

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LORENA PORTELA BRAZUNA

Otimização da Rota Sintética Glicerol-Ureia para Produção de Nanopartículas

Lorena  
2020



LORENA PORTELA BRAZUNA

Otimização da Rota Sintética Glicerol-Ureia para Produção de Nanopartículas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na área de Concentração de Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Rezende Triboni

Versão Corrigida

Lorena  
2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Brazuna, Lorena Portela  
Otimização da Rota Sintética Glicerol-Ureia para  
Produção de Nanopartículas / Lorena Portela Brazuna;  
orientador Eduardo Rezende Triboni - Versão  
Corrigida. - Lorena, 2020.  
123 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química na Área de  
Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de  
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.  
2020

1. Nanotecnologia. 2. Rota sintética glicerol -  
ureia. 3. Poliol. 4. Óxido de zinco e Óxidos  
metálicos. I. Título. II. Triboni, Eduardo Rezende ,  
orient.

Dedico este trabalho ao meu filho amado, João Miguel, a razão de tudo isso.



## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos...

A Deus (Deusa?), essa misteriosa fonte de vida e energia,

À minha mãe, Mariangela, pela vida, pelo amor, dedicação e apoio,

Ao meu irmão, Lorenzo, pelo companheirismo,

Ao meu pai, Paulino (*in memoriam*), pelo exemplo de determinação, superação, por todo ensinamento e amor,

Ao Andre Louis, pelos encontros e desencontros na vida que me ajudaram a traçar esse caminho e por muito mais,

Aos meus tios, Dilce e Silas, pelo investimento e amor,

Às minhas amigas Carolina e Yasmin, por serem minha família,

À minha amiga Marina, por mesmo longe se fazer presente na minha vida,

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Rezende Triboni, pela orientação, amizade, confiança e apoio,

À Dra. Rebeca Bacani, pela cooperação nas análises dos resultados e pela amizade,

Ao Prof. Dr. Fabio Rodolfo Miguel Batista, pelas considerações durante este trabalho e pela amizade,

Ao aluno de iniciação científica, Thiago Galeote Tabuti, pela grande colaboração nas sínteses e análises das nanopartículas de ZnO e pela amizade,

Aos colegas de laboratório, Marcos, Thaisa, Juliana Dias, Catherine, Leonardo Pousa, Leonardo Jordão, Marina, Lara, Rafael, Tayro, Gabriel, Juliana, Victor, André, Carioca e Esther pelas trocas de conhecimento e amizade,

A Prof. Dra. Dayane Batista Tada pela cooperação com o nosso grupo de pesquisa,

Ao Dr. João Paulo Barros Machado, a Profa. Dra. Maria das Graças de Almeida Felipe por gentilmente disponibilizarem equipamentos,

E a todas as pessoas que de alguma forma, contribuiram para a realização deste trabalho.

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001".





"Considerate la vostra semenza: fatti non foste a viver come bruti,  
ma per seguir virtute e canoscenza"

Dante Alighieri



## RESUMO

BRAZUNA, L. P. **Otimização da Rota Sintética Glicerol-Ureia para Produção de Nanopartículas**. 2020. 123 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

A nanotecnologia desperta interesse científico e industrial devido ao potencial de aplicação e desenvolvimento tecnológico. De modo geral, os métodos de preparação de nanopartículas (NPs) usam altas temperaturas, longo tempo de reação, reagente tóxicos e caros. O presente trabalho teve como objetivo otimizar e expandir uma nova rota de síntese de NPs denominada Rota Glicerol-Ureia (GU). A Rota GU utiliza glicerol como solvente básico e permite o uso de aditivos (ureia e derivados) para o controle de forma e tamanho das nanopartículas. Foram realizados experimentos variando-se diferentes parâmetros de reação para produzir óxidos metálicos (ZnO, CuO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). As caracterizações foram realizadas por técnicas de Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para produzir ZnO NPs, a Rota GU se mostrou muito eficiente, tendo alto rendimento em curto tempo de (< 1 hora). As partículas foram obtidas com pureza média de 99,8%. A proporção molar de glicerol:ureia foi analisada constatando-se que até a razão molar 10:1 as partículas se mantêm dentro da faixa de 15 a 25 nm e com uniformidade, acima dessa razão o conjunto de partículas perde a uniformidade. Variou-se também a proporção molar entre sal precursor e base e constatou-se que acima da razão molar 1:4 de Zn<sup>2+</sup>/OH há formação de partículas micrométricas. Sínteses realizadas em água-ureia e somente glicerol renderam NPs de dimensão micrométrica. A substituição da ureia no sistema GU por acetona, tetrametilureia e formamida mostrou-se eficiente, produzindo NPs cristalinas e com morfologia esférica definida, o que não ocorreu com o uso de dimetilureia e água, que renderam partículas de tamanho micrométrico e não-uniformes. Os resultados indicam a influência estrutural do aditivo orgânico no processo de nucleação e crescimento das NPs. Foram feitas tentativas experimentais para a formação de NPs de CuO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e não houve a formação de óxidos em solução e temperatura ambiente, sendo identificado a formação de nitratos e tio-complexos da reação da ureia com o ferro e o cobre. Fez-se a posterior calcinação para obter óxido de cobre, CuO, com estrutura cristalina monoclinica e cristalitos de domínio nanométrico.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Rota Sintética Glicerol – Ureia. Poliol. Óxido de Zinco. Óxidos Metálicos.

## ABSTRACT

BRAZUNA, L. P. **Glycerol-Urea synthesis route optimization for nanoparticles production.** 2020. 123 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

Nanotechnology has a wide and interesting scientific and industrial potential in technological applications. In general terms, nanoparticle (NP) synthesis demands high temperatures, long reaction time and, expensive/toxic precursors. The main goal of this work is to optimize and expand NP synthesis from a glycerol-urea (GU) route. The GU route utilizes glycerol as a basic solvent and allows the use of additives (such as urea and other derivatives) in order to control the size and shape of the NPs. So as to produce metal oxide NPs (ZnO, CuO, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), different reaction parameters were modified during synthesis. X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and transmission/scanning electron microscopy (TEM/SEM) were utilized as means of NPs characterization. The GU route promoted fast ZnO NPs formation (<1 hour) with high purity, with average purity of 99.8%. The ZnO NPs maintained their expected average size of 15 to 25 nm, with up to 10:1 glycerol:urea molar ratio. Higher proportion than 10:1 showed NPs without uniform particle size. The ratio of Zn<sup>2+</sup>/OH above 1:4 lead to micrometric ZnO particles. Synthesis utilizing glycerol-water or, only glycerol, resulted in micrometric ZnO particles. The substitution of urea for acetone, tetramethylurea, and formamide yielded ZnO NPs with high crystallinity and uniform spherical morphology. The dimethylurea or water substitution leads to non-uniform micrometric particles, revealing the structural influence of the organic additive in nucleation process of NPs formation. Experiments for CuO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> showed no formation of metal oxide NPs, but nitrates or thiol complexes resulting from the urea reaction with copper and iron. CuO NPs were obtained only after calcination in a muffle oven, resulting in single monoclinic structure and nanometric crystallite size.

**Keywords:** Nanotechnology. Glycerol-Urea Synthetic Route. Polyol. Zinc Oxide. Metallic Oxides.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Escala de comprimento mostrando o contexto nanométrico.....	17
Figura 2 - Vias de processo para obtenção de nanopartículas. ....	19
Figura 3 - Escala de comprimento mostrando o contexto nanométrico.....	21
Figura 4 - Ilustração de mecanismos de precipitações coloidais que levam a partículas monodispersas .....	23
Figura 5 - Estrutura e morfologia do ZnO hexagonal. ....	32
Figura 6 - Diagrama esquemático da Rota $G_{U_{Ref}}$ para síntese de NPs de ZnO....	41
Figura 7 - Fluxograma do procedimento de obtenção de $Fe_3O_4$ . ....	47
Figura 8 - Aparato experimental para síntese de NPs de $Fe_3O_4$ . ....	47
Figura 9 - Amostras B, F e E sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1. ....	50
Figura 10 - Difratoograma da amostra A sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1. ....	51
Figura 11 - Difratoograma da amostra B sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1. ....	52
Figura 12 - MEV e MET da amostra B sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.....	52
Figura 13 - Difratoograma da amostra C sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1. ....	53
Figura 14 - MEV da amostra C sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.....	54
Figura 15 - Difratoograma das amostras D sintetizadas em Glicerol-Ureia 3:1.....	54
Figura 16 - MEV da amostra D sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.....	55
Figura 17 - Difratoograma da amostra E sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1. ....	56
Figura 18 - MEV da amostra E sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1. ....	56
Figura 19 - Difratoograma da amostra F sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1 .....	57
Figura 20 - MEV da amostra F sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1. ....	58
Figura 21 - Difratoograma da amostra G sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.....	58
Figura 22 - Difratoograma da amostra H sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1. ....	59
Figura 23 - Difratoograma do material cristalino sintetizado em Glicerol-Ureia 5:1.	60
Figura 24 - Gráfico de Williamson-Hall das amostras A, B e C material cristalino sintetizado em Glicerol-Ureia 3:1. ....	61
Figura 25 - Gráfico de Williamson-Hall das amostras E, F e G material cristalino sintetizado em Glicerol-Ureia 3:1 e da amostra 5:1GU.....	61
Figura 26 - DRX de $Fe_2O_3$ sintetizada em meio aquoso. ....	65
Figura 27 - Difratoograma de NPs de ZnO após 1 minuto e após 60 minutos de reação.....	67

Figura 28 - MET da amostra de NPs de ZnO retirada 1 min após a adição total da base.....	68
Figura 29 - MEV de NPs de ZnO sintetizada em relação molar 1:4 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e NaOH.....	69
Figura 30 - Difratoograma de NPs de ZnO com substituições da Ureia no Sistema Glicerol-Ureia.....	71
Figura 31 - MEV de NPs de ZnO sintetizada em temperatura ambiente e Glicerol-Acetona 3:1.....	71
Figura 32 - MET da amostra de ZnO sintetizada em Glicerol-Dimetilureia 3:1. ....	71
Figura 33 - MET da amostra de ZnO sintetizada em Glicerol-Tetrametilureia 3:1.....	72
Figura 34 - MET da amostra de ZnO sintetizada em Glicerol-Formamida 3:1.....	72
Figura 35 - MEV de NPs de ZnO sintetizada em Glicerol-Água 3:1.....	72
Figura 36 - MET de NPs de ZnO sintetizadas em GU 1:1. ....	74
Figura 37 - MET de NPs de ZnO sintetizadas em GU 2:1. ....	74
Figura 38 - MET e MEV da amostra de ZnO sintetizadas em GU 3:1 ( $GU_{Ref}$ ). ....	75
Figura 39 - MET de NPs de ZnO sintetizadas em Glicerol-Ureia 5:1.....	76
Figura 40 - MET de NPs de ZnO sintetizadas em Glicerol-Ureia 10:1.....	76
Figura 41 - MEV de NPs de ZnO sintetizada em Água-Ureia 3:1.....	77
Figura 42 - MEV de NPs de ZnO sintetizada somente com Glicerol.....	77
Figura 43 - MEV de NPs de ZnO sintetizada somente com Glicerol.....	78
Figura 44 - Diagrama esquemático do mecanismo em tandem para a formação de NPs de ZnO.....	82
Figura 45 - Ilustração da proposta de formação de NPs pela Rota GU.....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os métodos de produção de partículas de ZnO.....	36
Tabela 2 - Modificações realizadas na Rota GU para a síntese de NPs de CuO. .	42
Tabela 3 - Modificações realizadas na Rota GU para a síntese de NPs de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	44
Tabela 4 - Parâmetros de estrutura do resultado do DRX para as partículas de CuO. .....	62
Tabela 5 - Resultados das amostras na Rota GU para a síntese de NPs de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	64
Tabela 6 - Resultados das análises de fluorescência de raios X de amostras de ZnO. ....	66
Tabela 7 - Tamanho médio das NPs de ZnO variando o sistema Glicerol-Ureia. .	73
Tabela 8 - Tamanho médio das NPs de ZnO modificando a relação molar GU....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COD	Crystallography Open Database (Banco de dados abertos de Cristalografia)
CVD	Chemical Vapour Deposition (Deposição Química em Fase Vapor)
DRX	Difração de Raios X
EG	Etilenoglicol
FL	Espectroscopia de Fotoluminescência
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum (Largura à meia altura)
GU	Glicerol-Ureia
GU <sub>ref</sub>	Glicerol-Ureia (método referência)
h	Hora
hkl	índices de Miller
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database (Banco de dados de estruturas de cristais inorgânicos)
kV	Kilowatt
LEDs	Light Emitting Diode (Diodo Emissor de Luz)
mA	Miliampère
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
min	Minuto
nm	Nanômetro
MPI	Magnetic Particle Imaging (Imagem de Partículas Magnéticas)
MRI	Magnetic Resonance Imaging (Imagem de Ressonância Magnética)
NNI	National Nanotechnology Initiative (Iniciativa Nacional de Nanotecnologia)
NPs	Nanopartículas
PA	Pureza Analítica
PVD	Physical Vapour Deposition (Deposição Física de Vapor)
ROS	Reactive Oxygen Species (Espécies Reativas de Oxigênio)
TFT	Thin-Film Transistor (Transistor de Película Fina)
UV	Radiação Ultravioleta



## SUMÁRIO

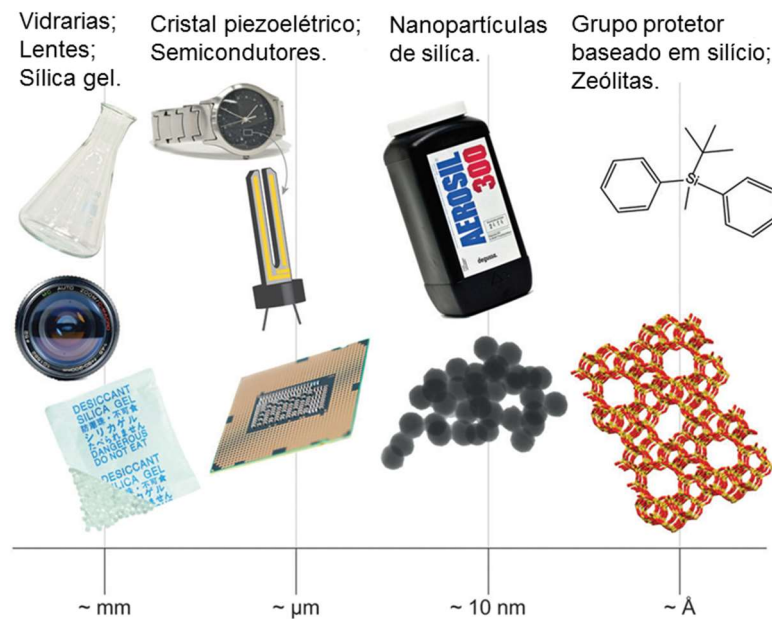
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 Método Poliol .....	19
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
2.1 Formação de Nanopartículas .....	21
2.2 Óxidos de Zinco, Ferro e Cobre .....	24
2.3 Método Poliol .....	27
2.4 Rota Sintética Glicerol-Ureia ou Método GU para NPs de ZnO .....	29
2.5 Nanopartículas de ZnO .....	31
2.6 Processos de produção de partículas e nanopartículas de ZnO em escala industrial .....	33
2.6.1 Processo Americano .....	33
2.6.2 Processo Francês .....	33
2.6.3 Processos de via úmida .....	34
2.6.4 Método GU .....	35
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>38</b>
3.1 Principal .....	38
3.2 Específicos .....	38
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>39</b>
4.1 Reagentes .....	39
4.2 Equipamentos .....	39
4.3 Rota GU para produção de NPs de ZnO (Método Referência - $G_{u_{ref}}$ ) .....	40
4.4 Rota GU na obtenção de nanopartículas de CuO .....	41
4.5 Rota GU na obtenção de nanopartículas de $Fe_2O_3$ .....	43
4.5.1 Método aquoso na obtenção de nanopartículas de $Fe_3O_4$ .....	45
4.6 Otimizações nos parâmetros da Rota GU .....	48
4.6.1 Determinação da pureza das nanopartículas de ZnO .....	48
4.6.2 Influência do tempo de reação na síntese de NPs de ZnO .....	48
4.6.3 Relação molar GU na síntese de nanopartículas de ZnO .....	48
4.6.4 Influência da Ureia na síntese de nanopartículas de ZnO e possíveis alternativas .....	49
4.6.5 Relação molar entre sal precursor e base na síntese de nanopartículas de ZnO .....	49

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>
<b>5.1 Avaliação da Rota GU na obtenção de nanopartículas de CuO .....</b>	<b>50</b>
<b>5.2 Avaliação da Rota GU na obtenção de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>63</b>
<b>5.3 Determinação da pureza de nanopartículas de ZnO.....</b>	<b>65</b>
<b>5.4 Avaliação da influência do tempo de reação na síntese de nanopartículas de ZnO .....</b>	<b>66</b>
<b>5.4.1 Avaliação da estrutura cristalina de formação de nanopartículas de ZnO pela técnica de DRX .....</b>	<b>66</b>
<b>5.4.2 Avaliação da morfologia das nanopartículas de ZnO pelo MET .....</b>	<b>67</b>
<b>5.5 Avaliação da relação molar entre sal e base na Rota GU.....</b>	<b>69</b>
<b>5.6 Avaliação do sistema Glicerol-Ureia na Rota GU.....</b>	<b>70</b>
<b>5.6.1 Avaliação da influência da Ureia na síntese de nanopartículas de ZnO e possíveis alternativas.....</b>	<b>70</b>
<b>5.6.2 Avaliação da relação molar Glicerol-Ureia na síntese de nanopartículas de ZnO.....</b>	<b>74</b>
<b>5.7 Proposta de Mecanismo de Síntese de NPs de ZnO pela Rota GU .....</b>	<b>80</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>86</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>96</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Pode-se classificar como nanomateriais sistemas que apresentam propriedades químicas e físicas diferentes dos seus equivalentes convencionais (*bulk*), como consequência de possuírem ao menos uma de suas dimensões espaciais entre 1 e 100 nm. (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007; GOESMANN; FELDMANN, 2010; GONZAGA, 2017). A crescente procura por nanoestruturas acontece devido às suas propriedades ópticas, magnéticas, elétricas, catalíticas e de transporte, as quais são fortemente dependentes do tamanho das partículas que constituem o material, e que em escala nanométrica tornam-se ajustáveis e diferenciadas (BINI et al., 2012). Um bom exemplo da relação tamanho-aplicação são os materiais baseados em silício (Si/SiO<sub>2</sub>), (Figura 1).

Figura 1 - Escala de comprimento mostrando o contexto nanométrico.



Fonte: STARK et al. (2015).

As nanopartículas raramente se formam espontaneamente e sua grande área de superfície, geralmente, demanda rotas sofisticadas para sua fabricação.

A produção de nanopartículas (NPs) pode ser dividida em dois tipos principais de acordo com as estratégias de processamento:

- A. aqueles em que há remoção de material de uma matriz para se obter a estrutura desejada (*top down*);
- B. aqueles que fazem com que átomos e moléculas se agreguem para formar a nanoestrutura (*bottom up*) (EUSTIS; EL-SAYED, 2006).

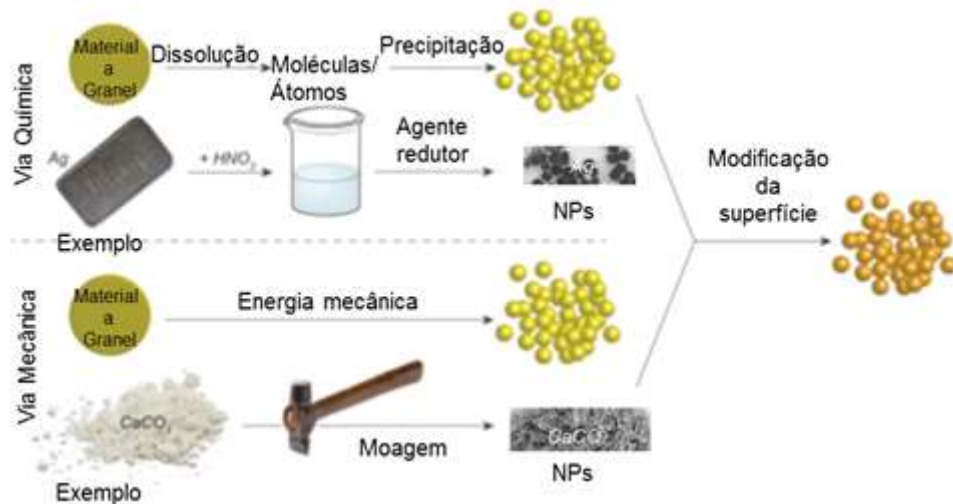
No processo (A) temos diversos exemplos dessa técnica de processamento capaz de produzir grandes quantidades de nanopartículas como: ablação à laser, litografia por feixe de elétrons e o sputtering, moagem de esferas, torção de alta pressão, soldagem por fricção e criostato (WITKIN; LAVERNIA, 2006; BAUM, 2016; HANNA et al., 2019).

Quanto ao processo (B) duas vias principais podem ser utilizadas (Figura 2) (STARK et al., 2015):

- i.* uma matéria-prima pode ser cortada em fragmentos "moleculares" através de dissolução produzindo um intermediário molecular geralmente distinto da forma original do material. Então, este é posto para reagir de forma cineticamente controlada ou usando agentes de estabilização de interface (por exemplo, surfactantes de alta afinidade). Um bom exemplo é a preparação de pontos quânticos usando agentes de superfície (*capping agents*), e a preparação de nanopartículas de prata a partir de nitrato de prata (obtido da dissolução de prata metálica com  $\text{HNO}_3$ ).
- ii.* pode-se aplicar diretamente energia mecânica para dividir um material a granel em partículas menores e, eventualmente, chegando às nanopartículas. Este processo não-químico requer equipamento complexo de moagem e é muito menos vigente no meio acadêmico. Industrialmente, no entanto, tintas e os moinhos de tinta existem há várias décadas, e muitos produtos da indústria de impressão tradicional seriam chamados de "nano".

Na Figura 2 temos uma visão geral das vias de processo para obtenção de NPs.

Figura 2 – Vias de processo para obtenção de nanopartículas.



Fonte: STARK et al. (2015).

Rotas de síntese úmidas, ou rotas líquidas, são muito requisitadas para a preparação de nanopartículas devido à variedade de técnicas que podem ser empregadas visando o controle de tamanho e morfologia das partículas. Métodos de sínteses como a co-precipitação, sol-gel, síntese assistida por ultrassom e micro-ondas, síntese em condição hidrotérmica e solvotérmica, microemulsões e emulsões, dentre outros são exemplos que seguem o modelo de aproximação bottom-up por via úmida química (YAVETSKYI, et al., 2012). Métodos físicos são a deposição química em fase vapor (Chemical Vapour Deposition - CVD) e a deposição física de vapor (Physical Vapour Deposition - PVD) (CHU; XING; XU, 2019; WANG et al., 2019).

### 1.1 Método Poliol

Um método de via úmida amplamente utilizado para a produção de NPs é a síntese ativada por glicóis designada por rota poliol, em que se obtém NPs metálicas e de óxidos metálicos pela decomposição térmica dos precursores dos metais desejados, em altas temperaturas (de acordo com a temperatura de

ebulição do polioliol), seguido pela redução do glicol. Seu uso tem rendido excelentes resultados para a formação de partículas, metálicas ou óxidos metálicos, uniformes e de tamanhos e texturas controlados (DONG; CHEN; FELDMANN, 2015). Solventes glicólicos podem atuar de duas formas: i. promovem a redução de cátions no meio, gerando metais; ii. promovem a hidrólise do intermediários pré-formados no meio de reação, gerando óxidos metálicos (FIÉVET et al., 2018).

No processo polioliol seguindo o modelo clássico de formação de nanopartículas, a precipitação de um sólido a partir de uma solução ocorre em duas etapas principais e bem definidas: nucleação e crescimento das partículas. Durante a etapa de nucleação, os núcleos são formados por uma adição gradual de unidades monoméricas do soluto, já para iniciar a etapa de crescimento onde ocorre o crescimento espontâneo das partículas estáveis, pequenos agregados que formam o núcleo devem atingir um tamanho crítico (etapa de nucleação). A relação entre essas duas etapas influencia em características finais das partículas como: tamanho, morfologia e grau de agregação (BRAYNER et al., 2013).

Para a síntese de óxidos de alta cristalinidade pelo processo polioliol, uma quantidade definida de água deve ser adicionada ao polioliol. A razão de hidrólise (concentração relativa de água versus a concentração de metal) é um parâmetro crítico para ajustar o tamanho das nanopartículas obtidas por nucleação espontânea. O polioliol em ebulição é utilizado tanto como solvente como agente redutor (COUTO, 2006; BRAYNER et al., 2013).

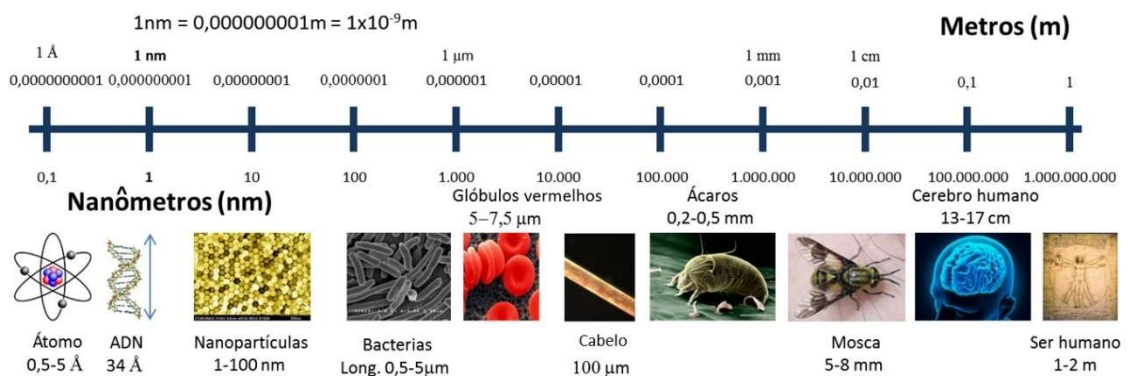
Os procedimentos usuais utilizam glicóis, di-, tri-, n-glicóis que são em sua maioria solventes tóxicos e de alto custo (KUMAR et al., 2014). Além disso a condição de reação habitual emprega alta temperatura, pressão e longo tempo de reação para que se estabeleçam os processos de formação das partículas através da nucleação e condensação. Procurando alternativas para estes problemas técnicos apresentados para a rota polioliol, foi desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa do Laboratório de Nanotecnologia e Engenharia de Processos (LNEP) uma nova via sintética para obtenção de nanopartículas baseadas em óxidos metálicos, essa via foi denominada como: Rota Sintética Glicerol-Ureia (GU) e patenteada pela Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017). A Rota GU também gerou um artigo publicado na New Journal of Chemistry - DOI: 10.1039/C9NJ04331D (APÊNDICE A).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Formação de Nanopartículas

Segundo a National Nanotechnology Initiative (NNI), nos Estados Unidos, nanotecnologia pode ser definida como controle e entendimento da matéria em que uma das dimensões é menor que 100 nm (Figura 3), em que fenômenos característicos permitem novas aplicações. Já nanomateriais são definidos quanto ao tamanho de partículas e a possibilidade deles exibirem comportamentos e propriedades diferentes em relação aos materiais em outras escalas de tamanho (INITIATIVE, 2018).

Figura 3- Escala de comprimento mostrando o contexto nanométrico.



Fonte: LIZ-MARZÁN (2004).

O estudo de NPs não é simples, tanto sob perspectiva teórica quanto experimental, devido ao tamanho extremamente reduzido causando dificuldade na caracterização através das técnicas usuais. Além disso, é fundamental a obtenção de amostras com pequena distribuição de tamanho, ou seja, com baixo índice de polidispersão (LIZ-MARZÁN, 2004).

Para sintetizar materiais com tamanho de partícula satisfatoriamente definido, estequiometria, morfologia, e fase polimórfica adequados, é extremamente importante manter o controle sobre as etapas que governam a formação de partículas, ou seja, nucleação, crescimento e aglomeração. Essas etapas essenciais são fortemente influenciadas pelas condições locais que cada partícula encontra em seu ambiente, de modo que cada pequena variação de especiação química ou temperatura em torno da partícula em crescimento,

determina novas formas de condução para diferentes morfologias, tamanhos ou fases (TESTINO et al., 2015).

Uma reação química origina átomos livres ou moléculas, que são utilizadas no crescimento de NPs. O processo básico de como esses átomos livres ou moléculas se unem é descrito na teoria clássica de nucleação e crescimento (teoria de LaMer e Dinegar). As características desejáveis das partículas são geralmente alcançadas pelo controle das etapas de nucleação e crescimento da síntese de NPs (VIAU et al., 2001).

De acordo com LaMer e Dinegar (1950), a etapa de nucleação tem início no momento em que a solução precursora se torna supersaturada. A supersaturação conduz o sistema químico para um mínimo de energia livre. Assim o estado de equilíbrio termodinâmico é então estabelecido pela coalescência das espécies existentes no meio reacional, originando os núcleos. Ocorre então a migração de íons do soluto ou moléculas para a superfície dos núcleos formados, começando assim a etapa de crescimento. Nesse modelo a nucleação e o crescimento são considerados dois passos distintos (FIÉVET et al., 2018).

O termo precipitação é utilizado para retratar os fenômenos de nucleação e crescimento que acontecem e exibem as seguintes características (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004):

- Os produtos de reação de precipitação são normalmente espécies pouco solúveis em condições de supersaturação;
- Isso leva a nucleação a ser uma etapa essencial no processo de precipitação e gera a formação de numerosas partículas pequenas;
- Os processos secundários, como Ostwald Ripening (amadurecimento de Ostwald) e agregações, interferem no tamanho, na morfologia e nas propriedades dos produtos;
- As condições de supersaturação fundamentais para induzir a precipitação geralmente são produtos de reações químicas envolvidas no processo como hidrólise, oxidação e redução.

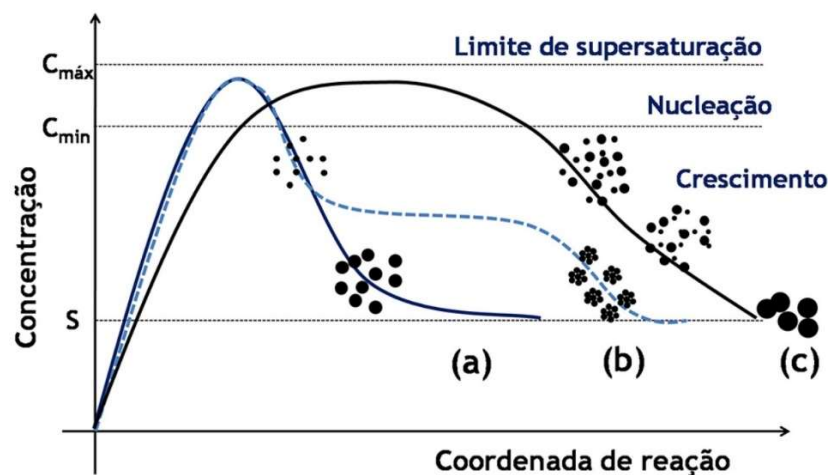
Podem ocorrer dois tipos de nucleação na reação: nucleação heterogênea e a nucleação homogênea. A nucleação heterogênea pode ser obtida através da geração *in situ* de sementes que irão servir de núcleo para o crescimento das partículas de interesse. Estas sementes são chamadas de agentes nucleadores (WANG; XIA, 2004). Já a nucleação homogênea ocorre no início da nucleação de



maneira espontânea nos chamados germes iniciais, em que todos os núcleos são gerados aproximadamente ao mesmo tempo e crescem na mesma velocidade, ou seja, o crescimento de cristais não é induzido por sementeira (CHEN et al., 2015).

