriados. Neste último caso, os ânions adicionais devem estar presentes na segunda esfera de coordenação para equilibrar a carga das lamelas (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; DA ROCHA *et al.*, 2019; JAERGER *et al.*, 2014; ROJAS *et al.*, 2010).

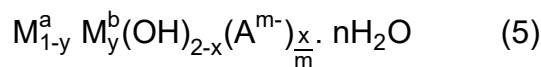
Essas modificações levam a um tipo de composto chamado Hidroxissais Lamelares (HSLs), sua fórmula genérica está descrita na Equação 4. Sendo M^{2+} um cátion metálico divalente (exemplos: Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+}) e A^{m-} o ânion hidratado, intercalado ou ligado covalentemente à lamela que substituem parcialmente os ânions hidroxila estruturais (exemplos: $(NO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$, Cl^- ou $(CH_3COO)^-$ (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).



A existência de ânions em tal estrutura pode ser explicada por dois mecanismos comuns: (i) a carga da camada excessiva pode ser criada pela ocorrência de sítios octaédricos que estão desocupados por cátions, que estão localizados tetraedros acima e abaixo do octaedro vazio. A carga não compensada em cátions tetraédricos é balanceada por ânions intercalados na intercamada, (ii) o segundo mecanismo envolve a substituição de parte dos grupos hidroxila localizados acima e abaixo da lamela por ânions e moléculas de água (THOMAS, 2012).

Nos HSLs, dois metais divalentes podem ainda ser combinados na mesma estrutura, originando os “Hidroxissais Duplos Lamelares – HSDLs”, com fórmula genérica descrita na Equação 5, em que M^a e M^b representam dois

metais divalentes distintos, por exemplo as combinações, Zn/Co, Zn/Ni, Zn/Cu, Cu/Ni, Ni/Cu, Cu/Zn e Cu/Co (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).



Nos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), parte dos cátions magnésio (divalente) octaédricamente coordenados a íons hidroxila é substituída isomorficamente por cátions trivalentes, gerando lamelas positivamente carregadas, que é compensada pela intercalação de ânions hidratados para equilibrar a carga (THOMAS, 2012). A fórmula e a estrutura genérica dos HDLs estão descritos na Equação 6 e na Figura 5, onde M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, os cátions divalentes e trivalentes da lamela (exemplos de trivalentes Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , In^{3+} e Ce^{3+}) e $A^{m-} \cdot nH_2O$ representa o ânion hidratado intercalado (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

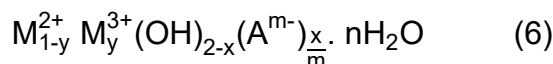
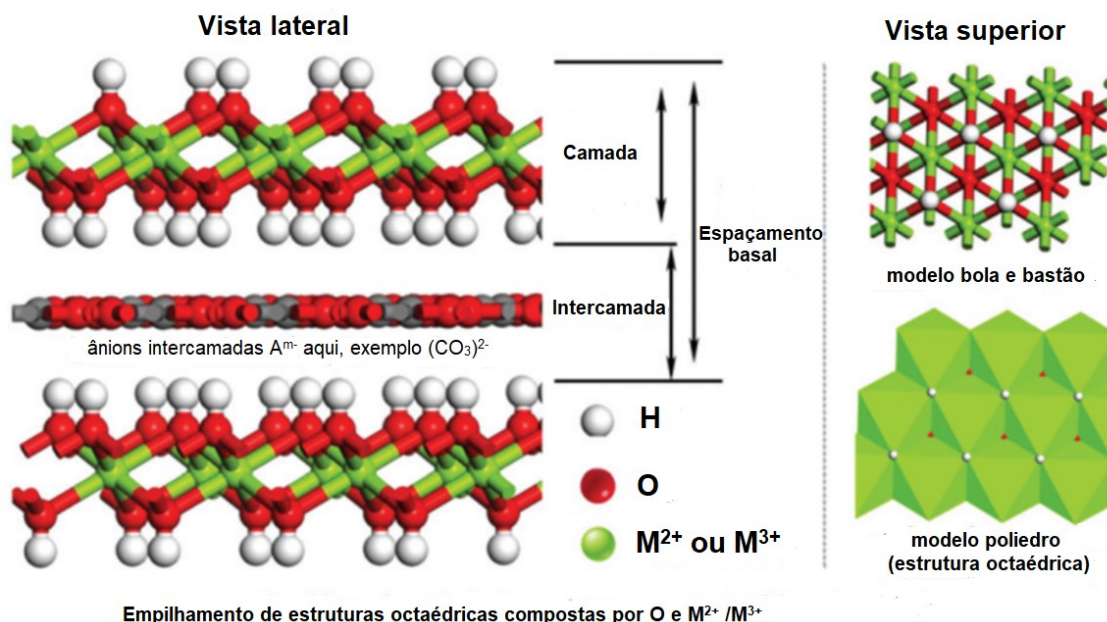


Figura 5 – Estrutura genérica dos compostos de HDL com vista lateral, superior e modelo poliedro.

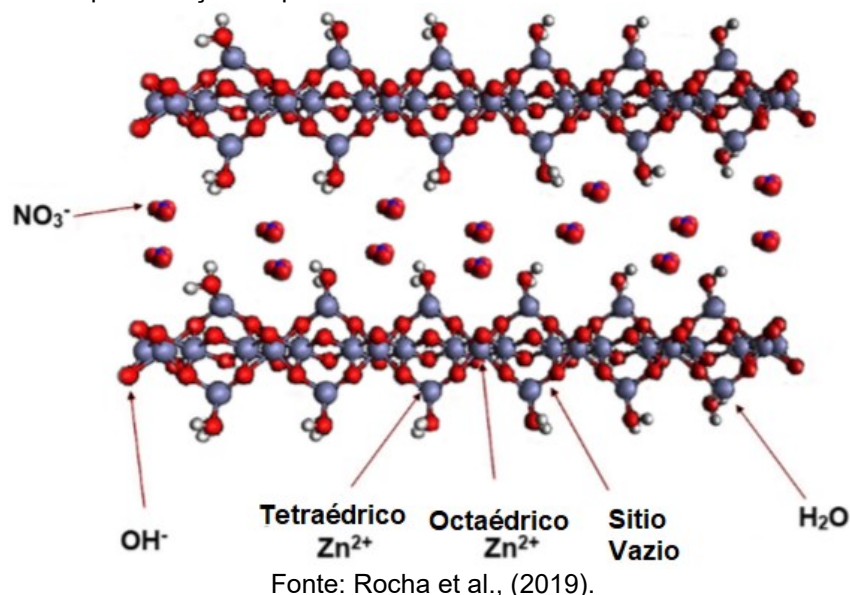


Fonte: Laipan et al., (2019).

Da Rocha et al., (2019) estudaram a estrutura do HSL hidroxinitrato de zinco (HNZ), fórmula química $Zn_5(OH)_8(NO_3) \cdot 2H_2O$; a Figura 6 apresenta sua

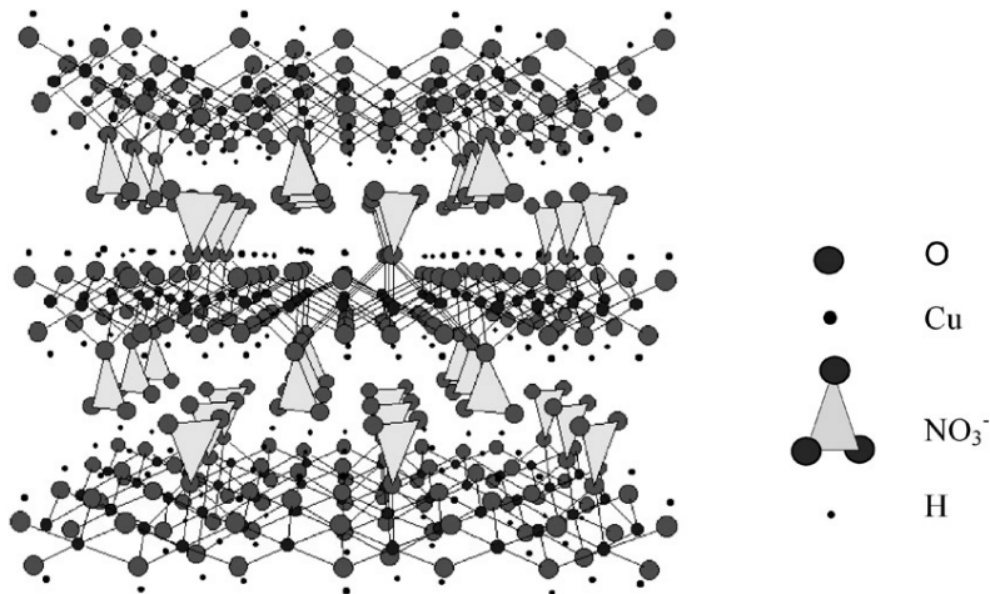
estrutura, que consiste em infinitas lamelas semelhantes à brucita, onde um quarto dos sítios que deveriam ser ocupados por átomos de zinco octaédricamente coordenados estão vazios e, em ambos os lados do octaedro vazio, existem átomos de zinco tetraédricos coordenados por grupos de hidroxila (OH^-) (formando a base de um tetraedro) com uma molécula de água ocupando o ápice e o nitrato posicionado entre as lamelas é trocável (BISWICK *et al.*, 2007; JAERGER *et al.*, 2014). Átomos de zinco divalente (Zn^{2+}) com coordenação tetraédrica estão localizados acima e abaixo do octaedro vazio. O composto possui o distanciamento basal de 9,9 Å (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

Figura 6 – Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de zinco (HNZ).



Outro HSL estudado por Rocha et al., (2019) é o hidroxicloreto de zinco (HCZ), fórmula química $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que possui uma estrutura semelhante ao HNZ, contudo, no íon de zinco tetraédrico, três vértices são ocupados por grupos hidroxila e a quarta posição está diretamente ligada ao cloreto, semelhante à estrutura do hidroxinitrato de cobre (HNCu), fórmula química $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, conforme ilustrado na Figura 7, onde ânions nitrato são funcionalizados nos átomos de metal. O HCZ também tem moléculas de água entre as lamelas, originando um sólido com uma distância basal de 7,9 Å (KOZAWA *et al.*, 2011; MACHADO; WYPYCH; NAKAGAKI, 2012).

Figura 7 – Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de cobre (HNCu).



Fonte: Henrist et al., (2003b).

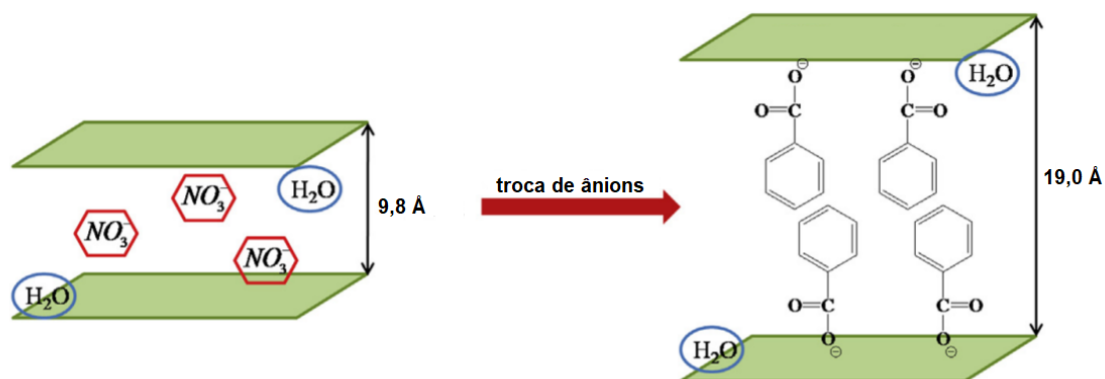
3.6.1. Intercalação aniônica em Hidroxissais Lamelares (HSLs)

Apesar da semelhança entre as estruturas de HDLs e HSLs, diferentes comportamentos têm sido exibidos. O ácido aspártico ($C_4H_7NO_4$) intercalado no HNZ apresentou maior estabilidade térmica do que no HDL (ARÍZAGA, 2012). As moléculas de ácido indol-3-acético (IAA), com fórmula química $C_{10}H_9NO_2$, têm uma liberação mais baixa do nano-híbrido baseado em HNZ do que o baseado em HDL, devido às moléculas de IAA interagirem mais fortemente com a rede HNZ do que com HDL (YANG *et al.*, 2007).

Diferentes tipos de ânions vêm sendo estudados para realizar troca iônica com HSLs preparados a partir de sais metálicos com intuito de aumentar o distanciamento basal.

Wypych *et al.*, (2005) realizaram um estudo sobre a intercalação de diferentes ácidos carboxílicos via troca aniônica partindo do HNZ. Um dos ânions intercalados foi o benzoato, fórmula química $(C_6H_5CO_2)^-$ para formação do hidroxibenzoato de zinco (HBZ). Após a troca iônica ocorreu um aumento da distância basal de 9,8 Å para 19,0 Å, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Ilustração esquemática da troca aniônica no HNZ.



Fonte: Yang et al., (2013).

3.6.2. Aplicações dos Hidroxissais Lamelares (HSLs)

Os HSLs e HDLs são compostos com diversas aplicações industriais como em catalisadores (DA ROCHA *et al.*, 2019; MARUYAMA *et al.*, 2012; TOKUDOME *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2008), trocadores aniônicos (TAVIOT-GUÉHO *et al.*, 2010), precursores de óxidos nanoestruturados (TANASOI *et al.*, 2011) matrizes para liberação lenta de diferentes fármacos (DEL ARCO *et al.*, 2004; ROJAS *et al.*, 2015; SAIFULLAH *et al.*, 2013; SENAPATI *et al.*, 2018), entre outros.

Foram sendo desenvolvidos inúmeros métodos de síntese de HSLs visando amostras com alto teor de pureza, melhor custo benefício e reprodutibilidade.

3.7. MÉTODOS DE SÍNTESE DE HIDROXISSAIS LAMELARES (HLSs)

Os métodos mais empregados na síntese de HSLs são precipitação (BISWICK *et al.*, 2009; HONGO *et al.*, 2010), coprecipitação (CURSINO *et al.*, 2015; DA ROCHA *et al.*, 2019; DE OLIVEIRA; WYPYCH, 2016; JAERGER *et al.*, 2014; LIU; ZHANG; ZHANG, 2016; SANTOSA; SUDIONO; WIBAWANI, 2019), síntese hidrotérmica (KOZAWA *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2008), hidrólise da ureia (BISWICK *et al.*, 2006), mecanoquímica (XIAO *et al.*, 2014), etc.

3.7.1. Precipitação ou método sal-base

O método de precipitação envolve a nucleação e o crescimento das lamelas de hidróxido de metal pela adição lenta de uma base (por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, carbonato de sódio) a uma solução de um sal de metal contendo o ânion a ser incorporado (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; BISWICK *et al.*, 2006).

A relação molar entre a base e o(s) cátion(s) bivalente(s), $\text{OH}^-/\text{M}^{2+}$, a taxa de adição da base e o pH devem ser controlados a fim de obter uma composição, estrutura e morfologia específica. O excesso de hidróxido pode levar à hidrólise do HSL e à formação do óxido ou à solubilização do precipitado como um complexo (aluminatos, zincatos, etc.) (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

Biswick *et al.*, (2009) sintetizaram o hidroxiacetato de zinco (HCZ) pelo método de precipitação. O hidróxido de sódio (NaOH) foi lentamente adicionado ao acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CO}_3)_2$) sob agitação constante à temperatura ambiente, resultando na formação de um precipitado branco, que foi imediatamente filtrado, lavado com água deionizada e seco a 60 °C. Os autores reportaram a formação de HCZ com distanciamento basal de 13,4 Å. Contudo, também foi verificada a presença de ânions carbonato devido à impureza do dióxido de carbono (CO_2) atmosférico cointercalado com os ânions acetato durante a síntese e manuseio da amostra.