Para a produção de amostras monodispersas é fundamental que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente, com isso evita-se que possíveis novas etapas de nucleação ocorram juntamente com a etapa de crescimento. Este é chamado de modelo clássico, porém é possível a obtenção de partículas monodispersas ocorrendo múltipla nucleação (TARTAJ et al., 2003). A Figura 4 ilustra diversos mecanismos para o crescimento de partículas uniformes em solução.

Figura 4 - Ilustração de mecanismos de precipitações coloidais que levam a partículas monodispersas



Nota: Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: curva (a): nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de LaMer e Dinegar); curva (b): nucleação, crescimento e agregação de pequenas unidades (modelo de Ocaña); curva (c): nucleação múltipla e Ripening de Ostwald (modelo de Sugimoto).

Fonte: SOUSA FILHO, SERRA (2015).

A nucleação é uma etapa que possui alta velocidade, ocorrendo então por um curto período e seguida pela etapa de crescimento das partículas a partir dos núcleos formados (VIAU et al., 2001).

O modelo de LaMer geralmente é inadequado para quase todos os sistemas por conceber uma etapa de nucleação rápida e de curta duração, principalmente os que exibem outros equilíbrios em solução (como complexação). Nesses casos

a etapa de crescimento pode iniciar enquanto a etapa de nucleação ainda está ocorrendo, levando diferentes germes de cristalização formados com tempos diferentes de crescimento. Essa diferença poderá levar a um aumento do índice de polidispersão em relação a faixa de tamanho das partículas. Desenvolveram-se diversos modelos para explicar o crescimento dos germes e a obtenção de coloides monodispersos (SOUSA FILHO; SERRA, 2015) como os modelos de Ocaña (OCAÑA; RODRIGUEZ; SERNA, 1995) e de Sugimoto (SUGIMOTO, 1987). No modelo de Ocaña (Figura 2b), presume-se um método também rápido de nucleação, entretanto a geração das partículas finais ocorreria através da agregação dos germes iniciais e das partículas menores. Já no modelo de Sugimoto (Figura 2c), ocorre uma etapa extremamente lenta de nucleação, formando assim germes polidispersos. O crescimento é, então, fundamentado pela coalescência limitada por difusão dos germes menores (mais instáveis) em benefício do aumento das partículas maiores, através do processo de Ostwald Ripening (SCHUÉ, 2004). O processo de Ostwald Ripening consiste em um fenômeno em que partículas pequenas em suspensão tendem a se redissolver e depositar sua massa em partículas maiores, diminuindo a área interfacial para que se estabeleça um sistema de maior estabilidade termodinâmica, ou seja, a solubilidade das partículas cresce com a diminuição do seu raio (SCHUÉ, 2004).

A seguir serão descritas algumas propriedades das NPs em estudo.

## 2.2 Óxidos de Zinco, Ferro e Cobre

O ZnO é um material multifuncional com propriedades de grande interesse científico-tecnológico e industrial. Suas propriedades físico-químicas estão diretamente relacionadas à morfologia e ao tamanho das partículas (MAYRINCK et al., 2014). Ele exibe propriedades como alto coeficiente de acoplamento eletroquímico e estabilidade química. É classificado como um semicondutor do grupo II-VI, cuja covalência está na fronteira entre semicondutores covalentes e iônicos. Sua alta estabilidade mecânica e térmica à temperatura ambiente, sua alta energia de ligação (60 meV) e ampla energia de transição eletrônica (“*band gap*” 3,37 eV), tornam-no candidato para potencial uso em tecnologia a laser, eletrônica e eletrônica óptica. As propriedades piezelétricas e piroelétricas do ZnO mostram que ele pode ser usado como gerador de energia, sensor, conversor,

gerador e fotocatalisador na produção de hidrogênio. Na indústria de cerâmica é utilizado devido a sua rigidez, dureza e constante piezométrica, já sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa toxicidade torna-o um material atraente para sistemas em que visam uma redução da toxicidade em todo ciclo de vida do produto de interesse (PRASAD; JHA, 2009; NAGAJYOTHI et al., 2014; UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017).

No processo de síntese de metanol, o ZnO é parte do catalisador Cu, ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aproximadamente, 45% da produção mundial de ZnO é utilizada na indústria da borracha, como controlador e aditivo para o processo de vulcanização. As propriedades ópticas fazem ZnO também adequado para muitas aplicações como lubrificantes, selantes, adesivos, pigmento em tintas, para a produção de TFT e LEDs (AGARWAL; KUMAR; RAJESHKUMAR, 2016).

O ZnO em escala nanométrica possui melhorias funcionais em suas propriedades devido à maior área de contato superficial gerada pelo menor tamanho dessas partículas. Utilizado como um semicondutor é amplamente aplicado na preparação de células solares, varistores, dispositivos elétricos e ópticos, sensores de gás, catalisadores, dispositivos e revestimentos dissipativos eletrostáticos (KOOLE et al., 2014). Apresenta também propriedades antifúngicas, antibacteriano e uma ampla gama de aplicações biomédicas como liberação de drogas. (MARTÍNKOVÁ et al., 2009; JAIN; BHARGAVA; PANWAR, 2014; MOVAHEDI; MASROURI; KASSAEE, 2014; SANGANI et al., 2015).

NPs magnéticas possuem propriedades diferenciadas, tais como, estabilidade, biocompatibilidade, facilidade de funcionalização com biomoléculas de interesse e suscetibilidade ao campo magnético. Além disso, apresentam monodomínios magnéticos, grande área de superfície em relação ao seu volume e a possibilidade de recobrimento com ligantes específicos (HERVAULT; THANH, 2014; LIMA-TENÓRIO et al., 2015). São amplamente investigadas visando às aplicações biomédicas, particularmente o diagnóstico e o tratamento de câncer, tais como hipertermia magnética, liberação controlada de fármaco e imagem de ressonância magnética (LIMA-TENÓRIO et al., 2015).

Dentre os vários tipos de NPs magnéticas, as que mais se sobressaem em aplicações biomédicas são as NPs magnéticas de óxido de ferro, mais especificamente a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e a maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), por serem relativamente fáceis de serem sintetizadas, biocompatíveis e estáveis

quimicamente (HERVAULT; THANH, 2014; HERVAULT et al., 2016). As NPs magnéticas de óxido de ferro mostraram-se úteis em diversas aplicações, como ferrofluidos, separações magnéticas e medicina (KRISHNAN, 2010; BAO et al., 2015), também como suporte catalítico (POLSHETTIWAR; VARMA, 2010; BAIG; VARMA, 2013). Além disso, são empregadas como agentes de contraste em imagem de ressonância magnética (Magnetic Resonance Imaging (MRI)), tratamento de anemia, liberação controlada de fármaco, hipertermia (KHANDHAR et al., 2012) e imagem de partículas magnéticas (Magnetic Particle Imaging (MPI)) (BAUER et al., 2015; FERGUNSON et al., 2015). Apresentam-se também como um componente fundamental no estudo do magnetismo (DEMORTIÈRE et al., 2011; SHAH et al., 2015).

NPs de óxidos metálicos apresentam dentre suas propriedades a oligodinâmica (substâncias que em concentrações extremamente baixas afetam a atividade de organismos vivos) e, por isso, a capacidade de inibir e eliminar microrganismos como fungos e bactérias. O cobre, em especial, é utilizado como um agente fungicida e, conseqüentemente, as NPs de óxido de cobre se destacam como uma promissora oportunidade de novos materiais para aplicação na prevenção de infecções geradas por fungos e bactérias. O aumento dessas infecções provocadas principalmente por superbactérias, resistentes a antibióticos, tem ampliado o interesse na criação de novos agentes antimicrobianos. Nesse âmbito, as NPs inorgânicas surgem como uma opção promissora, pois são consideradas mais estáveis aos fatores degradativos do que compostos orgânicos antimicrobianos e mais seguras quanto à toxicidade (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2013). Essa propriedade antimicrobiana também está sendo pesquisada e aplicada na indústria têxtil e na medicina. Entre suas vantagens o óxido de cobre apresenta baixo risco de provocar efeitos adversos na pele humana e aparece como uma alternativa mais barata que a utilização do óxido de prata (GABBAY et al., 2006). Óxidos metálicos têm sido aplicados também como catalisadores no processo de ozonização catalítica devido suas propriedades físicas e químicas e sua baixa toxicidade (NOGUEIRA, 2014).

O CuO é um semicondutor do tipo p que age como dissipador de elétrons fotogerados, com energia de *band gap* de 1,2 a 1,5 eV, podendo ser excitado por radiação solar. (NEZAMZADEH-EJHIEF; HUSHMANDRAD, 2010). Por apresentar estas propriedades, este material tem sido estudado para uma vasta

gama de aplicações tais como fotocatalise heterogênea, disjuntores óticos, baterias de íons-lítio, sensores, células solares, agentes bactericidas, antifúngicos entre outros (YU; ZHANG; YANG, 2011; BEN-MOSHE et al., 2012; ABBAS et al., 2013).

### **2.3 Método Poliol**

Fiévet, Lagier e Figlarz (1989), foram os primeiros a descrever o processo poliol, para metais e ligas elementares que consiste na redução de íons metálicos em meio alcoólico, geralmente um poliálcool (poli-ol) como etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol, tetraetilenoglicol e n-glicóis. Eles atuam no meio reacional como solventes, agentes redutores, agentes protetores e agentes estabilizantes de superfície, o que limita o crescimento e diminui a aglomeração das partículas.

Além dos metais, a síntese pelo processo poliol mostrou ser adequada para a preparação de uma vasta gama de óxidos binários e ternários, bem como fosfatos, sulfetos ou halogenetos (FELDMANN; METZMACHER, 2001; FELDMANN; JUNGK, 2002; OREL; MATIJEVIĆ; GOIA, 2003).

A presença de grupos OH garante aos polióis propriedades coordenadoras, via ligação de hidrogênio, que compensam sua menor polaridade comparando-se com a água, tornando-os assim solventes equivalentes à água. O diferencial dessa técnica em relação as demais técnicas de produção de NPs é atribuído à bem demarcada separação entre as etapas de nucleação e crescimento. (FIÉVET, F. et al., 2018).

Uma característica relevante dos polióis é a capacidade de dissolução de compostos semelhante ao que se encontra em meio aquoso, o que permite a utilização de sais metálicos simples e de baixo custo como materiais de partida (por exemplo, nitratos, halogenetos, sulfatos) (DONG; CHEN; FELDMANN, 2015). Além disso, o solvente poliol coordena (chamado efeito quelante) com os núcleos de partículas formados, o que permite excelente controle do tamanho das partículas, distribuição de tamanho e aglomeração (OREL; MATIJEVIĆ; GOIA, 2003; DONG; CHEN; FELDMANN, 2015). Visando compostos inorgânicos tais como fosfatos e óxidos, as características da síntese mediada por poliol de modo geral possuem as seguintes vantagens (FELDMANN; METZMACHER, 2001;

WEDLER, 2001; LIZ-MARZÁN, 2004; TSUJI et al., 2004; FELDMANN, 2005; NGUYEN, 2013; DONG; CHEN; FELDMANN, 2015):

- Obtenção de partículas na faixa de 10-100 nm;
- Etapas de nucleação das partículas podem ser realizadas a temperaturas até ao ponto de ebulição do poliálcool (por exemplo, etilenoglicol (197°C), dietilenoglicol (246°C), tetraetilenoglicol (314 °C) sem a necessidade de alta pressão e autoclaves, devido a presença de numerosos grupos de  $^{-}\text{OH}$ , permitindo assim que materiais com alto grau de cristalização sejam obtidos;
- Baixo índice de dispersão e morfologia controlada, mesmo sem adicionar agentes direcionadores de estrutura, devido à alta viscosidade do meio que favorece um regime controlado por difusão para o crescimento de partículas;
- Ampla adaptabilidade de diversos tipos de polióis no processo, desde etilenoglicol de baixo peso molecular a polietilenoglicol de alto peso molecular;
- Não necessita de tratamento térmico posterior;
- Exibe propriedades de adsorção para a funcionalização da superfície e estabilização coloidal de NPs;
- Sais precursores (inorgânicos) são solubilizados facilmente devido à polaridade dos polióis ( $\epsilon > 30$ ) (WEDLER, 2001).

Principais desvantagens do método poliol:

- Uso de altas temperaturas (normalmente o ponto de ebulição do poliálcool) utilizando mais energia para o processo;
- Longo tempo de reação (necessário para desencadear a hidrólise do precursor e estabelecer os processos de nucleação e crescimento através das etapas de condensação por olação e oxolação);
- A síntese pode ser limitada pelas propriedades redutoras dos polióis levando a obtenção de metais elementares;

- A maioria dos solventes poliálcoois utilizados é prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente, o que dificulta as tentativas de ampliar o processo.

O método polioliol é largamente utilizada para obter nanomateriais com propriedades específicas e uma variedade de aplicações. Estas incluem catálise, fotocatalise, magnetismo, sensoriamento, baterias de alta potência, eletrônica de filme fino, células solares, marcação de fluorescência, pigmentos de cor, liberação de drogas e imagem óptica (DONG; CHEN; FELDMANN, 2015).

#### **2.4 Rota Sintética Glicerol-Ureia ou Método GU para NPs de ZnO**

A Rota de síntese Glicerol-Ureia (Rota GU) ou Método GU, foi inicialmente desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Nanotecnologia e Engenharia de Processos (LNEP), sob a coordenação do Professor Doutor Eduardo Rezende Triboni na EEL-USP para a síntese de NPs de óxido de zinco, sendo viável sua expansão para outros tipos de produtos.

Esse método é simples (poucas etapas de síntese), reprodutível, direto e de baixa toxicidade, superando de forma eficiente as limitações técnicas apresentadas pelo método polioliol.

A Rota GU consiste na combinação de glicerol e ureia, em razão molar, usada como solvente. Adicionam-se os sais precursores como cloretos e nitrato juntamente com uma base hidroxílica (NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH), sob agitação e aquecimento brando. Após a formação do precipitado, a suspensão é centrifugada e o precipitado é lavado diversas vezes com água deionizada, seco em estufa e caracterizado (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017). A via sintética foi patenteada a partir de experimentos realizados com NPs de óxido de zinco (ZnO), permitindo a otimização dessa rota para outros tipos de nanopartículas.

O método GU é um processo de obtenção de óxido de zinco em domínio de tamanho nanométrico em que a condição sintética é composta do solvente glicerol-ureia, um sal de zinco precursor e uma base hidroxílica em solução aquosa. A variação metodológica envolve a relação em mol de glicerol-ureia (1:1 até 1:10) e a temperatura do meio reacional 70°C, 40°C e 10°C (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017).

As NPs de ZnO são formadas em todas as temperaturas relatadas em um tempo máximo de reação de duas horas, com rendimentos superiores a 90% e domínios de tamanho médio da ordem de 15 a 25 nm. Observando-se a tendência de diminuição das NPs com a diminuição da temperatura e da fração em mol de ureia em relação ao glicerol (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017). Diversos sais (cloreto, nitrato e sulfato) precursores de óxido de zinco (sal de zinco entre 0,005 e 0,5 mols por 30 ml de glicerol-ureia) podem ser utilizados sem perda de uniformidade de tamanho e morfologia, sendo mais comum NPs esféricas de ZnO; a temperatura do processo também pode variar sem perda dessas propriedades (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017). Obtém-se NPs de forma esférica e cristalina quando se fixa a proporcionalidade molar de 1:2 ( $Zn^{2+}/OH$ ) entre sal precursor e base. Utilizando-se a relação molar 1:1 ( $Zn^{2+}/OH$ ) encontra-se a presença do intermediário hidróxido de zinco  $Zn(OH)_2$ . O aumento da temperatura acima de 80°C não é utilizado devido à significativa hidrólise da ureia, que acarreta diminuição do rendimento em massa do produto. Definiu-se então como padrão realizar a reação a 70 °C para diminuir a viscosidade da solução de glicerol-ureia. Uma possível adição de água na síntese é crítica pois está diretamente ligada a etapa de condensação em solução através da olação e oxolação (BRAYNER et al., 2006).

Este é um método inovador que diminui a periculosidade, o custo, e resulta em eficiência sintética para algumas categorias de óxidos e sais (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017). Que possuem seu processo de hidrólise e condensação (oxolação e olação) em solução e em temperaturas amenas. Provavelmente por terem em seus precursores hidroxilados em solução, alta densidade negativa sobre as hidroxilas (nucleófilos) associada com média para alta densidade positiva nos centros de reação (OSKAM, 2006).

O grande conflito que envolve praticamente todos os tipos de sínteses de nanomateriais entre necessidade de altas temperaturas de síntese para permitir a cristalização e a necessidade de baixas temperaturas para evitar a aglomeração de partículas é resolvido pelo método GU, pois sua síntese é conduzida em baixa temperatura e em curto tempo de reação, obtendo-se material altamente cristalino de forma esférica, tamanho médio controlado e sem necessidade de tratamento térmico posterior.



Com o emprego do glicerol há uma redução considerável da toxicidade do processo e, também, uma diminuição de custo. O uso do aditivo ureia é essencial para a obtenção de NPs à baixa temperatura e em curto tempo de reação. A via apresenta maior sustentabilidade, visto que a utilização de glicerol-ureia como solvente pressupõe a estabilidade de ambos os componentes, feita pelo controle de temperatura, o que permite a recuperação tanto da ureia quanto do glicerol por processos de operação unitária, como por exemplo destilação de pressão reduzida. Já nos métodos hidrotérmicos, como na rota polioliol ocorre a degradação do polioliol e da ureia (formando gás amônia) (KUMAR et al., 2014; UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017).

A combinação glicerol-ureia pode ser considerada um sistema ambientalmente amigável e de baixo custo que acarreta uma grande vantagem para o aumento de escala visando o uso industrial da Rota GU.

## 2.5 Nanopartículas de ZnO

As NPs de ZnO têm sido aplicadas em sensores de gás, filtros solares, células solares, biossensores, nanogeradores, aditivos alimentares, pigmentos, fotodetectores, fotocatalisadores, além de serem utilizadas para preparar materiais funcionais e superfícies que previnem infecções hospitalares BRAYNER et al., 2010; SRIVASTAVA; GUSAIN; SHARMA, 2013; KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; PIVA et al., 2017).

As NPs de ZnO são agentes antimicrobianos mais eficientes do que as partículas de ZnO microestruturadas, devido à sua maior relação superfície/volume e menor tamanho de partícula, que se combinam para fornecer mais defeitos superficiais (PIVA et al., 2017).

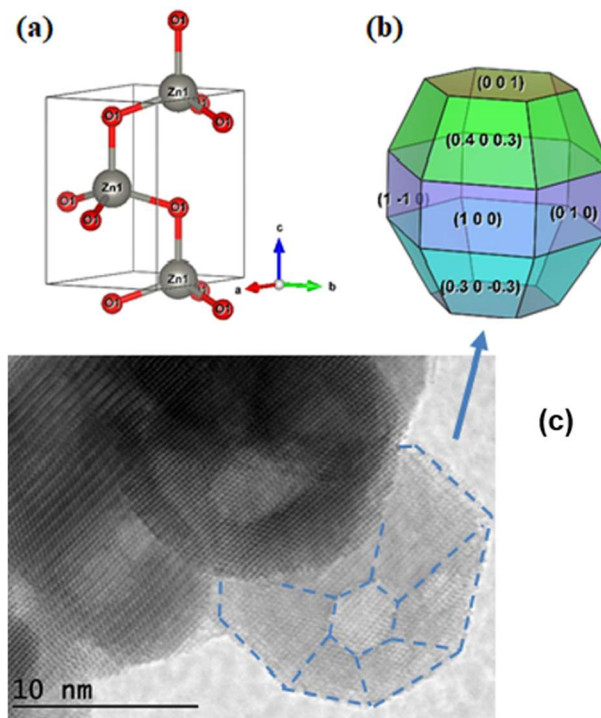
A radiação ultravioleta (UV) em NPs de ZnO facilita a produção de espécies reativas ao oxigênio (reactive oxygen species - ROS) em sua superfície, que degradam a maioria dos poluentes orgânicos persistentes, como pesticidas, corantes e compostos orgânicos voláteis assim como inibe o crescimento bacteriano através de vários mecanismos (COLÓN et al., 2008; PANDIMURUGAN; THAMBIDURAI, 2016; PIVA et al., 2017).

O óxido de zinco existe em duas formas principais: blenda de zinco cúbico e hexagonal wurtzita. A estrutura wurtzita possui parâmetros de rede  $a = 0,325$  nm e

$c = 0,521$  nm e com três direções primárias de crescimento -  $\{1010\}$ ,  $\{1120\}$  e  $\{0001\}$  sendo a mais estável em condições ambientais e, portanto, mais comum (KRÓL et al., 2017).

A Rota GU produz NPs de ZnO com a estrutura hexagonal de ZnO Wurtzita (grupo espacial P63mc) (PDF nº 36-1451) que é composta por sub-redes hexagonais 2D de átomos de  $Zn^{2+}$  ou  $O^{2-}$  coordenados tetraedricamente deslocados entre si na direção do eixo  $c$  (ABRAHAMS; BERNSTEIN, 1969). Conforme apresentado na Figura 5:

Figura 5 - Estrutura e morfologia do ZnO hexagonal.



Nota: (a) Estrutura de rede wurtzita de ZnO (linha preta) com posições de átomos de Zn/O; (b) planos cristalinos de ZnO na formação das NPs esféricas; (c) Imagem de MET de NPs de ZnO.

Fonte: BRAZUNA et al. (2019).

## **2.6 Processos de produção de partículas e nanopartículas de ZnO em escala industrial**

O óxido de zinco pode ser produzido por diversos métodos que resultam em diferentes níveis de pureza, tamanho de partículas e morfologia. Entre as tecnologias atuais para produzir partículas e NPs de ZnO, poucas têm aplicação em escala industrial. A seguir temos alguns processos de obtenção de partículas e NPs de ZnO, além de uma comparação entre eles.

### **2.6.1 Processo Americano**

O processo americano (também conhecido como processo direto) é baseado na produção de óxido de zinco pela queima de minérios de zinco, que podem ser compostos com silicato de zinco, sulfeto de zinco e carbonato de zinco. O processo consiste em reduzir os minérios de zinco ao vapor de zinco com posterior oxidação em uma câmara de combustão apropriada. É um processo industrial com matéria-prima de baixo custo, prático, porém envolve alto custo de manutenção e energia, os minérios utilizados podem produzir subprodutos tóxicos e corrosivos. O óxido de zinco obtido usualmente necessita ser purificado para remover contaminantes como ferro, chumbo e enxofre (AMERICAN ZINC LEAD AND SMELTING CO, 1945, 1952).

O ZnO obtido é utilizado em aplicações que não exigem controle de alta pureza e morfologia. Apesar de ser um processo mais barato que os outros processos, ele foi amplamente substituído pelo processo francês devido à baixa pureza de seu produto.

### **2.6.2 Processo Francês**

O processo francês (também conhecido como processo indireto) forma o óxido de zinco a partir da oxidação do vapor de zinco metálico em fornos especiais. Este processo vem sendo largamente utilizado na produção de zinco para o mercado de borracha, como catalisador de vulcanização e algumas outras aplicações de commodities, como aditivos alimentares para animais e corantes alimentícios. O processo produz partículas de 0,2 a 0,5  $\mu\text{m}$ , de alta pureza, com

área de superfície de 2 a 9 m<sup>2</sup>/g (METALLIC WASTE SOLUTIONS PTY LTD, 2014). A diferença entre as fábricas que utilizam o processo francês é o projeto da câmara de queima utilizada, tipo de controle do oxigênio e do calor e forma de injeção do vapor de zinco no forno (METALLIC WASTE SOLUTIONS PTY LTD, 2014).

O processo pode sofrer algumas modificações a mais, como um posterior tratamento do óxido de zinco para refinar o tamanho do intervalo de partículas e aumentar a área da superfície. Este método é o mais utilizado para produzir óxido de zinco, substituindo largamente o processo americano e tendo sua produção voltada para as indústrias de catalisadores e borracha (METALLIC WASTE SOLUTIONS PTY LTD, 2014).

### **2.6.3 Processos de via úmida**

As técnicas de fase líquida *bottom-up* são muito interessantes porque são versáteis, fáceis de utilizar e apresentam diversas rotas de síntese, sendo as mais utilizadas são rotas poliol, hidrotermal e aquosa. De modo geral, reage-se um sal de zinco (nitrato de zinco, acetato de zinco, cloreto de zinco, etc) com um reagente básico (geralmente hidróxido de sódio) e a maioria dessas rotas são sintetizadas em meio aquoso precipitando hidróxido de zinco que necessita de uma posterior tratamento térmico que demanda alta energia e custo (SINGH et al., 2008; DUMBRAVA et al., 2017). Esse passo adicional de tratamento térmico ocorre devido a formação de precipitados amorfos que necessitam de pós-sinterização em pó para induzir a cristalização. Isso pode gerar diversas alterações no crescimento de partículas, aglomerações ou até mesmo a destruição da morfologia das partículas. Outras desvantagens dos sistemas aquosos são parâmetros de reação que são difíceis de controlar como: pH, taxa de oxidação e método de mistura. A alta complexidade das soluções aquosas gera uma situação em que pequenas variações nas condições experimentais resultam em grande influência na morfologia das partículas (NIEDERBERGER; GARNWEITNER, 2006). Na literatura encontram-se protocolos capazes de precipitar o óxido de zinco direto de meios aquosos, em baixas temperaturas (70°C) sem necessitar do posterior tratamento.

Lamentavelmente o protocolo consiste em uma grande diluição da solução, não sendo adequado para escala industrial (AKIR et al., 2016).

No entanto, as rotas úmidas ainda assim apresentam um alto controle morfológico e de distribuição de tamanho das partículas geradas e algumas alterações podem ser feitas no protocolo do caminho sintético para simplificá-la como: ordem de adição de reagentes, tipo e velocidade de agitação e utilização de alguns aditivos como, por exemplo, surfactantes. Esses processos são adequados para aplicações que exigem alta pureza, controle de tamanho e morfologia e menor escala de produção, devido ao alto preço dos reagentes. Sendo propício para áreas como: biomédica, cosmética, catálise entre outros e pouco vantajoso para o mercado de borracha e pigmentos de tintas (SINGH et al., 2008; KUO et al., 2010; AKIR et al., 2016).

#### **2.6.4 Método GU**

A Rota GU está inserida dentro de processo úmido com peculiaridades que permitem o aumento de escala na produção de NPs de ZnO. O método utiliza matérias-primas de baixo custo como sais de zinco, glicerol e hidróxido de sódio que podem ser comprados em larga escala. O processo é simples, pois precipita o óxido de zinco diretamente dos meios de reação em baixa temperatura (entre 50°C a 80°C), o que reduz o custo da alta demanda de energia para calcinação e necessita de poucas etapas de processo. Há possibilidade de produzir diferentes morfologias (esferas e bastões) com a adição de mais alguns reagentes, principalmente devido ao controle de tamanho de partículas (15 nm - 25 nm), gerando um óxido de zinco de alta pureza (> 99%), com uma distribuição estreita de tamanho de partícula.

Em escala laboratorial o processo de separação das NPs de ZnO do meio reagente não pode ocorrer por filtração, pois o filtro comum não retém partículas menores que 100 nm. Utiliza-se então centrífuga que em escala industrial seria um ponto a ser modificado, no entanto o processo é escalonável levando em consideração que processos unitários comuns de operação são utilizados em outras etapas do processo (preparação, reação, secagem e embalagem).

Embora o método apresente grandes vantagens, não pode competir no segmento de óxido de zinco “*commodity*”, contra o processo americano e francês, devido ao alto valor agregado nas NPs de ZnO. Sendo adequado para segmentos cosmético e médico devido às exigências do meio que o método atende com baixo custo de produção.

O método GU é ecologicamente correto, não sendo prejudicial ao meio ambiente e aos operadores do processo, ao contrário do processo americano, francês e via úmida. A Rota GU permite a recuperação de alguns componentes do meio reacional como o glicerol (recuperado sob destilação de pressão reduzida) e proporciona a economia de energia, pois dispensa a calcinação final.

Na Tabela 1 temos uma comparação entre os métodos de obtenção de NPs de ZnO.

Tabela 1 - Comparação entre os métodos de produção de partículas de ZnO.

<b>Fatores</b>	<b>Processo Americano</b>	<b>Processo Francês</b>	<b>Processos de via úmida</b>	<b>Rota GU</b>
Baixo custo de insumos	X			X
Processo Escalonável	X	X		X
Alta pureza		X	X	X
Baixo gasto energético			X	X
Favorável ao meio ambiente			X*	X
Controle de tamanho e morfologia		X	X	X
Baixa dispersividade		X	X	X
Fase laboratorial			X*	X
Alta pureza de matérias-primas			X	X

Nota: (\*) Nem todas as rotas.

Fonte: Própria autora.

Nesse estudo, a Rota GU está sendo otimizada em relação a diversos parâmetros de síntese como: relação molar entre precursores, quantidade necessária de água na solução de hidróxido de sódio (NaOH), tempo de reação

e temperatura para a produção de NPs de ZnO e outros sistemas nanoestruturados. O intuito é encontrar as melhores condições para a produção de NPs de óxido de zinco e ter mais compreensão da reatividade conferida pelo meio reacional. Como também, a utilização da Rota GU para a produção de NPs de óxido de cobre (CuO) e óxido de ferro (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), os quais possuem importantes aplicações em nanotecnologia (CHEN et al., 2008; FEIGL; RUSSO; BARNARD, 2010; ETHIRAJ; KANG, 2012; UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Principal

Otimização e diversificação da Rota Sintética Glicerol – Ureia para a produção de NPs. Visando à obtenção de NPs de estruturas cristalinas, morfologia definida e com baixo índice de polidispersão.

#### 3.2 Específicos

- Otimizar os parâmetros de síntese de ZnO tais como quantidade de água, concentração de base, influência da ureia e do tempo de reação.
- Caracterizar as NPs obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX);
- Sintetizar NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e CuO através da Rota Sintética Glicerol – Ureia e caracterizá-las.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

Todos os reagentes são de pureza analítica (P.A.), adquiridos da empresa Synth e utilizados como recebidos, a água utilizada foi duplamente destilada e deionizada através de um sistema de osmose reversa.

Reagentes: nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), glicerol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dimetilureia ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ ), acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), formamida ( $\text{CH}_3\text{NO}$ ), nitrato de ferro hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de ferro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de cobre trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

### 4.2 Equipamentos

- Difratorômetro de raios X – PANalytical, modelo Empyrean, com um detector PIXEL<sup>3D</sup>, porta amostra de vidro, tubo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e filtro de Ni – EEL-USP – Campus 2 – Lorena;
- Difratorômetro de raios X – PANalytical, modelo X Pert PRO, porta amostra de silício amorfo de baixo *background* (radiação de fundo), tubo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e um filtro de Ni. – INPE – São José dos Campos;  
Ambos equipamentos de DRX operaram em 40 kV e 30 mA, com  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$ , contando tempo de 10 s/passos;
- Espectrômetro de Fluorescência de raios X – PANalytical, modelo Axios MAX, EEL-USP – Campus 2 – Lorena;
- Forno Mufla – Spencer Scientific, modelo M2-HW1000, EEL-USP – Campus 1 – Lorena;
- Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) – JEOL, modelo JEM-2100, ponto de resolução de 0,23 nm com tensão de aceleração de 80 a 200 kV – UNIFESP – São José dos Campos;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – JEOL, modelo JSM-7401F, tensão de aceleração de 5,0 kV, detector de elétrons secundários SEI, distância de trabalho de 3,0 mm e resolução de 1,5 nm – UNIFESP – São José dos Campos;

- Software HighScore – PANalytical (DEGEN et al., 2014);
- Software ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012);
- Software QUALX 2.0 – (ALTOMARE et al., 2015);
- Software VESTA (MOMMA; IZUMI, 2008).

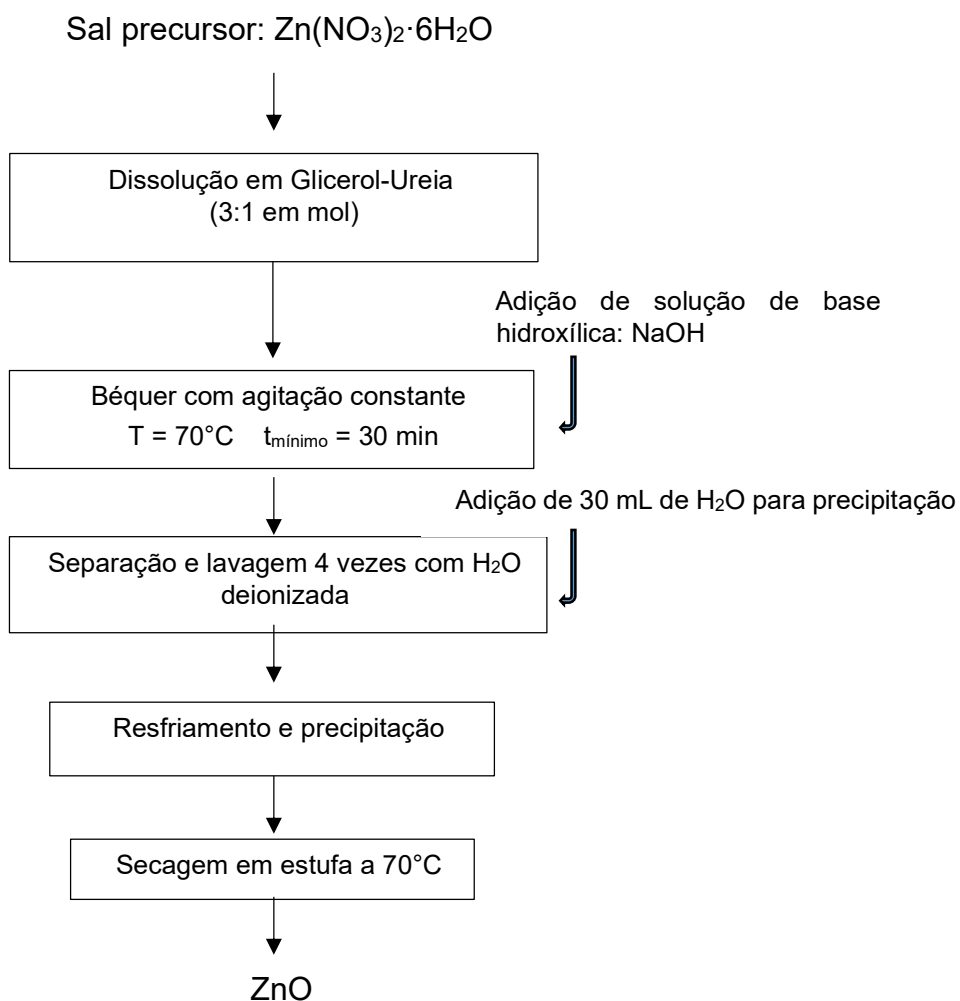
As sínteses e análises que serão apresentadas para as NPs de ZnO contaram com a colaboração do aluno de iniciação científica Thiago Galeote Tabuti. As análises dos resultados que serão apresentados posteriormente contaram com a colaboração da Dra. Rebeca Bacani.

As análises de DRX foram realizadas com as nanopartículas secas na forma de pó. As fases foram identificadas combinando os dados experimentais com fichas cristalográficas do *Inorganic Crystal Structure Database* (Banco de dados de estruturas de cristais inorgânicos) ICSD (ALLMANN; HINEK, 2007).

#### **4.3 Rota GU para produção de NPs de ZnO (Método Referência - GU<sub>ref</sub>)**

A rota sintética glicerol-ureia ou método GU<sub>ref</sub> para obtenção de NPs consiste na combinação de 30 mL de glicerol com 8,2176 g de ureia na proporção molar 3:1, sob agitação a 70°C, utilizada como solvente do sistema. Adicionou-se a esse solvente como sal precursor 14,8745 g (0,05 mol) de nitrato de zinco (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Após completa dissolução do sal adicionou-se lentamente uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), (contendo 4 g (0,1 mol) de hidróxido de sódio (NaOH) dissolvido em 5 mL de H<sub>2</sub>O), sob agitação a 70°C. A agitação magnética se prolongou por aproximadamente 2 horas e após esse tempo foi adicionada 30 mL de água destilada para quebrar a emulsão formada e precipitar o ZnO. O produto foi centrifugado e purificado com água destilada por 4 vezes, seco em estufa a 70°C por 4 horas e caracterizado por diversas técnicas como: Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

O diagrama esquemático na Figura 6 ilustra a sequência do procedimento experimental do método GU referência (GU<sub>Ref</sub>).

Figura 6 - Diagrama esquemático da Rota GU<sub>Ref</sub> para síntese de NPs de ZnO.

Fonte: Adaptado de Universidade de São Paulo (2017).

#### 4.4 Rota GU na obtenção de nanopartículas de CuO

Para a síntese de NPs de CuO foi utilizado o procedimento experimental da Rota GU<sub>Ref</sub> com algumas modificações como: sal precursor, temperatura e proporção molar entre sal precursor e base. Essas modificações estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Modificações realizadas na Rota GU para a síntese de NPs de CuO.

Amostra	Sal Precursor	Temperatura (°C)	Sal:Base (mol)
A	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70	1:2
B	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70	1:1
C	CuSO <sub>4</sub>	30	1:2
D	CuSO <sub>4</sub>	30	1:1
E	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	40	1:2
F	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30	1:1
G	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30	1:2
H*	CuSO <sub>4</sub>	30	1:1

Nota: (\*) Amostra H, replicata da amostra D.

Fonte: Própria autora.

Sintetizou-se também uma amostra com sal precursor de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, temperatura de 70°C e modificando-se a relação molar de Glicerol-Ureia para 5:1. Após o preparo, as amostras foram caracterizadas pela técnica de DRX e MEV, como não apresentaram a formação de NPs de CuO cristalinas, as amostras foram calcinadas em um mufla por três horas a 500 °C e posteriormente foram caracterizadas pelas técnicas de DRX e MET.

Foram feitas análises de Rietveld para obter os parâmetros das estruturas das partículas de CuO (YOUNG, 1995). O tamanho do cristalito e o valor de deformação das partículas foram obtidos pelo método de Williamson-Hall (W-H), que leva em conta em conta a contribuição do tamanho do cristalito e da deformação uniforme da rede cristalina (PRABHU et al., 2014). Foram feitos também cálculos para estudar o cristalito pelo método de Scherrer, que está relacionado com a forma do cristal e distribuição de tamanho (LANGFORD; WILSON, 1978).

A fórmula de Scherrer apresentada na Equação 1 considera-se somente o efeito de tamanho.

$$\beta_{(hkl)} = K\lambda / L_{(hkl)} \cos\theta_{(hkl)} \quad (1)$$

Em que  $\beta$  (hkl) representa a largura à meia altura (Full Width at Half Maximum (FWHM)) de todos os picos de difração (hkl) (o ângulo de difração,  $2\theta_{(hkl)}$ ), K é a constante de Scherrer (que está relacionada com a distribuição de tamanho e forma

do cristal),  $\lambda$  é o comprimento de onda proveniente da radiação de cobre  $K\alpha$ ,  $L_{(hkl)}$  representa o tamanho do cristalito (LANGFORD; WILSON, 1978).

Para o método W-H, tamanho e tensão são considerados como apresentado na Equação 2:

$$\beta_{(hkl)} = K\lambda / L \cos\theta_{(hkl)} + \eta \tan\theta_{(hkl)} \quad (2)$$

Onde o primeiro termo é para o tamanho (Eq. 1) e o segundo termo para os efeitos de deformação. As deformações são defeitos como contornos de grãos, tensão de sinterização ou falhas de empilhamento, como  $\eta=4\varepsilon$ , em que  $\varepsilon=\Delta d/d$  (em%), representa a deformação uniforme máxima (d) dos cristalitos [46-48]. O parâmetro  $\beta_{(hkl)}$  para as duas equações é calculado a partir dos picos de difração FWHM após correção instrumental (medida com um padrão). Traçando o eixo x  $\sin\theta_{(hkl)}/\lambda$  e o eixo y como  $\beta_{(hkl)}\cos\theta_{(hkl)}/\lambda$  obtemos o tamanho estimado das partículas a partir da interceptação em y e da inclinação da reta. Para as partículas de cobre após calcinação foram usados os seguintes picos: (110), (002), (11-1), (111), (200), (112), (202), (112), (202), (112), (020), (021), (202) e (11-3), estrutura usual de CuO Tenorita Monoclínico, código de referência (00-900-6326) de acordo com o Banco de Dados Abertos de Cristalografia (Crystallography Open Database (COD)) (MERKYS et al., 2016).

#### 4.5 Rota GU na obtenção de nanopartículas de $Fe_2O_3$

Para a síntese de NPs de  $Fe_2O_3$  também foi utilizado a Rota  $GU_{Ref}$  com algumas modificações como: utilização de dois sais precursores ( $Fe(NO_3)_3$  e  $FeSO_4$ ), temperatura e proporção molar entre sal precursor e base. Essas modificações estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Modificações realizadas na Rota GU para a síntese de NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Amostra	Temperatura (°C)	Relação entre Sais Precursores e Base (mol) <sup>***</sup>	Relação Glicerol-Ureia (mol)
1	70	2:1:8	3:1
2	70	2:1:1	3:1
3	70	2:1:4	3:1
4	70	2:1:4	3:1
5	70	2:1:8	2:1
6	70	2:1:8	1:1
7	70	2:1:8	2:2
8	70	2:1:12	3:1
9	70	2:1:14	3:1
10	70	2:1:16	3:1
11	70	2:1:8	Só Glicerol
12	70	2:1:8	10:1
13*	70	2:1:8	3:1
14*	70	2:1:8	3:1
15*	40	2:1:8	3:1
16**	70	2:1:8	3:1
17**	40	2:1:8	3:1

Nota: (\*) parâmetro de velocidade de adição de solução de base modificado. [13 e 15] velocidade de adição rápida, [14] velocidade de adição muito lenta. (\*\*) parâmetro de ordem de adição dos reagentes modificado. (\*\*\*) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:FeSO<sub>4</sub>:NaOH.

Fonte: Própria autora.

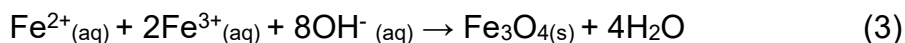
Para a amostra 16 foi adicionada sob agitação e temperatura de 40°C a solução de base NaOH (em 3mL de água) diretamente no Glicerol-Ureia 3:1 relação molar, após a homogeneização foi adicionada ao sistema uma solução dos sais precursores (em 5 mL de água). O mesmo foi feito para a amostra 17 em temperatura de 70°C.

#### 4.5.1 Método aquoso na obtenção de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Foram feitos também alguns experimentos exploratórios sem a utilização da Rota GU, empregando métodos em fase aquosa, ou seja, que utilizam água no lugar do solvente GU:

##### **Experimento exploratório Filtrado I (ALVIM, 2016):**

As NPs foram sintetizadas através de uma mistura estequiométrica de cloreto de ferro (FeCl<sub>3</sub>) e sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) em meio aquoso e precipitadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH). Inicialmente, foram dissolvidos 16,2 g (0,06 mol) de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e 8,4 g (0,03 mol) de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O em 300 mL de água destilada contendo 1,3 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado para baixar o pH da solução para 1,5. Em seguida, a amostra foi aquecida até o ponto de fervura. Após o aquecimento, foram acrescentados por gotejamento 11g (0,25 mol) de NaOH aquoso sob constante agitação magnética para se iniciar a precipitação. A amostra ficou sob agitação magnética por 10 min. Após a precipitação, ocorreu a lavagem da amostra com água destilada através do processo de separação precipitado/sobrenadante pelo meio de decantação do precipitado com a ajuda de um ímã. A amostra foi posteriormente filtrada com papel de filtro, pois ficou pouca magnética, dificultando o processo de separação com ímã. As partículas foram secas em estufa a 70°C por 4 horas e NPs de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foram obtidas. A reação química de formação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é dada pela Equação 3.



##### **Experimento exploratório Filtrado II (Adaptado de ALVIM, 2016):**

As NPs foram sintetizadas através de uma mistura estequiométrica de cloreto de ferro (FeCl<sub>3</sub>) e sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) em meio aquoso, e precipitadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH). Inicialmente, foram dissolvidos 16,2 g (0,06 mol) de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e 8,4 g (0,03 mol) de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O em 300 mL de água destilada. Em seguida, a amostra foi aquecida até o ponto de fervura. Após o

aquecimento, foi acrescentado por gotejamento NaOH aquoso até pH 10 sob constante agitação magnética para se iniciar a precipitação. A amostra ficou sob agitação por 10 min. Após a precipitação, ocorreu a lavagem da amostra com água destilada através do processo de separação precipitado/sobrenadante pelo meio de decantação do precipitado com a ajuda de um ímã. A amostra foi posteriormente filtrada com papel de filtro, pois ficou pouca magnética, dificultando o processo de separação com ímã. As partículas foram secas em estufa a 70°C por 4 horas e NPs de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foram obtidas.

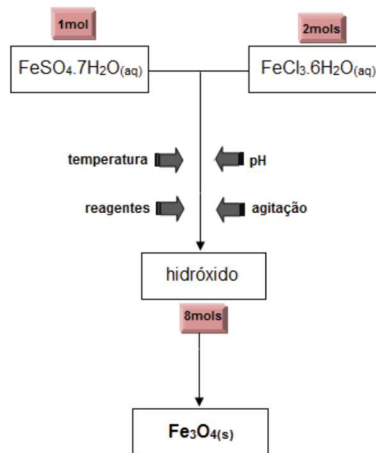
### **Experimento exploratório Balão (Souza, 2011):**

Foi preparada uma solução aquosa de 30mL de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1mol = 0,695g) e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 mols = 2,02g), numa relação molar  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:2$ , a temperatura ambiente. A solução alcalina utilizada durante este estudo foi preparada também a temperatura ambiente a partir da dissolução de NaOH (8 mols= 0,8g) em 5mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . A solução de ferro foi adicionada em um balão de fundo redondo com refluxo e adicionador na temperatura de 60°C, sob atmosfera de Ar e agitação magnética constante de 800 rpm. A solução tinha coloração alaranjada e permaneceu nessas condições por 30 minutos. Em seguida, a solução alcalina foi lentamente adicionada ao balão. Um precipitado preto (partículas de magnetita) imediatamente foi formado e a reação prosseguiu na mesma condição por mais 60 minutos.

Na Figura 7 apresenta-se o fluxograma do procedimento de obtenção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



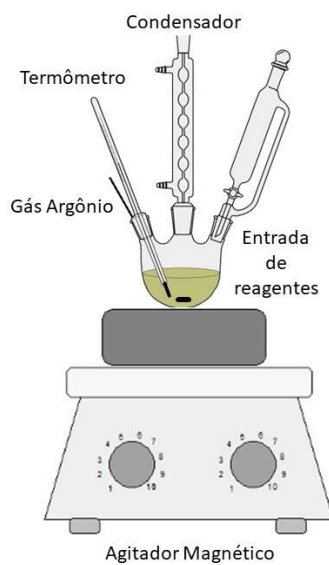
Figura 7- Fluxograma do procedimento de obtenção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Souza (2011).

O aparato experimental utilizado na síntese consiste em balão de fundo redondo, agitador magnético, termômetro e condensador como ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Aparato experimental para síntese de NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Própria autora.

Após o resfriamento, as partículas foram decantadas magneticamente e filtradas com papel de filtro, sendo lavadas diversas vezes com água destilada a fim de se retirar os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes na solução. Elas foram secas em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por aproximadamente 4 horas e armazenadas.

## **4.6 Otimizações nos parâmetros da Rota GU**

### **4.6.1 Determinação da pureza das nanopartículas de ZnO**

Foram sintetizadas amostras de NPs de ZnO pelo método  $\text{GU}_{\text{Ref}}$  em duplicata em béquer de vidro borossilicato e uma amostra em béquer de Teflon, foram determinadas suas purezas em análises realizadas por fluorescência de raios X, em equipamento Axios MAX, marca PANalytical – EEL-USP – Campus 2. Foram realizadas análises semiquantitativas sem padrões, com determinação de elementos químicos de flúor a urânio. As amostras foram previamente preparadas para análises por prensagem com ácido bórico. Os resultados foram expressos em percentual em massa de compostos, normalizados a 100%.

### **4.6.2 Influência do tempo de reação na síntese de NPs de ZnO**

Para a análise de morfologia e tamanho das partículas de ZnO foi feita uma nova síntese seguindo a Rota  $\text{GU}_{\text{Ref}}$ , mas modificou-se a forma de adição de base:

- 1 Adição parcial da base (1/6 da solução de base de NaOH), retirada de uma alíquota para análise após 1 minuto;
- 2 Adição total da base e retirada de uma alíquota após 1 minuto.

As amostras foram purificadas com quatro lavagens e secas em estufa a  $70^\circ\text{C}$  para a realização das caracterizações. Esse método possibilitou analisar a influência do tempo de reação na síntese de NPs de ZnO. As imagens foram analisadas utilizando o software ImageJ, para se obter o tamanho médio das NPs.

### **4.6.3 Relação molar GU na síntese de nanopartículas de ZnO**

Foram feitas reações de acordo com Rota  $\text{GU}_{\text{Ref}}$ , mas variou-se a concentração molar da ureia no sistema Glicerol-Ureia, com o objetivo de diminuir

a quantidade de ureia utilizada na síntese. Para isso foram testadas as proporções 5:1 e 10:1 em proporção molar de Glicerol-Ureia. Realizou-se também algumas sínteses como: água substituindo o glicerol no sistema GU, somente glicerol como solvente e somente glicerol como solvente e aumentando a quantidade de água na solução de NaOH (16 mL de H<sub>2</sub>O).

Após o preparo, as amostras foram caracterizadas pela técnica de MET e comparadas em tamanho e morfologia com os resultados de amostras já previamente analisadas na proporção molar GU 1:1, 2:1 e 3:1 com o uso do software ImageJ.

#### **4.6.4 Influência da Ureia na síntese de nanopartículas de ZnO e possíveis alternativas**

Foram sintetizadas amostras de NPs de ZnO de acordo com a Rota GU<sub>Ref</sub>, mas foi substituído o solvente ureia do sistema Glicerol-Ureia por alternativas como: acetona (síntese em temperatura ambiente), dimetilureia, tetrametilureia e formamida. As amostras foram caracterizadas pela técnica de MET.

#### **4.6.5 Relação molar entre sal precursor e base na síntese de nanopartículas de ZnO**

Foi realizado uma reação de acordo com Rota GU<sub>Ref</sub>, mas variando-se a concentração molar do sal precursor Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O em relação a base NaOH, com o objetivo de estudar a formação das NPs de ZnO. Para isso foi testada a proporção molar 1:4 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e NaOH e comparada com os resultados dos dados das proporções molares 1:2 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O:NaOH da Rota GU<sub>Ref</sub> e 1:1 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O:NaOH realizadas em estudos anteriores (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017).

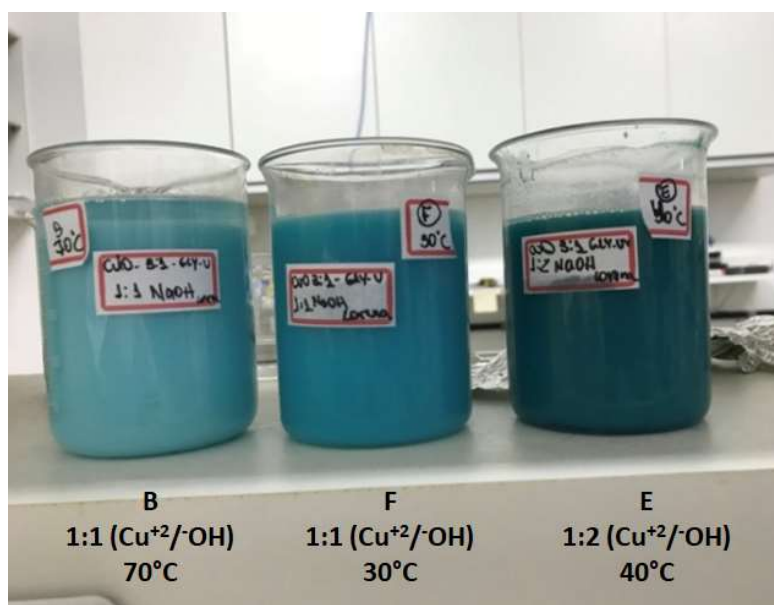
Após o preparo, as amostras foram caracterizadas pela técnica de MET e MEV.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Avaliação da Rota GU na obtenção de nanopartículas de CuO

As amostras B, F e E resultantes da Rota GU para obtenção de NPs de cobre, apresentaram após a síntese coloração diferente entre elas, apesar do mesmo sal precursor  $\text{Cu}(\text{NO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Isso evidencia a diferença entre as amostras: proporção molar entre quantidade de sal precursor e base (amostras B e F- 1:1  $\text{Cu}(\text{NO})_2$ -NaOH e amostra E 1:2  $\text{Cu}(\text{NO})_2$ -NaOH e temperatura (70 °C, 30 °C e 40 °C, respectivamente), conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Amostras B, F e E sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.



Fonte: Própria autora.

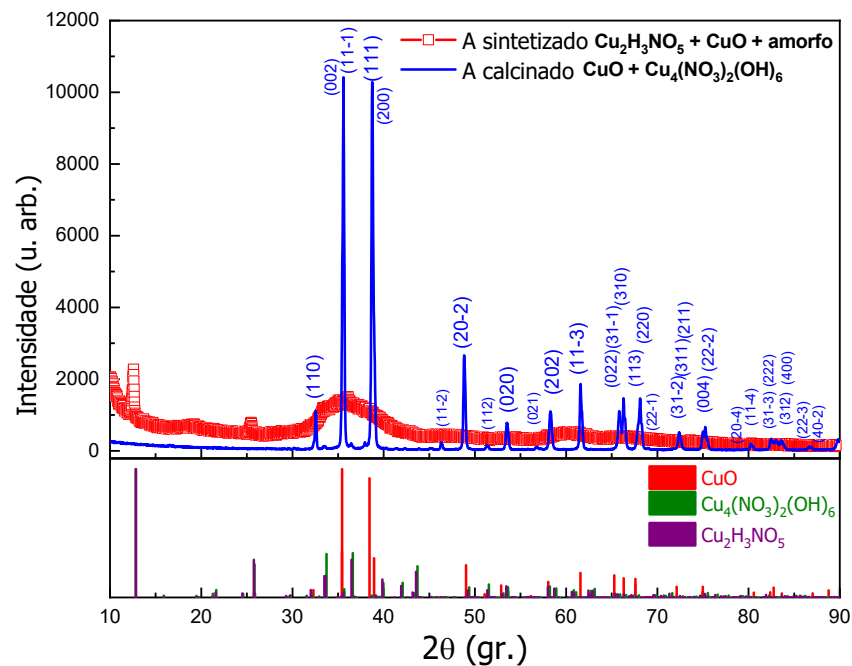
Em temperaturas inferiores a 140°C, o meio de reação tende a permanecer na cor azul claro, o que implica que os íons de cobre não sofreram redução (PARK et al., 2007).

Quanto maior a concentração de  $\text{OH}^-$ , mais escura tende a ficar a solução, o que foi evidenciado na Figura 9 (HUAMAN et al., 2011).

Todos os difratogramas a seguir foram indexados com o software HighScore e referenciados de acordo com o Banco de Dados Abertos de Cristalografia (Crystallography Open Database - COD).

Na Figura 10, podemos observar pela técnica de DRX o material cristalino formado na amostra A (Tabela 2) antes da calcinação e as partículas de CuO formadas após a calcinação na síntese de NPs de CuO pela Rota GU.

Figura 10 - Difratoograma da amostra A sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.

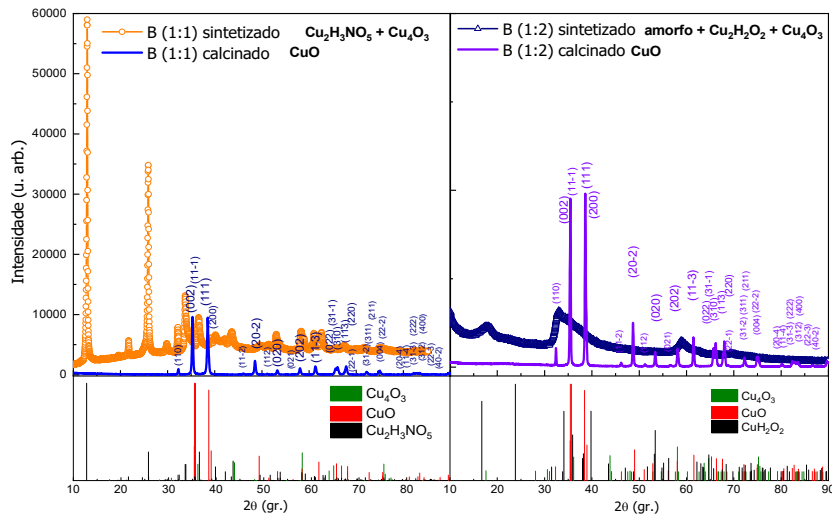


Fonte: Própria autora.

O difratograma da amostra A indica a formação de óxi hidróxi de cobre ( $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) código de referência (000-200-6544), ( $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{NO}_5$ ) código de referência (000-403-0610) e após calcinação, óxido de cobre Tenorita Monoclínico ( $\text{CuO}$ ), código de referência (00-901-6323).

Na Figura 11, podemos observar pela técnica de DRX o material cristalino formado na amostra B e B' (1:2 sal:base) antes da calcinação e as partículas de CuO formadas após a calcinação na síntese de NPs de CuO pela Rota GU.

Figura 11 - Difratograma da amostra B sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.

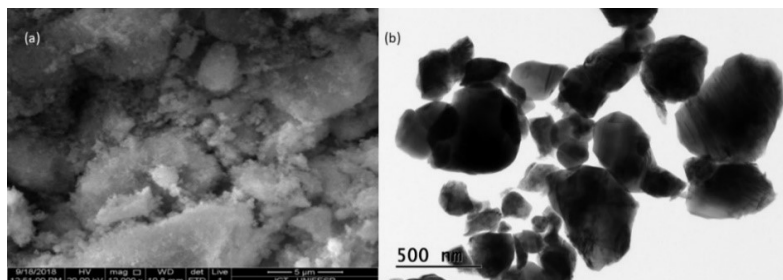


Fonte: Própria autora.

O resultado do DRX para a amostra B indica a formação Paramelaconite ( $\text{Cu}_4\text{O}_3$ ), código de referência (00-900-0603), ( $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{NO}_5$ ) código de referência (000-403-0610) e após calcinação, óxido de cobre Tenorita Monoclínico ( $\text{CuO}$ ), código de referência (00-901-6323). Já o difratograma de B' indica a formação de Paramelaconite ( $\text{Cu}_4\text{O}_3$ ), código de referência (00-900-0603), Spertiniite ( $\text{CuH}_2\text{O}_2$ ) código de referência (00-901-1547) e após calcinação, óxido de cobre Tenorita Monoclínico ( $\text{CuO}$ ), código de referência (00-901-6323).

Os resultados das técnicas de MEV e MET da amostra B são apresentados na Figura 12.

Figura 12 – MEV e MET da amostra B sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.



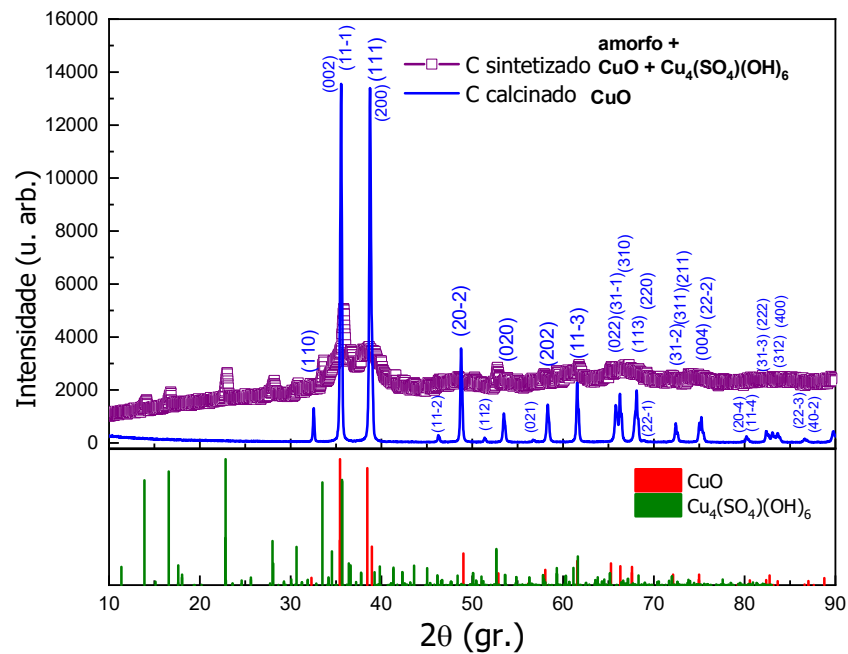
(a) amostra antes de calcinar. (b) amostra após calcinação.

Fonte: Própria autora.

Na Figura 12 podemos observar materiais nanoestruturados da amostra B que não apresentam morfologia definida.

Na Figura 13, podemos observar pela técnica de DRX o material cristalino formado na amostra C antes da calcinação e as partículas de CuO formadas após a calcinação na síntese de NPs de CuO pela Rota GU.

Figura 13 – Difratoograma da amostra C sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.

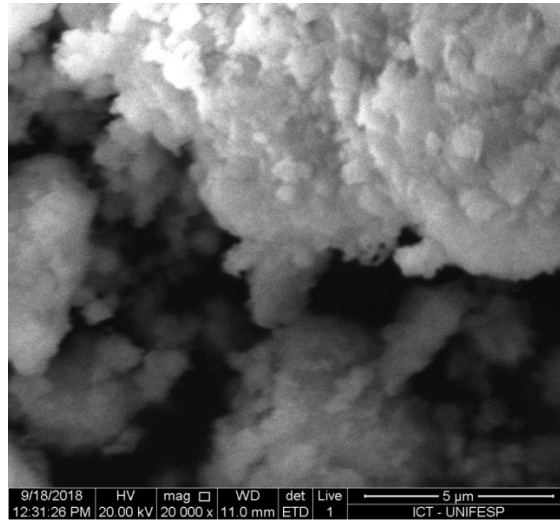


Fonte: Própria autora.

O difratograma da amostra C indica a formação de Brochantite ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ), código de referência (00-901-6521), CuO código de referência (00-901-6323) e mais fase amorfa, e após calcinação, óxido de cobre Tenorita Monoclínico (CuO), código de referência (00-901-6323).

O resultado da técnica de MEV da amostra C sintetizada é apresentado na Figura 14.

Figura 14 - MEV da amostra C sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.