Hongo *et al.*, (2010) prepararam os hidroxissais lamelares hidroxicloreto de zinco (HCZ), hidroxinitrato de zinco (HNZ) e hidroxissulfato de zinco (HSZ) pelo método de precipitação. Os autores partiram de uma solução de sal de zinco de interesse (cloreto, nitrato ou sulfato) e adicionaram gota a gota uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) sob agitação constante até atingir pH 7. A mistura foi mantida a 40 °C por 24 h. Posteriormente, a suspensão foi filtrada e o precipitado foi lavado com água destilada e seco a 60 °C. Os autores reportaram distanciamentos basais de 7,94 Å (HCZ); 9,73 Å (HNZ) e 10,49 Å (HSZ). Contudo, em todas as amostras, foi verificada a presença de íons contaminantes de carbonato (CO_3^{2-}), que substituíram os íons cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) ou sulfato (SO_4^{2-}) e provavelmente estavam presentes por causa do ar ambiente durante as sínteses e a impureza dos reagentes usados.

Há uma discordância quanto ao termo utilizado para este tipo de síntese de HSLs; alguns autores trazem como coprecipitação e optamos por abordar ambos os termos conforme citados por cada autor.

3.7.2. Coprecipitação

Este método pode ser empregado de duas formas diferentes: coprecipitação em pH constante e coprecipitação em pH variável.

3.7.2.1. Coprecipitação em pH constante

Para a síntese por coprecipitação a pH constante, adicionam-se simultaneamente a solução do sal do cátion e a solução alcalina. Comparado com a técnica de pH variável este método tem como desvantagem a necessidade de utilizar um aparato mais custoso, e como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade, quanto ao controle das condições (CREPALDI; VALIM, 1998).

De Oliveira et al., (2016) sintetizaram o hidroxinitrato de zinco (HNZ) utilizando o método da coprecipitação. A reação foi realizada adicionando-se simultaneamente, gota a gota, uma solução de nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$) e hidróxido de sódio (NaOH) em um béquer com água destilada. O pH final foi ajustado entre 6,5 e 7,0. Após a precipitação, a dispersão leitosa branca foi mantida em contato com a solução mãe por 24 h. Em seguida, o precipitado foi separado por centrifugação e lavado com água destilada. O sólido branco foi seco a 65 °C durante dois dias. Os autores reportaram um espaçamento basal de 9,78 Å.

3.7.2.2. Coprecipitação com pH variável

O método de coprecipitação com pH variável consiste na adição lenta de uma base (por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de amônio) a uma mistura da solução contendo o sal metálico e o ânion a ser intercalado (CREPALDI; VALIM, 1998).

Jaerger et al., (2014) sintetizaram o hidroxinitrato de zinco (HNZ) via processo de coprecipitação em meio alcalino, à temperatura ambiente. Uma solução de nitrato de zinco ($(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$) foi reagida com hidróxido de sódio (NaOH) até, aproximadamente, pH 7,0. O precipitado branco obtido foi mantido sob agitação por 24 h, em seguida lavado com água destilada e centrifugado. O produto foi então seco em estufa a vácuo a 60 °C por 48 h. O padrão de difratograma de raios X do HNZ indicou o espaçamento basal de 9,66 Å.

Cursino et al., (2015) sintetizaram os HSLs hidroxinitrato de zinco (HNZ), hidroxinitrato de európio (HNEu) e hidroxinitrato de térbio (HNTb) pelo método da precipitação a partir da adição lenta de hidróxido de sódio (NaOH) à solução de nitrato de zinco ($(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$), cloreto de európio (EuCl_3) ou cloreto de térbio (TbCl_3), respectivamente, sob agitação magnética; o pH final foi ajustado para neutralidade. Os sólidos foram separados por centrifugação, seguida de lavagem com água, dispersão e centrifugação. Os sais HSLs foram secos sob vácuo à temperatura ambiente até massa constante e apresentaram perfis de difração de raios X típicos de compostos em lamelas cujos picos em ângulos mais baixos indicaram reflexões basais de 9,7 Å (HNZ); 8,6 Å (HNE) e 8,2 Å (HNT).

Liu et al., (2016) realizaram a síntese de hidroxinitrato de zinco (HNZ) pelo método de coprecipitação a partir da adição lenta de hidróxido de sódio (NaOH) a nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), sob agitação magnética, com os valores finais de pH ajustados para cerca de 6,0; 6,5; 7,0 e 9,0. A mistura obtida foi agitada magneticamente a 30 °C durante 24 h sob atmosfera de nitrogênio. O sólido foi filtrado e lavado com água descarbonatada. O sólido branco final foi seco em estufa *overnight* a 80 °C. Segundo os autores, a faixa de pH 6,0 – 6,5 é a ideal para obtenção de fases puras de HNZ, pois, acima desta faixa, ocorre a presença de ZnO.

Da Rocha et al. (2019) realizaram a síntese de dois HSLs: o hidroxinitrato de zinco (HZN) e o hidroxiacetato de zinco (HCZ) utilizando o método de coprecipitação a partir de uma solução precursora de sal de zinco (nitrato ou acetato) e o gotejamento lento de hidróxido de amônio (NH_4OH – 28%) até pH 8. Os autores reportaram o distanciamento basal de 9,8 Å (HNZ) e 7,9 Å (HCZ).

Santosa et al., (2019) sintetizaram o hidroxinitrato de zinco (HNZ) pelo método da coprecipitação a partir do gotejamento de hidróxido de sódio (NaOH) em nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) sob agitação suave, na mesma razão molar de

OH/Zn. A agitação foi continuada por 1 h e o precipitado formado foi separado por centrifugação e lavado por imersão repetidamente em água com pH neutro. O sólido disperso no meio foi separado por centrifugação e, em seguida, seco em forno a 50 °C.

3.7.3. Síntese Hidrotérmica

Os tratamentos hidrotérmicos são aqueles em que os reagentes são mantidos em um volume fechado e submetidos a temperaturas superiores à ebulição da água (100 °C) à pressão atmosférica. Requerem um recipiente que suporte a pressão do vapor d'água (por exemplo, teflon). Sob altas temperaturas, a atividade das espécies em solução é influenciada por três propriedades da água como solvente: (i) a constante dielétrica, que diminui com o aumento da temperatura; (ii) a viscosidade, que diminui com o aumento da temperatura e (iii) a constante de dissociação da água, que é maior em temperaturas elevadas (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; HENRIST *et al.*, 2003a).

Essas modificações favorecem as interações eletrostáticas, reduzem as barreiras cinéticas e aceleram a formação dos cristais. Os produtos obtidos por este tratamento geralmente possuem alto grau de cristalinidade, bem como um aumento de seu tamanho médio de cristalito, e conseqüentemente diminuição de sua área superficial específica. Logo resultam em cristais maiores do que os obtidos pela precipitação clássica em solução alcalina (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; HENRIST *et al.*, 2003a).

Kozawa *et al.*, (2011) preparam o hidroxiacetato de zinco (HCZ) por método hidrotérmico partindo da mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de zinco (ZnCl₂), que foi aquecida em uma autoclave revestida de Teflon a 220 °C sem agitação. Após a temperatura ser mantida a 220 °C por 2 h, a autoclave foi resfriada até a temperatura ambiente a uma taxa de 1 °C min⁻¹. Os cristais brancos foram filtrados, lavados com água destilada e secos em estufa a 60 °C. Os autores reportaram o distanciamento basal de 7,88 Å e tamanho médio de cristal de 50 µm.

Cursino *et al.*, (2015) realizaram a síntese do hidroxinitrato de ítrio (HNY) via hidrotermal a partir da mistura de nitrato de ítrio (Y(NO₃)₃), nitrato de sódio (NaNO₃) e hidróxido de sódio (NaOH). Esta mistura foi adicionada a um

recipiente de teflon selado e tratada hidrotermicamente a 125 °C durante 48 h sob agitação magnética. O sólido branco resultante foi lavado extensivamente com água destilada, recuperado por centrifugação e seco sob vácuo à temperatura ambiente durante 24 h, resultando em HNY com reflexões basais de 9,3 Å.

3.7.4. Método da ureia

Este método consiste na adição de ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) ao sal metálico. A ureia é uma base fraca de Bronsted ($\text{pK}_b = 13,8$) altamente solúvel em água. A vantagem de se usar ureia como agente precipitante é que a hidrólise da ureia progride lentamente. Em temperaturas acima de 60 °C, ocorre a decomposição progressiva de ureia (LIU *et al.*, 2014; STÄHLIN; OSWALD, 1970).

Em solução aquosa, a ureia se decompõe após o aquecimento em amônia e ácido isociânico (HNCO), conforme Equação 8. Em condições ácidas ou neutras, o HNCO é convertido em dióxido de carbono (CO_2) e a amônia (NH_3) é convertida em cátion amônio (NH_4^+), conforme as Equações 7 e 9 (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; HENRIST *et al.*, 2003b).



As reações das Equações 8 e 9 são consumidoras de prótons, formando o cátion amônio (NH_4^+) e aumentando a concentração de hidroxila (OH^-), assim promovendo um aumento progressivo do pH da solução. Como a reação de precipitação é consumidora de hidroxila, o equilíbrio de hidrólise da ureia é deslocado em direção aos produtos. O CO_2 produzido na decomposição reage com a água, gerando íons carbonato (CO_3^{2-}) na fase final, que podem não ser o contra-íon desejado, ou seja, uma fase contaminante.

Ramesh *et al.*, (2011) preparam o hidroxinitrato de cobre (HNC) pela mistura de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) e ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), que foram aquecidos a 155 °C durante 2 h. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente e o sólido

de coloração rosa foi posteriormente moído, lavado com água destilada e acetona e seco a 25 °C. Foram obtidos HNC com distanciamento basal de 9,8 Å.

3.7.5. Mecanoquímico

O método mecanoquímico tem sido amplamente utilizado para sintetizar uma grande variedade de materiais por se tratar de um método simples e rápido. Este método é livre de solventes e não requer condições adversas (como aquecimento, refluxo ou uso excessivo de solventes). Este método de síntese induz reações de estado sólido entre as amostras hidratadas e de hidróxido por trituração ou moagem (THOMAS, 2012).

Thomas (2012) sintetizou o hidroxinitrato de cobre (HNCu), hidroxinitrato de zinco (HNZ), hidroxinitrato de cádmio (HNCd) e hidroxinitrato de níquel (HNNi) a partir da mistura do sal nitrato de cada metal com hidróxido de sódio (NaOH) (ambos sólidos) em um almofariz usando um pilão por 1 min. A pasta resultante foi lavada com água e seca à temperatura ambiente. Não foram tomadas precauções para evitar a contaminação por carbonato durante a síntese. Foi obtido um distanciamento basal de 7,0 Å (HNCu); 9,6 Å (HNZ); 9,4 Å (HNCd) e 8,3 Å (HNNi).

Santosa et al., (2019) também sintetizaram o hidroxinitrato de zinco (HNZ) pelo método mecanoquímico pela mistura dos pós de nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$) e hidróxido de sódio (NaOH) seguido de trituração contínua por 15 min. A pasta formada foi lavada com água e seca em estufa à temperatura de 50 °C. Os autores obtiveram uma amostra com distanciamento basal de 9,88 Å.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

Ao escolher um método de síntese de NPs, alguns critérios importantes precisam ser considerados como os que conduzem ao menor tamanho de partícula, maior área específica e baixo grau de aglomeração. Foram estudados dois métodos de síntese de NPs-ZnO: o método de Pechini adaptado e o método da decomposição térmica de HSLs.

4.1.1. Método de Pechini Adaptado

Os reagentes utilizados para realizar a síntese de NPs-ZnO e suas especificações estão descritas na Tabela 1. A síntese de NPs-ZnO pelo método dos precursores poliméricos proposta neste trabalho é baseada em relatos da literatura (DIAS *et al.*, 2019; OBEYDAVI *et al.*, 2017; RAZAVI; LOGHAMAN-ESTARKI; FARHADI-KHOUZANI, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2019).

Tabela 1 – Informações sobre os reagentes utilizados na síntese de NPs-ZnO pelo método dos precursores poliméricos.

Reagente	Marca	Pureza (%)	Massa molar (g.mol ⁻¹)
Acetato de zinco dihidratado	Neon	98,0	219,49
Cloreto de zinco	Neon	97,0	136,29
Nitrato de zinco hexahidratado	Synth	99,0	297,36
Sulfato de zinco heptahidratado	Dinâmica	99,0	287,47
Ácido cítrico	Dinâmica	99,0	210,14
Hidróxido de amônio	Neon	30,0	35,04
Etilenoglicol	Dinâmica	99,5	62,07

Fonte: Autoria própria.

As soluções de ácido cítrico e de sais de zinco (acetato, cloreto, nitrato e sulfato) foram misturadas nas proporções molares 3:1 (ácido cítrico:Zn²⁺) e o pH da solução foi ajustado a 4 pela adição de hidróxido de amônio P.A. (LUCENA *et al.*, 2013) e mantidas sob agitação constante a 60 °C por 30 min até a formação de um sistema homogêneo. O excesso de ácido cítrico é usado para

favorecer a completa complexação dos cátions metálicos. Em seguida, a mistura foi aquecida a 90 °C e adicionado o etilenoglicol nas proporções molares 3:2 de (ácido cítrico:etilenoglicol). A temperatura e a agitação foram mantidas até que a reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o etilenoglicol tivesse fim. Após evaporar toda a água da solução formou-se uma resina branca, que foi seca em estufa a 110 °C por 24 h e calcinada a 400 °C por 30 min e 700°C por 6 h à taxa de 1 °C min⁻¹ (COSTA *et al.*, 2014).

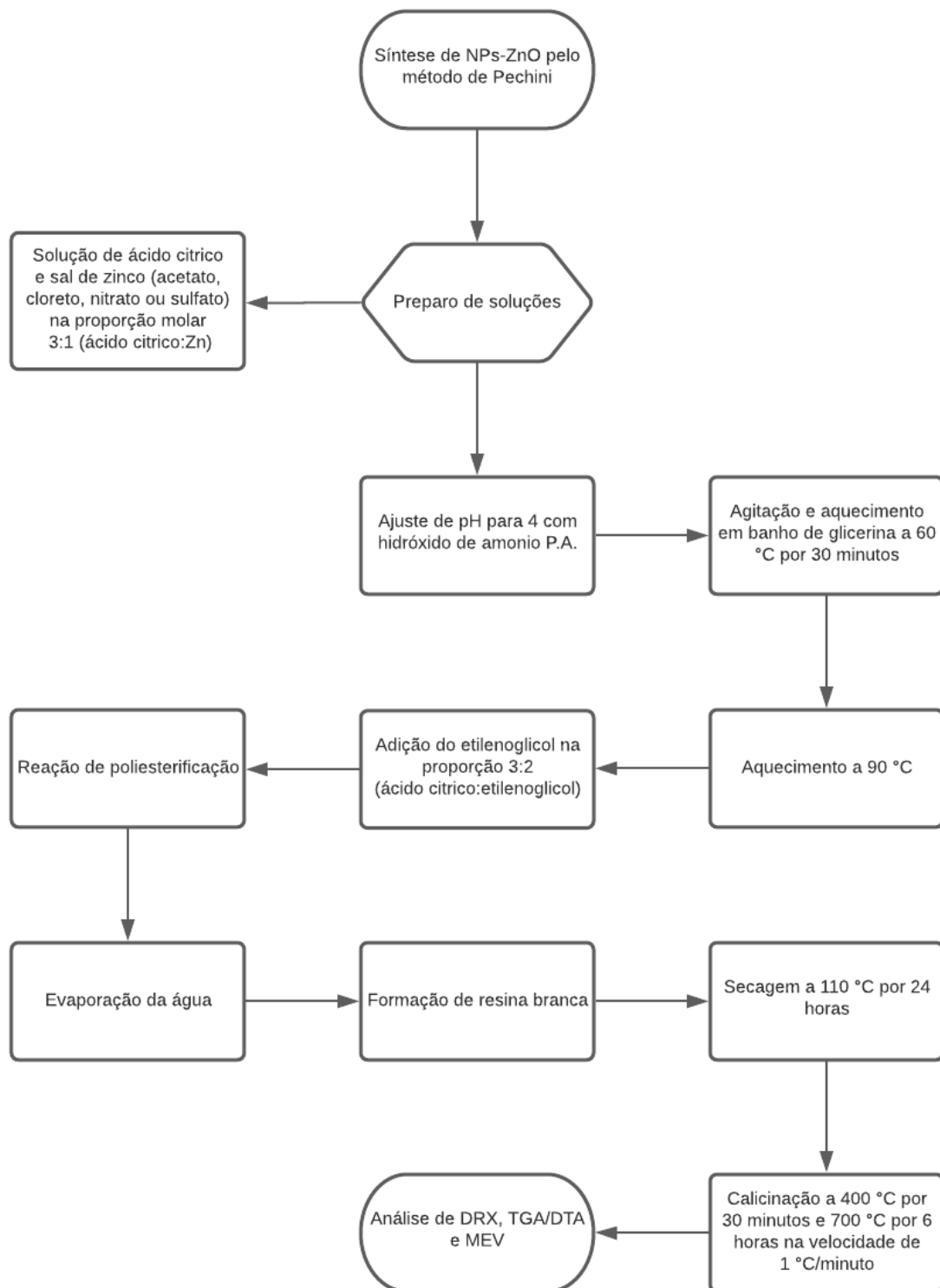
A Tabela 2 relaciona o código da amostra, o sal precursor utilizado e a fase esperada após calcinação.