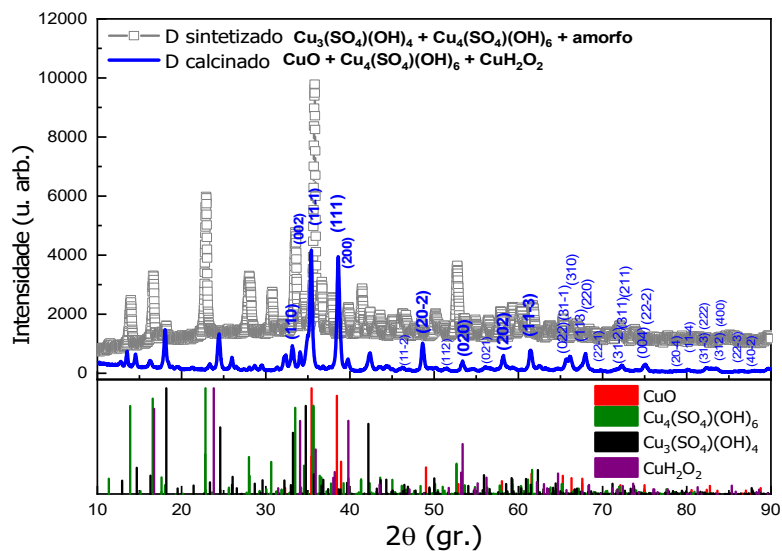


Fonte: Própria autora.

No resultado da técnica de MEV podemos observar que houve formação de material nanoestruturado aglomerado com morfologia definida na amostra C.

Na Figura 15 temos o material cristalino formado na amostra D antes da calcinação e as NPs de CuO formadas após a calcinação na síntese de NPs de CuO pela Rota GU.

Figura 15 - Difratograma das amostras D sintetizadas em Glicerol-Ureia 3:1.



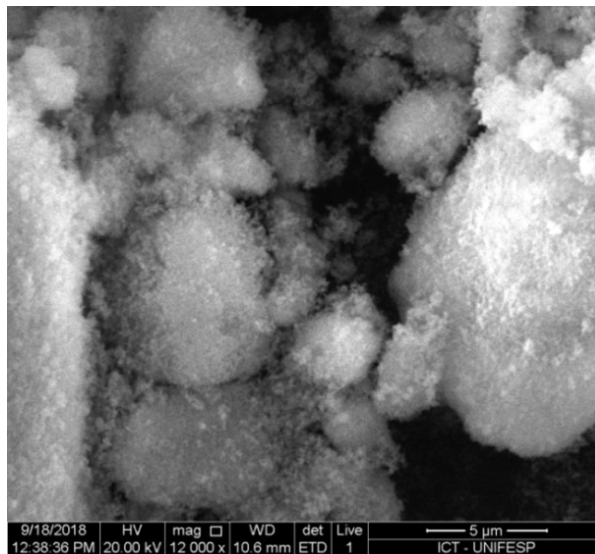
Fonte: Própria autora.



O difratograma da amostra D indica a formação de Brochantite ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ), código de referência (00-901-6521), Antlerite ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ) código de referência (00-901-3962) e mais fase amorfa, e após calcinação, de Brochantite ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ), óxido de cobre Tenorita Monoclínico ( $\text{CuO}$ ), código de referência (00-901-6323) e Spertiniite ( $\text{CuH}_2\text{O}_2$ ) código de referência (00-901-1547).

O resultado da técnica de MEV da amostra D sintetizada é apresentado na Figura 16.

Figura 16 - MEV da amostra D sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.

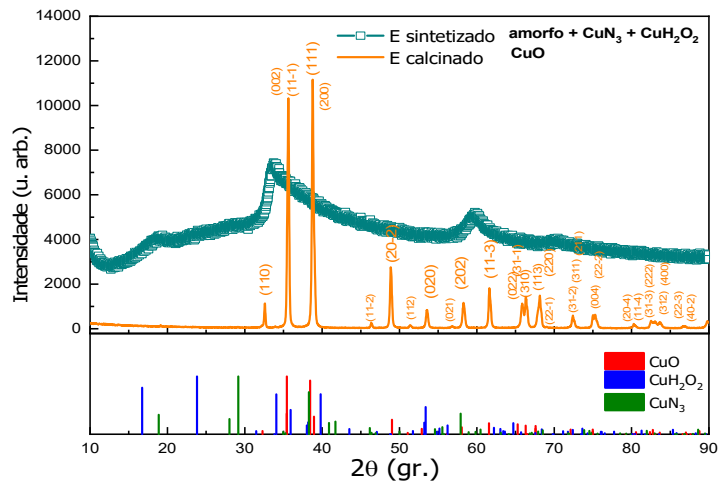


Fonte: Própria autora.

No resultado da técnica de MEV podemos observar que houve formação de aglomerado nanoestruturado com morfologia indefinida na amostra D.

Na Figura 17 podemos observar pela técnica de DRX o material cristalino formado na amostra E antes da calcinação e as NPs de  $\text{CuO}$  formadas após a calcinação na síntese de NPs de  $\text{CuO}$  pela Rota GU.

Figura 17 - Difratoograma da amostra E sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.

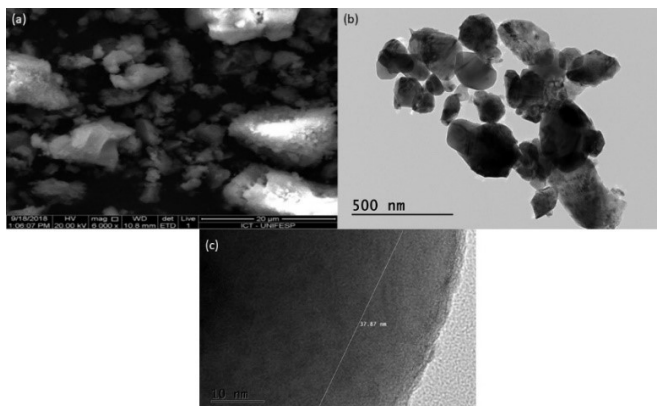


Fonte: Própria autora.

O resultado do DRX para a amostra E indica a formação Cu(I) Azide ( $\text{CuN}_3$ ), código de referência (00-231-0148), Spertiniite ( $\text{CuH}_2\text{O}_2$ ) código de referência (00-901-1547) e fase amorfa, e após calcinação, óxido de cobre Tenorita Monoclínico ( $\text{CuO}$ ), código de referência (00-901-6323).

Os resultados das técnicas de MEV e TEM da amostra E são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - MEV da amostra E sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.



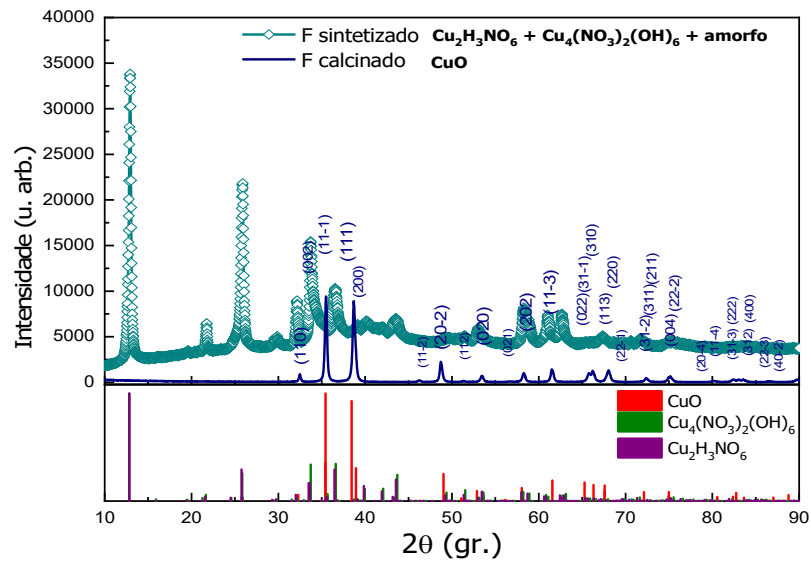
(a) amostra antes de calcinar. (b) amostra após calcinação. (c) amostra após calcinação medindo 37,87 nm.

Fonte: Própria autora.

Pelo resultado do MEV e MET podemos perceber que nessas condições de medidas houve formação de NPs para a amostra E, que se aglomeraram.

Na Figura 19 podemos observar pela técnica de DRX o material cristalino formado na amostra F antes da calcinação e as NPs de CuO formadas após a calcinação na síntese de NPs de CuO pela Rota GU.

Figura 19 - Difratoograma da amostra F sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1

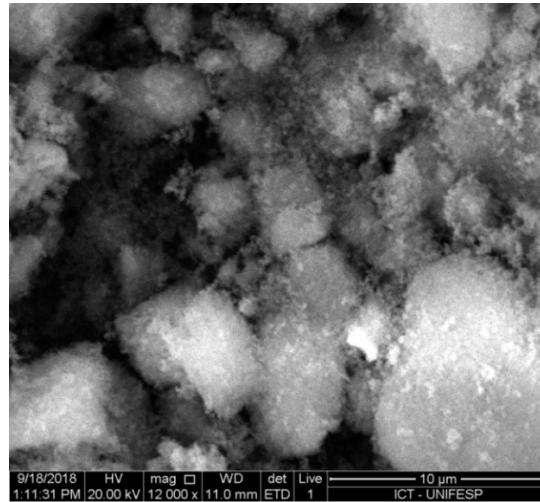


Fonte: Própria autora.

O resultado do DRX para a amostra F indica a formação Paramelaconite ( $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{NO}_5$ ) código de referência (000-403-0610), Rouaite ( $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) código de referência (96-900-8311) e fase amorfa, e após calcinação, óxido de cobre Tenorita Monoclínico ( $\text{CuO}$ ) código de referência (00-901-6323).

O resultado da técnica de MEV da amostra F sintetizada é apresentado na Figura 20.

Figura 20 - MEV da amostra F sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.

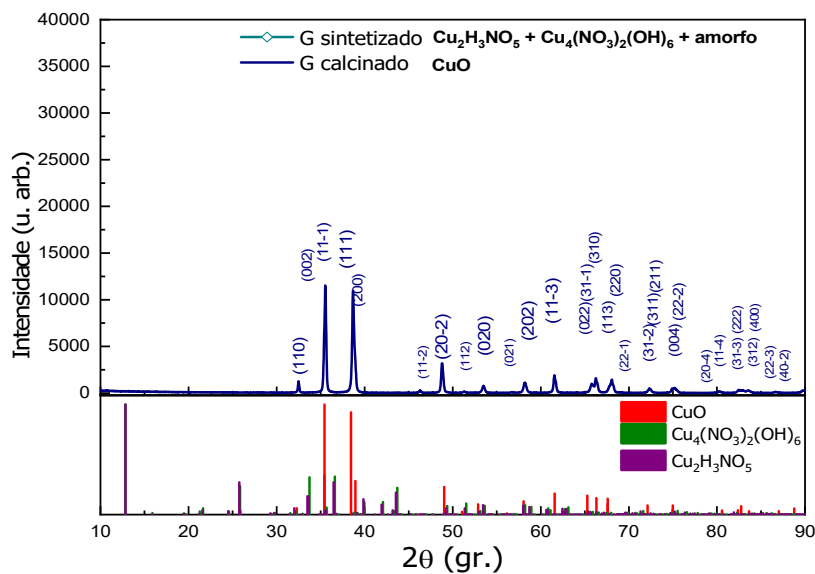


Fonte: Própria autora.

Pela Figura 20 nessas condições de medida podemos observar que houve formação de NPs na amostra F com formação de aglomerados.

Na Figura 21, podemos observar pela técnica de DRX o material cristalino formado na amostra G antes da calcinação e as NPs de CuO formadas após a calcinação na síntese de NPs de CuO pela Rota GU.

Figura 21 - Difratoograma da amostra G sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.

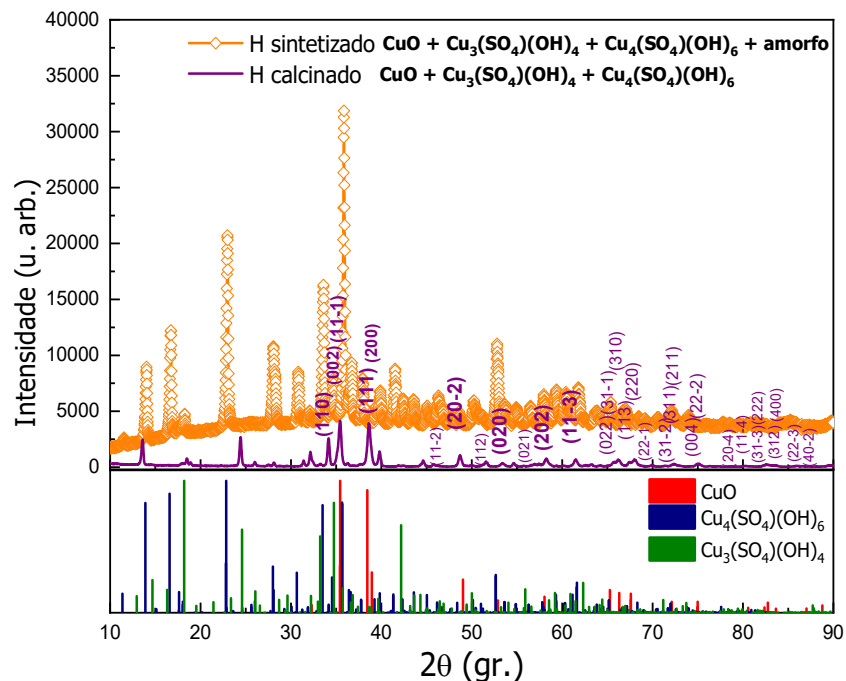


Fonte: Própria autora.

O resultado do DRX para a amostra G indica a formação Paramelaconite ( $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{NO}_5$ ) código de referência (000-403-0610), Rouaite ( $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) código de referência (96-900-8311) e fase amorfa, e após calcinação, óxido de cobre Tenorita Monoclínico ( $\text{CuO}$ ) código de referência (00-901-6323).

Na Figura 22, podemos observar pela técnica de DRX o material cristalino formado na amostra H antes da calcinação e as NPs de  $\text{CuO}$  formadas após a calcinação na síntese de NPs de  $\text{CuO}$  pela Rota GU.

Figura 22 - Difratoograma da amostra H sintetizada em Glicerol-Ureia 3:1.



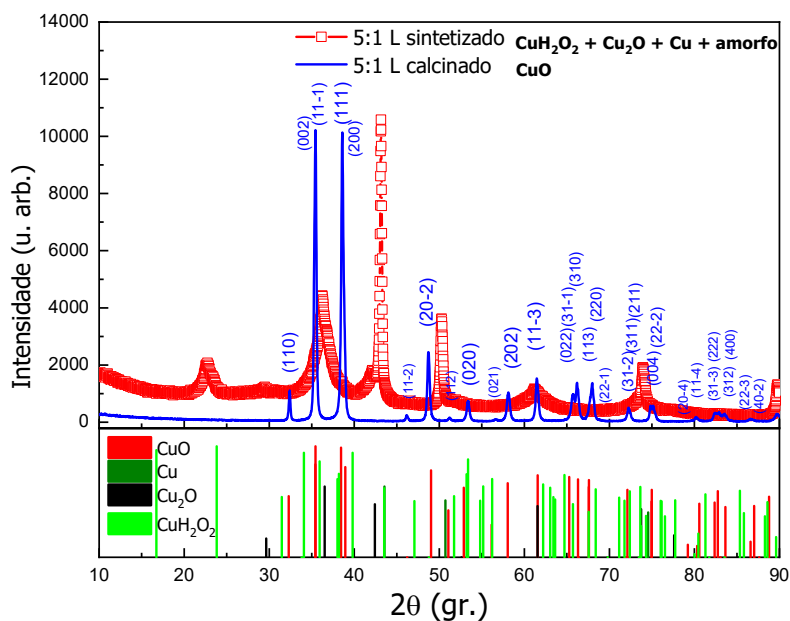
Fonte: Própria autora.

O difratograma da amostra H indica a formação de Brochantite ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) código de referência (00-901-6521), Antlerite ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ) código de referência (00-901-3962), óxido de cobre Tenorita Monoclínico ( $\text{CuO}$ ), código de referência (00-901-6323) e mais fase amorfa, e após calcinação, de Brochantite ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ), óxido de cobre Tenorita Monoclínico ( $\text{CuO}$ ), código de referência (00-901-6323) e Antlerite ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ) código de referência (00-901-3962).

Na Figura 23, podemos observar pela técnica de DRX e indexadas com o software HighScore, o material cristalino formado pela Rota GU, mas modificando

a relação molar de Glicerol-Ureia para 5:1, antes da calcinação e as NPs de CuO formadas após a calcinação.

Figura 23 - Difratoograma do material cristalino sintetizado em Glicerol-Ureia 5:1.

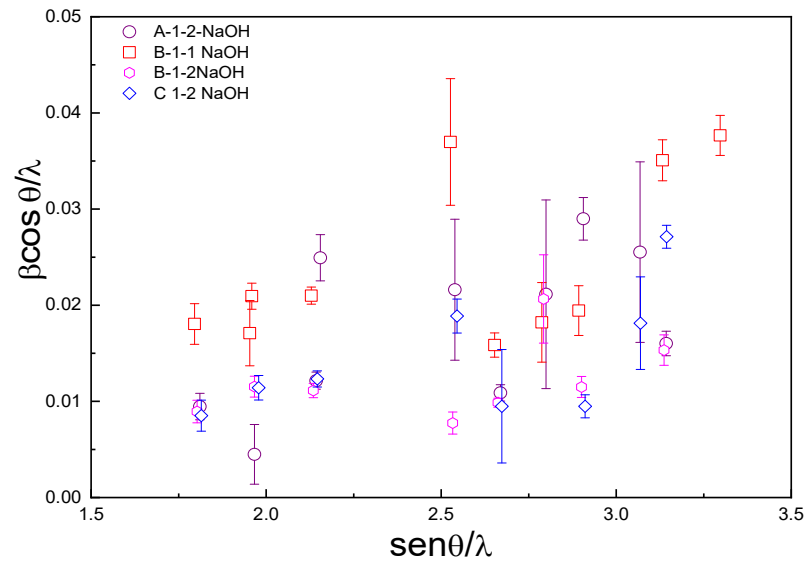


Fonte: Própria autora.

O resultado do DRX para a amostra sintetizado em Glicerol-Ureia 5:1 indica a formação de Spertiniite ( $\text{CuH}_2\text{O}_2$ ) código de referência (00-901-1547), Cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) código de referência (96-101-0964) e fase amorfa, e após calcinação, óxido de cobre Tenorita Monoclínico ( $\text{CuO}$ ) código de referência (00-901-6323).

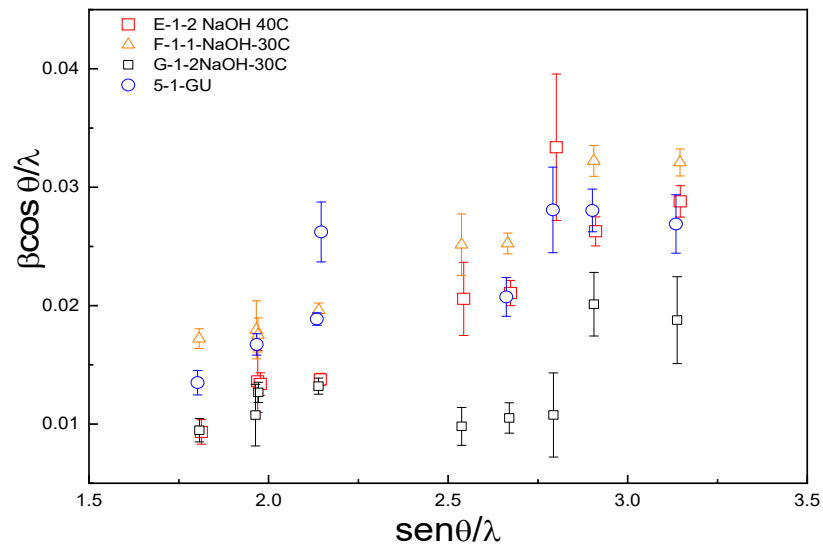
Nas Figura 24 e Figura 25, temos o gráfico de Williamson-Hall para as amostras de CuO após calcinação.

Figura 24 - Gráfico de Williamson-Hall das amostras A, B e C material cristalino sintetizado em Glicerol-Ureia 3:1.



Fonte: Própria autora.

Figura 25 - Gráfico de Williamson-Hall das amostras E, F e G material cristalino sintetizado em Glicerol-Ureia 3:1 e da amostra 5:1 GU.



Fonte: Própria autora.

Na Tabela 4 temos os parâmetros de estrutura do DRX para as partículas de cobre onde são apresentados: o tamanho ( $D_{W-H}$ ) e a deformação ( $\epsilon$ ) da fórmula de Williamson-Hall, Scherrer ( $D_{Sc}$ ) e o tamanho médio das imagens TEM ( $D_{TEM}$ ).

Tabela 4 – Parâmetros de estrutura do resultado do DRX para as partículas de CuO.

Amostra	D <sub>W-H</sub> (Nm)	D <sub>sc</sub> (nm)	ε (%)	D <sub>TEM</sub> (nm)
A	423,30(49)	58,78(49)	0.0184	-
B	271,19(20)	45,76(15)	0,032	135,97(85)
B**	96,50(19)	85,7(71)	0.0034	
C	105,54(24)	81,12(34)	0.0026	
E	48,08(7)	42,34(20)	0.058	114,30(51)
F	145,19(37)	33,81(7)	0.048	
G	96,04(12)	67,98(21)	0.0068	
5:1 GU	211,64(50)	38,69(14)	0.0418	

Nota: (\*) Nesta tabela os desvios foram calculados pelos respectivos métodos e são apresentados entre () (\*\*) B 1:2 Sal:NaOH.

Fonte: Própria autora.

De acordo com os dados calculados, apesar das partículas de cobre não apresentarem tamanho nanométrico (como visto nas imagens de MEV), elas são formadas por diversos nanocristalitos (que é a porção que difrata os raios X).

A tendência linear do gráfico de WH em que  $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} / \lambda$  está função de  $\sin \theta_{hkl} / \lambda$  indica que as partículas de cobre possuem distribuição uniforme de tamanho de cristalitos, ou seja, uma distribuição isotrópica de tamanhos.

Com a Rota GU para a síntese de NPs de CuO obtivemos resultados favoráveis somente após a calcinação das amostras, apresentado inicialmente a formação de diversos tipos de nitretos e hidróxi do metal.

Na síntese de NPs de CuO a formação de hidróxido de cobre ou de seu complexo é frequentemente relatada na literatura, considerando que íons hidróxido e poliol podem coordenar-se com íons cobre. Há formação em muitos casos de um complexo intermediário Cu (II) -hidroxil-poliol (ZHANG et al., 2009; HUAMAN et al., 2011).

A neutralização de uma solução aquosa de um metal divalente com a taxa de hidrólise ( $h=2$ ) leva à nucleação e crescimento de hidróxido. Sob tais condições, espécies de solutos correspondem principalmente ao precursor neutro  $[M(OH)_2(OH_2)^4]^-$  que pode sofrer reações de olação infinitas e rápidas (HENRY; JOLIVET; LIVAGE, 2005).

Encontramos também na literatura que a principal força motriz da reação de NPs de CuO é a diferença no potencial redox entre o poliol e  $NO_3^-$ , e não entre o



poliol e  $\text{Cu}^{2+}$ . De fato, o padrão potencial de  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$  (0,800 V) é muito maior que a do  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$  (0,203 V) a 25 °C (CHEN et al., 2012).

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 13, 15 e 22 há uma maior dificuldade na formação de CuO de cobre quando o precursor utilizado é o  $\text{CuSO}_4$ , o motivo pode ser que  $\text{SO}_4^{2-}$  não é suficientemente oxidante para ser reduzido pelo glicerol.

Em alguns casos mesmo no processo poliol, são utilizados agentes redutores como  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pois dependendo do tipo de poliol ele não tem o poder redutor desejado para a síntese (PARK et al., 2007).

A temperatura da reação não afeta apenas a atividade e a velocidade da reação, mas também influencia as taxas de nucleação e crescimento das nanopartículas (OHIENKO; OH, 2018).

O potencial de redução do poliol pode ser aumentado com a introdução de íons hidroxila no sistema. Além disso, o progresso das etapas da reação é muito influenciado pela presença de íons hidroxila, como na síntese de muitos outros metais e óxidos metálicos utilizando o processo poliol (OHIENKO; OH, 2018).

Diante dos resultados e dos dados encontrados na literatura podemos afirmar que o processo de condensação para a formação de NPs de CuO não ocorre totalmente a baixa temperatura, necessitando de posterior calcinação para a completa formação de CuO.

## **5.2 Avaliação da Rota GU na obtenção de nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$**

Visando avaliar as propriedades magnéticas, uma visualização qualitativa é possível com um ímã simples (FELDMANN, 2005).

Os experimentos feitos para a obtenção de NPs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pela Rota GU não apresentaram propriedades magnéticas quando utilizado ímã para verificação, o que indica a não formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Indicando que a ureia reagiu com o ferro, desativando o sistema de formação de óxido metálico.

As amostras utilizaram  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{FeSO}_4$  como sais precursores e os resultados das sínteses estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das amostras na Rota GU para a síntese de NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Amostra	Temperatura (°C)	Relação entre Sais Precursores e Base (mol)	Relação Glicerol-Ureia (mol)	Observações do Precipitado
1	70	2:1:8	3:1	Preto
2	25	2:1:1	3:1	Não formou
3	70	2:1:4	3:1	Preto Viscoso
4	70	2:1:4	3:1	Preto
5	70	2:1:8	2:1	Preto
6	70	2:1:8	1:1	Preto
7	70	2:1:8	2:2	Preto
8	70	2:1:12	3:1	Preto
9	70	2:1:14	3:1	Verde
10	70	2:1:16	3:1	Marrom esverdeado
11	70	2:1:8	Só Glicerol	Marrom
12	70	2:1:8	10:1	Verde
13*	70	2:1:8	3:1	Preto
14*	70	2:1:8	3:1	Preto
15*	40	2:1:8	3:1	Preto
16**	70	2:1:8	3:1	Preto
17**	40	2:1:8	3:1	Preto

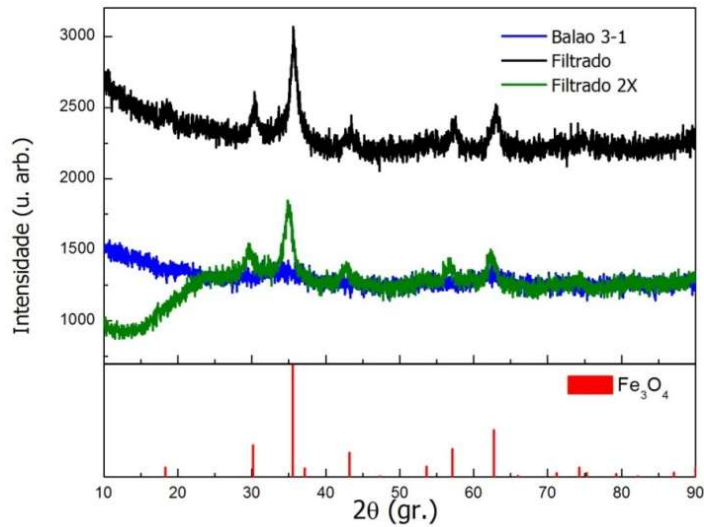
Nota: (\*) parâmetro de velocidade de adição de solução de base modificado. [13 e 15] velocidade de adição rápida, [14] velocidade de adição muito lenta. (\*\*) parâmetro de ordem de adição dos reagentes modificado. (\*\*\*) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:FeSO<sub>4</sub>:NaOH.

Fonte: Própria autora.

Já nas NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas através de métodos aquosos identificou-se qualitativamente a presença de propriedades magnéticas pelo uso de imã.

Na Figura 26 podemos observar pela técnica de DRX e indexação pelo software HighScore a formação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na síntese de NPs pelos métodos aquosos.

Figura 26 - DRX de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizada em meio aquoso.



Fonte: Própria autora.

O resultado do DRX indica a formação de óxido de ferro (II,III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  devendo ser oxidado posteriormente para a formação de óxido de ferro (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Como houve formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  através das sínteses aquosas, mas não houve formação através da Rota GU, esses resultados indicam que aparentemente a ureia do sistema Glicerol-Ureia está interagindo com o ferro não permitindo a formação de óxido de ferro através do processo de estabilização de face da NPs proposta pela Rota GU.

### 5.3 Determinação da pureza de nanopartículas de ZnO

Os resultados das purezas das amostras de NPs de ZnO sintetizadas em béquer de vidro (amostras 1 e 2) e em béquer de Teflon (amostra 3) pelo método  $\text{GU}_{\text{Ref}}$ , 3:1 relação molar Glicerol-Ureia a  $70^\circ\text{C}$ , analisadas por fluorescência de raios X estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados das análises de fluorescência de raios X de amostras de ZnO.

<b>Vidro</b>		<b>Teflon</b>	
<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	
<b>Composto</b>	<b>Concentração (%)</b>	<b>Composto</b>	<b>Concentração (%)</b>
ZnO	99,73	ZnO	99,82
SiO <sub>2</sub>	0,12	SiO <sub>2</sub>	0,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
SO <sub>3</sub>	0,03	SO <sub>3</sub>	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03		
		ZnO	99,75
		SiO <sub>2</sub>	0,16
		Cl	0,06
		SO <sub>3</sub>	0,01
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02

Fonte: Própria autora.

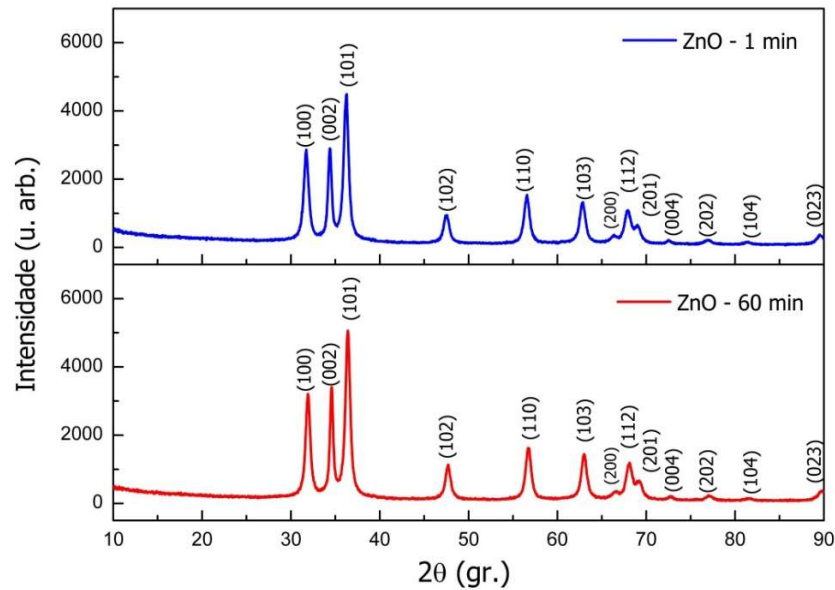
As purezas das amostras 1 e 2 (sintetizadas em béquer de vidro) de NPs de ZnO foram de 99,73% e 99,82% respectivamente. Já a pureza da amostra 3 sintetizada em béquer de teflon foi de 99,75%. Esses resultados indicam um elevado grau de pureza das NPs de ZnO produzidas pelo método GU, considerando que a pureza da NPs de ZnO comercial é de aproximadamente 99,95% (INITIATIVE, 2018). O tipo de béquer utilizado não influenciou na pureza do produto e os compostos encontrados em concentrações mínimas podem ser provenientes de poeiras, água, espátulas ou contaminantes dos reagentes utilizados. Apesar dos reagentes serem de pureza analítica há traços de contaminantes como o cloro (Cl), por exemplo.

## **5.4 Avaliação da influência do tempo de reação na síntese de nanopartículas de ZnO**

### **5.4.1 Avaliação da estrutura cristalina de formação de nanopartículas de ZnO pela técnica de DRX**

Pode-se observar pelos difratogramas da Figura 27, a formação de NPs de ZnO no início da reação e após 60 minutos de reação.

Figura 27 - Difratoograma de NPs de ZnO após 1 minuto e após 60 minutos de reação.



Fonte: Própria autora.

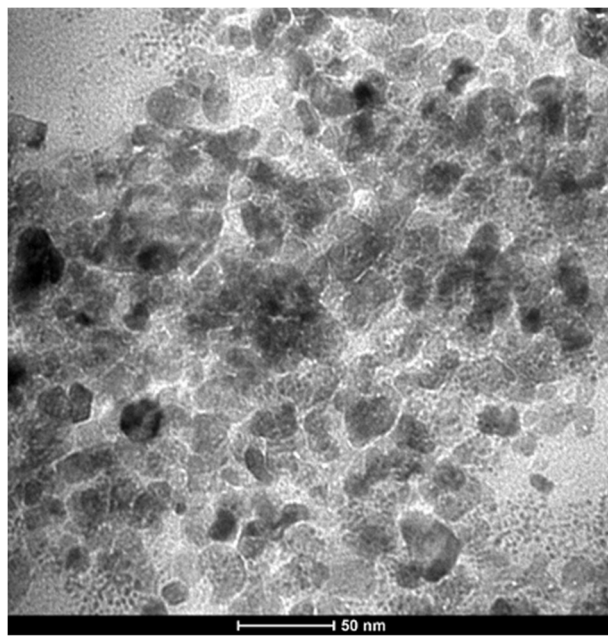
Os difratogramas foram indexados de acordo com a estrutura hexagonal de ZnO Wurtzita (grupo espacial P63mc) (PDF nº 36-1451) da base de dados ICSD.

Assim que a solução de base NaOH foi adicionada no meio reacional foi observado a transformação do meio, de incolor para turvo esbranquiçado, característico do óxido de zinco. Essa mudança de coloração nos indicou que as NPs de ZnO ou de Zn(OH)<sub>2</sub> eram formadas logo após a adição da base, o que foi comprovado pelos resultados das técnicas de DRX e MET. Esses resultados também demonstram a cristalinidade do ZnO, ou seja, não há resíduo de precursores (nitrato de zinco ou ureia) nas NPs de ZnO.

#### 5.4.2 Avaliação da morfologia das nanopartículas de ZnO pelo MET

O resultado da caracterização feita pela técnica de MET para a amostra das NPs de ZnO retiradas 1min após adição total de base pode ser observada na Figura 28.

Figura 28 - MET da amostra de NPs de ZnO retirada 1 min após a adição total da base.



Fonte: Própria autora.

A imagem nos permite observar a morfologia e o tamanho das NPs de ZnO, indicando que as NPs apresentam forma esférica, regiões com NPs muito pequenas e outras regiões com NPs maiores, indicando heterogeneidade com tamanhos em média de  $1,78 \pm 0,4$  nm,  $13,23 \pm 1,4$  nm e  $21,6 \pm 2,06$  nm. Essa heterogeneidade indica a diminuição da concentração do precursor ao longo do tempo já que começou a reagir imediatamente com a primeira adição de base, ou seja, assim que é adicionado base ao sistema há formação de nanopartículas maiores e com a diminuição da concentração do precursor tem início a formação de partículas menores.

Após 1 min de reação já há grande formação de NPs de óxido de zinco, o que era suposto acontecer somente após 1h30 de reação (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017).

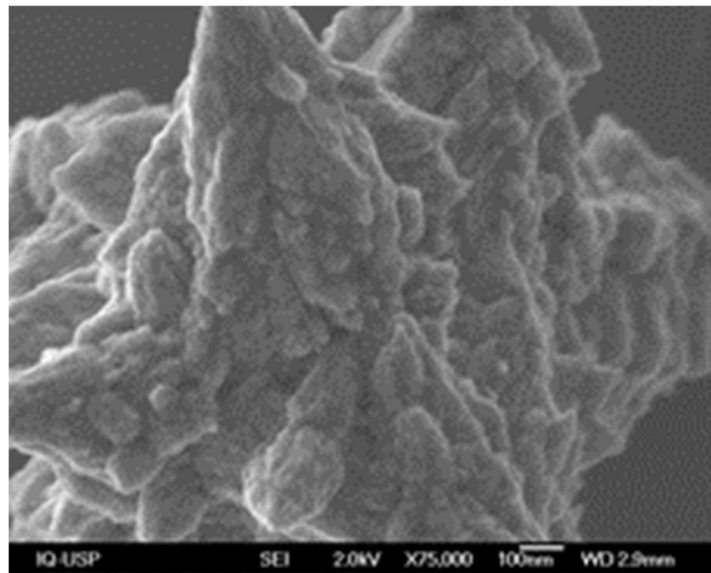
Com os resultados da técnica de DRX (indicando a formação de NPs cristalinas de ZnO com 1 min de reação) e da técnica de MET (mostrando a morfologia esférica, grande quantidade de NPs logo no início da reação e heterogeneidade) podemos afirmar que o tempo necessário para a reação de formação de NPs de ZnO pela Rota GU é em torno de 1 minuto, aumentando um pouco esse tempo (em torno de meia hora) para ocorrer uma melhor mistura e

consumo de todos os reagentes. A surpreendente diminuição do tempo de reação necessário para a produção de NPs de ZnO traz vantagens econômicas e competitivas para a Rota GU.

### 5.5 Avaliação da relação molar entre sal e base na Rota GU

A Figura 29 ilustra NPs de ZnO obtidas em razão molar sal:base 1:4 ( $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ ), ou seja, dobrando a concentração molar de base em relação ao que é utilizado em  $\text{GU}_{\text{ref}}$  (1:2  $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ ).

Figura 29 - MEV de NPs de ZnO sintetizada em relação molar 1:4  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e NaOH.



Fonte: Própria autora.

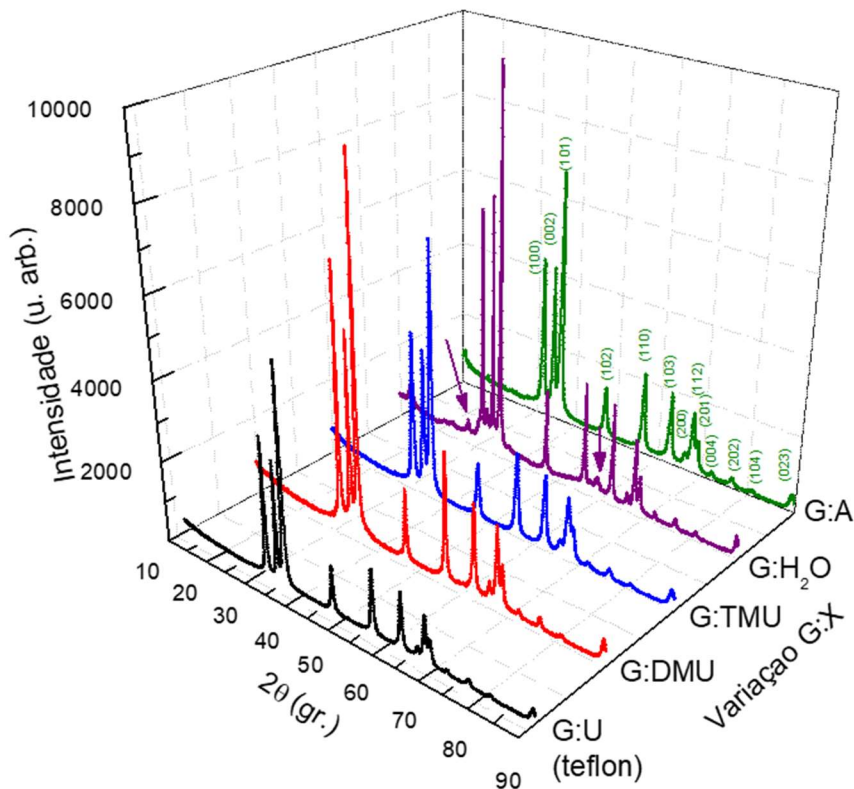
O aumento acima de 1:4 da relação molar de  $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$  leva a partículas micrométricas (Figura 29). Como relatado por outros estudos, o papel da base na nucleação e crescimento de NPs de ZnO segue a tendência: o aumento da concentração de  $\text{OH}^-$  acelera a reação ou pode causar modificações no tamanho e na forma das partículas (PIVA et al., 2017). Estes resultados estão relacionados à adsorção específica do ânion hidróxido em faces polares de ZnO e pela alteração da taxa de hidrólise dos precursores.

## 5.6 Avaliação do sistema Glicerol-Ureia na Rota GU

### 5.6.1 Avaliação da influência da Ureia na síntese de nanopartículas de ZnO e possíveis alternativas

Os resultados obtidos das NPs de ZnO com a substituição da ureia no sistema Glicerol-Ureia por acetona, água, tetrametilureia, dimetilureia, estão respectivamente apresentadas no difratograma da Figura 30.

Figura 30 - Difratograma de NPs de ZnO com substituições da Ureia no Sistema Glicerol-Ureia.



Fonte: Própria autora.

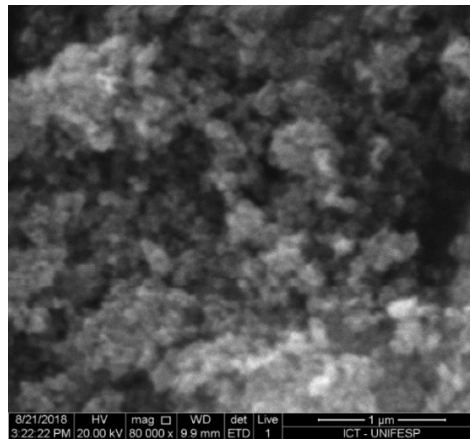
Foi realizado uma análise das NPs de ZnO sintetizadas no GU<sub>ref</sub> em béquer de teflon, para comparar com as substituições da ureia no sistema Glicerol-Ureia.

De acordo com os dados encontrados nos difratogramas temos ZnO cristalino em quase todas as substituições realizadas, com exceção da substituição da água no lugar da ureia onde podemos observar alguns picos não relacionados a ZnO, indicando a presença de outras substâncias em conjunto com as NPs de ZnO. Isso atesta a sensibilidade do sistema a quantidade de água na síntese, interferindo na formação de NPs de ZnO de alta pureza.



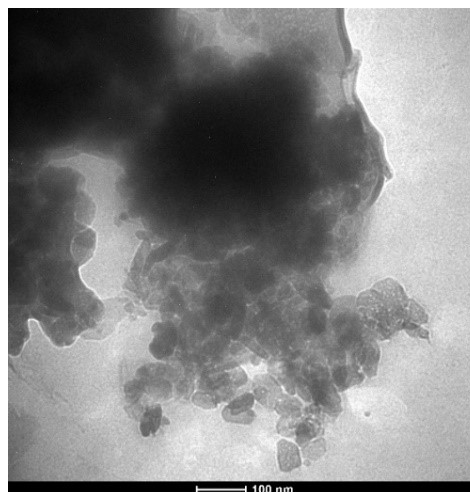
Os resultados obtidos pelo MET e MEV das NPs de ZnO com a substituição da ureia no sistema Glicerol-Ureia por acetona, dimetilureia, tetrametilureia, formamida e água estão respectivamente apresentadas nas Figuras 31, 32, 33, 34 e 35.

Figura 31 - MEV de NPs de ZnO sintetizada em temperatura ambiente e Glicerol-Acetona 3:1.



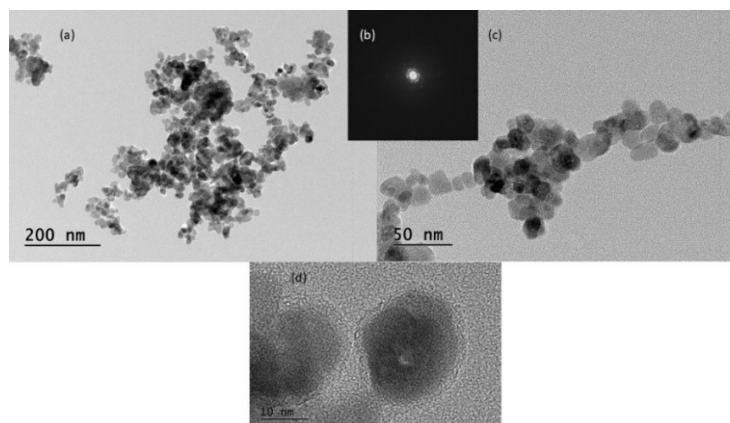
Fonte: Própria autora.

Figura 32 - MET da amostra de ZnO sintetizada em Glicerol-Dimetilureia 3:1.



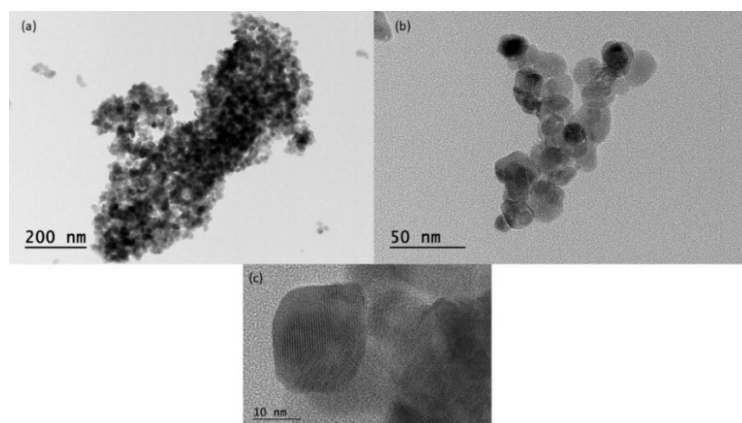
Fonte: Própria autora.

Figura 33 - MET da amostra de ZnO sintetizada em Glicerol-Tetrametilureia 3:1.



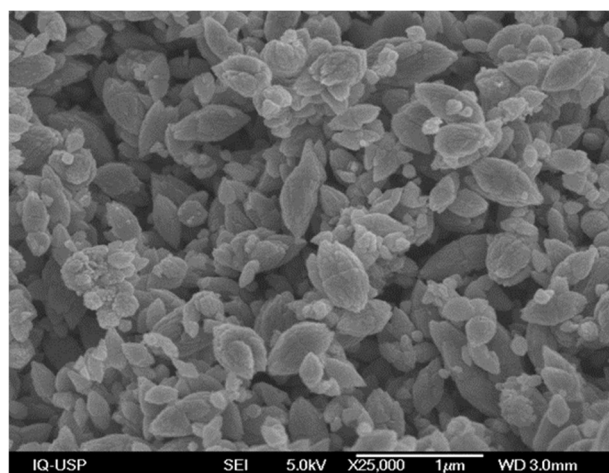
Fonte: Própria autora.

Figura 34 - MET da amostra de ZnO sintetizada em Glicerol-Formamida 3:1.



Fonte: Própria autora.

Figura 35 - MEV de NPs de ZnO sintetizada em Glicerol-Água 3:1.



Fonte: Própria autora.

Os tamanhos médios das NPs de ZnO variando o sistema Glicerol-Ureia estão apresentados na Tabela 7:

Tabela 7 – Tamanho médio das NPs de ZnO variando o sistema Glicerol-Ureia.

<b>Substituição do sistema GU</b>	<b>Tamanho médio (nm)</b>	<b>Morfologia</b>
Glicerol-Acetona	58 ± 6	Esférica
Glicerol-Dimetilureia	64 ± 6	Disforme
Glicerol-Tetrametilureia	15 ± 2	Esférica
Glicerol-Formamida	13 ± 2	Esférica
Glicerol-Água	165 ± 75	Disforme

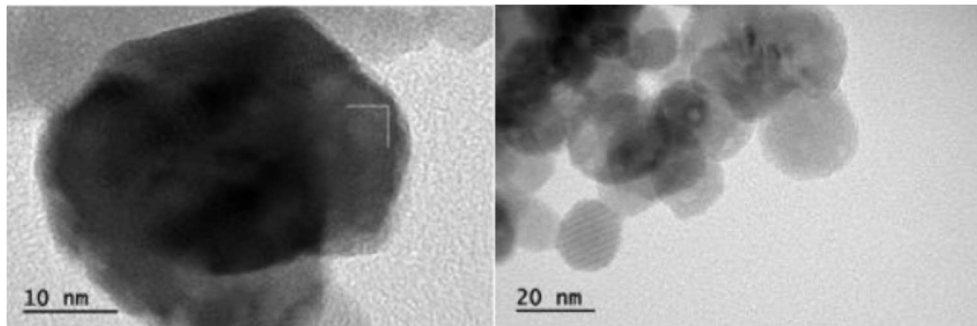
Fonte: Própria autora.

De acordo com os resultados apresentados nas Figura 31, Figura 33 e Figura 34, a acetona, o tetrametilureia e a formamida respectivamente, mostraram-se como alternativas para substituição da ureia no sistema Glicerol-Ureia, pois as NPs de ZnO estão em domínio de tamanho nanométrico e apresentam morfologia esférica. Já a substituição da ureia por dimetilureia (Figura 32) e água (Figura 35) não apresentaram bons resultados, pois as partículas de ZnO aumentaram de tamanho e apresentaram uma morfologia não-uniforme. Escolheu-se a utilização desses substituintes com o intuito de estudar possíveis efeitos dos grupos em uma estruturação de solventes. De acordo com os resultados encontrados, aparentemente essa estruturação do solvente não é determinante para o crescimento das partículas e sua morfologia, levando a hipótese de uma possível interação de estabilização de faces do ZnO do que algum efeito específico de estruturação de solventes.

### 5.6.2 Avaliação da relação molar Glicerol-Ureia na síntese de nanopartículas de ZnO

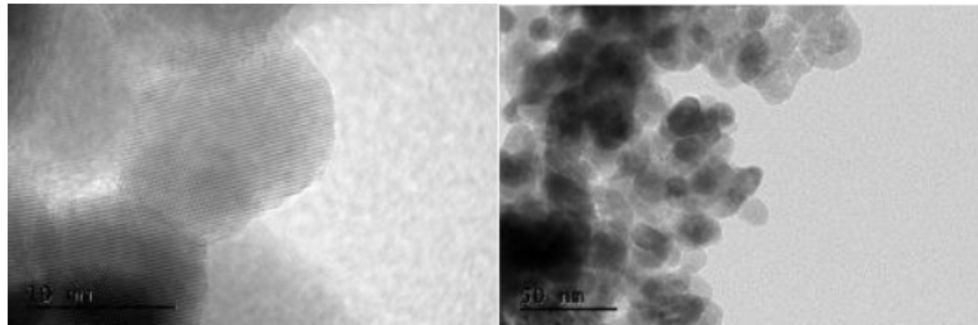
Podemos observar a morfologia das NPs de ZnO pelos resultados do MET onde foi variada a relação molar de Glicerol-Ureia para 1:1 (Figura 36), 2:1 (Figura 37) e 3:1 (Figura 38).

Figura 36 - MET de NPs de ZnO sintetizadas em GU 1:1.



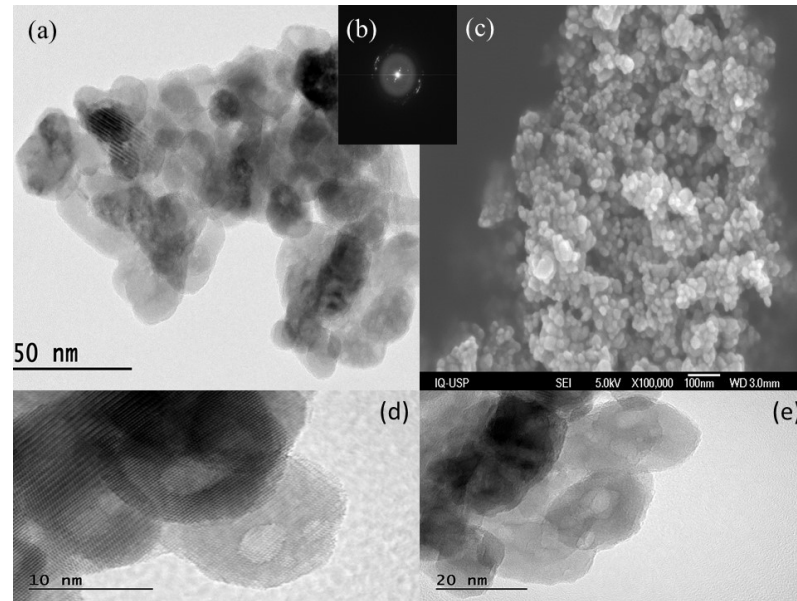
Fonte: Universidade de São Paulo (2017).

Figura 37 - MET de NPs de ZnO sintetizadas em GU 2:1.



Fonte: Universidade de São Paulo (2017).

Figura 38 – MET e MEV da amostra de ZnO sintetizadas em GU 3:1 (GU<sub>Ref</sub>).

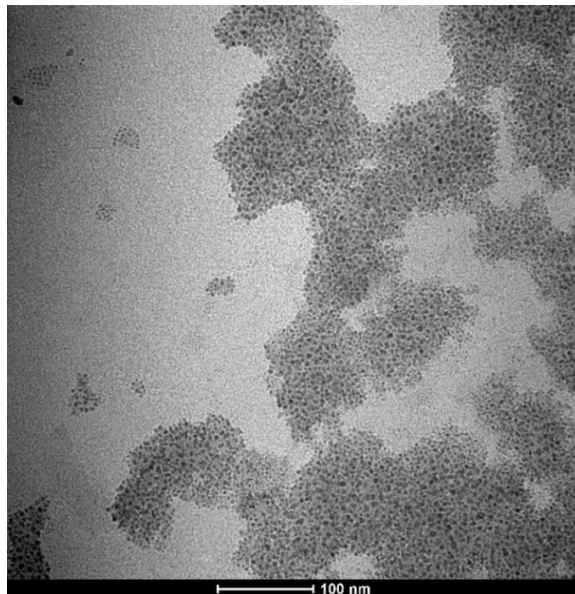


(a) imagem MET, mostrando a sua forma esférica e aglomeração, (b) Difração de elétrons da área selecionada mostrando a cristalinidade, (c) imagem de MEV revelando a distribuição média do tamanho e morfologia, (d) e (e) imagem MET, mostrando a forma esférica e o tamanho.

Fonte: Própria autora.

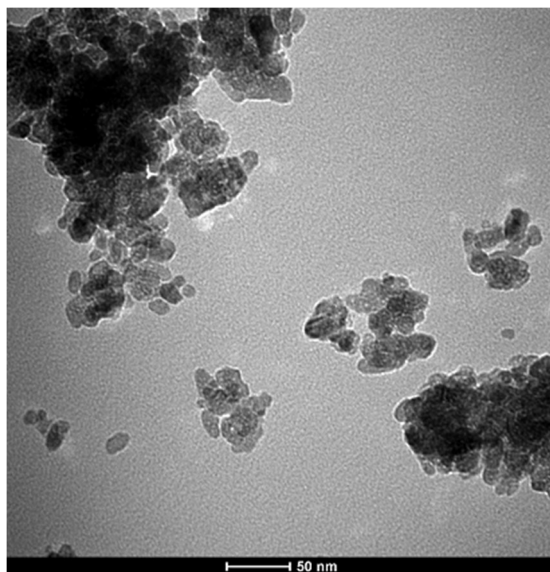
Foram realizadas sínteses de NPs de ZnO na proporção molar Glicerol-Ureia 5:1 (Figura 39) e 10:1 (Figura 40) conforme apresentado nas Figuras 39 e 40.

Figura 39 - MET de NPs de ZnO sintetizadas em Glicerol-Ureia 5:1.



Fonte: Própria autora.

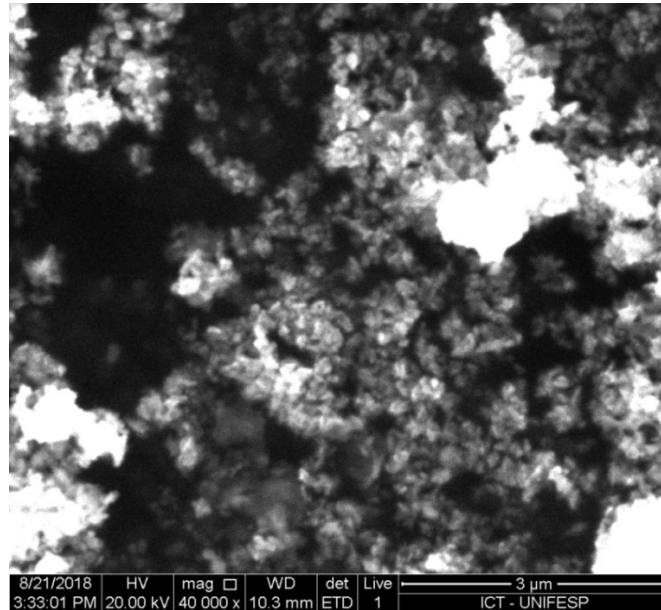
Figura 40 - MET de NPs de ZnO sintetizadas em Glicerol-Ureia 10:1.



Fonte: Própria autora.

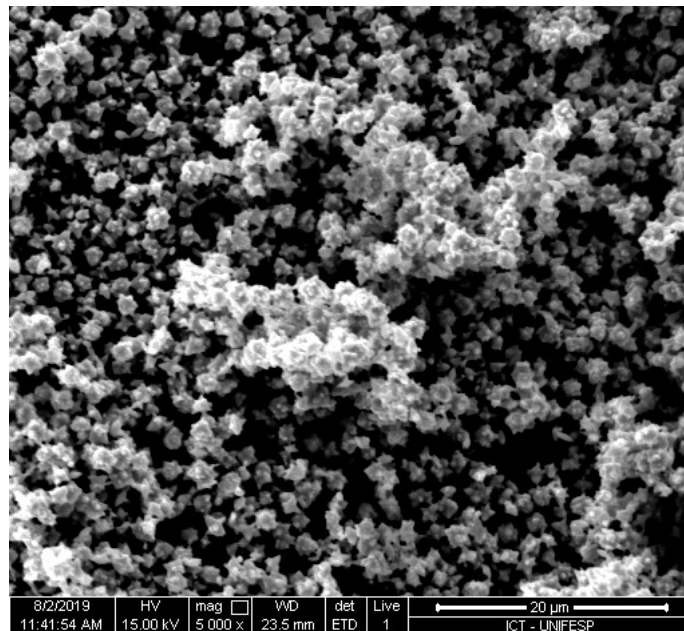
Os resultados obtidos pelo MEV das NPs de ZnO com substituições no sistema Glicerol-Ureia como: água substituindo glicerol, somente glicerol utilizado e somente glicerol utilizado com aumento na quantidade de água na solução de NaOH estão respectivamente apresentadas nas Figuras 41, 42 e 43.

Figura 41 - MEV de NPs de ZnO sintetizada em Água-Ureia 3:1.



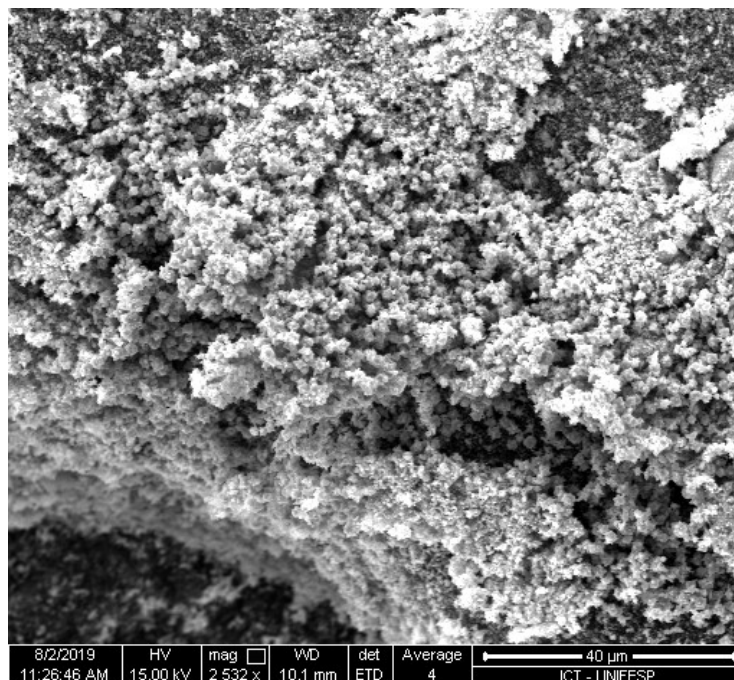
Fonte: Própria autora.

Figura 31 - MEV de NPs de ZnO sintetizada somente com Glicerol.



Fonte: Própria autora.

Figura 43 - MEV de NPs de ZnO sintetizada somente com Glicerol.



Fonte: Própria autora.

O tamanho médio das NPs de ZnO variando a relação molar de GU está apresentado na Tabela 8:

Tabela 8 – Tamanho médio das NPs de ZnO modificando a relação molar GU.

Glicerol: Ureia	Tamanho médio (nm)	Morfologia
1:1	$19 \pm 5$	Esférica
2:1	$16 \pm 5$	Esférica
3:1	$18 \pm 2$	Esférica
5:1	$5,1 \pm 0,8$	Esférica
10:1	$15 \pm 4$	Disforme
Água - Ureia	$76 \pm 13$	Disforme
Glicerol-Água	$165 \pm 75$	Disforme
Glicerol	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^3$	Estrela
*Glicerol	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	Estrela

Nota: (\*) modificação também na solução de NaOH com aumento da quantidade de H<sub>2</sub>O para 16 mL de H<sub>2</sub>O.

Fonte: Própria autora.



A relação molar 3:1 de Glicerol-Ureia ( $GU_{Ref}$ ) tem se mostrado eficiente na formação de NPs de ZnO na faixa de 15-25nm com morfologia esférica e baixo índice de polidispersão (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017). Sendo essa relação molar a utilizada como referência para a Rota GU e para comparar resultados na busca por otimização da rota, isso ocorre devido sua melhor performance nas caracterizações das amostras e na sua excelente reprodutibilidade.

Visando a otimização da Rota GU, variou-se a concentração de ureia do sistema Glicerol-Ureia, para se encontrar uma proporção molar em que as NPs se mantêm esféricas e de boa uniformidade. Foram feitos experimentos exploratórios (5:1 e 10:1 relação molar de Glicerol-Ureia) diminuindo a concentração de ureia e mantendo a concentração de glicerol. Os resultados foram comparados com dados de experimentos previamente realizados (1:1, 2:1 e 3:1 relação molar de Glicerol-Ureia). Essa comparação dos dados permitiu concluir que em proporções molares inferiores à 10:1 de Glicerol-Ureia as NPs de ZnO se mantem em domínio de tamanho nanométrico e de morfologia esférica. Já na proporção molar 10:1 nota-se o início da perda de morfologia esférica, tornando-se não uniforme. Em uma proporção molar maior de Glicerol-Ureia as NPs apresentam tamanho médio dentro do esperado comparando-se com  $GU_{Ref}$ , mas podemos observar uma grande perda de uniformidade (com partículas em torno de 30 nm e outra em torno de 14 nm).

As NPs de ZnO sintetizadas apenas com glicerol Figura 42 e Figura 43, apresentaram domínio de tamanho micrométrico e morfologia no formato de estrela.

A ureia mostrou-se importante elemento na síntese de NPs de ZnO, o que foi comprovado pelos resultados da variação da relação molar de Glicerol-Ureia, os quais apresentaram NPs de morfologia não-uniforme quando a proporção molar era maior que 10:1 e pelos resultados apresentados na substituição da ureia por água ou só glicerol, apresentando partículas micrométricas e de morfologia não uniforme.