Tabela 2 – Código da amostra, sal precursor utilizado e fase esperada.

Código da amostra	Sal precursores de zinco	Fase esperada
ZnO-A	Acetato	ZnO
ZnO-C	Cloreto	
ZnO-N	Nitrato	
ZnO-S	Sulfato	

Fonte: Autoria própria.

Figura 9 – Fluxograma do processo de síntese de NPs-ZnO pelo método de Pechini adaptado.



Fonte: Autoria própria.

4.1.2. HSLs obtidos pelo Método da Precipitação e seu processo de Decomposição Térmica

O estudo da decomposição térmica de HSLs para formação de NPs-ZnO é pouco relatado na literatura, bem como a diferença no tamanho de partícula no uso de diversificados sais de zinco e ânions intercalados. Os reagentes utilizados para realizar a síntese pela técnica de precipitação dos hidroxissais lamelares e suas especificações estão descritas na Tabela 3.

Foram preparadas inicialmente soluções ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) dos precursores dos seguintes ânions: benzoato e salicilato utilizando uma solução hidroetanólica de concentração $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ como solvente, aquecidas até $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a fim de solubilizar os precursores. Também foram preparadas soluções aquosas dos sais de zinco precursores (acetato, cloreto, nitrato e sulfato) na concentração 1 mol L^{-1} . As soluções dos precursores foram misturadas a fim de se obter a proporção molar 1:4 (Zn^{2+} : benzoato ou salicilato) conforme proposto por (WYPYCH; CARBAJAL ARÍZAGA; DA COSTA GARDOLINSKI, 2005).

As novas misturas foram submetidas ao aquecimento a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação magnética seguida da adição, sob mesmas condições, de uma solução de hidróxido de amônio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com velocidade de gotejamento de 1 gota/segundo até pH igual a 8. Os materiais obtidos contendo ânions benzoato ou salicilato permaneceram sob agitação magnética e temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. Em seguida, os sólidos foram lavados com água destilada (10 vezes) e secas em estufa à temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. As temperaturas de calcinação foram determinadas após análises térmicas simultâneas TGA/DTA.

A Tabela 4 mostra o código das amostras e os precursores utilizados nas sínteses do hidroxibenzoato de zinco (HBZ) e hidroxisalicilato de zinco (HSZ). A Tabela 5 apresenta o código das amostras hidroxibenzoato de zinco (HBZ) e hidroxisalicilato de zinco (HSZ) após decomposição térmica em condições determinadas a partir das análises térmicas simultâneas TGA/DTA, o sal precursor de zinco utilizado, ânion intercalado e fase esperada.

Tabela 3 – Informações sobre os reagentes utilizados nas sínteses de NPs-ZnO a partir técnica de precipitação de HSLs pelo método sal-base.

Reagente	Marca	Pureza (%)	Massa molar (g.mol ⁻¹)
Acetato de zinco dihidratado	Neon	98,0	219,48
Cloreto de zinco	Neon	97,0	136,29
Nitrato de zinco hexahidratado	Synth	96,0	297,36
Sulfato de zinco heptahidratado	Dinâmica	99,0	287,47
Ácido benzoico	Dinâmica	99,5	122,12
Ácido salicílico	Êxodo	99,0	138,12
Etanol	Neon	99,8	46,07
Hidróxido de amônio	Neon	30,0	35,04

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 – Código da amostra, sal precursor de zinco, ânion intercalado e HSL obtido.

Código da amostra	Sal precursor de zinco	Ânion intercalado	Hidroxissal Lamelar obtido
HBZ-A	Acetato		
HBZ-C	Cloreto	Ácido benzoico	Hidroxibenzoato de zinco (HBZ)
HBZ-N	Nitrato		
HBZ-S	Sulfato		
HSZ-A	Acetato		
HSZ-C	Cloreto	Ácido salicílico	Hidroxissalicilato de zinco (HSZ)
HSZ-N	Nitrato		
HSZ-S	Sulfato		

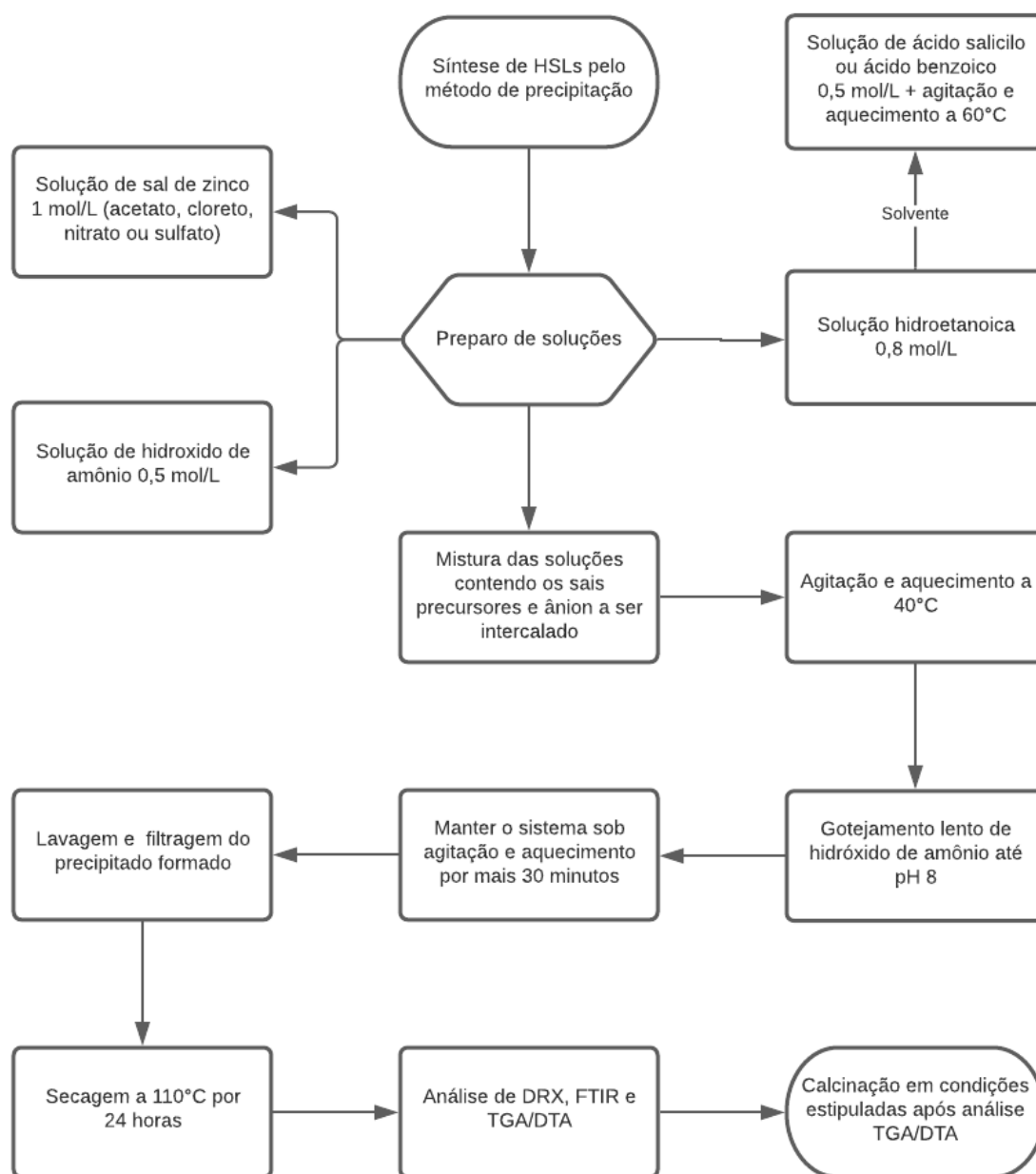
Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 – Código da amostra, precursor utilizados e fase esperada após decomposição térmica dos HSLs.

Nome da amostra	Sal precursor de zinco	Ânion intercalado	Fase esperada
HBZ-ZnO-A	Acetato		
HBZ-ZnO-C	Cloreto	Ácido benzoico	ZnO
HBZ-ZnO-N	Nitrato		
HBZ-ZnO-S	Sulfato		
HSZ-ZnO-A	Acetato		
HSZ-ZnO-C	Cloreto	Ácido salicílico	ZnO
HSZ-ZnO-N	Nitrato		
HSZ-ZnO-S	Sulfato		

Fonte: Autoria própria.

Figura 10 – Fluxograma do processo de síntese dos HSLs pelo método de coprecipitação.



Fonte: Autoria própria.

4.2. CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS DE ANÁLISE

4.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento na ordem de 10^{-8} cm e tem propriedade de atravessar corpos opacos, sendo produzidos pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ou transição de elétrons dos orbitais

internos do átomo. A difratometria de raios X é usada para identificar componentes e estruturas cristalinas por meio da difração dos raios X produzidos quando uma amostra é irradiada. Basicamente em DRX, a amostra é irradiada por um feixe monocromático de raios X, esse feixe difratado permite conhecer a estrutura cristalina da amostra, e o padrão de difração se corresponde a uma amostra cristalina (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000). Além disso, através de softwares ou pela Equação 12 de Scherrer é possível obter o tamanho do cristalito.

$$t_c = \frac{K \lambda}{\beta (2\theta) \cos \theta} \quad (12)$$

Em que:

K= constante de Scherrer (varia de acordo com a simetria do cristal, K= 0,91 ausência de simetria; K=0,89 esféricas com simetria cubicas; K= 0,73 a 1,03 simetria tetraédricas; K= 0,82 a 0,94 simetria octaédrica e 0,82 < K < 1,03 são extremos típicos);

λ = comprimento de onda da radiação utilizada;

$\beta(2\theta)$ = Largura à meia altura do pico de difração;

θ = Ângulo de Bragg.

Esta análise foi realizada no Laboratório Central de Análises situado no campus da UTFPR- Pato Branco, no aparelho da marca Rigaku Mini Flex 600 empregando-se radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) em um intervalo de $3\text{--}60^\circ$ (2θ) à velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é um importante método que vem sendo utilizado para identificar e caracterizar estruturas de diferentes moléculas e grupos funcionais de um dado material. Por intermédio dessas bandas, é possível identificar caracteres de impressões digitais de compostos facilitando a identificação em amostras, pois cada grupo funcional absorve em frequência característica de radiação, permitindo a

caracterização desses grupos funcionais de um padrão ou material desconhecido (LIU et al. 2006; RUSCHEL et al. 2014; CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

A técnica de FTIR foi utilizada como complemento para confirmar o que foi encontrado pela técnica de DRX, avaliando os ambientes químicos do material. Esta análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) situado na Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Campus Curitiba, no equipamento da marca Bruker, modelo Vertex 70, por meio de 32 varreduras na região de IR médio ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), com resolução de 2 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr (Sigma-Aldrich 99,5%) contendo as amostras nas proporções KBr: amostra de 99 mg : 1 mg.

4.2.3. Análises Térmicas Simultâneas (TGA/DTA)

Em uma análise termogravimétrica (TGA), a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra é aumentada e ocorre a sua decomposição. Um gráfico da massa ou de um percentual da massa em função do tempo é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica. Os padrões de decomposição são característicos para cada tipo, e, em alguns casos, podem ser usados para identificação (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A análise térmica diferencial (DTA) determina de forma contínua a diferença entre as temperaturas da amostra e de uma substância quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura. Os eventos são apresentados na forma de picos. As variações de temperatura na amostra são devidas às transições entálpicas ou mudanças de fases/reações, conhecidas como endotérmica (picos descendentes) ou exotérmicas (picos ascendentes) (DA SILVA; DE PAOLA; MATOS, 2007).

As análises térmicas simultâneas TGA/DTA são importantes principalmente para a determinação de pureza e estabilidade térmica, determinação de composição de ligas e misturas, investigação de temperaturas corretas de secagem e calcinação (VOGEL, 2002).

As análises térmicas simultâneas TGA/DTA foram empregadas com o intuito de investigar em que temperatura ocorre a transição de fases dos hidroxissais lamelares (HSLs) para ZnO. E foram realizadas no Laboratório Central de Análises situado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Pato Branco, no aparelho de marca TA *Instruments* modelo SDT Q600, em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min⁻¹, na faixa de 30–110 °C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROXISSAIS LAMERALRES (HSLs)

5.2.1. Difratometria de Raios X (DRX)

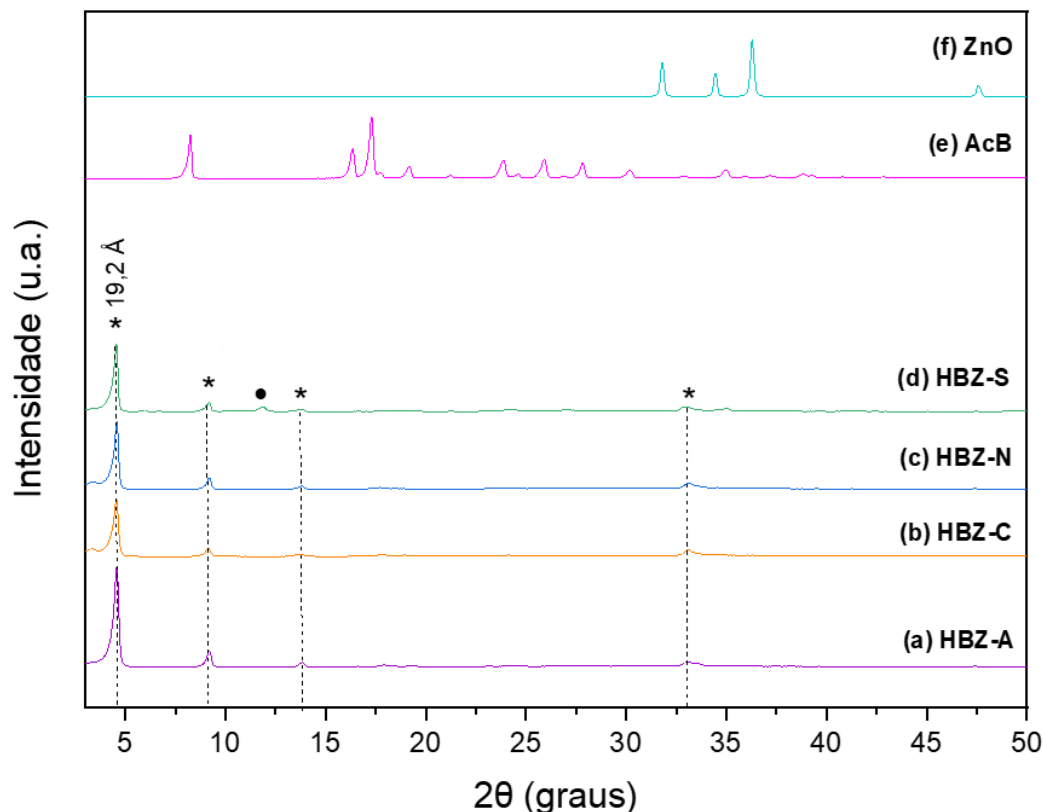
Segundo Arizaga et al., (2007), os primeiros picos de difração de materiais lamelares estão relacionados com os planos do empilhamento das lamelas, conseqüentemente relacionados com a distância basal e habitualmente seguem reflexões harmônicas ao longo do difratograma seguindo a Lei de Bragg.