A ureia é citada na literatura como sendo capaz de orientar seu momento quadripolo de acordo com o centro de carga, aumentando a solubilização de íons, além de realizar ligações de hidrogênio (ZHANG; RUAN; ZHOU, 2001; OSKAM, 2006; POLITI et al., 2017). Chen et al. (2016), demonstra em seu estudo sobre

cadeias de nanoflores de ouro que a ureia possui um papel crítico na síntese, impedindo o crescimento contínuo das nanopartículas em aglomerados maiores e induzindo a coalescência das nanoflores adjacentes em nanoconchas, promovendo fusão das pontas das nanoflores.

O glicerol, por ser um poliol, tem maior viscosidade e propriedades de formar ligações de hidrogênio que podem interagir com as hidroxilas remanescentes nas faces do ZnO (FIÉVET et al., 2006; UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017).

Portanto, supõe-se dos resultados obtidos que a composição de Glicerol-Ureia desempenha um papel importante através de propriedades solventes específicas e gerais, tanto o glicerol como a ureia podem ajudar na estabilização da nucleação inicial, através da adsorção polar e não polar nas faces de ZnO, favorecendo as etapas de hidroxilação do sal de zinco, através de estruturação por oxolação e olação. Assim a composição Glicerol-Ureia desempenha um papel importante na formação e morfologia das nanopartículas.

## **5.7 Proposta de Mecanismo de Síntese de NPs de ZnO pela Rota GU**

Encontrou-se nos estudos propostos a comprovação que a Rota GU produz NPs de ZnO em curto tempo de reação, baixas temperaturas, com alto rendimento em massa do produto e elevada pureza.

Variou-se as proporções molares da Rota GU buscando delimitar o alcance da Rota na produção de NPs cristalinas e uniformes. As variações das proporções molares mostraram:

- Solvente Glicerol-Ureia: até 10:1 garante NPs uniformes;
- Sal precursor e base: Até 1:4 garante formação de partículas em domínio nanométrico.

Testou-se substituintes da ureia no sistema de solvente Glicerol-Ureia, para estudar possíveis efeitos de grupos numa possível estruturação do solvente, onde: acetona, tetrametilureia e formamida demonstraram ser bons substituintes, já dimetilureia e água não. Aparentemente essa estruturação de solvente no crescimento das NPs não é determinante, levando a hipótese de estabilização de superfície das faces de NPs de ZnO.

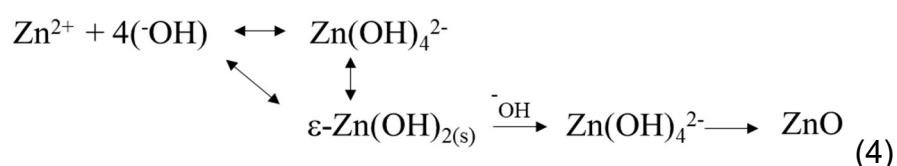
No estudo do sistema de solventes, testou-se os solventes Água-Ureia e somente glicerol. Como os resultados foram partículas micrométricas, determinou-

se a importância do sistema de solvente Glicerol-Ureia o que culminou na proposta de mecanismo apontada no artigo do APÊNDICE A da New Journal of Chemistry (NJ-ART-08-2019-004331) (BRAZUNA et al., 2019).

Essa proposta de mecanismo para a Rota GU na produção de NPs de ZnO encontra-se abaixo.

O mecanismo conhecido para formar NPs de ZnO em meio poliol na presença de OH envolve a formação dos precursores de carga neutra  $Zn_2(OAc)_4$ -diGlicol e  $Zn_2(OAc)_3$ -Glicol, hidrólise forçada e subsequente condensação progressiva para ZnO via reações de oxolação e olação em temperatura elevada (DAKHLAOUI et al., 2009; FIÉVET et al., 2018). Assim, a taxa de hidrólise vem sendo apontada como fundamental para o controle do tamanho e da forma de NPs. Curiosamente, o mecanismo da Rota GU segue outro caminho, já que a reação ocorre quase imediatamente formando a quantidade total de ZnO e a função do OH mostra-se diferente.

Como o intermediário  $Zn(OH)_2$  foi obtido quando se utilizou a relação molar 1:1 de  $(Zn^{2+}/OH)$  em estudos anteriores, o mecanismo deve seguir aquele que ocorre em solução aquosa (PIVA et al., 2017; UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2017). Segundo Chen et al. (2016), em condições alcalinas, a etapa determinante da taxa de partículas de ZnO é a condensação de  $Zn(OH)_4^{2-}$ , anteriormente formado a partir de hidroxilação do precursor de zinco, conforme demonstrado na Equação 4.



Assim a reatividade aumentada para formar NPs de ZnO pela Rota GU pode ser atribuída as interações preferenciais de cátion-dipolo e ligações de hidrogênio com as espécies em todas as etapas, como segue:

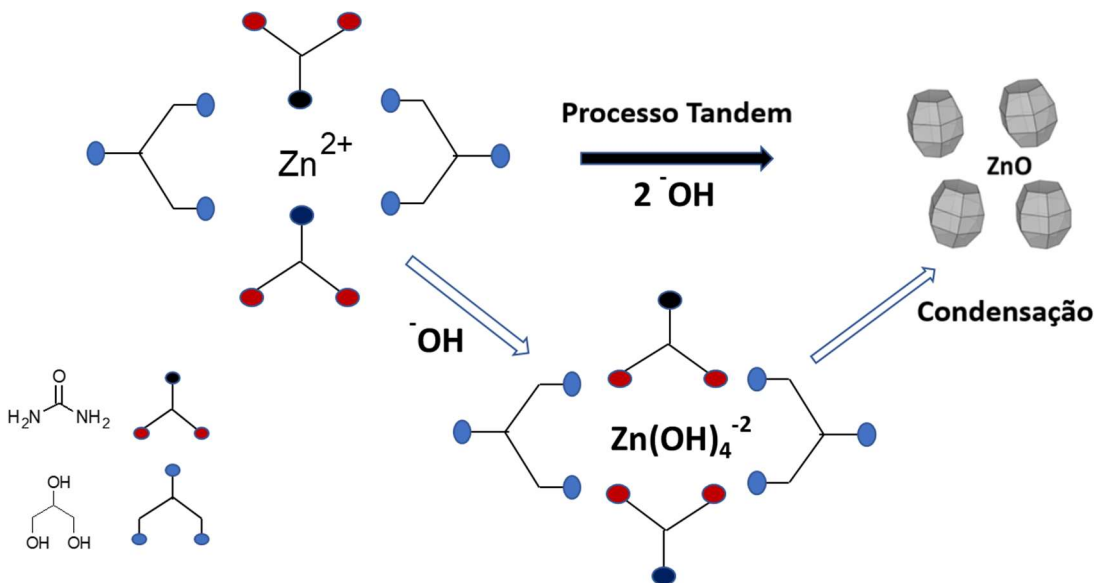
- 1) Interação cátion-dipolo pode ocorrer entre a ureia carbonílica e  $Zn^{+2}$  aumentando a solubilização do sal de zinco. Com a adição da base, ocorre uma rápida hidroxilação formando  $Zn(OH)_2$  e  $Zn(OH)_4^{2-}$  devido à

solvatação através da ligação de hidrogênio de grupos amino ureia e moléculas de glicerol.

- 2) As espécies  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  se convertem em ZnO através de uma condensação rápida, via oxolação e olação, dando origem a núcleos elementares que crescem até NPs de ZnO. O crescimento deve ser conduzido em uma forma de estabilização de faces, conforme previsto pela cristalização clássica (WANG et al., 2014).

Como os intermediários  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  e  $\text{Zn(OH)}_2$  não são identificados utilizando-se a relação molar de 1:2 ( $\text{Zn}^{2+}:\text{OH}^-$ ) durante a rápida reação das NPs de ZnO, o processo se assemelha ao de um mecanismo Tandem, como ilustrado na Figura 44:

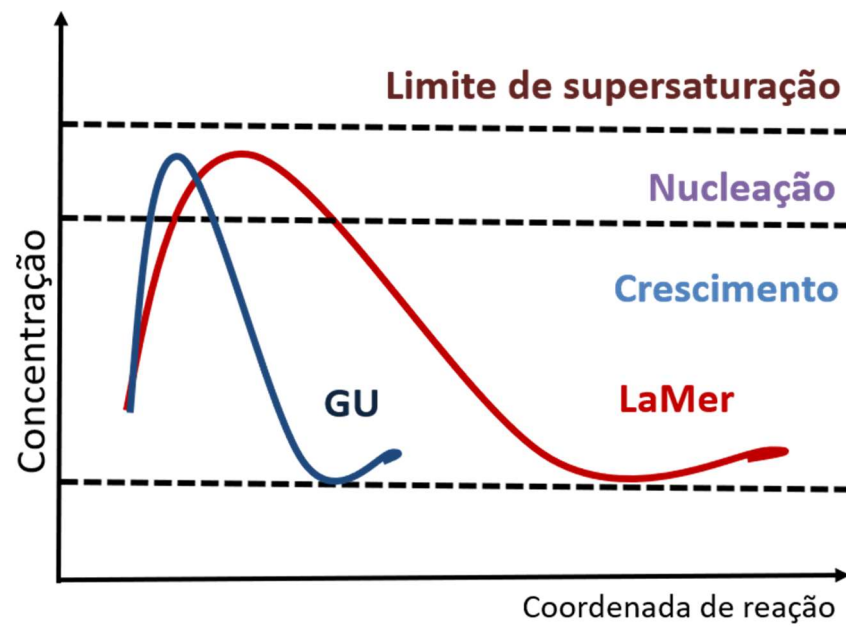
Figura 44 - Diagrama esquemático do mecanismo em tandem para a formação de NPs de ZnO.



Fonte: BRAZUNA et al. (2019).

Como as NPs produzidas pela Rota GU são monodispersas, apresentam nucleação e crescimento em etapas distintas e se assemelham ao modelo clássico de LaMer, mas em um tempo muito menor, temos na Figura 45 uma proposta de formação dessas NPs.

Figura 45 – Ilustração da proposta de formação de NPs pela Rota GU.



Fonte: Própria autora.

## 6 CONCLUSÕES

A Rota Sintética Glicerol-Ureia mostrou-se robusta para a produção de NPs de Óxido de Zinco, chegando à pureza média de  $99,77\% \pm 0,035$ .

O tempo de reação para obtenção de NPs de ZnO cristalinas, de morfologia definida e baixo índice de polidispersão que era estimado em no máximo 2 horas, foi redefinido para menos de 10 minutos de reação de acordo com os resultados apresentados na Difração de Raios X e na MEV. A drástica diminuição do tempo de reação traz grande vantagem comercial para o método GU.

Foram realizados diversos testes em meio glicerol para a solubilização da base, os resultados indicaram a importância da água na reação visto que a base não solubilizou em qualquer meio com glicerol, somente em água. Conclui-se que a água é vital para a reação por ser o melhor solvente para a base utilizada no estudo, além de participar nas etapas de oxidação e redução ao longo do processo de condensação da solução para formação de NPs de ZnO.

A relação molar 3:1 de Glicerol-Ureia tem se mostrado eficiente na formação de NPs de ZnO na faixa de 15-25 nm e com morfologia esférica, foram testadas diferentes proporções entre Glicerol- Ureia e constatou-se que até a proporção molar 10:1 as partículas se mantêm dentro do tamanho nanométrico, modificando essa proporção de glicerol-ureia as partículas tornam-se de domínio micrométrico e com alto índice de polidispersão.

A ureia mostrou ter um papel importante no método para formação de NPs, visto que a utilização do glicerol puro acarretou na formação de partículas em domínio micrométrico. Esse resultado confirma a influência da ureia no sistema GU devido a sua capacidade de formar ligações de hidrogênio e direcionar seus momentos quadripolos contribuindo para a estabilização das NPs de ZnO. Identificou-se que das alternativas à ureia, a acetona, a tetrametilureia e a formamida são eficientes na formação de ZnO formando NPs cristalinas e de baixo índice de polidispersão. Já para outros substituintes como a dimetilureia e a água observou-se que a morfologia das moléculas se tornou não-uniforme e as NPs exibiram alto índice de polidispersão. No sistema Água-Ureia as NPs mostraram-se sem morfologia definida o que indica o papel importante do Glicerol no sistema GU, que como poliol tem propriedades de formar ligações de hidrogênio que contribuem com a estabilização das faces das NPs de ZnO.

A Rota Gu permitiu a formação de partículas de CuO monoclinicas de fase única, mas somente após calcinação, necessitando de um maior estudo para ajustes específicos dentro da Rota GU em busca de melhores resultados.

Não foram encontrados bons resultados para a formação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pois a ureia reagiu com o ferro, desativando o sistema de formação de óxido metálico.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, Syed Mustansar et al. One-pot synthesis of a composite of monodispersed CuO nanospheres on carbon nanotubes as anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 574, p.221-226, out. 2013.

ABRAHAMS, S. C.; BERNSTEIN, J. L. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, n. 7, p.1233-1236, 1 jul. 1969.

AGARWAL, Happy; KUMAR, S. Venkat; RAJESHKUMAR, S. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. **Resource-efficient Technologies**, v. 3, n. 4, p.406-413, dez. 2017.

AKIR, Sana et al. Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p.10259-10265, jun. 2016.

ALLMANN, Rudolf; HINEK, Roland. The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 63, n. 5, p.412-417, 17 ago. 2007.

ALTOMARE, Angela et al. QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, n. 2, p.598-603, 21 fev. 2015.

ALVIM, Paula Queiroz. **Estudo da mobilização magnética de células-tronco mesenquimais marcadas com nanopartículas de maghemita funcionalizadas com citrato sob efeito de diferentes campos magnéticos em um modelo murino de fibrose pulmonar**. 2016. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biologia Animal, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, Brasília, 2016. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/handle/10482/22135>. Acesso em: 07 dez. 2017

AMERICAN ZINC LEAD AND SMELTING CO (United States). Calbeck John Henry. **Production of zinc oxide**. US nº 2603554A, 01 jun. 1948, 15 jul. 1952.

AMERICAN ZINC LEAD AND SMELTING CO (United States). Harlan A Depew. **Purification of zinc oxide**. US nº 2372367A, 28 maio 1941, 27 mar. 1945.

BAIG, R. B. Nasir; VARMA, Rajender S. Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis. **Chem. Commun.**, v. 49, n. 8, p.752-770, 2013.

BAO, Yuping et al. Magnetic nanoparticles: material engineering and emerging applications in lithography and biomedicine. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 1, p.513-553, 1 set. 2015.



BAUER, Lisa M. et al. Magnetic Particle Imaging Tracers: State-of-the-Art and Future Directions. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 13, p.2509-2517, 17 jun. 2015.

BAUM, Fábio. **Dinâmica de crescimento de nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/148466>. Acesso em: 22 mar. 2019.

BEN-MOSHE, Tal et al. Copper Oxide Nanoparticle-Coated Quartz Sand as a Catalyst for Degradation of an Organic Dye in Water. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 6, p.3105-3115, 2 fev. 2012.

BINI, Rafael A. et al. Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with different amino-functional alkoxy silanes. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 4, p.534-539, fev. 2012.

BRAYNER, Roberta et al. **Nanomaterials: A Danger or a Promise? : A Chemical and Biological Perspective**. London: Springer London; Heidelberg; New York Dordrecht, 2013. 399 p. Disponível em: 10.1007/978-1-4471-4213-3. Acesso em: 10 mar. 2019.

BRAYNER, Roberta et al. Toxicological Impact Studies Based on Escherichia coli Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium. **Nano Letters**, v. 6, n. 4, p.866-870, abr. 2006.

BRAYNER, Roberta et al. ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Ecotoxicological Studies. **Langmuir**, v. 26, n. 9, p.6522-6528, 4 maio 2010.

BRAZUNA, Lorena Portela et al. Effect of lithium and sodium ions on the size and morphology of ZnO nanoparticles synthesized by a glycerol-urea route. **New Journal Of Chemistry**, v. 43, n. 48, p.18988-18995, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c9nj04331d>. Acesso em: 30 dez. 2019.

CHEN, Hongyu et al. Thermodynamics versus Kinetics in Nanosynthesis. **Angewandte Chemie International Edition**. Weinheim, p. 2022-2051. 23 dez. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201402986>. Acesso em: 10 mar. 2019.

CHEN, Jian-hao et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 4, p.206-209, 23 mar. 2008.

CHEN, Li-xian et al. One-step wet-chemical synthesis of gold nanoflower chains as highly active surface-enhanced Raman scattering substrates. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 222, p.937-944, jan. 2016.

CHEN, Wei et al. Polyol synthesis and chemical conversion of Cu<sub>2</sub>O nanospheres. **Nano Research**, v. 5, n. 5, p.320-326, maio 2012.

CHU, Yi; XING, Yingjie; XU, H. Q. Synthesis Of Samarium Oxychloride Nanoplates By Chemical Vapour Deposition. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 14, n. 1, p.33-40, jan. 2019.

COLÓN, G. et al. Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, n. 1-2, p.30-38, set. 2008.

COUTO, Giselle Giovanna do. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/4287>. Acesso em: 03 nov. 2018.

CUSHING, Brian L.; KOLESNICHENKO, Vladimir L.; O'CONNOR, Charles J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p.3893-3946, set. 2004.

DEGEN, Thomas et al. The HighScore suite. **Powder Diffraction**, v. 29, n. 2, p.13-18, 30 out. 2014.

DEMORTIÈRE, A. et al. Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p.225-232, 2011.

DONG, H.; CHEN, Y.-c.; FELDMANN, C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. **Green Chemistry**, v. 17, n. 8, p.4107-4132, 2015.

DUMBRAVA, Anca et al. Influence of Synthesis Route on the Structure and Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Functionalized with Anthocyanins from Raw Vegetable Extracts. **Ecs Journal of Solid State Science and Technology**, v. 6, n. 12, p.870-878, 2017.

ETACHERI, Vinodkumar et al. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p.1-29, dez. 2015.

ETHIRAJ, Anita Sagadevan; KANG, Dae Joon. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 1, p.70-75, 2012.

EUSTIS, Susie; EL-SAYED, Mostafa A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, n. 3, p.209-217, 2006.

FEIGL, C.; RUSSO, S. P.; BARNARD, A. S. Safe, stable and effective nanotechnology: phase mapping of ZnS nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 24, p.4971-4980, 2010.

FELDMANN, C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. **Solid State Sciences**, v. 7, n. 7, p.868-873, jul. 2005.

FELDMANN, C.; JUNGK, H.-o. Preparation of sub-micrometer LnPO<sub>4</sub> particles (Ln = La, Ce). **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 15, p.3251-3254, 2002.

FELDMANN, Claus; METZMACHER, Christof. Polyol mediated synthesis of nanoscale MS particles (M = Zn, Cd, Hg). **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 10, p.2603-2606, 2001.

FERGUSON, R. Matthew et al. Magnetic Particle Imaging With Tailored Iron Oxide Nanoparticle Tracers. **IEEE Transactions on Medical Imaging**, v. 34, n. 5, p.1077-1084, maio 2015.

FIÉVET, F.; LAGIER, J.p.; FIGLARZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. **Mrs Bulletin**, v. 14, n. 12, p.29-34, dez. 1989.

FIÉVET, F. et al. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. **The Royal Society of Chemistry: Chemical Society Reviews**. London, p. 5187-5233. 15 jan. 2018. Disponível em: DOI: 10.1039/c7cs00777a. Acesso em: 10 abr. 2019.

GABBAY, Jeffrey et al. Copper Oxide Impregnated Textiles with Potent Biocidal Activities. **Journal of Industrial Textiles**, v. 35, n. 4, p.323-335, abr. 2006.

GOESMANN, Helmut; FELDMANN, Claus. Nanoparticulate Functional Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 8, p.1362-1395, 27 jan. 2010.

GONZAGA, Luiziana Aparecida. **Síntese e caracterização de pigmentos nanoestruturados à base de CeO<sub>2</sub> e dopados com terras raras**. 2017. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/151927>. Acesso em: 25 jul. 2017.

HANNA, W. et al. Grain size stability in a cryomilled nanocrystalline Al alloy powders containing diamantane nanoparticles. **Materials Science and Engineering: A**, v. 746, p.290-299, fev. 2019.

HENRY, Marc; JOLIVET, Jean Pierre; LIVAGE, Jacques. Aqueous chemistry of metal cations: Hydrolysis, condensation and complexation. **Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-gel Glasses**, p.153-206, 26 dez. 2005.

HERVAULT, Aziliz et al. Doxorubicin loaded dual pH- and thermo-responsive magnetic nanocarrier for combined magnetic hyperthermia and targeted controlled drug delivery applications. **Nanoscale**, v. 8, n. 24, p.12152-12161, 2016.

HERVAULT, Aziliz; THANH, Nguyễn Thị Kim. Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer. **Nanoscale**, v. 6, n. 20, p.11553-11573, 2014.

HUAMAN, Jhon L. Cuya et al. Copper nanoparticles synthesized by hydroxyl ion assisted alcohol reduction for conducting ink. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 20, p.7062-7069, 2011.

INITIATIVE, National Nanotechnology. **Fundamental Concepts in Nanoscience and Nanotechnology**. 2018. Disponível em: <https://www.nano.gov/>. Acesso em: 05 maio 2018.

JAIN, Navin; BHARGAVA, Aprit; PANWAR, Jitendra. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p.549-555, maio 2014.

KRÓL, A. et al. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. **Advances In Colloid and Interface Science**, v. 249, p.37-52, nov. 2017.

KHANDHAR, Amit P. et al. Tailored magnetic nanoparticles for optimizing magnetic fluid hyperthermia. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 100, n. 3, p.728-737, 30 dez. 2011.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, Agnieszka; JESIONOWSKI, Teofil. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, v. 7, n. 4, p.2833-2881, 9 abr. 2014.

KOOLE, Rolf et al. Size Effects on Semiconductor Nanoparticles. **Nanoparticles**, p.13-51, 2014. Springer Berlin Heidelberg. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-44823-6\\_2](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-44823-6_2).

KRISHNAN, Kannan M. Biomedical Nanomagnetism: A Spin Through Possibilities in Imaging, Diagnostics, and Therapy. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 46, n. 7, p.2523-2558, jul. 2010.

KUMAR, Brajesh et al. Green Approach for Fabrication and Applications of Zinc Oxide Nanoparticles. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2014, p.1-7, 2014.

KUO, Chia-liang et al. Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications. **Ceramics International**, v. 36, n. 2, p.693-698, mar. 2010.

LAMER, Victor K.; DINEGAR, Robert H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, Columbia, v. 72, n. 11, p.4847-4854, 17 nov. 1950.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p.102-113, 1 abr. 1978.

LIMA-TENÓRIO, Michele K. et al. Magnetic nanoparticles: In vivo cancer diagnosis and therapy. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 493, n. 1-2, p.313-327, set. 2015.

LIZ-MARZÁN, Luis M. Nanometals. **Materials Today**, v. 7, n. 2, p.26-31, fev. 2004.

LOFGREEN, Jennifer E.; OZIN, Geoffrey A. Controlling morphology and porosity to improve performance of molecularly imprinted sol-gel silica. **The Royal Society of Chemistry: Chemical Society Reviews**, London, v. 43, n. 3, p.911-933, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60276A>. Acesso em: 12 abr. 2018.

MARTINKOVA, L et al. Biodegradation potential of the genus *Rhodococcus*. **Environment International**, v. 35, n. 1, p.162-177, jan. 2009.

MARTINS, Tereza S.; HEWER, Thiago L. R.; FREIRE, Renato S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p.2001-2006, 25 out. 2007.

MAYRINCK, Caroline et al. Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p.1185-1204, 2014.

MERKYS, Andrius et al. COD. **Journal of Applied Crystallography**, v. 49, n. 1, p.292-301, 1 fev. 2016.

METALLIC WASTE SOLUTIONS PTY LTD (United States). Shaw, Raymond, Walter. **CATALYTIC ZINC OXIDE**. US nº 20150367327A1, 14 fev. 2013, 21 ago. 2014.

MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3, p.653-658, 14 maio 2008.

MORE: Mecanismo online para referências, versão 2.0. Florianópolis: UFSC Rexlab, 2013. Disponível em: <http://www.more.ufsc.br/>. Acesso em: 30 jun 2019.

MORITZ, Michał; GESZKE-MORITZ, Małgorzata. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p.596-613, jul. 2013.

MOVAHEDI, Farnaz; MASROURI, Hassan; KASSAEE, M.z.. Immobilized silver on surface-modified ZnO nanoparticles: As an efficient catalyst for synthesis of propargylamines in water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p.52-57, dez. 2014.

NAGAJYOTHI, P.C. et al. Characterization, antibacterial, antioxidant, and cytotoxic activities of ZnO nanoparticles using Coptidis Rhizoma. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 24, n. 17, p.4298-4303, set. 2014.

NEZAMZADEH-EJHIEH, Alireza; HUSHMANDRAD, Shohreh. Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 388, n. 1-2, p.149-159, nov. 2010.

NGUYEN, Thanh-dinh. From formation mechanisms to synthetic methods toward shape-controlled oxide nanoparticles. **Nanoscale**, v. 5, n. 20, p.9455-9454, 2013.

NIEDERBERGER, Markus; GARNWEITNER, Georg. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, n. 28, p.7282-7302, 25 set. 2006.

NOGUEIRA, Maria Rita Chaves. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de ferro para a ozonização de sulfametoxazol**. 2014. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

OCAÑA, Manuel; RODRIGUEZ-CLEMENTE, Rafael; SERNA, Carlos J. Uniform colloidal particles in solution: Formation mechanisms. **Advanced Materials**, v. 7, n. 2, p.212-216, fev. 1995.

OHIENKO, Oleksii; OH, Young-jei. New approach for more uniform size of Cu and Cu-CuO (core-shell) nanoparticles by double-salt reduction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 218, p.296-303, out. 2018.

OREL, Zorica Crnjak; MATIJEVIĆ, Egon; GOIA, Dan V. Conversion of uniform colloidal Cu<sub>2</sub>O spheres to copper in polyols. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 04, p.1017-1022, abr. 2003.

OSKAM, Gerko. Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, v. 37, n. 3, p.161-164, 24 fev. 2006.

PANDIMURUGAN, R.; THAMBIDURAI, S. Novel seaweed capped ZnO nanoparticles for effective dye photodegradation and antibacterial activity. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 4, p.1062-1072, jul. 2016.

PARK, Bong Kyun et al. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, n. 2, p.417-424, jul. 2007.

PIVA, D.H. et al. Antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles from Zn(OH)<sub>2</sub> dehydrated by azeotropic distillation, freeze drying, and ethanol washing. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 2, p.463-472, fev. 2017.

POLITI, Mario J. et al. Effect of urea on ion pair formation. The hydrophilic effect of urea. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p.173-177, maio 2017.

POLSHETTIWAR, Vivek; VARMA, Rajender S.. Green chemistry by nanocatalysis. **Green Chemistry**, v. 12, n. 5, p.743-754, 2010.

PRABHU, Yendrapati Taraka et al. X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 04, n. 01, p.21-28, 2014.

PRASAD, K.; JHA, Anal K. ZnO Nanoparticles: Synthesis and Adsorption Study. **Natural Science**, v. 01, n. 02, p.129-135, 2009.

SANGANI, Mohammad Hassani et al. Inhibitory effect of zinc oxide nanoparticles on pseudomonas aeruginosa biofilm formation. **Nanomedicine Journal**, Iranian, v. 2, n. 2, p.121-128, 6 fev. 2015.

SCHNEIDER, Caroline; RASBAND, Wayne S; ELICEIRI, Kevin W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p.671-675, 28 jun. 2012.

SCHUÉ, F. Colloids and interfaces with surfactants and polymers: an introduction. J Goodwin. John Wiley & Sons, Chichester, 2004. ISBN 0-470-84143-5. pp 285. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p.1899-1899, 28 set. 2004.

SHAH, Saqlain A. et al. Mixed Brownian alignment and Néel rotations in superparamagnetic iron oxide nanoparticle suspensions driven by an ac field. **Physical Review B**, v. 92, n. 9, p.1-25, 24 set. 2015.

SINGH, Ravi Chand et al. Synthesis of zinc oxide nanorods and nanoparticles by chemical route and their comparative study as ethanol sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, n. 1, p.352-357, dez. 2008.

SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A. liquid phase synthesis methodologies for the obtainment of rare earth-based inorganic nanomaterials. **Química Nova**, p.679-696, 2015.

SOUZA, Aryane Tofanello de. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas – um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa)**. 2011. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biofísica Molecular, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2011.

SRIVASTAVA, Varsha; GUSAIN, Deepak; SHARMA, Yogesh Chandra. Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p.9803-9808, dez. 2013.

STARK, W. J. et al. Industrial applications of nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p.5793-5805, 2015.

SUGIMOTO, Tadao. Preparation of monodispersed colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 28, p.65-108, 1987.

TARTAJ, Pedro et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Madrid, p.182-197, 18 jun. 2003.

TESTINO, Andrea et al. Continuous Polyol Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles Using a Segmented Flow Tubular Reactor (SFTR). **Molecules**, v. 20, n. 6, p.10566-10581, 8 jun. 2015.

TSUJI, Masaharu et al. Syntheses of Silver Nanofilms, Nanorods, and Nanowires by a Microwave-polyol Method in the Presence of Pt Seeds and Polyvinylpyrrolidone. **Chemistry Letters**, v. 33, n. 4, p.370-371, abr. 2004.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (Lorena, SP). Eduardo Rezende Triboni; Luis Augusto Alarcon Estrada; Marcos Felipe Russo Assumpção Schimidt; Rebeca Bacani. **Processo de obtenção de nanopartículas de óxido de zinco, nanopartículas obtidas e seu uso**. BR nº 10 2017 011345 0, 10 maio 2017, 30 maio 2017.

VIAU, G. et al. Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols. **Scripta Materialia**, Paris, v. 44, p.2263-2267, 14 dez. 2001.

WANG, Yawen et al. Thermodynamics versus Kinetics in Nanosynthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 7, p.2022-2051, 23 dez. 2014.

WANG, Yicheng et al. Space-confined physical vapour deposition of high quality ZnTe nanosheets for optoelectronic application. **Materials Letters**, v. 238, p.309-312, mar. 2019.

WANG, Yuliang; XIA, Younan. Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals. **Nano Letters**, v. 4, n. 10, p.2047-2050, out. 2004.

WEDLER, Gerd (Ed.). **Manual de química física**. 4. ed. Porto, Calouste Gulbenkian, 2001.

WITKIN, D.b.; LAVERNIA, E.J. Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 1, p.1-60, jan. 2006.

WILEY, Benjamin et al. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 10, p.1067-1076, out. 2007.



YAVETSKIY, R.P. et al. An approach to Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> optical nanostructured ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 2, p.257-260, fev. 2012.

YOUNG, R. A.. **The Rietveld Method (International Union of Crystallography Monographs on Crystal)**. Oxford University Press, 1995. 312 p.

YU, Qing-chun; ZHANG, Shi-chao; YANG, Bin. Dispersion of copper oxide supported on  $\gamma$ -alumina and its sulfation properties. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, n. 12, p.2644-2648, dez. 2011.

ZHANG, Han-xuan et al. Facile Fabrication of Ultrafine Copper Nanoparticles in Organic Solvent. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 7, p.705-708, 10 abr. 2009.

ZHANG, Lina; RUAN, Dong; ZHOU, Jinping. Structure and Properties of Regenerated Cellulose Films Prepared from Cotton Linters in NaOH/Urea Aqueous Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 25, p.5923-5928, dez. 2001.

## APÊNDICE A

Artigo publicado na New Journal of Chemistry - DOI: 10.1039/C9NJ04331D

### **Effect of lithium and sodium ions on size and morphology of ZnO nanoparticles synthesized by glycerol-urea route**

Lorena Portela Brazuna<sup>a</sup>, Thiago Galeote Tabuti<sup>a</sup>, Adrielle de Paula Silva<sup>b</sup>,  
Dayane Batista Tada<sup>b</sup>, Mario José Politi<sup>c</sup>, Rebeca Bacani<sup>a</sup>, Eduardo Rezende  
Triboni<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química (DEQUI). Estrada Municipal do Campinho, s/nº CEP 12.602-810, Lorena, SP - Brazil. Tel: 55-12- 3159-5000.