A Figura 11 mostra os DRX das amostras de hidroxibenzoato de zinco (HBZ) sintetizadas a partir do ácido benzoico e diferentes sais precursores de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato. Para identificação de formação de possíveis fases contaminantes, também foram inclusos os padrões de difração do precursor (e) ácido benzoico (AcB) e do óxido metálico (f) ZnO com ficha cristalográfica número 082028 do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Observa-se que, independentemente do sal precursor utilizado, os picos de difração das amostras são, majoritariamente, semelhantes, sendo eles indicados com (*) e correspondem à fase lamelar do HBZ-19 Å, conforme a literatura (MIAO *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2008). Os valores médios de posição 2 θ e distância basal destes picos são mostrados na Tabela 6.

A amostra (d) HBZ-S da Figura 11 apresenta um pico, indicado por (•), com valores médios de posição 2 θ em 11,82° (d= 7,5 Å). Segundo a literatura, trata-se de uma segunda fase lamelar, a HBZ-14,0 Å (MIAO *et al.*, 2006; OGATA *et al.*, 2000; ZHAO *et al.*, 2008).

Figura 11 – Difratoogramas de raios X das amostras de HBZ obtidas a partir de diferentes sais de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato. Para fins de comparação, (e) ácido benzoico e (f) ZnO. Onde (*) indica a fase HBZ de 19 Å e (•) a fase de 14 Å.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 – Valores médios de posição e distância basal das amostras de HBZ obtidas a partir do ácido benzoico e os sais de zinco (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.

Posição média 2θ (°)	Distancia basal - d_m (Å)
4,60	19,2
9,20	9,6
13,8	6,4
33,0	2,7

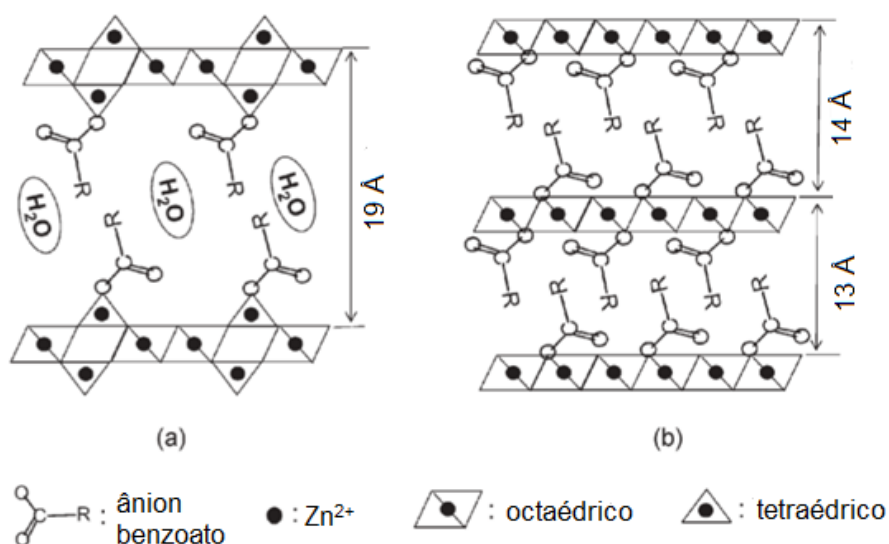
Fonte: Autoria própria.

É possível propor a forma de intercalação e o espaçamento basal do ânion benzoato entre as lamelas de hidróxido de zinco a partir do espaçamento basal médio do HBZ (19,2 Å) obtido neste estudo, subtraindo-se a espessura da camada de brucita (4,8 Å) e, para cada tetraedro de zinco (2,6 Å x 2); obtemos o espaçamento basal do ânion benzoato no valor 9,2 Å. Este valor é maior que o eixo mais longo do ânion benzoato de 7,0 Å encontrado na literatura (AL ALI *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2014). Essa informação sugere que as moléculas de

benzoato estejam dispostas em um arranjo de bicamada vertical, entre as lamelas de hidróxido de zinco.

Alguns autores observaram que a fase HBZ-19 Å possui a estrutura semelhante à do hidroxinitrato de zinco (HZN), onde os ânions benzoato, arranjados no espaçamento interlamelar, se coordenam a íons de zinco em sítios tetraédricos com ligação $C_6H_5COO-Zn$, conforme ilustrado na Figura 12 (a). Já a fase HBZ-14 Å mista é semelhante à $\alpha-Ni(OH)_2$, por causa da ocorrência de vacâncias nos sítios octaédricos na camada de hidróxido de brucita, os ânions benzoato arranjados na intercamada coordenam-se aos íons metálicos nos sítios octaédricos, de acordo a Figura 12 (b) (MIAO *et al.*, 2006; OGATA *et al.*, 2000; ZHAO *et al.*, 2008).

Figura 12 – Modelo estrutural proposto para (a) fase em camadas de 19 Å e (b) 14 Å mista.



Fonte: traduzido de Miao et al., (2007).

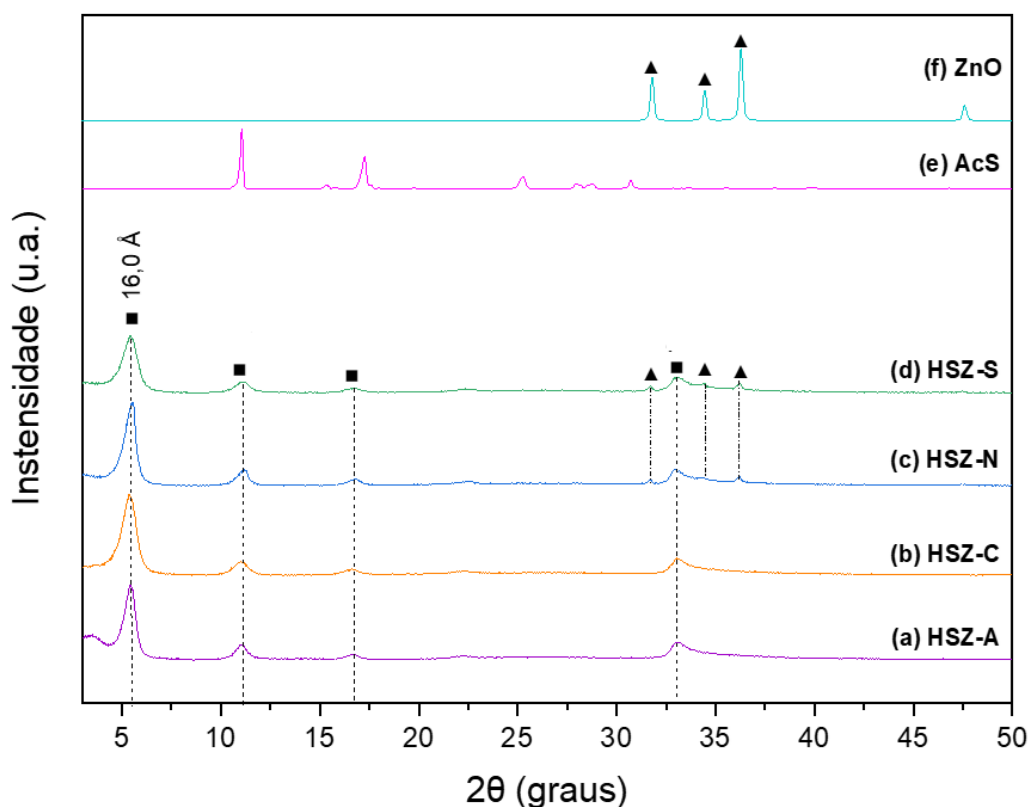
A diferença no espaçamento basal do HBZ da fase 19 Å para 14 Å pode ser explicada pela quantidade de água de hidratação do íon intercalado, ou seja, de sua energia de hidratação e o tempo de exposição ao ar durante a conservação da amostra (MEYN; BENEKE; LAGALY, 1993).

Portanto, verificou-se, nos difratogramas de raios X, que amostras (a) HBZ-A, (b) HBZ-C e HBZ-N apresentaram apenas a fase HBZ-19 Å enquanto a amostra (d) HBZ-S apresentou também um pico característico de fase mista

HBZ-14 Å. Contudo, nenhuma das amostras de HBZ apresentou fases distintas do hidroxissal, como ZnO e ácido benzoico, por exemplo.

Na Figura 13 são mostrados os difratogramas de raios X dos hidroxissalicilato de zinco (HSZ) obtidos a partir do ácido salicílico e diferentes sais precursores de zinco (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato. Para identificação de formação de possíveis fases contaminantes, também foram inclusos os padrões de DRX do precursor (e) ácido salicílico (AcS) e do óxido metálico (f) ZnO cartão 082028 (ICSD).

Figura 13 – Difratogramas de raios X das amostras de HSZ obtidas a partir do ácido salicílico e os sais de zinco (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato. Para fins de comparação, (e) ácido salicílico e (f) ZnO. Onde (■) indica a fase HSZ de 16,0 Å e (▲) a fase ZnO.



Fonte: Autoria própria.

Verificou-se que, independentemente do sal precursor utilizado, os picos dos difratogramas das amostras são majoritariamente semelhantes, sendo eles indicados com (■) e correspondem às fases do HSZ com 16,0 Å, conforme encontrado na literatura (DEL ARCO *et al.*, 2004; RAMLI; HUSSEIN; YUSOFF, 2013; SAIFULLAH *et al.*, 2013; TRONTO *et al.*, 2001). Os valores médios de posição 2θ e distância basal destes picos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores médios de posição e distância basal das amostras de HSZ obtidas a partir do ácido salicílico e os sais de zinco (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.

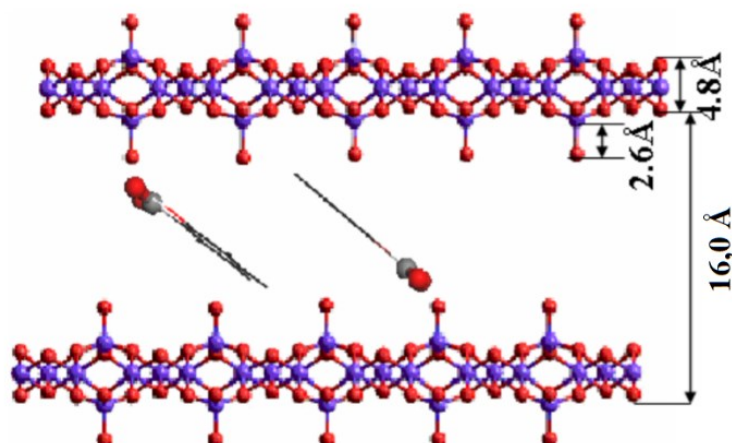
Posição média 2 θ (°)	Distancia basal média – d _m (Å)
5,5	16,0
11,1	8,0
16,7	5,3
22,4	4,0
32,9	2,7

Fonte: Autoria própria.

É observada a presença de outros três picos nos difratogramas das amostras (c) HSZ-N e (d) HSZ-S da Figura 13 sendo estes indicados por (\blacktriangle) na posição média 2 θ e distância basal média de 31,7° (d_m= 2,8 Å); 34,4° (d_m= 2,6 Å) e 36,2° (d_m= 2,5 Å), indicando a presença da fase ZnO hexagonal de acordo com a literatura (RAMLI; HUSSEIN; YUSOFF, 2013).

Podemos sugerir a forma de intercalação e o espaçamento basal do ânion salicilato a partir do valor do espaçamento basal médio do HSZ, subtraindo-se a espessura da camada de brucita e dos dois tetraedros de zinco. O valor calculado para o espaçamento basal do ânion salicilato é de 6,0 Å. O comprimento do eixo longo para o salicilato de sódio segundo a literatura é de 8,0 Å. Liu et al., (2016) sugerem que o salicilato é muito propenso a estar em monocamada com uma orientação inclinada, como mostrado na Figura 14. Além disso, os planos dos anéis paralelamente um ao outro causarão a superposição da nuvem de elétrons e uma configuração estrutural muito estável.

Figura 14 – (a) Representação esquemática da estrutura do HSZ-16,0 Å.



Fonte: Adaptado de Liu et al., (2016).

Na síntese dos hidroxissais lamelares, optou-se por alcançar o pH 8 com a adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) à mistura de ácido salicílico e sais de zinco. Este valor é ainda maior que os estudados na literatura. Contudo, apenas as amostras (c) HSZ-N e (d) HSZ-S apresentaram fases ZnO. Para as amostras contendo os sais nitrato de zinco e sulfato de zinco, seria necessário um controle de pH em faixas menores. As amostras foram secas a $110\text{ }^\circ\text{C}$ enquanto trabalhos na literatura empregaram temperaturas menores.

Contudo, é possível observar que, para todas as amostras de HSLs sintetizadas HBZ e HSZ a partir de diferentes sais de zinco (acetato, cloreto, nitrato e sulfato) e diferentes ânions intercalados (benzoato e salicilato), obteve-se, majoritariamente, as fases lamelares esperadas, o que permite inferir que a síntese proposta neste trabalho é eficaz para a formação de HSL e que os ânions utilizados possuem alta reatividade com o hidróxido de zinco.

5.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 15 mostra os espectros de FTIR para as amostras de hidroxibenzoato de zinco (HBZ) sintetizadas com diferentes sais precursores de zinco, (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato. Observa-se que os espectros de FTIR das amostras são, majoritariamente, semelhantes. Este resultado é esperado devido às semelhanças observadas nos DRX das amostras.

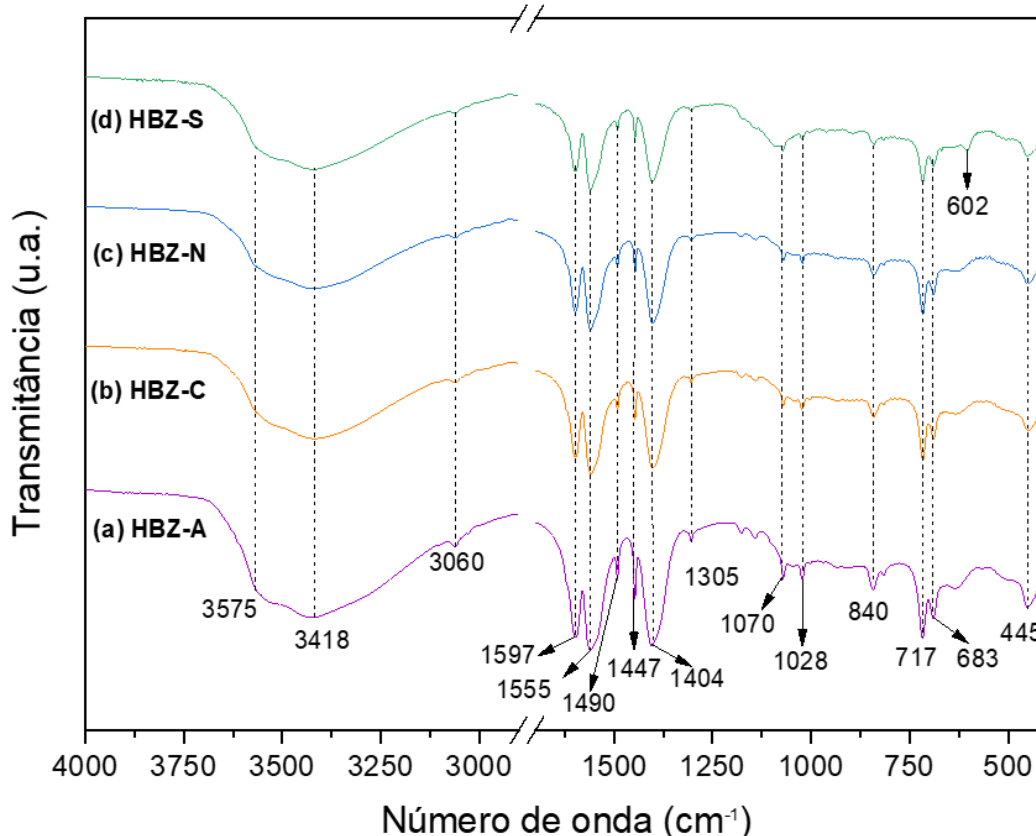
Os espectros apresentam estiramentos vibracionais do grupo hidroxila. A banda em 3575 cm^{-1} é referente ao estiramento vibracional de grupos O–H que não envolvem ligações de hidrogênio. A banda em 3418 cm^{-1} aos estiramentos vibracionais de grupo O–H de moléculas de água (GUO *et al.*, 2014). Já a banda em 1028 cm^{-1} é referente ao modo de deformação no plano de O–H das hidroxilas lamelares ($\delta_{\text{Zn-OH}}$) (BISWICK *et al.*, 2007).

A banda em 3060 cm^{-1} refere-se ao estiramento =C–H de compostos aromáticos. O anel aromático de ânions benzoato é evidenciado por três bandas, sendo estas no número de onda de 1555 cm^{-1} (estiramento do anel C=C), 717 cm^{-1} (curvatura fora do plano de –C–H) e 683 cm^{-1} (vibração C–C do anel).

Enquanto a banda em 445 cm^{-1} refere-se à vibração C–H no plano e fora do plano do anel aromático (GUO *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2016).

As bandas em 1490 e 1447 cm^{-1} indicam vibração C–O; as bandas em 1305 , 1070 cm^{-1} se devem a vibrações de C–H; a banda em 840 cm^{-1} à deformação angular do carboxilato (COO^-) (KUMAR *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2016).

Figura 15 – Espectros de FTIR para as amostras de (HBZ) sintetizados com diferentes sais de zinco precursores, (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.



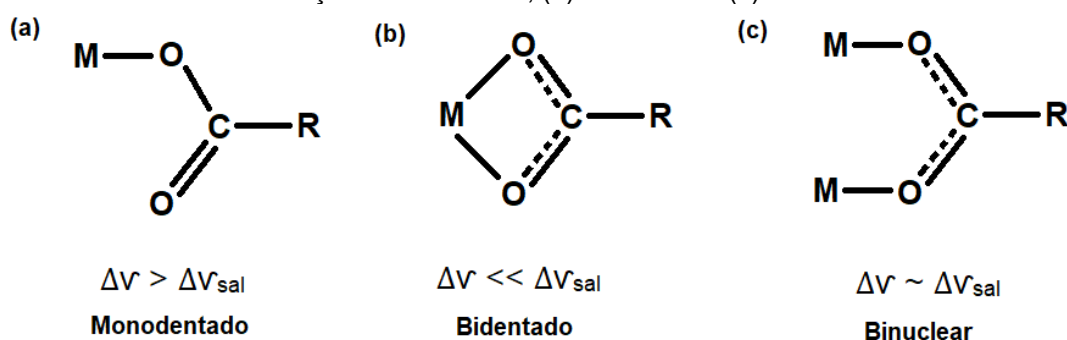
Fonte: Autoria própria.

As bandas intensas centradas em 1597 e 1402 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e simétricos $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ dos grupos carboxilato dos ânions benzoato intercalados e, portanto, a existência de moléculas de ácido benzoico pode ser descartada. A diferença do número de onda $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ fornece informações sobre o ambiente de coordenação do grupo carboxilato (GUO *et al.*, 2014).

A separação entre as duas bandas ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) servirá para avaliar a forma de coordenação do ânion orgânico com o metal das lamelas estudadas, tendo como referência o $\Delta\nu$ do sal de sódio do respectivo ácido. Quando o $\Delta\nu$

do composto estudado é maior do que o $\Delta\nu$ do sal de sódio ocorre uma coordenação monodentada. Se forem significativamente menores que a referência, a coordenação será bidentada, e quando os valores são próximos à referência, o carboxilato estará formando uma ponte entre dois centros metálicos. As vibrações detectadas para o íon carboxilato estão esquematizadas na Figura 16 (NAKAMOTO, 1986).

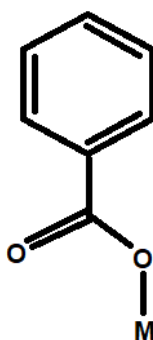
Figura 16 – Tipos de coordenação possíveis do grupo carboxilato com o centro metálico (a) coordenação monodentada, (b) bidentada e (c) binuclear.



Fonte: Adaptado de Nakamoto (1986).

Segundo Wypych e Arizaga (2005), o valor de $\Delta\nu$ do sal benzoato de sódio é 136 cm^{-1} . Já o valor calculado para as amostras de HBZ pela diferença das bandas é de 195 cm^{-1} ; por ser um valor maior que o $\Delta\nu_{\text{sal}}$, sugere uma coordenação monodentada do ânion benzoato ao centro do metal (Zn^{2+}), conforme ilustrado na Figura 17 (DEACON; PHILLIPS, 1980; GUO *et al.*, 2014; NAKAMOTO, 1986). Esta estrutura coincide com a discutida na técnica de DRX das amostras de HBZ.

Figura 17 – Modo de coordenação monodentado do ligante benzoato.



Fonte: Autoria própria.

A ausência de uma banda em aproximadamente 1360 cm^{-1} , o que seria esperado para o modo de vibração ν_3 dos grupos de carbono, exclui a possibilidade de contaminação por ânions de carbonato do ar e confirma ainda mais a alta pureza da composição das lamelas (GUO *et al.*, 2014).

No espectro da amostra (d) HBZ-S podemos observar a formação de uma banda em 602 cm^{-1} . Este comportamento é devido à presença da fase HBZ-14,7 Å discutido no DRX desta amostra. Essa banda refere-se às vibrações de ligações metal-oxigênio em uma coordenação tetraédrica na faixa de $610\text{--}540\text{ cm}^{-1}$ (TEHRANI *et al.*, 2012).

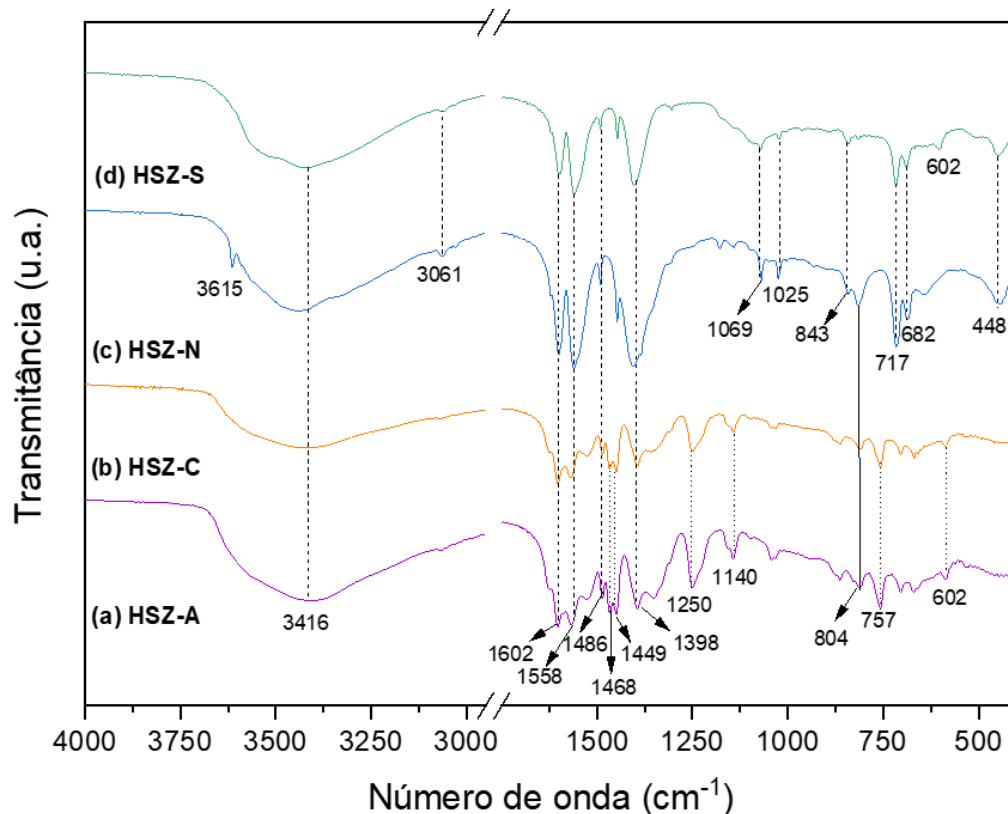
A Figura 16 mostra os espectros de FTIR para as amostras de hidroxissalicilato de zinco (HSZ) sintetizadas com diferentes sais precursores de zinco, (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.

Observa-se que as bandas dos espectros de FTIR das amostras (c) HSZ-N e (d) HSZ-S se assemelham, majoritariamente, às das amostras de hidroxibenzoato de zinco (HBZ) discutidas anteriormente. Por outro lado, os espectros de FTIR das amostras (a) HSZ-A e (b) HSZ-S possuem algumas bandas antes não observadas.

As bandas presentes em todos os espectros de FTIR das amostras (a–d) são em 3418 cm^{-1} referente aos estiramentos vibracionais de grupo O–H de moléculas de água (GUO *et al.*, 2014), 1558 cm^{-1} indicam estiramento do anel C=C (GUO *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2016). As bandas em 1602 e 1398 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e simétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$ dos grupos carboxilato dos ânions salicilatos intercalados e, portanto, a existência de moléculas de ácido salicilato pode ser descartada (GUO *et al.*, 2014). Esta informação condiz com o que foi observado no DRX das amostras HSZ (Figura 13), onde é apresentado o difratograma do ácido salicílico para fins de comparação de fases e as amostras não apresentam picos característicos deste composto.

A separação entre as duas bandas ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) servirá para avaliar a forma de coordenação do ânion salicilato com o metal das lamelas estudadas, tendo como referência o $\Delta\nu$ do sal de sódio do respectivo ácido (NAKAMOTO, 1986).

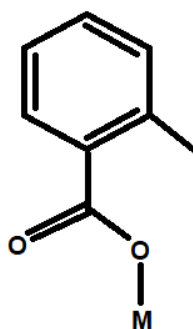
Figura 18 – Espectros de FTIR para as amostras de hidroxisalicilato de zinco (HSZ) sintetizadas com diferentes sais de zinco precursores, (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com Lewandowski et al., (2002) o valor da variação das frequências dos estiramentos assimétricos e simétricos do salicilato de sódio é 197 cm^{-1} . O valor calculado para as amostras de HSZ foi de 204 cm^{-1} e trata-se $\Delta\nu > \Delta\nu_{\text{sal}}$ sugerindo uma coordenação monodentada (NAKAMOTO, 1986), conforme ilustrado na Figura 17. Resultados estes que coincidem com a estrutura proposta pela técnica de DRX das amostras de HSZ.

Figura 19 – Modo de coordenação monodentado do ligante salicilato.



Fonte: Autoria própria.

Nos espectros das amostras (c) HSZ-N e (d) HSZ-S da Figura 18 ocorre a existências de bandas em comum com as amostras HBZ, sendo elas a banda em 3061 cm^{-1} referente ao estiramento $=\text{C-H}$ de compostos aromáticos (GUO *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2016), 1069 cm^{-1} indicando vibrações C-H (KUMAR *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2016), 1025 cm^{-1} referente à deformação no plano de O-H das hidroxilas lamelares ($\delta_{\text{Zn-OH}}$) (BISWICK *et al.*, 2007), 843 cm^{-1} à deformação do carboxilato (COO^-) (KUMAR *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2016), 717 cm^{-1} à curvatura fora do plano de $-\text{C-H}$ (GUO *et al.*, 2016) e 682 cm^{-1} à vibração C-C do anel (GUO *et al.*, 2016).

Também é observada uma banda em 445 cm^{-1} que pode ser referente à vibração C-H no plano e fora do plano do anel aromático (GUO *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2016). Contudo, a existência de bandas entre 500 e 400 cm^{-1} também sugere a formação de ZnO (LIU; ZHANG; ZHANG, 2016), já previsto no DRX da amostra (c) HSZ-N e (d) HSZ-S.

Nos espectros de FTIR das amostras (a) HSZ-A e (b) HSZ-S observaram-se as bandas em 1484 e 1467 cm^{-1} devido à $\nu(\text{C-C})$ do anel; os modos dueto $\nu(\text{C-O})$ e $\delta(\text{O-H})$ das funções ácido e álcool são registrados em 1449 e 1250 cm^{-1} , enquanto as bandas no plano e fora do plano $\delta(\text{CH})$ são registradas abaixo de 1000 cm^{-1} , como as bandas em 804 e 757 cm^{-1} .

É possível observar nos espectros de FTIR das amostras (a) HSZ-A, (b) HSZ-C e (d) HSZ-S a formação de uma banda em 602 cm^{-1} , que se refere às vibrações de ligações metal-oxigênio em uma coordenação tetraédrica na faixa de 610 a 540 cm^{-1} (TEHRANI *et al.*, 2012). Contudo, na técnica de DRX apenas as amostras (c) HSZ-N e (d) HSZ-S apresentaram fases de ZnO . Sugerindo que na amostra (a) HSZ-A a concentração era baixa demais e não foi possível observar picos característicos.

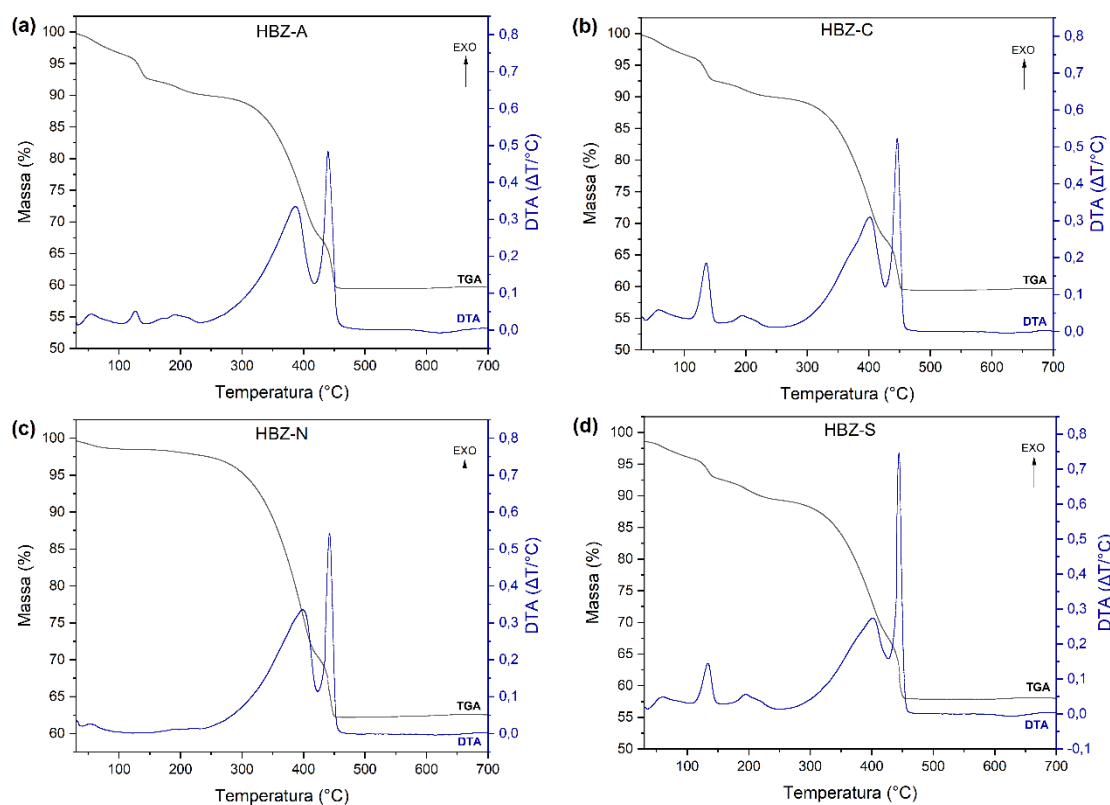
Neste trabalho utilizaram-se diferentes precursores, sais de zinco (acetato, cloreto, nitrato e sulfato) em combinações com diferentes ânions (benzoato e salicilato), que foram sintetizados por um método simples, por precipitação. É possível observar que em todas as amostras de hidroxibenzoato de zinco (HBZ) e hidroxissalicilato de zinco (HSZ) obteve-se, majoritariamente, as fases lamelares esperadas independentemente do sal de zinco utilizado, sendo possível propor uma estrutura para cada hidroxissal lamelar (HSL) sintetizado.