<sup>b</sup> Universidade Federal de São Paulo, Campus São José dos Campos (UNIFESP-SJC). Rua Talim, no 1201, São José dos Campos – Brazil.

<sup>c</sup> Laboratory of Photochemistry and Fast Kinetics Biochemistry and Chemistry Departments, Institute of Chemistry, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo, SP – Brazil.

*\*Corresponding Author.*

E-mail: tribonier@usp.br

### Abstract

ZnO nanoparticles having spherical and rod shapes with high crystallinity and uniform average crystallite sizes were prepared by a new route named the glycerol-urea route (GU). The syntheses were carried out using  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as Zn precursor and NaOH in a 3:1 mol ratio of G:U solution under stirring at 70 °C. These reactions took less than 1 hour to completion with a high mass yield. NaCl and LiCl salts were added to attempt to modulate crystallites morphology and size. The effect of LiCl led to smaller spherical particles with an average size of 11(2) nm, whereas NaCl resulted in rod-shaped ZnO nanoparticles having an average length of 44(7) nm and average diameter of 12(2) nm; whereas GU synthesis (no salt) led to 19(3) nm nanoparticles. A detailed X-ray powder diffraction, FT-IR and UV-vis analyses confirmed the typical wurtzite structure of the particles. Electron microscopy images (SEM and TEM) showed the morphology and size of the ZnO. Photoluminescence revealed different behavior related to defects and exciton emission.

**Keywords:** ZnO nanoparticles; capping agents; shape and size tuning; XRD analysis; optical properties; glycerol-urea route.

## 1 Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a wide-gap (3.3 eV) II-VI group semiconductor with large exciton binding energy (60 meV). It has many applications in the fields of optoelectronic, hybrid materials [1,2] and industrial processes such as vulcanization, CH<sub>4</sub>-reforming, pigment for paints, and piezoelectric and electronic ceramics [3]. ZnO nanoparticles (ZnO-NPs) have drawn attention for the preparation of nanocomposites, heat transfer fluids, catalysts, electrical and optical components as well as devices such as solar cells and sensors [3-10]. Furthermore, their absorption of UV irradiation, anti-microbiological and anti-cancer activity make ZnO-NPs suitable for applications in pharmaceutical and biomedical applications [11-14].

Bulk ZnO particles are produced mainly from metallurgical processes [3], whereas ZnO-NPs, involve specific chemical and physical methods [3]. Among these, solvent-based synthesis appears to be the most flexible path to their obtention, once it allows the shape and size control, and many properties of ZnO-NPs are size and shape-dependent [3,15]. Thereby, many liquid-phase methods were reported in the literature, such as hydrothermal or solvothermal preparations, controlled or direct precipitation, sol-gel, emulsion and microemulsion systems, microwave and ultrasound synthesis [16-28]. Moreover, the use of macromolecules (i.e. PVP and proteins), small molecules (i.e. short- or long-chain alcohols and amines), carboxylic acids, surfactants (i.e. SDS, CTAC, Brij) and plant extracts are also some of the strategies to control NPs size and shape, allied to pressure-temperature and precursor concentration control [3, 13, 29-32].

Polyol-mediated synthesis is a well-suited procedure for the preparation of ZnO nanoparticles, and deliver single nanocrystals or monodisperse

polycrystalline particles ranging from ~ 5 to 200 nm with narrow size-distribution and controlled morphology, even without adding structure-directing agents. In such processes ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, tetraethylene glycol and n-glycols act as solvents and surface stabilizing agents [3,13, 32-36]. The success of the technic is attributed to the improvement over the separation among the nucleation and growth steps. Nevertheless, the syntheses require high temperatures and usually long reaction times to trigger precursor's hydrolysis, and the subsequent steps as nucleation, growth, and aging. Furthermore, its scaling up has disadvantages due to the toxicity of most glycolic solvents [37-40].

Our group has developed a mild, reproducible and direct method which uses a mixture of glycerol and urea as solvent (GU route) to overcome these technical limitations [41]. This reaction medium leads to the formation of highly crystalline spherical ZnO-NPs with regular average size (17 nm). The synthesis is quick and provides good results in temperatures ranging from 10° C to 80° C, above which urea hydrolysis lowers synthesis yields considerably.

The present study reports the effect of salts like LiCl and NaCl on the formation of ZnO NPs using the GU route. LiCl led to a significant ZnO-NPs diameter reduction from 19(3) nm (GU route) to 11(2) nm while keeping spherical shape uniformity and narrow size distribution. In contrast, NaCl led to rod-shaped ZnO nanoparticles with an average length of 44(7) nm and an average diameter of 12(2) nm. To the best of our knowledge, this is the first reporting such effect of salts on the morphology and size of ZnO NPs in low-temperature and short reaction time (< 1 hour) synthetic procedures. The crystallinity and structure of the nanoparticles were verified by a thoroughful analysis by XRD, allied to MEV and TEM

microscopies. Their optical properties were studied by UV-vis and photoluminescence measurements.

## 2 Experimental Section

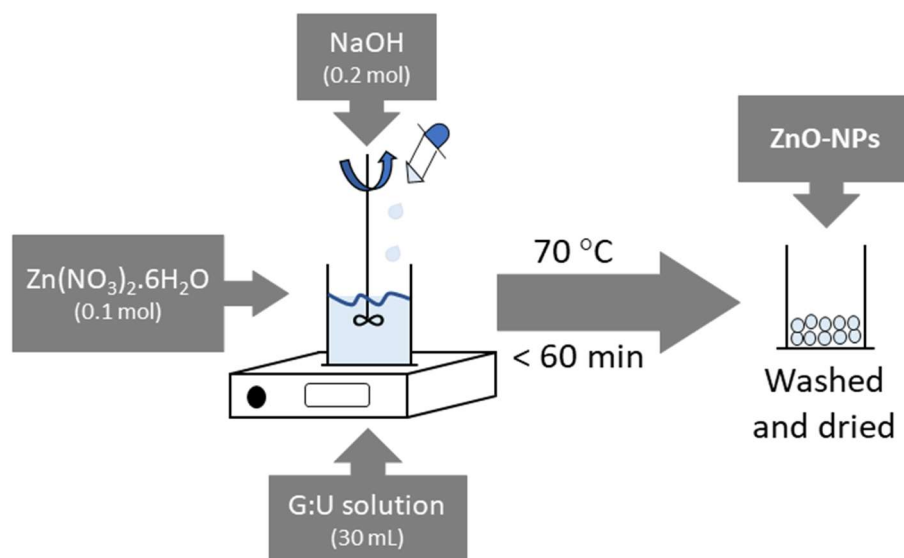
### 2.1 Materials

Hexahydrate zinc nitrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 96.0%), urea (99.0%), sodium hydroxide (NaOH, 98.0%), sodium and lithium chloride (NaCl, LiCl, 98.0%), and glycerol (99.5%) were purchased from Synth and used without further purification. Water was doubly distilled and deionized through a Milli-Q system.

### 2.2 GU method for ZnO nanoparticles synthesis:

A 3:1 glycerol:urea mol ratio solution (GU) was prepared under stirring at 70 °C. Then 0.1 mol of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was added into 30 mL of the GU solution under stirring at the temperature of 70 °C. Upon complete solubilization, 0.2 mol of NaOH in 5 mL aqueous solution was added, forming immediately a white suspension which was kept under stirring for 30 min. Subsequently, 50 mL of deionized water was added into the suspension in order to precipitate the ZnO nanoparticles. The nanoparticles were washed with deionized water four times and dried in an oven at 70 °C for 4 hours before the characterizations. Fig. 1 displays the overall process of ZnO nanoparticles preparation.

The same protocol was applied for the studies on effect of the addition of NaCl and LiCl salts over the formation of ZnO nanoparticles. The concentrations of the salts used were 0.3 mol and 0.6 mol while keeping the zinc nitrate at 0.1 mol concentration.



**Figure 1:** Process for the preparation of ZnO-NPs by the GU route. NaCl and LiCl were added in the same step as the zinc nitrate.

### 2.3 ZnO nanoparticles characterization

The X-ray diffraction (XRD) experiments were carried out with the dried nanoparticles in powder form with a PANalytical Empyrean diffractometer with a PIXEL<sup>3D</sup> detector, with a copper tube ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) and a Ni filter. The equipment operated at 40 kV and 30 mA, with  $2\theta$  from  $20^\circ$  to  $70^\circ$  with a  $0.02^\circ$  step, counting time of 5 s/step. Phase identification was made by matching the XRD pattern with ICSD data (PDF# 36-1451). Structural analysis was performed with the Rietveld method with Fullprof software using a pseudo-Voigt function with asymmetry parameters and (00l) direction of preferred orientation correction for the peak shape function [42-45]. The background was chosen as a 6<sup>th</sup>-degree polynomial function and isotropic temperature factors were considered. This method adopts a least-square fitting to minimize the difference between the observed and simulated powder diffraction patterns. The Rietveld R values are used as indicators of the model convergence [45]. The microstructure analysis was made via the Williamson-Hall (W-H) method with a uniform deformation

model for the ZnO wurtzite phase to evaluate lattice strain and the crystallite size [46-48].

Electron microscopy images were obtained to evaluate nanoparticles size and morphology. Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained with a field emission electron microscopy JEOL JSM-7401F with an acceleration tension of 5.0 kV, SEI secondary electron detector, working distance ranging from 3.0 mm and resolution of 1.5 nm. High-resolution transmission electronic microscopy (HRTEM) images were obtained with a JEM-2100-JEOL microscope with 0.23 nm of resolution point with 80 to 200 kV accelerating voltage. The images were analyzed using ImageJ software to obtain the average size of the nanoparticles [49,50].

UV-Vis spectra were measured in an Edinburgh Instruments FS5 Equipment. For the experiments, 5 mg of ZnO nanoparticles were dispersed in 50 mL of distilled water by sonication in an ultrasonic bath for 30 min, after that volumes of 3 mL were introduced in quartz cuvettes of 10.0 mm optical path to obtain the spectra.

Photoluminescence spectra were recorded in a spectrofluorimeter Horiba Fluoromax 4C with a 150 W Xenon lamp. The samples were prepared with 5.0 mg of ZnO nanoparticles dispersed in 50 mL of distilled water by sonication for 1 hour. Then, volumes of 3 mL were transferred to a 10.0 mm quartz cuvette. Then the emission were recorded with the excitation wavelength fixed at  $\lambda = 320$  nm, with 5 mm excitation and emission slits.

The FT-IR spectra were recorded in the 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$  wavenumber region by a BOMEM FT-IR spectrometer (MB-102) with KBr plates.

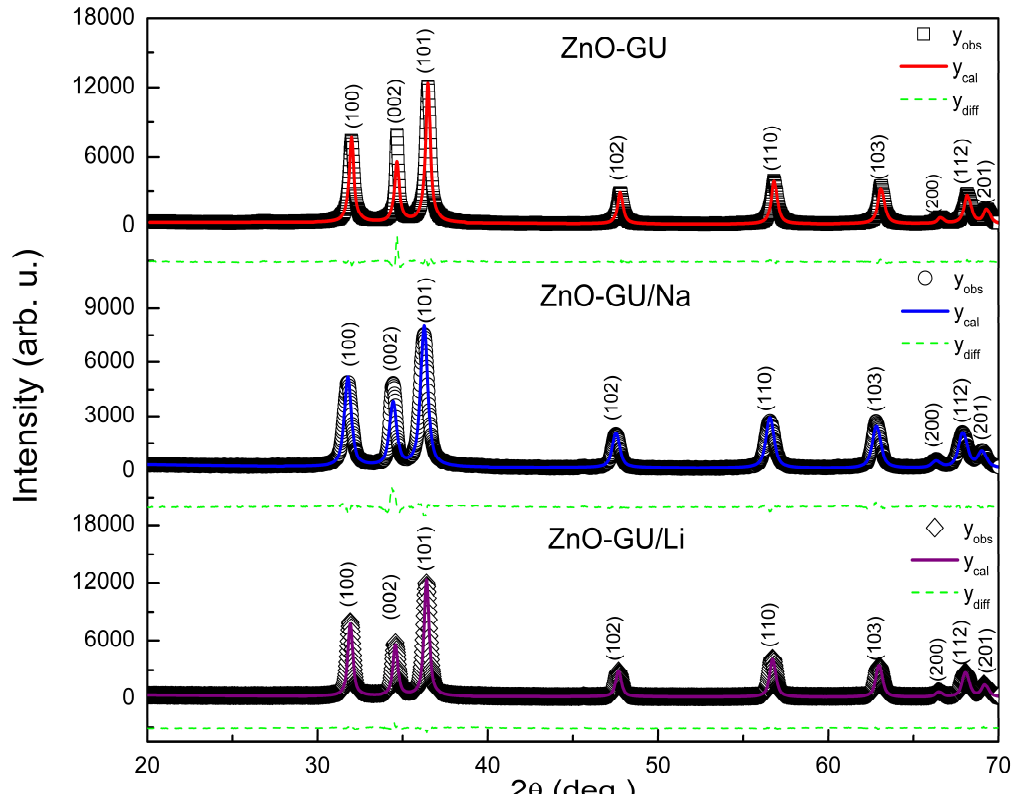


### 3 Results and Discussion

The effect of salt addition on the reactions were only observed at the 6:1 mol ratio of salt (NaCl or LiCl) per  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . At the 1:3 mol ratio, the size, and shape of the ZnO NPs were similar to those obtained with the normal GU route. Therefore only the particles pertaining to the larger mol ratio were analyzed and discussed herein. All syntheses carried out, with or without salts, had high mass yields (> 80 %).

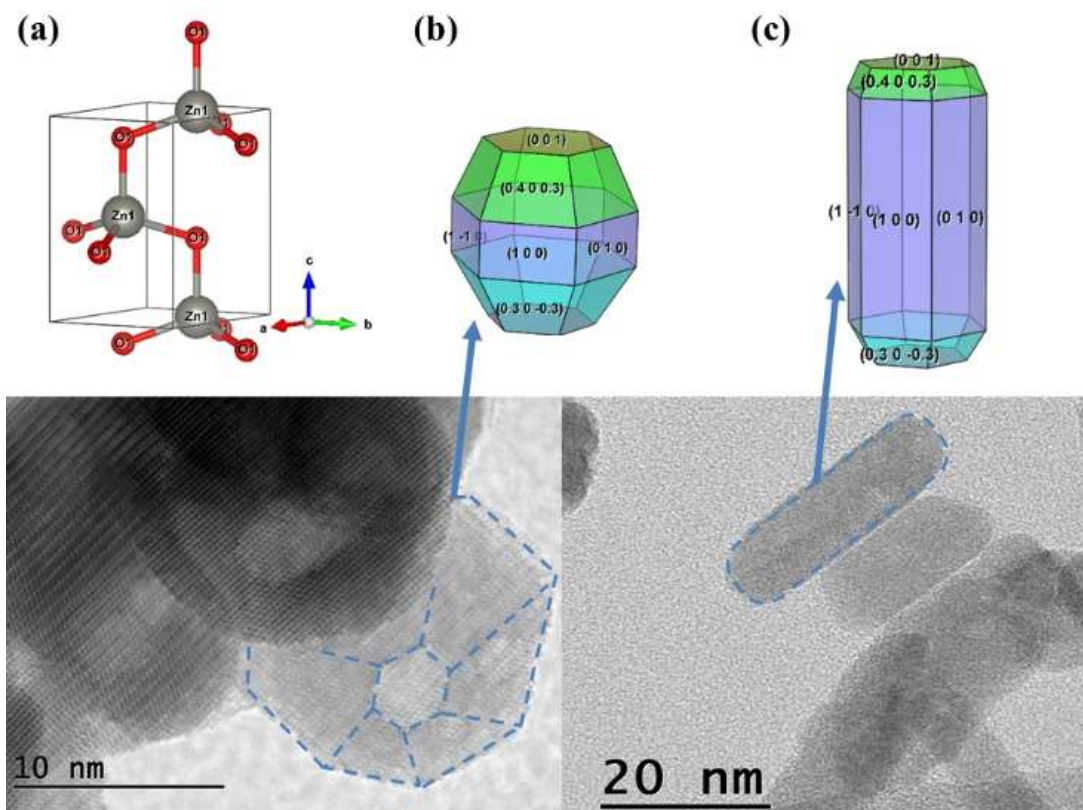
#### 3.1 Structural and morphological characterization

The XRD structural characterization of the washed and dried powder samples are presented in Fig. 2, the patterns of the ZnO-NPs obtained from the GU synthesis route are named ZnO GU and glycerol-urea/ion, as ZnO GU/Li and GU/Na. All diffraction patterns were indexed as the usual ZnO hexagonal wurtzite structure according to ICDS database [51]. Both ZnO nanoparticles from GU/Na and GU/Li do not present any amount of crystalline NaCl, LiCl or other spurious phases.



**Figure 2.** XRD diffraction patterns for all ZnO-NPs, indexed as hexagonal wurtzite ZnO crystal phase. The symbols represent the experimental data ( $y_{\text{obs}}$ ), the lines are for Rietveld calculated profile ( $y_{\text{cal}}$ ) and the dashed lines are the difference plot ( $y_{\text{diff}} = y_{\text{obs}} - y_{\text{cal}}$ ).

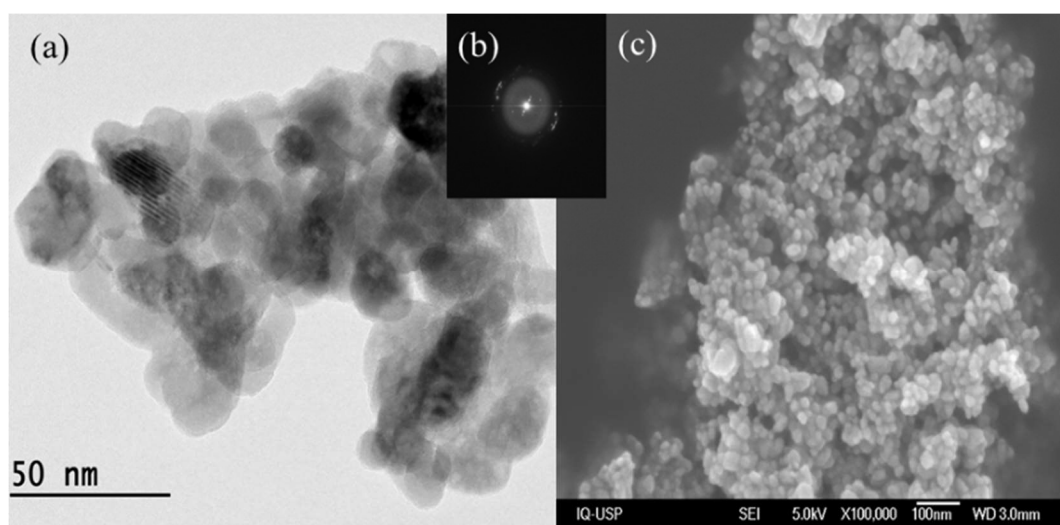
The main crystal structure of ZnO, corresponding to the wurtzite phase (space group  $P6_3mc$ ), is composed by 2D hexagonal sublattices of tetrahedrally coordinated  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{O}^{2-}$  atoms displaced between each other in the  $c$ -axis direction [51], shown in Fig. 3(a). Due to its structure ZnO nanoparticles can have different shapes and aspect ratios depending on the stabilization of different crystal planes, Fig. 3(b)-(c); usually growing in the  $\langle 001 \rangle$  direction (or  $c$ -axis) [30, 51-52].



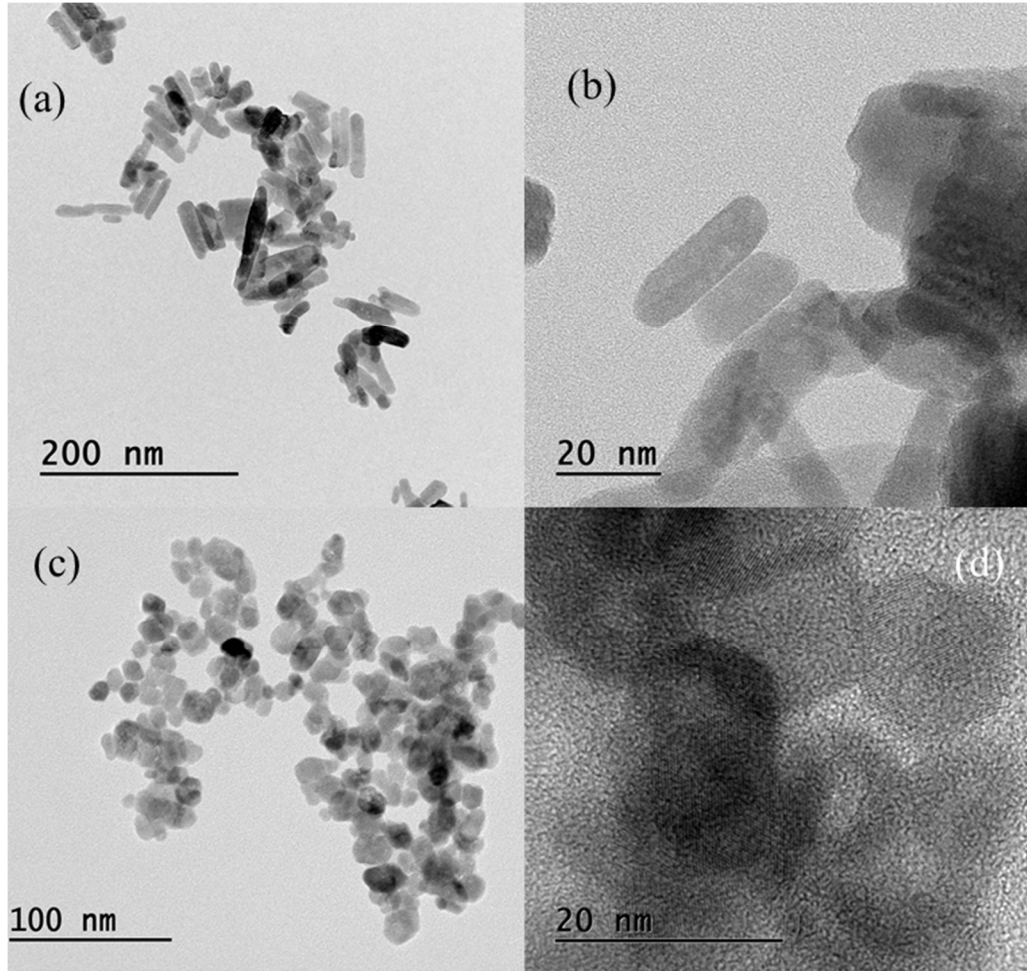
**Figure 3.** Structure and morphology of hexagonal ZnO: (a) ZnO wurtzite lattice structure (black line) with Zn/O atoms positions; (b) ZnO crystal planes on the formation the spherical NPs; (c) ZnO nanorods. TEM images as an example of shape formation. Crystal shape and structure drawings made with VESTA software [53].

The NPs sizes and morphologies were also evaluated by MEV and HRTEM images, depicted in Figure 4 and 5. HRTEM images of ZnO GU (Fig. 4a) show the spherical shape and more elongated nanoparticles with an average size of 19(3) nm with a wide size distribution. The ZnO GU NPs crystallinity can be seen from SAED presented in Figure 4(b). It can be noticed by MEV image (Fig. 4(c)) the presence of nanoparticle agglomerations which may explain the difference in the crystallite size obtained by the W-H analysis ( $D_{W-H}$ , see Table 1). Fig.5 depicts the HRTEM images of the GU/Na (Fig. 5(a)-(b)) and GU/Li (Fig. 5(c)-(d)) ZnO nanoparticles. Fig. 5(a)-(b) shows the rod-shaped ZnO NPs with average diameter

of 12(2) nm and average length of 44(7) nm; the crystallite size obtained is compatible with the calculated length of the nanorods (Table 1). The reaction performed with LiCl produced smaller spherical ZnO-NPs with an average diameter of 11(2) nm, Fig. 5(c)-(d). Therefore the presence of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  ions lead to different stabilizations onto the ZnO crystal facets during the NPs nucleation and growth.



**Figure 4.** Images from GU ZnO NPs: (a) HRTEM image, showing its spherical shape and agglomeration. (b) Selected Area Electron Diffraction (SAED) of the crystallinity of the ZnO GU NPs. (c) SEM image revealing the average distribution of nanoparticles size and shape.



**Figure 5.** HRTEM images (a) and (b) for ZnO GU/Na NPs; (c) and (d) for ZnO GU/Li NPs.

The Rietveld analysis was used in order to obtain the ZnO-NPs structure parameters [42-46]. The NPs crystallite size and strain values were obtained by the Williamson-Hall method (Table 1). The Williamson-Hall (W-H) method takes into account the contribution of the crystallite size and the crystalline lattice uniform strain [46-48]. The Scherrer Formula takes only the size effect with:

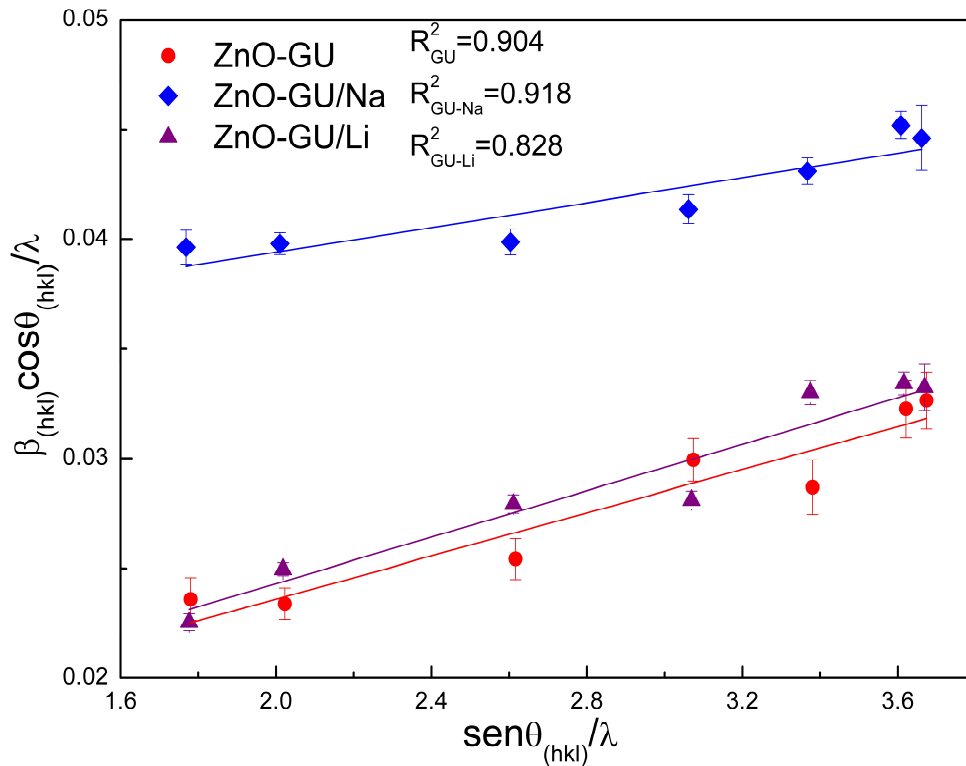
$$\beta_{(hkl)} = K\lambda / L_{(hk)} \cos\theta_{(hk)} \quad (\text{Eq. 1})$$

where  $\beta_{(hkl)}$  stands for the full width at half maximum (FWHM) of all the (hkl) diffraction peaks ( $2\theta_{(hkl)}$ , the diffraction angle),  $\lambda$  is the copper  $K_{\alpha}$  radiation wavelength, K is the Scherrer constant, which is related to the crystal shape and

size distribution [54],  $L_{(hkl)}$  stands for the crystallite size. For the W-H method, size and strain are present:

$$\beta_{(hk)} = K\lambda / L \cos\theta_{(hkl)} + \eta \tan\theta_{(hkl)} \quad (\text{Eq. 2})$$

where the first term is for the size (Eq. 1) and the latter for the deformation effects. The strain are defects such as sintering stress, grain boundaries, coherent stress or stacking faults, as  $\eta=4\varepsilon$ , in which  $\varepsilon=\Delta d/d$  (in %), stands for the maximum uniform deformation ( $d$ ) of the crystallites [46-48]. The parameter  $\beta_{(hkl)}$  for both equations is calculated from the diffraction peaks FWHM after instrumental broadening correction (measured with a standard). Plotting y-axis as  $\beta_{(hkl)}\cos\theta_{(hkl)}/\lambda$  and x-axis as  $\sin\theta_{(hkl)}/\lambda$  it is possible to obtain the estimated size of the particles from the y-intercept and the strain from the slope. For the ZnO NPs the peaks used were (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) and (201), results are shown in Fig. 6. The W-H analysis presented consistent crystallite size overall the observed  $2\theta$  range. The linear trend of the  $\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}/\lambda$  as a function of  $\sin\theta_{hkl}/\lambda$  indicates that all NPs (ZnO GU, GU/Li and GU/Na) have uniform size distribution of crystallites. Adding the results from TEM/SEM images, all ZnO-NPs show regularity of the overall nanoparticle size.



**Figure 6.** Williamson-Hall plot for ZnO GU, GU/Li, GU/Na NPs, showing its linear behavior for all samples (convergence factor  $R^2 \sim 1$ ).

According to the Rietveld method convergence values from Table 1, all ZnO nanoparticles are 100 % compatible with P6<sub>3</sub>mc hexagonal wurtzite single-phase (showed by convergence R factors  $S_{GoF} = \sqrt{\chi^2} \sim 1$ ). Also, the spherical NPs (ZnO GU and ZnO-GU/Li) showed a small decrease of the lattice parameters with an increase in crystallite size. According to Gosh et. al. for small aspect ratio ZnO-NPs [52], the lattice parameters decrease with the NP size increase due to local ZnO arrangement of the Zn-O bonds as a result of the coalescence of the crystallographic planes (Fig. 3(b)). The cell volume for the ZnO GU/Na nanorod is larger than spherical NPs due to larger c parameter, showing that the ZnO crystal structure is dependent on the NP shape [52]. It is worthy to note the crystallite size calculation from XRD data may not be completely accurate due to the fact that nanoparticles can have more than one crystallite or agglomerations and packing

effects from ZnO hexagonal structure over the lateral planes (100), (-100), (010), (0-10), (-110), and (1-10) (Fig. 3(b)).

**Table 1** – Structure parameters from XRD. The lattice parameters and cell volume respectively a, b, c, V and calculated density ( $\rho$ ); the size ( $D_{W-H}$ ) and strain ( $\epsilon$ ) from Williamson-Hall and Scherrer formula ( $D_{SC}$ ); the average size from TEM images ( $D_{TEM}$ ); and lastly the Rietveld convergence parameters from the refinements ( $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$ ,  $S_{GoF}$ ) for all different NPs<sup>(a)</sup>.

	ZnO GU	ZnO GU/Na	ZnO GU/Li
Phase	100% P6 <sub>3</sub> mc	100% P6 <sub>3</sub> mc	100% P6 <sub>3</sub> mc
a/Å	3.2487(17)	3.2557(9)	3.254(6)
b/Å	3.2487(17)	3.2555(9)	3.254(6)
c/Å	5.203(3)	5.215(17)	5.214(10)
V/Å <sup>3</sup>	47.56 (4)	47.86(3)	47.81(3)
c/a	1.6016	1.6019	1.6023
$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	5.681	5.647	5.654
$D_{W-H}$ / nm	43(5)	56(4)	22(2)
$D_{SC}$ / nm	33(3)	32(5)	21(5)
$D_{TEM}$ / nm	19(3)	12(2)/44(7)	11(2)
$\epsilon$ (%)	0,0197(6)	0,0094(3)	0,0086(7)
$R_p$	5.50	6.31	4.58
$R_{wp}$	8.13	8.32	6.55
$R_{exp}$	3.23	4.53	4.00
$\chi^2$	4.35	3.38	2.68
$R_{wp}/R_{exp}$			
$S_{GoF} = \sqrt{\chi^2}$	2.1	1.8	1.6

<sup>(a)</sup> In this table the deviations were calculated by respective methods and are presented between ( ), i.e.  $4.85 \pm 0.06$  nm is 4.85(6) nm.

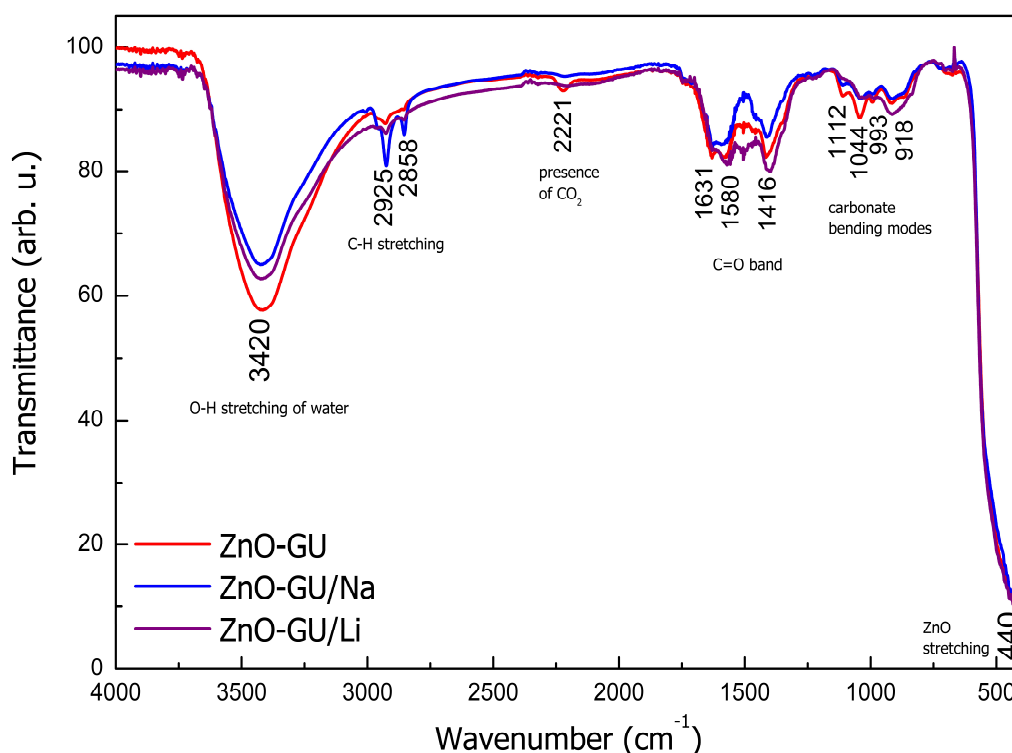
The strain of spherical ZnO-NPs decreases with decreasing in size due to a small number of atoms that compose the structure, so in order to minimize the surface energy there is a strain relaxation that can be noticed between ZnO GU, with larger NP size and strain, and ZnO GU/Li (smaller NP) (Table 1) [52]. While in the ZnO GU/Na nanorods there is a smaller strain since there is an increase in the



c parameter, suggesting a relaxation of the lattice in this direction that decreased the total strain (Fig. 2(c)).

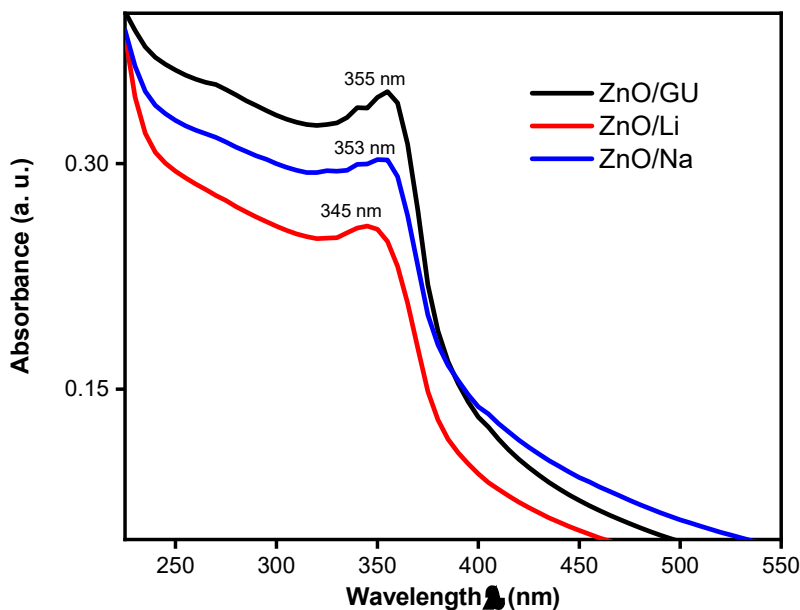
### 3.2 FT-IR, UV-Vis and Photoluminescence Characterization

Fig. 7 shows the FT-IR spectrum profile obtained for all ZnO nanoparticles. The observed peak at  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the Zn-O stretching frequency confirming its formation [28, 34]. The broadband centered at  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  is typical of O-H stretching and bending vibrations of adsorbed water. The weak peaks identified at near  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  could be related to residual urea due to stretching vibration of carbonyl groups [28, 34]. The shoulder at  $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$  could be assigned to the C-H stretching of the adsorbed glycerol.



**Figure 7.** FTIR spectra of the ZnO-NPs from GU, GU/Li, GU/Na synthesis.

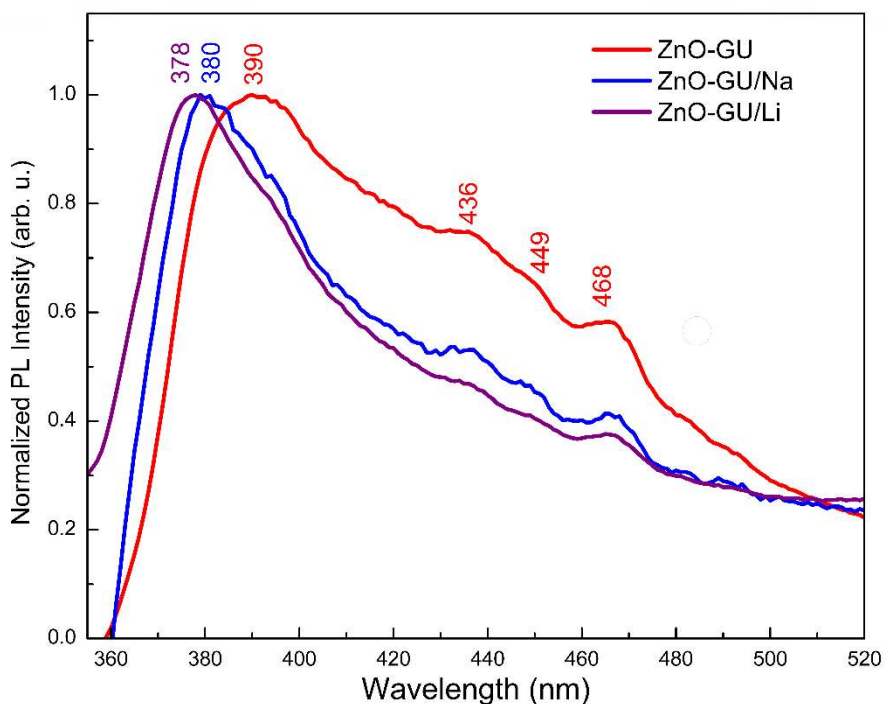
Fig. 8 shows the room temperature UV–vis spectra of the synthesized GU, GU/Li and GU/Na ZnO nanoparticles suspended in water. The absorption band between 340 and 400 nm is observed for all nanoparticles bearing the absorption maxima peak at  $\lambda = 355$  nm, 353 nm and 346 nm for ZnO/GU, ZnO/Li and ZnO/Na, respectively. These data match well with the absorption of ZnO nanoparticles with dimensions lower than 25 nm, which are blue-shifted with respect to the bulk ZnO (373 nm) [3,34,55-56]. The blue-shift of the absorption maximum follows the decrease in the average size of the nanoparticles as previously reported [34]. The absence of other peaks also confirms the formation of pure ZnO-NPs



**Figure 8.** UV-Vis spectra of GU, GU/Li, and GU/Na ZnO nanoparticles in aqueous suspension.

Room-temperature photoluminescence (PL) spectra of the ZnO NPs have been assigned to different electronic decay transitions which may happen from surface or core electronic structure, being correlated to the exciton recombination

and structural defects or surface impurities. The UV emission at  $\lambda \sim 370$  nm is commonly assigned to the exciton recombination while the longer wavelength visible emissions arise from zinc and oxygen vacancies and others lattice electronic states [57-59]. The PL spectra from the ZnO-NPs measured in water are depicted in Fig. 9. The broadband with peaks from the excitonic transition at 378, 380 and 390 nm corresponding to the GU/Li, GU/Na and GU ZnO samples, respectively. The shoulders at 436, 449 and 468 nm are relative to the defect emissions. The GU NPs have a slightly red-shifted exciton emission and their defect emissions are higher intensity than those for GU/Li and GU/Na. The shift in the UV emission has been correlated with shape, size and native defects of the particle [59]. Although the origin of the blue-green emission has not yet been assigned to one specific type of defect it is commonly considered to arise from the NP surface [58,59]. Thus the PL spectra peaks can be related to the fact the GU/Li and GU/Na nanoparticles have smaller lattice strain that could relate to fewer defects than that of GU NPs.



**Figure 9.** PL emission of ZnO GU (spherical shape), ZnO GU/Li (smaller spherical shape) and ZnO GU/Na (nanorod shape). Excitation at  $\lambda = 320$  nm with a 150 W Xenon lamp.

## 4 Discussion

### 4.1 GU synthesis

The synthesis of ZnO-NPs can be carried out with quantities from 0.005 up to 0.5 moles of zinc salts (i.e. chlorides, nitrates and sulfates) in 30 mL of glycerol-urea solution, without the loss of the spherical shape and size uniformity [41]. ZnO-NPs are obtained by keeping 1:2  $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}$  mole ratio whereas in the 1:1  $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}$  mole ratio the hydroxylated intermediate is formed,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . The synthesis temperature was set to 70 °C due to the decrease the viscosity of the glycerol-urea solution, but it also works in lower temperatures such as 10 °C and 40 °C (see Fig. SI-1, supporting information) Increasing the temperature above 80 °C is avoided to inhibit possible urea hydrolysis. Notice that the addition of water is crucial for the

ZnO formation which is related to the olation and oxalation steps throughout the condensation step in solution [60].

Comparing with polyol- and solvent-mediated synthesis the interference of the hydroxilic base plays a different role on the growth of the ZnO particles. For instance, if  $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$  mole ratio is above 1:4, the particles growth until a micrometric size (see Fig. SI-2). As reported by other studies the base concentration follows the trend: *i.* increasing  $\text{OH}^-$  concentration accelerates the reaction or *ii.* it triggers a modification on the size and shape of the particles, but in nanometer domain [13, 41, 61,62]. These outcomes have been related to specific adsorption of the  $\text{OH}^-$  onto polar ZnO facets and also by the alteration of the hydrolysis ratio ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+}$ ) of the precursors.

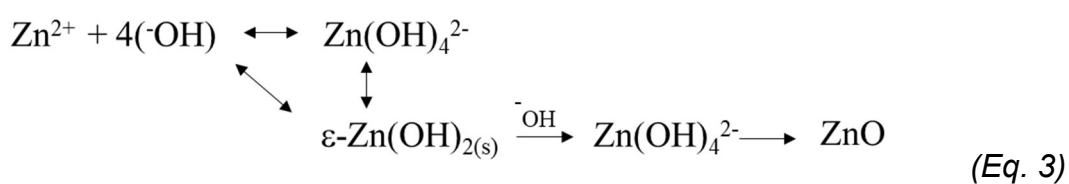
The GU method offers a fast procedure for ZnO-NPs. When powders were assayed at reaction times of 5 and 120 min and analysed by XRD diffraction, only single crystal ZnO of wurtzite structure and with very close mass were formed. This efficiency for ZnO-NPs indicates that GU solvent does not favor the Ostwald's ripening along the reaction pathway. Once the mechanism takes in account the steps of hydroxylation, condensation and stabilization of the ZnO facets [30, 61,62], it can be considered that GU solvent plays a fast and singular role on them, likely through specific and general solvent properties. Urea is a recognized salt-in agent able to form hydrogen bonds and directing its quadrupole moment according to the charge center, what enhances the ion solubilization [63]. Glycerol, as a polyol, has higher viscosity and also forms hydrogen bonds that may interact with the remaining hydroxyls onto ZnO facets [13]. Both components may help in the stabilization of the early nuclei through the adsorption onto polar or non-polar ZnO facets.

The role of glycerol-urea solvent was reinforced by further studies involving glycerol:urea ratios. When G:U proportion was higher than 10:1 the synthesis yielded nanoparticles without an uniform size distribution (Fig. SI-3). Moreover, the reaction conducted only in glycerol-water yielded particles of micrometric sizes (Fig. SI-4). These outcomes highlight the importance of the two components in order to a successful ZnO-NP synthesis.

#### 4.2 Mechanism for ZnO-NPs in GU

The reaction mechanism in polyols and in the presence of  $\text{OH}^-$ , involves the following steps: formation of the neutral charge  $\text{Zn}_2(\text{OAc})_4$ -diGlycol and  $\text{Zn}_2(\text{OAc})_3$ -Glycol precursors, forced hydrolysis, and progressive condensation of ZnO crystals via oxalation and olation reactions in elevated temperature [13, 60, 61]. Thus, the forced hydrolysis rate has been pointed out as fundamental for controlling the final size and shape of the NPs.

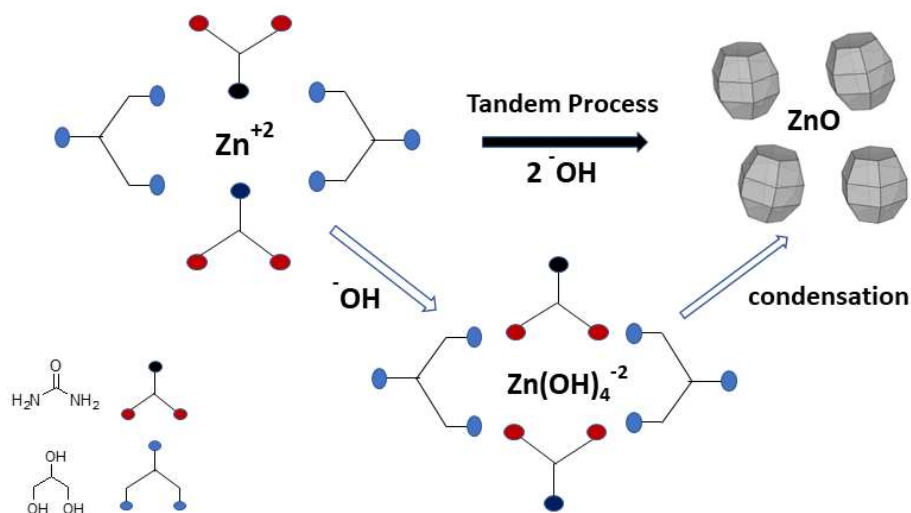
Accordingly, the mechanism in glycerol-urea medium could take a different path since the reaction happen quasi-immediately forming ZnO-NPs and the role of  $\text{OH}^-$  is entirely different. Inasmuch 1:1  $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$  mole ratio leads to the intermediate  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , the mechanism should happens like that in aqueous solution reaction [61, 64]. In aqueous alkali conditions, the rate-determining step is the condensation from  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  to ZnO, as presented in Eq. 3 [64]:



Therefore, the enhanced reactivity in glycerol urea may be attributed to a preferential dipole-cation and hydrogen bonds interactions over the species:

- i.* Electrostatic interaction may occur between carbonyl urea groups and  $\text{Zn}^{2+}$ . Following, base addition leads to faster hydroxylation forming  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  and  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  due to the solvation through hydrogen bonding of both urea's amino groups and glycerol molecules.
- ii.*  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  species convert into ZnO through a rapid condensation, via oxalation and olation, creating elementary nuclei centers which grow up to the nanoparticles. The growth should be driven by facet stabilization as predicted by the classical crystallization [65].

The intermediates  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  and  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  were not identified during the rapid reaction in glycerol-urea when  $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}$  ratio is set to 1:2, thus the process can be considered a Tandem mechanism, shown in Fig. 10.



**Figure 10.** Tandem mechanism for the formation of ZnO nanoparticles. ZnO NPs shape drawings made with VESTA software [53].

### 4.3 Lithium and sodium as capping agents

Salts, small molecules, polymers and co-solvents can actuate as capping agent then driving a key role on the particles due to selective adsorption onto facets of the early crystals or seeds, promoting epitaxial or anisotropic growth as well as improving the stability of the ZnO particles [30, 65, 66]. The better synthesis conditions to prepare rod-shaped ZnO-NPs has been pointed out as elevated temperature, high monomer concentration after nucleation, favorable interaction of solvents or capping agents with the facets and long reaction time [30]. Moreover, the selective adsorbing at the (001)-facet is accounted for the preferential growth along the c-axis in a kinetically regime [13, 30, 61].

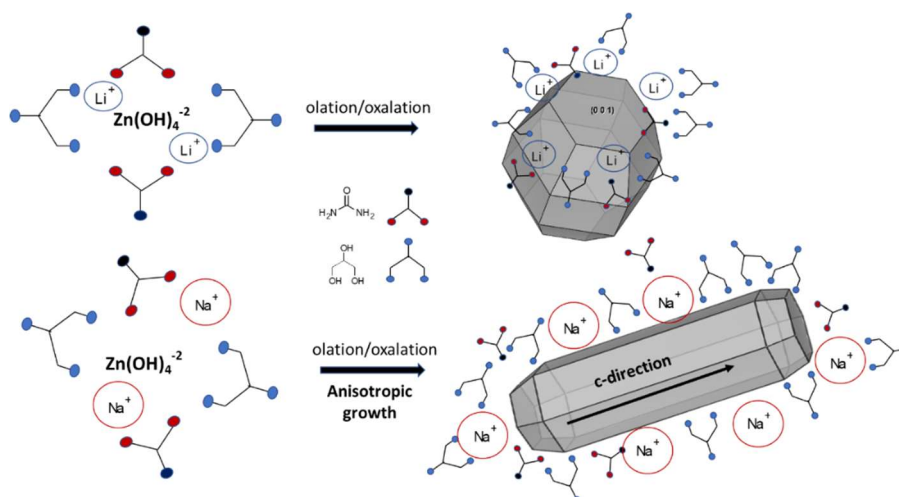
Lithium ions have been used as capping agents that enable interstitial zinc migration to the surface of the ZnO crystallite which leads to increase in size, high polydispersity and, in turn, aggregation in glycolic and sol-gel synthesis [66-69]. Herein, the GU/Li synthesis led to the formation of smaller spherical ZnO-NPs than those without lithium. This decrease effect may be related to the adsorption without any preference toward the facets of the early nuclei and nanoparticles, which together with glycerol-urea solvent, helping in the stabilization of the surface energy in a synergic way.

Sodium chloride provided an anisotropic growth leading to rod-shaped nanoparticles. The outlined conditions above for ZnO nanorods are completely different from the ZnO GU/Na, which comprises of an one-pot synthesis under mild condition and in short time reaction. As far as we know the use of sodium ion as a capping agent for morphology control was not mentioned yet. Likely, the larger radius size of sodium ion would afford a hindering effect for the adsorption of the



glycerol-urea which thus lead to the growth along the c-axis, possibly minimizing the energy of the (001)-facet [30].

The effect of the lithium and sodium ions was only achieved using an excess of salts to zinc precursor (1:6 mol ratio). As reported in the literature, small amounts of lithium salt are used to provoke changes in size and shape [66-69]. Moreover, the solvation onto ZnO facets by alkaline metals like  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$  has been pointed as an inhibitory factor to the growth leading to smaller crystallites [70]. Therefore, the higher salt concentration needed to change the size and shape of the ZnO nanoparticles may be an indicator of the strong solvation cage provided by the glycerol-urea medium, which should break down in order to allow the adsorption of the lithium and sodium cations onto ZnO facets. Fig.11 illustrates the role NaCl and LiCl salts on the formation of ZnO nanoparticles. Chemical speciation studies and molecular dynamics calculations are in progress for a better understanding of the formation of the ZnO-NPs in glycerol-urea.



**Figure 11.** Schematic representation of the  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  ions adsorption onto the ZnO NPs, modifying the size and shape. ZnO NPs shape drawings made with VESTA software [53].

## 5. Conclusions

We have demonstrated the versatility of the glycerol-urea route to produce ZnO nanoparticles of different sizes and shapes in a mild reaction condition. LiCl salt led to smaller spherical particles with an average size of 11(2) nm, whereas NaCl resulted in rod-shaped ZnO nanoparticles with an average length of 44(7) nm and average diameter of 12(2) nm. The XRD analyses showed the formation of the single wurtzite structure while TEM/SEM images depicted the crystallinity and size uniformity derived from the GU, GU/Li, and Gu/Na syntheses. The UV-vis spectra matched well with that expected for ZnO-NPs, while the emission behaved differently in each case. The lower defect emission from the GU/Na and Gu/Li ZnO-NPs can be assigned to lower density of defects on the surface. The GU solvent increases the reaction rate for ZnO NPs formation as well as it displays a stabilizer medium for the nanoparticles formed. The Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> ions effects may be attributed to the different adsorptions onto ZnO facets and to the disturbance in the glycerol-urea solvation cage.

## Acknowledgments

The authors would like to thank FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa), for providing financial support through grants 2017/13839-0 and 2013/08166-5. CAPES is thanked for the master's degree scholarship for Lorena Portela Brazuna.

## References

- [1] A. B. Djurišić, A. M. C. Ng and X. Y. Chen, *Progress in quantum electronics*, 2010, **34**, 191-259.
- [2] M. M. Ba-Abbad, M. S. Takriff, A. Benamor and A. W. Mohammad, *Advanced Powder Technology*, 2016, **27**, 2439-2447.
- [3] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, *Materials*, 2014, **7**, 2833-2881.
- [4] D. Skoda, P. Urbánek, J. Sevcik, L. Munster, J. Antos and I. Kuritka, *Materials Science and Engineering: B*, 2018, **232**, 22-32.
- [5] R. C. Pawar, H. Kim and C. S. Lee, *Current Applied Physics*, 2014, **14**, 621-629.
- [6] A. M. Golsheikh, K. Z. Kamali, N. M. Huang and A. K. Zak, *Powder Technology*, 2018, **329**, 282-287.
- [7] A. Asadi and F. Pourfattah, *Powder Technology*, 2019, **343**, 296-308.
- [8] H. Peng, X. Liu, W. Tang and R. Ma, *Scientific reports*, 2017, **7**, 2250.
- [9] X. Wang, X. Xie, X. Song, J. Tian, S. Ma and H. Cui, *Powder technology*, 2017, **315**, 379-384.
- [10] F. I. H. Rhouma, F. Belkhiria, E. Bouzaiene, M. Daoudi, K. Taibi, J. Dhahri and R. Chtourou, *RSC Advances*, 2019, **9**, 5206-5217.
- [11] P. K. Mishra, H. Mishra, A. Ekielski, S. Talegaonkar and B. Vaidya, *Drug discovery today*, 2017, **22**, 1825-1834.
- [12] S. Vijayakumar and B. Vaseeharan, Antibiofilm, *Advanced Powder Technology*, 2018, **29**, 2331-2345.
- [13] R. Brayner, R. Ferrari-Iliou, N. Brivois, S. Djediat, M. F. Benedetti and F. Fiévet, *Nano letters*, 2006, **6**, 866-870.
- [14] A. Aditya, S. Chattopadhyay, D. Jha, H. K. Gautam, S. Maiti and M. Ganguli, *ACS applied materials & interfaces*, 2018, **10**, 15401-15411.
- [15] H. Rashidi, A. Ahmadpour, F. F. Bamoharram, M. M. Heravi and A. Ayati, *Advanced Powder Technology*, 2013, **24**, 549-553.
- [16] B. Bhushan, B. S. Murty and K. Mondal, *Advanced Powder Technology*, 2019, **30**, 30-41.
- [17] R. Rusdi, A. A. Rahman, N. S. Mohamed, N. Kamarudin and N. Kamarulzaman, *Powder Technology*, 2011, **210**, 18-22.
- [18] Y. Ren, L. Yang, L. Wang, T. Xu, G. Wu and H. Wu, *Powder technology*, 2015, **281**, 20-27.
- [19] S. Kunjara Na Ayudhya, P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajarn and P. Praserthdam, *Crystal growth & design*, 2006, **6**, 2446-2450.
- [20] C. C. Lin and C. C. Lin, *Powder technology*, 2017, **313**, 60-67.
- [21] S. Kuriakose, N. Bhardwaj, J. Singh, B. Satpati and S. Mohapatra, *Journal of nanotechnology*, 2013, **4**, 63-770.
- [22] M. V. Gallegos, F. Aparicio, M. A. Peluso, L. C. Damonte and J. E. Sambeth, *Materials Research Bulletin*, 2018, **103**, 158-165.
- [23] J. Wang, J. Yang, X. Li, B. Feng, B. Wei, D. Wang and H. Song, *Powder technology*, 2015, **286**, 269-275.
- [24] F. Miculescu, E. Rusen, A. Mocanu, A. Diacon and R. Birjega, *Powder technology*, 2013, **239**, 56-58.

- [25] S. P. Meshram, P. V. Adhyapak, S. K. Pardeshi, I. S. Mulla and D. P. Amalnerkar, *Powder technology*, 2017, **318**, 120-127.
- [26] W. Yang, B. Zhang, N. Ding, W. Ding, L. Wang, M. Yu and Q. Zhang, *Ultrasonics sonochemistry*, 2016, **30**, 103-112.
- [27] H. Wang, C. Li, H. Zhao, R. Li and J. Liu, *Powder technology*, 2013, **239**, 266-271.
- [28] R. Y. Hong, J. H. Li, L. L. Chen, D. Q. Liu, H. Z. Li, Y. Zheng and J. Ding, *Powder Technology*, 2009, **189**, 426-432.
- [29] R. Deshmukh and M. Niederberger, *Chemistry—A European Journal*, 2017, 8542-8570.
- [30] B. Ludi and M. Niederberger, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 12554-12568.
- [31] R. Yuvakkumar, J. Suresh, A. J. Nathanael, M. Sundrarajan and S. I. Hong, *Materials Science and Engineering: C*, 2014, **41**, 17-27.
- [32] R. Brayner, F. Fiévet and T. Coradin, *Springer-Verlag Allouche J*, 2013, 27-74.
- [33] A. Dakhlaoui, M. Jendoubi, L. S. Smiri, A. Kanaev and N. Jouini, *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**, 3989-3996.
- [34] B. W. Chieng and Y. Y. Loo, *Materials Letters*, 2012, **73**, 78-82.
- [35] X. Tang, E. S. G. Choo, L. Li, J. Ding and J. Xue, *Langmuir*, 2009, **25**, 5271-5275.
- [36] D. D. Thongam, J. Gupta, N. K. Sahu and D. Bahadur, *Journal of Materials Science*, 2018, **53**, 1110-1122.
- [37] J. Brent, *Clinical toxicology*, 2010, **48**, 401-406.
- [38] E. Devoti, E. Marta, E. Belotti, L. Bregoli, F. Liut, P. Maiorca and G. Cancarini, *American Journal of Kidney Diseases*, 2015, **65**, 603-606.
- [39] A. Vale, *Medicine*, 2012, **40**, 89-93.
- [40] B. D. Hardin, *Toxicology*, 1983, **27**, 91-102.
- [41] E. R. Triboni, L. A. A. Estrada, R. Bacani and M. F. R. A. Schimidt, *Patent Br 102017 0113450*, 2017.
- [42] R. A. Young, *The Rietveld Method (International Union of Crystallography Monographs on Crystal)*, Oxford University Press, USA, 1995.
- [43] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, 1993, **192**, 55-69.
- [44] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, *A Windows tool for powder diffraction patterns analysis, in Proceedings of the 7th European Powder Diffraction Conference, Materials Science Forum (EPDIC '00)*, 2000.
- [45] L. B. McCusker, R. B. V. Dreele, D. E. Cox, D. Loueor and P. Scardi, *Journal of Applied Crystallography*, 1999, **32**, 36-50.
- [46] R. Guinebretière, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, ISTE, London, 2007.
- [47] V. Mote, Y. Purushotham and B. Dole, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 2012, **6**, 6.
- [48] Y. Prabhu, K. Rao, V. Kumar and B. Kumari, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2014, **4**, 21-28.
- [49] T. J. Collins, *Biotechniques*, 2007, **43**, 25-S30.
- [50] C. A. Schneider, W. S. Rasband and K.W. Eliceiri, *Nature methods*, 2012, **9**, 671-675.
- [51] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1969, **25**, 1233-1236.

- [52] M. Ghosh, D. Karmakar, S. Basu, S. N.Jha, D. Bhattacharyya, S. C. Gadkari and S. K. Gupta, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, **75**, 543–549.
- [53] K. Momma and F. Izumi, *Journal of applied crystallography*, 2011, **44**, 1272-1276.
- [54] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, *Journal of applied crystallography*, 1978, **11**, 102-113.
- [55] R. Ramírez-Bon, F.J. Espinoza-Beltran, H. Arizpe-Chávez, O. Zelaya-Angel, and F. Sanchez-Sinencio, *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**, 5461.
- [56] A Khorsand Zak, R Razali, WH Abd Majid and Majid Darroudi, *International Journal of Nanomedicine*, 2011, **6**, 1399–1403.
- [57] S. G. Leonardi, *Chemosensors*, 2017, **5**, 17.
- [58] S. Repp and E. Erdem, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, **152**, 637-644.
- [59] A. B. Djurišić and Y. H. Leung, *Small*, 2006, **2**, 944-961.
- [60] G. Oskam, *Journal of sol-gel science and technology*, 2006, **37**, 161-164.
- [61] A. Dakhlaoui, M. Jendoubi, L. S. Smiri, A. Kanaev and N. Jouini, *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**, 3989-3996.
- [62] R. Brayner, S. A. Dahoumane, C. Yéprémian, C. Djediat, M. Meyer, A. Couté and F. Fiévet, *Langmuir*, 2010, **26**, 6522-6528.
- [63] M. J. Politi, H. Chaimovich, C. Liu, E. R. Triboni, D. Briotto Filho and I. M. Cuccovia, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **520**, 173-177.
- [64] D. H. Piva, R. H. Piva, M. C. Rocha, J. A. Dias, O. R. K. Montedo, I. Malavazi and M. R. Morelli, *Advanced Powder Technology*, 2017, **28**, 463-472.
- [65] Y. Wang, J. He, C. Liu, W. H. Chong and H. Chen, *Angewandte Chemie International*, 2015, **54**, 2022-2051.
- [66] A. K. Singh, V. Viswanath and V. C. Janu, *Journal of Luminescence*, 2009, **129**, 874-878.
- [67] E. A. Meulenkaamp, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 5566-5572.
- [68] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, S. Candelaria, D. Liu, B. B. Garcia, X. Zhou and G. Cao, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 2427-2433.
- [69] F. Ajala, H. Lachheb, N. Bouazizi and A. Houas, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, **28**, 2817-2825.
- [70] P. K. Santra, S. Mukherjee and D. D. Sarma, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 22113-22118.