5.2.3. Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)

Os perfis de decomposição térmica dos derivados do HBZ para os sais de zinco precursores (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato são mostrados na Figura 20.

Segundo Arizaga et al., (2008), normalmente ocorrem dois principais eventos térmicos onde há perda de água de hidratação e posteriormente a desidroxilação, que consiste da liberação de água formada pelos grupamentos OH das lamelas juntamente com a liberação de gases provenientes dos contra-íons localizados na região interlamelar.

Figura 20 – Termogramas (TGA) e curvas de análise térmica diferencial (DTA) para os HBZ sintetizados com diferentes sais de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato



Fonte: Autoria própria.

Os termogramas das amostras (a) HBZ-A, (b) HBZ-C e (d) HBZ-S são muito semelhantes entre si. Os três primeiros eventos de perda de massa destas amostras ocorrem entre 30,0 e 216,8 °C e são referentes à perda de água de hidratação e à perda da água de cristalização localizada na região intercamada,

mostrando uma perda de massa de 9,4 %; com os picos endotérmico em 111,0 e 145,0 °C da curva de DTA. O quarto e quinto eventos há uma perda de massa de 23,4 % entre 216,8 a 431,2 °C com três picos exotérmicos em 172,3; 192,5 e 387,0 °C referentes à desidroxilação das lamelas do hidróxido de zinco. No sexto evento, que ocorre entre 431,2 e 455 °C, esta perda de massa é referente à decomposição/oxidação do grupamento benzoato em CO₂, com perda de massa de 7,5 %; acarretando em um pico exotérmico em 439,8°C (MIAO *et al.*, 2006).

A amostra (c) HBZ-N mostra apenas 3 eventos exotérmicos e difere-se das demais amostras. O primeiro evento entre 30,0 e 181,4 °C está associado à perda de água de hidratação, mostrando uma perda de massa de 25,5 %; com o pico endotérmico em 40,7 °C da curva de DTA. O segundo evento entre 181,4 a 409,5°C referente à desidroxilação das lamelas do hidróxido de zinco, com perda de massa de 1,8 %; apresentando pico exotérmico em 398,0 °C. O terceiro evento em 412,5 a 449,5°C refere-se à decomposição/oxidação do grupamento benzoato em CO₂, com perda de massa de 10,1 % e pico exotérmico em 442,7 °C da curva de DTA.

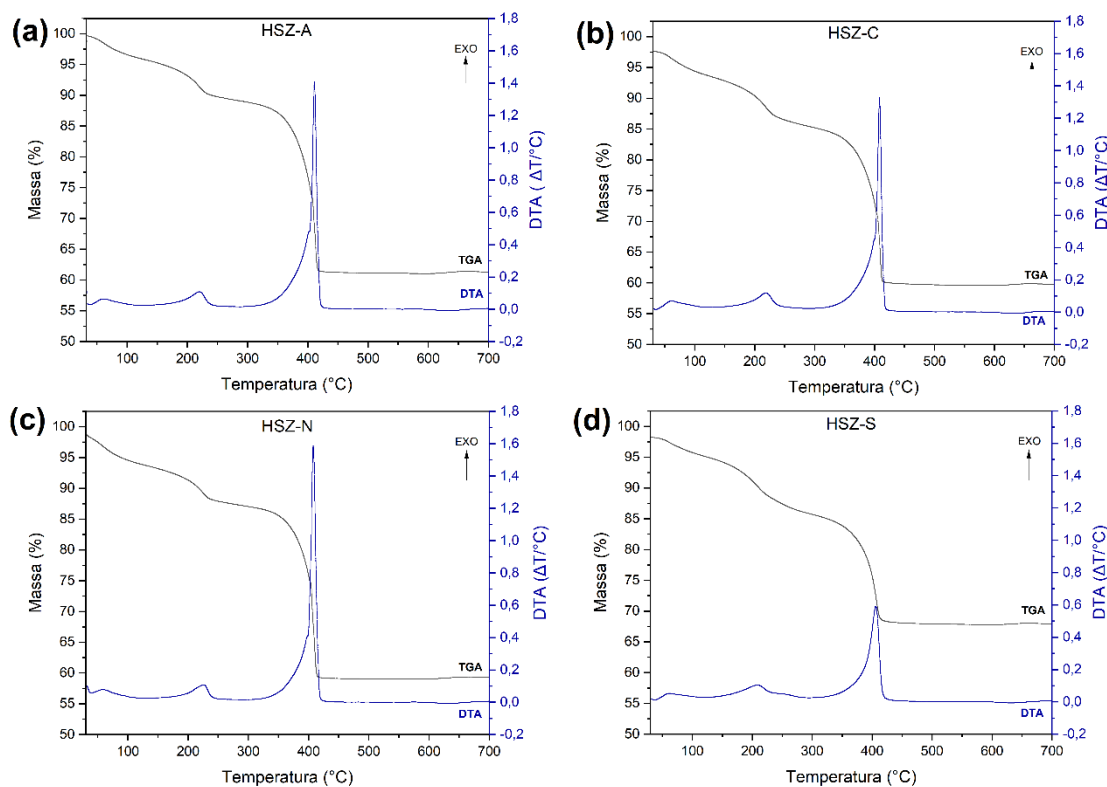
Os termogramas das amostras (a) HSZ-A, (b) HSZ-C, (c) HSZ-N e (d) HSZ-S, mostrados na Figura 21, são muito semelhantes entre si, apresentando três eventos exotérmicos entre 61,4; 219,7 e 410,1 °C da curva DTA.

O primeiro evento entre 30,0 e 97,7 °C está associado à perda de água de hidratação, mostrando uma perda de massa de 3,3 %; com o pico endotérmico em 39,7 °C da curva de DTA. O segundo evento entre 97,7 e 235,0 °C à remoção das moléculas de água entre as camadas e à desidroxilação da matriz, com perda de massa de 9,7 %; apresentando pico exotérmico em 219,7 °C da curva DTA. O terceiro evento em 235,0 e 415,9 °C com perda de massa de 28,1 % e pico exotérmico em 410,1 °C da curva DTA e refere-se à decomposição/oxidação do grupamento salicilato em CO₂ (LIU; ZHANG; ZHANG, 2016).

A partir da técnica de análise térmica simultânea TGA/DTA, é possível definir a temperatura ideal de decomposição térmica de todos os HSL estudados HBZ e HSZ. Observando o último evento térmico, onde ocorre a decomposição/oxidação do grupamento do ânion intercalado indicado pelo pico exotérmico mais intenso e quando a curva TGA se tornava constante. As amostras apresentaram valores próximos a 500 °C, independente do sal

precursor de zinco (acetato, cloreto, nitrato e sulfato) e o ânion intercalado (benzoato ou salicilato).

Figura 21 – Termogramas (TGA) e curvas de análise térmica diferencial (DTA) para os HSZ sintetizados com diferentes sais de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.



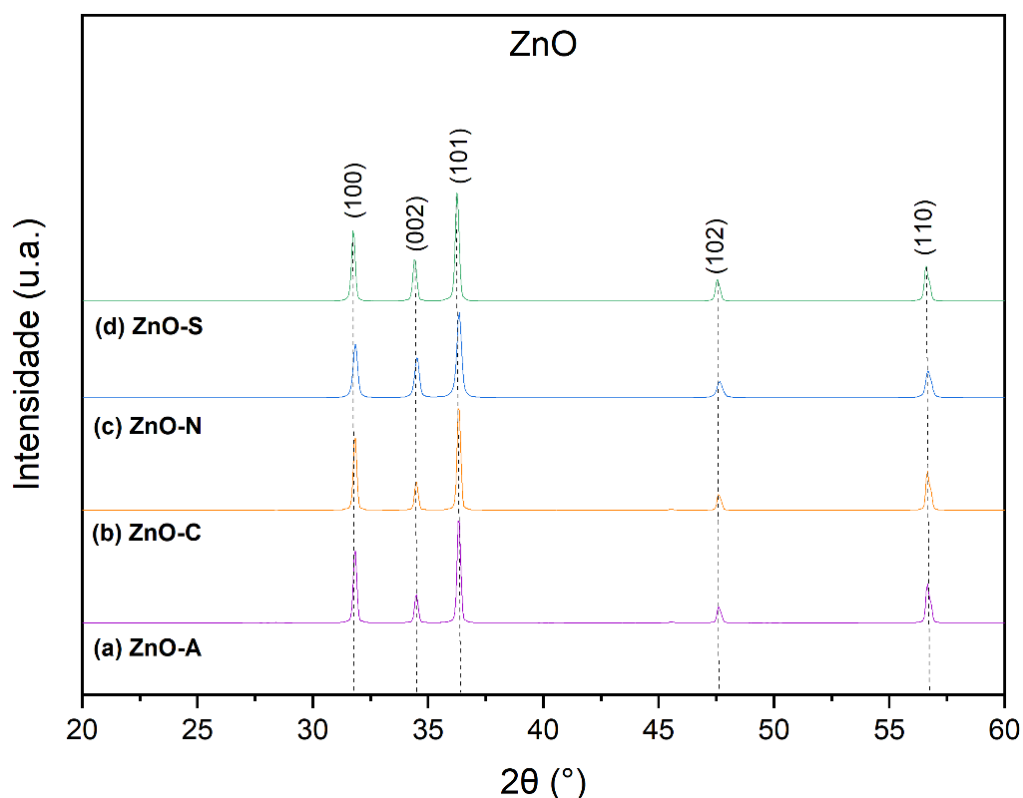
Fonte: Autoria própria.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE ZINCO

5.3.1. Difractometria de Raios X dos ZnO sintetizado pelo método de Pechini

A Figura 22 mostra os difratogramas de raios X dos ZnO sintetizados pelo método de Pechini modificado utilizando diferentes sais precursores de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato. E a Tabela 8 mostra a indexação dos picos, a posição média 2θ e os valores de FWHM. Sendo estes de acordo com a carta cristalográfica 067454 do ICSD.

Figura 22 – Difratoogramas de raios X dos ZnO sintetizado pelo método de Pechini utilizando diferentes sais precusores de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 – Valores médios de posição e distância basal das amostras ZnO sintetizadas pelo método de Pechini.

Indexação	Posição média 2θ (°)	FWHM (°)
100	31,8	0,196800
002	34,5	0,196800
101	36,3	0,246000
102	47,6	0,246000
110	56,6	0,295200

Fonte: Autoria própria.

5.3.2. Difratometria de Raios X dos HSLs após Tratamento Térmico

As Figura 23 e 24 mostram os difratogramas de raios X dos HBZ-ZnO e HSZ-ZnO sintetizados com os ânions benzoato e salicilato, respectivamente, e diferentes sais de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato; após decomposição térmica dos HSLs de 400 °C por 30 min e 500 °C por 6 h à taxa de 1 °C min⁻¹. Observa-se que para diferentes sais de zinco e diferentes ânions, a formação de fases são semelhantes.

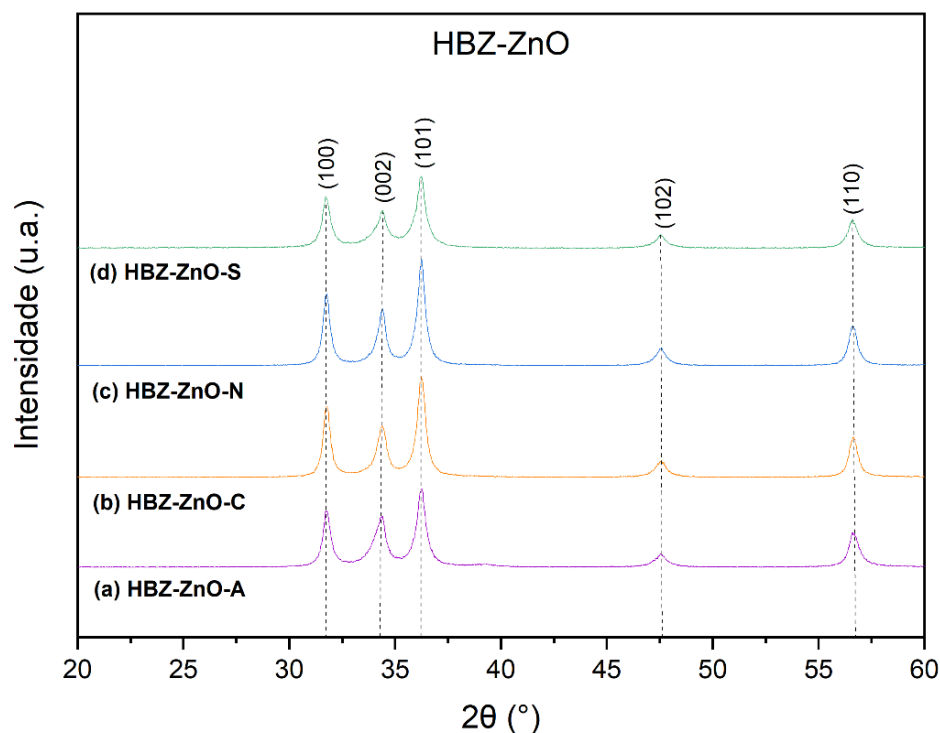
A Tabela 9 mostra a indexação dos picos, a posição média 2θ e os valores de FWHM das amostras de HBZ-ZnO e HSZ-ZnO. Valores estes que coincidem com a carta cristalográfica do ZnO hexagonal 067454 do ICSD.

Tabela 9 – Valores médios de posição e distância basal das amostras HBZ-ZnO e HSZ-ZnO.

Amostra	Indexação	Posição média 2θ (°)	FWHM (°)
HBZ-ZnO	100	31,7	0,236160
	002	34,4	0,275520
	101	36,2	0,137760
	102	47,5	0,354240
	110	56,6	0,236160
HSZ-ZnO	100	31,7	0,196800
	002	34,4	0,216480
	101	36,2	0,236160
	102	47,5	0,275520
	110	56,6	0,393600

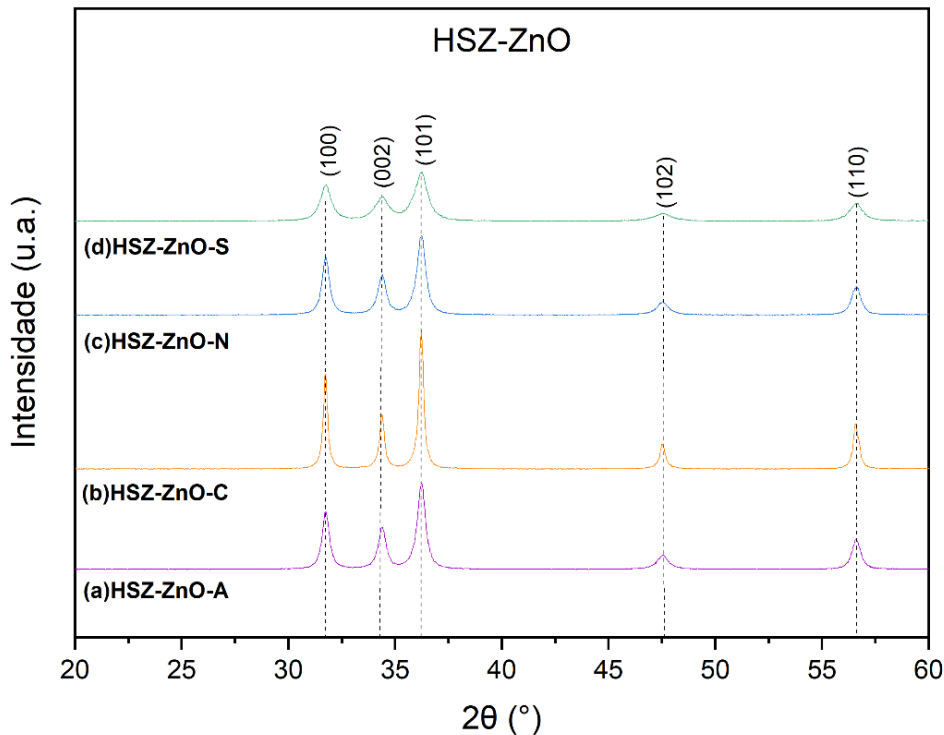
Fonte: Autoria própria.

Figura 23 – Difratogramas de raios X das amostras de HBZ-ZnO obtidas através da decomposição térmica do hidroxibenzoato de zinco (HSZ) sintetizado utilizando diferentes sais precursores de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.



Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Difratoformas de raio X das amostras de HSZ-ZnO obtidas através da decomposição térmica do hidroxissalicilato de zinco (HSZ) sintetizado utilizando diferentes sais precursores de zinco: (a) acetato, (b) cloreto, (c) nitrato e (d) sulfato.



Fonte: Autoria própria.

5.3.3. Estudo do tamanho médio de cristalito

Existem diversas maneiras de calcular o tamanho do cristalito as utilizadas neste trabalho são a partir das análises de DRX pela Equação de Scherrer.

5.3.3.1. Equação de Scherrer

A largura do pico de difração basal à meia altura mostra uma percepção preliminar do tamanho das partículas presentes no material e a cristalinidade do mesmo. O material é mais cristalino quando os picos basais são mais estreitos. De acordo com a Equação 12 de Scherrer (YAMAURA et al., 2008), quanto menor a largura do pico correlacionado com determinada direção, maior o tamanho do domínio cristalino ou cristalito (DE OLIVEIRA; WYPYCH, 2016).

A Tabela 9 mostra o código da amostra, método de síntese utilizado e o tamanho médio de cristalito. Valores estes obtidos pela Equação de Scherrer realizando a média a partir dos valores de distanciamento basal dos três picos mais intensos de cada amostra e o valor da constante de Scherrer $K=0,91$.

Observa-se que nas amostras obtidas pela decomposição térmica de HSLs os tamanhos variam de 29,3–51,6 nm. Já as amostras obtidas pelo método de Pechini variaram de 39,8–47,5 nm e a ordem crescente de tamanho para diferentes sais de zinco é acetato < nitrato < cloreto < sulfato.

A Tabela 11 compara os tamanhos médios de cristalito com diferentes combinações de precursores utilizados na síntese de HSLs de NPs-ZnO obtidas pela Decomposição térmica de HSLs. Observa-se que quando ocorre as combinações dos precursores cloreto e nitrato as amostras com o ânion benzoato intercalado apresentam menores tamanhos médios de cristalito.

A Tabela 12 mostra em ordem decrescente de tamanho médio de cristalito de todas as amostras sintetizadas pelos dois diferentes métodos de síntese. Sendo a amostra de menor tamanho a HBZ-ZnO-C com 29,3 nm. Observa-se que as quatro primeiras posições tratam-se de amostras sintetizadas pelo método da decomposição térmica de HSLs indicando que o método é promissor no quesito de preparação de amostras em escala nanométrica.

Tabela 10 – Relação entre amostras, sínteses e tamanho de cristalito médio.

Amostra	Método de síntese	Tamanho médio de cristalito (nm)	
HBZ-ZnO-A		42,4	
HBZ-ZnO-C		29,3	
HBZ-ZnO-N	Decomposição térmica de Hidroxissais Lamelares (HSLs)	36,8	
HBZ-ZnO-S		50,3	
HSZ-ZnO-A		sintetizado pelo método de precipitação.	35,6
HSZ-ZnO-C			46,2
HSZ-ZnO-N		51,6	
HSZ-ZnO-S		31,1	
ZnO-A	Método de Pechini	39,8	
ZnO-C		43,5	
ZnO-N		39,9	
ZnO-S		47,5	

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 – Comparações de tamanhos entre diferentes combinações de precursores.

Sal de zinco	Ânion intercalado	
	Benzoato	Salicilato
Acetato	42,4 nm	35,6 nm
Cloreto	29,3 nm	46,2 nm
Nitrato	36,8 nm	51,6 nm
Sulfato	50,3 nm	31,1 nm

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 - Ordem decrescente de tamanho médio de cristalito.

Nome da amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)
HBZ-ZnO-C	29,3
HSZ-ZnO-S	31,1
HSZ-ZnO-A	35,6
HBZ-ZnO-N	36,8
ZNO-A	39,8
ZnO-N	39,9
HBZ-ZnO-A	42,4
ZnO-C	43,5
HSZ-ZnO-C	46,2
ZnO-S	47,5
HBZ-ZnO-S	50,3
HSZ-ZnO-N	51,6

Fonte: Autoria própria

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, estudamos dois métodos de sínteses de NPs-ZnO, a técnica da precipitação de HSLs e sua decomposição térmica e o método de Pechini modificado. Com o objetivo de comparar o tamanho médio de cristalito com o emprego de diferentes precursores.

Na síntese dos HSLs foram observados através da técnica de DRX o aumento do distanciamento médio basal quando o intercalados os ânions benzoato e salicilato para 19,2 e 16,0 Å, respectivamente, para diferentes sais de zinco precursores.

Os DRX de todas as amostras de NPs-ZnO sintetizadas apresentaram picos semelhantes, com distanciamento basal de 2,8 Å, indicando que o método de decomposição térmica de HSLs e o método de Pechini, oferecem compostos semelhantes, independente dos precursores utilizados.

O tamanho médio de cristalito foi calculado pela Equação de Scherrer e o método de síntese pela decomposição térmica apresentou tamanhos menores de cristalito quando combinados com os sais de zinco cloreto e nitrato.

Outro destaque do método da decomposição térmica de HSLs de em comparação com o método de Pechini é a rapidez e o fato de não haver necessidade do uso de capela de exaustão, contudo, trata-se de um método mais manual com necessidade de controle da velocidade do gotejamento da base, o que influencia diretamente na formação dos cristais.

Observamos a necessidade de realizar outra técnica de medição de tamanho de cristalito como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com coleta de medidas de diversos pontos para termos uma média mais precisa.

REFERÊNCIAS

AISAWA, S.; KUDO, H.; HOSHI, T.; TAKAHASHI, S.; HIRAHARA, H.; UMETSU, Y.; NARITA, E. Intercalation behavior of amino acids into Zn-Al-layered double hydroxide by calcination-rehydration reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 11, p. 3987–3994, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.024>

AL ABDULLAH, K.; AWAD, S.; ZARAKET, J.; SALAME, C. Synthesis of ZnO Nanopowders by Using Sol-Gel and Studying Their Structural and Electrical Properties at Different Temperature. **Energy Procedia**, v. 119, p. 565–570, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.080>

AL ALI, S. H. H.; AL-QUBAISI, M.; HUSSEIN, M. Z.; ZAINAL, Z.; HAKIM, M. N. Preparation of hippurate-zinc layered hydroxide nanohybrid and its synergistic effect with tamoxifen on HepG2 cell lines. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, n. 1, p. 3099–3111, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.2147/ijn.s24510>

ANBUVANNAN, M.; RAMESH, M.; VIRUTHAGIRI, G.; SHANMUGAM, N.; KANNADASAN, N. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared by biological method. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 143, p. 304–308, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.124>

ARÍZAGA, G. G. C. Intercalation studies of zinc hydroxide chloride: Ammonia and amino acids. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 185, p. 150–155, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.016>

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15–18, p. 1143–1162, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016>

AUFFREDIC, J.-P.; LOUËR, D. Etude thermodynamique de la décomposition thermique des hydroxynitrates de zinc. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 46, n. 2, p. 245–252, 1983. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90148-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90148-2)

BANDEIRA, M.; GIOVANELA, M.; ROESCH-ELY, M.; DEVINE, D. M.; DA SILVA CRESPO, J. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 15, n. February, p. 100223, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100223>

BASNET, P.; CHATTERJEE, S. Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis—A systematic review. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 22, p. 100426, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100426>

BISWICK, T.; JONES, W.; PACUŁA, A.; SERWICKA, E. Synthesis, characterisation and anion exchange properties of copper, magnesium, zinc and nickel hydroxy nitrates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 1, p. 49–55, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.040>

BISWICK, T.; JONES, W.; PACUŁA, A.; SERWICKA, E.; PODOBINSKI, J. The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $ZnOHNO_3 \cdot H_2O$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 4, p. 1171–1179, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.01.012>

BISWICK, T.; JONES, W.; PACUŁA, A.; SERWICKA, E.; PODOBINSKI, J. Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate, $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ to ZnO. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 2, p. 330–335, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.018>

BOSE, S.; CHEVALLIER, C.; OULD SAAD HAMADY, S.; HORWAT, D.; PIERSON, J. F.; BOULET, P.; GRIES, T.; AUBERT, T.; FRESSENGEAS, N. Elaboration of high-transparency ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis with fast growth rate. **Superlattices and Microstructures**, v. 156, n. February, p. 106945, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.106945>

CHOY, J. H.; CHOI, S. J.; OH, J. M.; PARK, T. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1–3, p. 122–132, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.07.007>

COSTA, M.; LIRA, H.; RIBEIRO, P.; FREITAS, N. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 19, n. 2, p. 171–182, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-70762014000200011>

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>

CURSINO, A. C. T.; RIVES, V.; ARIZAGA, G. G. C.; TRUJILLANO, R.; WYPYCH, F. Rare earth and zinc layered hydroxide salts intercalated with the 2-aminobenzoate anion as organic luminescent sensitizer. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 336–342, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.055>

DA ROCHA, M. G.; NAKAGAKI, S.; UCOSKI, G. M.; WYPYCH, F.; SIPPEL MACHADO, G. Comparison between catalytic activities of two zinc layered hydroxide salts in brilliant green organic dye bleaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 541, p. 425–433, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.111>

DA SILVA, E. C.; DE PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. D. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências**

Farmaceuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 43, n. 3, p. 347–356, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1516-93322007000300004>

DE OLIVEIRA, H. B.; WYPYCH, F. Evaluation of layered zinc hydroxide nitrate and zinc/nickel double hydroxide salts in the removal of chromate ions from solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 243, p. 136–145, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.08.019>

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Deacon G Phillips R. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, p. 227–250, 1980.

DEL ARCO, M.; GUTIÉRREZ, S.; MARTÍN, C.; RIVES, V.; ROCHA, J. Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 11, p. 3954–3962, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.08.006>

DENG, D.; NOVOSELOV, K. S.; FU, Q.; ZHENG, N.; TIAN, Z.; BAO, X. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. **Nature Nanotechnology**, v. 11, n. 3, p. 218–230, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.340>

DIAS, H. B.; BERNARDI, M. I. B.; MARANGONI, V. S.; DE ABREU BERNARDI, A. C.; DE SOUZA RASTELLI, A. N.; HERNANDES, A. C. Synthesis, characterization and application of Ag doped ZnO nanoparticles in a composite resin. **Materials Science and Engineering C**, v. 96, p. 391–401, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.063>

EBADI, M.; ZARGHAMI, Z.; MOTEVALLI, K. 40% Efficiency enhancement in solar cells using ZnO nanorods as shell prepared via novel hydrothermal synthesis. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 87, n. June 2016, p. 199–204, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.08.023>

ELUMALAI, K.; VELMURUGAN, S.; RAVI, S.; KATHIRAVAN, V.; ASHOKKUMAR, S. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Moringa oleifera leaf extract and evaluation of its antimicrobial activity. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 143, p. 158–164, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.011>

ENGELKEMEIER, K.; GRYDIN, O.; SCHARPER, M. Structured zinc oxide powder materials: Synthesis and further investigations of their thermal morphological stability. **Powder Technology**, v. 319, p. 204–209, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.06.031>

GIMENEZ, I. F.; FERREIRA, O. P.; ALVEZ, O. L. Desenvolvimento de Ecomateriais: Materiais Porosos para Aplicação em Green Chemistry (Química Verde). **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 464–467, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200039>

GOH, E. G.; XU, X.; MCCORMICK, P. G. Effect of particle size on the UV

absorbance of zinc oxide nanoparticles. **Scripta Materialia**, v. 78–79, p. 49–52, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.033>

GUO, Q.; GAO, S.; SUN, Y.; GAO, Y.; WANG, X.; ZHANG, Z. Antioxidant efficacy of rosemary ethanol extract in palm oil during frying and accelerated storage. **Industrial Crops & Products**, v. 94, p. 82–88, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.032>

GUO, X.; WANG, L.; YUE, S.; WANG, D.; LU, Y.; SONG, Y.; HE, J. Single-crystalline organic-inorganic layered cobalt hydroxide nanofibers: Facile synthesis, characterization, and reversible water-induced structural conversion. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 24, p. 12841–12847, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ic501812n>

GUPTA, T. K. Application of Zinc Oxide Varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 1817–1840, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05232.x>

HACIU, D.; BIRER, Ö. Sonochemical zinc oxide and layered hydroxy zinc acetate synthesis in fenton-like reactions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 326–332, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.009>

HE, X.; HUANG, Z.; LIU, W.; LIU, Y.; QIAN, H.; LEI, T.; HUA, L.; HU, Y.; ZHANG, Y.; LEI, P. Electrospun polycaprolactone/hydroxyapatite/ZnO films as potential biomaterials for application in bone-tendon interface repair. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 204, n. February, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111825>

HENRIST, C.; MATHIEU, J. P.; VOGELS, C.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, n. 1–2, p. 321–330, 2003 a. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02068-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02068-7)

HENRIST, C.; TRAINA, K.; HUBERT, C.; TOUSSAINT, G.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled double jet precipitation and urea hydrolysis. **Journal of Crystal Growth**, v. 254, n. 1–2, p. 176–187, 2003 b. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01145-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01145-X)

HONG, Y.; TIAN, C.; JIANG, B.; WU, A.; ZHANG, Q.; TIAN, G.; FU, H. Facile synthesis of sheet-like ZnO assembly composed of small ZnO particles for highly efficient photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 18, p. 5700–5708, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ta10218a>

HONGO, T.; IEMURA, T.; SATOKAWA, S.; YAMAZAKI, A. Chromate adsorption and pH buffering capacity of zinc hydroxy salts. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 455–459, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.006>

JAERGER, S.; ZIMMERMANN, A.; ZAWADZKI, S. F.; WYPYCH, F.; AMICO, S. C. Zinc layered hydroxide salts: Intercalation and incorporation into low-density polyethylene. **Polimeros**, v. 24, n. 6, p. 673–682, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1733>

KAKIHANA, M.; ARIMA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M.; YOSHIMURA, M. Spectroscopic characterization of precursors used in the pechini-type polymerizable complex processing of barium titanate. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 2, p. 438–450, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm9806681>

KHUDIAR, S. S.; MUTLAK, F. A. H.; NAYEF, U. M. Synthesis of ZnO nanostructures by hydrothermal method deposited on porous silicon for photo-conversion application. **Optik**, v. 247, n. August, p. 167903, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167903>

KIM, Y.; DESHMUKH, P. R.; SHIN, W. G. Enhanced photoelectrochemical performance of vertically aligned ZnO nanowires. **Materials Letters**, v. 297, p. 129871, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129871>

KOZAWA, T.; ONDA, A.; YANAGISAWA, K.; KISHI, A.; MASUDA, Y. **Effect of water vapor on the thermal decomposition process of zinc hydroxide chloride and crystal growth of zinc oxide.** [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.01.015>

KRAJIAN, H.; ABDALLAH, B.; KAKHIA, M.; ALKAFRI, N. Hydrothermal growth method for the deposition of ZnO films: Structural, chemical and optical studies. **Microelectronics Reliability**, v. 125, n. December 2020, p. 114352, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2021.114352>

KUMAR, N.; THOMAS, S.; TOKAS, R. B.; KSHIRSAGAR, R. J. Investigation on the adsorption characteristics of sodium benzoate and taurine on gold nanoparticle film by ATR-FTIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 614–618, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.014>

LAIPAN, M.; YU, J.; ZHU, R.; ZHUM, J.; SMITH, A. T.; HE, H.; O'HARE, D.; SUN, L. Functionalized layered double hydroxides for innovative applications. **Materials Horizons**, v. 7, p. 715–745, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9MH01494B>

LEE, B. J.; JO, S. II; HEO, S. G.; LEE, W. Y.; JEONG, G. H. Structure-controllable synthesis of ZnO nanowires using water vapor in an atmospheric-pressure microwave plasma system. **Current Applied Physics**, v. 28, n. March, p. 52–58, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.05.004>

LERF, A. Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 553–563, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2003.09.026>

LIU, J.; SONG, J.; XIAO, H.; ZHANG, L.; QIN, Y.; LIU, D.; HOU, W.; DU, N. Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. **Powder Technology**, v. 253, p. 41–45, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.007>

LIU, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, X. Inorganic-organic nanohybrid materials of layered zinc hydroxide nitrate with intercalated salicylate: Preparation, characterization and UV-blocking properties. **International Journal of**

Nanoscience, v. 15, n. 1–2, p. 1–9, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S0219581X16500101>

LIU, T.; LI, Y.; ZHANG, H.; WANG, M.; FEI, X.; DUO, S.; CHEN, Y.; PAN, J.; WANG, W. Tartaric acid assisted hydrothermal synthesis of different flower-like ZnO hierarchical architectures with tunable optical and oxygen vacancy-induced photocatalytic properties. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 516–529, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.031>

LUCENA, G. L.; SOUZA, J. J. N.; MAIA, A. S.; SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. **Ceramica**, v. 59, n. 350, p. 249–253, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000200009>

MACHADO, G. S.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. Anionic iron(III) porphyrins immobilized on zinc hydroxide chloride as catalysts for heterogeneous oxidation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 94–102, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.046>

MACHOVSKY, M.; KURITKA, I.; SEDLAK, J.; PASTOREK, M. Hexagonal ZnO porous plates prepared from microwave synthesized layered zinc hydroxide sulphate via thermal decomposition. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 10, p. 4002–4007, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.018>

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; DE SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 810–815, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400009>

MARUTHUPANDY, M.; ZUO, Y.; CHEN, J. S.; SONG, J. M.; NIU, H. L.; MAO, C. J.; ZHANG, S. Y.; SHEN, Y. H. Synthesis of metal oxide nanoparticles (CuO and ZnO NPs) via biological template and their optical sensor applications. **Applied Surface Science**, v. 397, p. 167–174, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.118>

MARUYAMA, S. A.; LISBOA, F. D. S.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Alkaline earth layered benzoates as reusable heterogeneous catalysts for the methyl esterification of benzoic acid. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1510–1516, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000800004>

MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion-Exchange Reactions of Hydroxy Double Salts. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1209–1215, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ic00059a030>

MIAO, J.; XUE, M.; ITOH, H.; FENG, Q. Hydrothermal synthesis of layered hydroxide zinc benzoate compounds and their exfoliation reactions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 474–480, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b511110b>

MIAO, X.; YU, F.; LIU, K.; LV, Z.; DENG, J.; WU, T.; CHENG, X.; ZHANG, W.; CHENG, X.; WANG, X. High special surface area and “warm light” responsive ZnO: Synthesis mechanism, application and optimization. **Bioactive Materials**,

v. 7, n. May, p. 181–191, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.05.027>

MIRKHANI, V.; YAPABANDARA, K.; WANG, S.; KHANAL, M. P.; UPRETY, S.; SULTAN, M. S.; OZDEN, B.; AHYI, A. C.; HAMILTON, M. C.; SK, M. H.; PARK, M. On the anomaly in the electrical characteristics of thin film transistors with multi-layered sol-gel processed ZnO. **Thin Solid Films**, v. 672, n. September 2018, p. 152–156, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.015>

NAKAGAKI, S.; MACHADO, G. S.; STIVAL, J. F.; HENRIQUE DOS SANTOS, E.; SILVA, G. M.; WYPYCH, F. Natural and synthetic layered hydroxide salts (LHS): Recent advances and application perspectives emphasizing catalysis. **Progress in Solid State Chemistry**, n. September, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2021.100335>

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. John Wiley & Sons Ltd., New York. 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bbpc.198800131>

OBEYDAVI, A.; DASTAFKAN, K.; RAHIMI, M.; GHADAM DEZFOULI, M. A. Insights into post-annealing and silver doping effects on the internal microstructure of ZnO nanoparticles through X-ray diffraction probe. **Solid State Sciences**, v. 69, p. 71–81, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.004>

OGATA, S.; TAGAYA, H.; KARASU, M.; KADOKAWA, J. ichi. New preparation method for organic-inorganic layered compounds by organo derivatization reaction of Zn(OH)₂ with carboxylic acids. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 321–327, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/a905859a>

ÖZGÜR, Ü. *et al.* Impact of inorganic hydroxides on ZnO nanoparticle formation and morphology. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 14, p. 461–465, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.749.461>

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 1–103, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1992666>

ÖZGÜR, Ü.; AVRUTIN, V.; MORKOÇ, H. **Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812136-8.00016-5>

PECHINI, M. P. **Method of Preparing Lead an Alkaline Earth Titanates an Nionates and Coating Method using the same from a Capacitor**. U. S. n. 3330697. Concessão: 1967.

PIMENTEL, A. C. B.; NUNES, D.; DUARTE, P.; RODRIGUES, J. C.; COSTA, F. M.; MONTEIRO, T.; MARTINS, R. F. de P.; FORTUNATO, E. Synthesis of Long ZnO Nanorod under Microwave Irradiation or Conventional Heating Synthesis of Long ZnO Nanorods under Microwave Irradiation or Conventional Heating. **J. Phys. Chem. C, Just Accepted Manuscript • Publication Date**, p. 12, 2014.

Disponível em: <http://pubs.acs.org>

PRASAD, A. R.; WILLIAMS, L.; GARVASIS, J.; SHAMSHEERA, K. O.; BASHEER, S. M.; KURUVILLA, M.; JOSEPH, A. Applications of phyto-genic ZnO nanoparticles: A review on recent advancements. **Journal of Molecular Liquids**, v. 331, p. 115805, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115805>

PUNEETHA, J.; KOTTAM, N.; NAGARAJU, G.; RATHNA, A. Visible light active ZnO nanostructures prepared by simple co-precipitation method. **Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications**, v. 39, n. January, p. 100781, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2020.100781>

RAMESH, T. N. Synthesis and thermal stability study of cobalt hydroxynitrate in different polytypic modifications. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, n. 2, p. 419–422, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.12.016>

RAMLÍ, M.; HUSSEIN, M. Z.; YUSOFF, K. 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**, v. 8, p. 297–306, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.2147/IJN.S38858>

RAOUFI, D. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. **Renewable Energy**, v. 50, p. 932–937, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.08.076>

RATH, G.; HUSSAIN, T.; CHAUHAN, G.; GARG, T.; GOYAL, A. K. Development and characterization of cefazolin loaded zinc oxide nanoparticles composite gelatin nanofiber mats for postoperative surgical wounds. **Materials Science and Engineering C**, v. 58, p. 242–253, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.050>

RAUTIO, J.; PERÄMÄKI, P.; HONKAMO, J.; JANTUNEN, H. Effect of synthesis method variables on particle size in the preparation of homogeneous doped nano ZnO material. **Microchemical Journal**, v. 91, n. 2, p. 272–276, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.12.007>

RAZAVI, R. S.; LOGHAMAN-ESTARKI, M. R.; FARHADI-KHOUZANI, M. Synthesis and characterization of ZnO nanostructures grown on Si substrates. **Physica Scripta**, v. T126, n. 1, p. 131–134, 2012. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0031-8949/2006/T126/029>

RODRIGUES, E. S.; SILVA, M. S.; AZEVEDO, W. M.; FEITOSA, S. S.; STINGL, A.; FARIAS, P. M. A. ZnO nanoparticles with tunable bandgap obtained by modified Pechini method. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 125, n. 8, p. 1–6, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2805-4>

ROJAS, R.; LINCK, Y. G.; CUFFINI, S. L.; MONTI, G. A.; GIACOMELLI, C. E. Structural and physicochemical aspects of drug release from layered double

hydroxides and layered hydroxide salts. **Applied Clay Science**, v. 109–110, p. 119–126, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.030>

ROJAS, R.; ULIBARRI, M. Á.; BARRIGA, C.; RIVES, V. Chromate intercalation in Ni-Zn layered hydroxide salts. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 176–181, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.023>

RUSDI, R.; RAHMAN, A. A.; MOHAMED, N. S.; KAMARUDIN, N.; KAMARULZAMAN, N. Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures. **Powder Technology**, v. 210, n. 1, p. 18–22, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.02.005>

SAIFULLAH, B.; HUSSEIN, M. Z.; HUSSEIN-AL-ALI, S. H.; ARULSELVAN, P.; FAKURAZI, S. Antituberculosis nanodelivery system with controlled-release properties based on para-amino salicylate-zinc aluminum-layered double-hydroxide nanocomposites. **Drug Design, Development and Therapy**, v. 7, p. 1365–1375, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.2147/DDDT.S50665>

SANTOSA, S. J.; SUDIONO, S.; WIBAWANI, R. S. Solvent-free mechanochemically synthesized Zn layered hydroxide salts for the adsorption of naphtholate AS dye. **Applied Surface Science**, v. 506, p. 144930, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144930>

SARAVANAN, R.; GUPTA, V. K.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. **Journal of Molecular Liquids**, v. 181, p. 133–141, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.02.023>

SAROJ, S. K.; PAL, S.; NAGARAJAN, R. Polyol intercalation in copper substituted zinc hydroxide acetate and evaluation of its adsorptive role towards Congo red dye. **Applied Clay Science**, v. 185, n. July 2019, p. 105411, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105411>

SENAPATI, S.; SHUKLA, R.; TRIPATHI, Y. B.; MAHANTA, A. K.; RANA, D.; MAITI, P. Engineered Cellular Uptake and Controlled Drug Delivery Using Two Dimensional Nanoparticle and Polymer for Cancer Treatment. **Molecular Pharmaceutics**, v. 15, n. 2, p. 679–694, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.7b01119>

SHEN, X.; SHAO, H.; LIU, Y.; ZHAI, Y. Synthesis and photocatalytic performance of ZnO with flower-like structure from zinc oxide ore. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 51, p. 1–7, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.062>

SPANHEL, L.; ANDERSON, M. A. Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 8, p. 2826–2833, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00008a004>

SRINIVASAN, P.; SUBRAMANIAN, B.; DJAOUED, Y.; ROBICHAUD, J.; SHARMA, T.; BRUNING, R. Facile synthesis of mesoporous nanocrystalline ZnO bipyramids and spheres: Characterization, and photocatalytic activity. **Materials**

Chemistry and Physics, v. 155, p. 162–170, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.018>

STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 860–863, 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/s0567740870003230>

SU, Y.; LI, J.; LUO, Z.; LU, B.; LI, P. Microstructure, growth process and enhanced photocatalytic activity of flower-like ZnO particles. **RSC Advances**, v. 6, n. 9, p. 7403–7408, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra24492g>

SULTANA, K. A.; ISLAM, T.; SILVA, J. A.; TURLEY, R. S.; HERNANDEZ-VIEZCAS, J. A.; GARDEA-TORRESDEY, J. L.; NOVERON, J. C. Sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutant and generation of hydroxyl radical. **Journal of Molecular Liquids**, p. 112931, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112931>

SUWANBOON, S.; KLUBNUAN, S.; AMORNPITOKSUK, P.; BANGRAK, P. Morphological, Photocatalytic and Bactericidal Properties of ZnO Powders Prepared by a Precipitation Method. **Applied Mechanics and Materials**, v. 749, p. 461–465, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.749.461>

TANASOI, S.; MITRAN, G.; TANCHOUX, N.; CACCIAGUERRA, T.; FAJULA, F.; SNDULESCU, I.; TICHIT, D.; MARCU, I. C. Transition metal-containing mixed oxides catalysts derived from LDH precursors for short-chain hydrocarbons oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 395, n. 1–2, p. 78–86, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.028>

TAVIOT-GUÉHO, C.; FENG, Y.; FAOUR, A.; LEROUX, F. Intercalation chemistry in a LDH system: anion exchange process and staging phenomenon investigated by means of time-resolved, in situ X-ray diffraction. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 26, p. 5994, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c001678k>

TEHRANI, F. S.; DAADMEHR, V.; REZAKHANI, A. T.; AKBARNEJAD, R. H.; GHOLIPOUR, S. Structural, magnetic, and optical properties of zinc-and copper-substituted nickel ferrite nanocrystals. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 25, n. 7, p. 2443–2455, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10948-012-1655-5>

THOMAS, N. Mechanochemical synthesis of layered hydroxy salts. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3568–3572, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.057>

TOKUDOME, Y.; FUKUI, M.; IGUCHI, S.; HASEGAWA, Y.; TERAMURA, K.; TANAKA, T.; TAKEMOTO, M.; KATSURA, R.; TAKAHASHI, M. A nanoLDH catalyst with high CO₂ adsorption capability for photo-catalytic reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 20, p. 9684–9690, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ta01621f>

TRONTO, J.; CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; CIPRIANO, C.; PAULA, D.;

VALIM, J. B. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals Organic Anions of Pharmaceutical Interest Intercalated in Magnesium Aluminum LDHs by Two Different Methods. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 356, n. 1, p. 227–237, 2001. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/loi/gmcl19%5Cnhttp://dx.doi.org/10.1080/10587250108023703%5Cnhttp://www.tandfonline.com/page/>

WAN, J.; LACEY, S. D.; DAI, J.; BAO, W.; FUHRER, M. S.; HU, L. Tuning two-dimensional nanomaterials by intercalation: Materials, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 24, p. 6742–6765, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5cs00758e>

WANG, M.; ZHAO, B.; XU, S.; LIN, L.; LIU, S.; HE, D. Synthesis of hierarchically structured ZnO nanomaterials via a supercritical assisted solvothermal process. **Chemical Communications**, v. 50, n. 8, p. 930–932, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3cc48306a>

WANG, X.; SUN, X.; GUAN, X.; WANG, Y.; CHEN, X.; LIU, X. Tannic interfacial linkage within ZnO-loaded fabrics for durable UV-blocking applications. **Applied Surface Science**, v. 568, n. March, p. 150960, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150960>

WIRUNCHIT, S.; GANSA, P.; KOETNIYOM, W. Synthesis of ZnO nanoparticles by Ball-milling process for biological applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, n. xxxx, p. 3554–3559, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.559>

WYPYCH, F.; CARBAJAL ARÍZAGA, G. G.; DA COSTA GARDOLINSKI, J. E. F. Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 1, p. 130–138, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.125>

XIAO, J.; KUC, A.; FRAUENHEIM, T.; HEINE, T. Stabilization mechanism of ZnO nanoparticles by Fe Doping. **Physical Review Letters**, v. 112, n. 10, p. 1–5, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.106102>

XU, Y.; JIN, J.; LI, X.; HAN, Y.; MENG, H.; WANG, T.; ZHANG, X. Simple synthesis of ZnO nanoflowers and its photocatalytic performances toward the photodegradation of metamitron. **Materials Research Bulletin**, v. 76, p. 235–239, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.062>

XU, Y.; KOMINAMI, K.; ISHIKAWA, Y.; FENG, Q. Layered hydroxide nickel benzoates: Hydrothermal synthesis, structure characterization, and exfoliation reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, n. 1, p. 107–113, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.046>

YANG, J. H.; HAN, Y. S.; PARK, M.; PARK, T.; HWANG, S. J.; CHOY, J. H. New inorganic-based drug delivery system of indole-3-acetic acid-layered metal hydroxide nanohybrids with controlled release rate. **Chemistry of Materials**, v.

19, n. 10, p. 2679–2685, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm070259h>

YIN, Z.; CHEN, B.; BOSMAN, M.; CAO, X.; CHEN, J.; ZHENG, B.; ZHANG, H. Au nanoparticle-modified MoS₂ nanosheet-based photoelectrochemical cells for water splitting. **Small**, v. 10, n. 17, p. 3537–3543, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/smll.201400124>

YU, J.; LIU, J.; CLEARFIELD, A.; SIMS, J. E.; SPEIEGLE, M. T.; SUIB, S. L.; SUN, L. Synthesis of layered double hydroxide single-layer nanosheets in formamide. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 22, p. 12036–12041, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02203>

ZHAN, J.; DONG, H.; LIU, Y.; WANG, Y.; CHEN, Z.; ZHANG, L. A novel synthesis and excellent photodegradation of flower-like ZnO hierarchical microspheres. **CrystEngComm**, v. 15, n. 47, p. 10272–10277, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ce41754a>

ZHANG, F.; XIANG, X.; LI, F.; DUAN, X. Layered double hydroxides as catalytic materials: Recent development. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, n. 4, p. 253–265, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9061-5>

ZHAO, L.; MIAO, J.; IWASA, Y.; FENG, Q. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.657>