

Síntese de nanopartículas de ZnO pelo método sol-gel utilizando amido extraído da casca de batata

(Synthesis of ZnO nanoparticles via sol-gel using potato peel starch)

L.C.Freisleben¹; W. L. Almeida¹, V. C. Souza¹

¹DEMAT, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – LABIOMAT e LABCAV
lucasfreisleben@gmail.com

Resumo

O óxido de zinco nanométrico possui diversas propriedades de interesse para as mais variadas áreas, especialmente painéis solares e fotocatalise. No presente trabalho, foram sintetizadas nanopartículas de ZnO via rota sol-gel utilizando amido extraído da casca de batata como agente complexante. A caracterização por DRX determinou que o pó obtido possui um tamanho de cristalito de 21,2 nm na fase zíncita. Adicionalmente, a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para confirmar a formação do óxido. Deste modo, nanopartículas de ZnO foram sintetizadas com um agente complexante natural e oriundo do reaproveitamento de um resíduo..

Palavras chave: ZnO nanométrico, sol-gel, amido

Abstract

Nanometric zinc oxide has several interesting properties for varied applications, specially solar panels and photocatalysis. In the present work, ZnO nanoparticles were obtained through the sol-gel route. DRX analysis was used to determine the obtained dust as having a Crystallite size of 21,2 nm in the zincite phase. Additionally, Fourier transform infrared (FTIR) was used to confirm the formation of the oxide. This allowed for the synthesis of nanoparticles of zinc oxide with an natural complexing agent obtained from an residue.

Keywords: nanometric zinc oxide, potato starch, sol-gel

INTRODUÇÃO

ZnO é um semicondutor de tipo II-IV estudado desde 1935 [1]. Suas nanopartículas possuem diversas propriedades de interesse, especialmente piezoelectricidade, piroelectricidade e energia de banda [2], que as tornam úteis nas mais diversas áreas tais como biodegradação, fotocatalise, geração de energia, varistores, sensores, cosméticos, LEDs, entre outros [1,3,4,5].

Existem diversas rotas de síntese de nanopartículas– em particular, o método sol-gel utiliza uma substância (usualmente orgânica) denominada de agente complexante para limitar o crescimento das partículas formadas. Quando comparado a outras rotas de síntese, utiliza condições relativamente brandas, é simples, facilmente reprodutível e as propriedades finais do óxido sintetizado podem ser manipuladas com alterações do agente complexante. [2]. Um agente complexante possível é o amido.

Tal substância é um polímero natural que atua como carboidrato de reserva em diversas espécies vegetais. Tem usos nas indústrias alimentícia, farmacêutica, têxtil, do papel, cosméticos, entre outros[6, 7] É formado por dois componentes: a amilose, que forma cadeias primariamente lineares; e a amilopectina, que forma cadeias com maior número de ramificações. Uma das características mais interessantes do amido é que seus grânulos incham, e rompem quando aquecidos na presença de água, liberando amilose e amilopectina no meio. Este processo, denominado gelatinização, aumenta a viscosidade da solução e o torna propício para o método sol gel, além da literatura revelar seu possível uso na síntese por combustão [1]. Suas principais fontes industriais são cereais e tuberosas, com destaque para a batata

Esta é um tubérculo originário dos Andes. Após a invasão do atual Peru pelos espanhóis, foi levada à Europa primariamente como uma planta ornamental, levando quase dois séculos para seu valor nutricional ser reconhecido. Foi de suma importância para a alimentação na Europa nos séculos XVII e XIV. Entre 1845 e 1848 as plantações europeias foram devastadas por doenças, mas as batatas já haviam sido disseminadas pelo colonialismo europeu. Atualmente é o quarto alimento mais consumido no mundo, com mais de trezentos e oitenta milhões de toneladas produzidas anualmente. Destas, aproximadamente dois terços são utilizados diretamente para alimentação humana, com outros usos incluindo alimentação animal e produção de amido [8]. Porém, uma grande quantidade de resíduos é gerada anualmente, especialmente na forma de cascas[9]. Estas são usualmente destinadas à alimentação animal ou fertilização, mas ambas as práticas possuem impactos indesejados [10]. Assim, a busca por novos destinos é importante, com trabalhos recentes avaliando a possibilidade de extração de etanol, biogás ou outros compostos orgânicos em escala industrial.

Khorsand etc. al. [4] sugeriram o uso de amido PA (Sigma-Aldritch) para a rota sol-gel, porém este composto possui um custo alto. Assim, no presente trabalho propomos o uso de amido extraído da casca de batata como agente complexante de baixo custo e impacto ambiental para a síntese de nanopartículas de óxido de zinco.

MATERIAIS E MÉTODOS

Baseado em métodos de extração de amido descritos na literatura [7, 9, 12] foi estabelecido o procedimento para este trabalho. As cascas de batata foram lavadas e trituradas junto com água em liquidificador comercial, na razão de 3 ml de água por grama de casca. Foi realizada uma filtração em mesh #60, com a parte sólida sendo repetidamente enxaguada até não haverem mais traços visíveis de amido sendo removidos.

O líquido resultante foi decantado, levando a separação de uma fase sólida de amido. Este foi seco em estufa a 40°C, triturado e peneirado em mesh #200 para remoção de impurezas. Obteve-se aproximadamente 5,6 g de amido para cada 100 g de casca de batata trituradas.

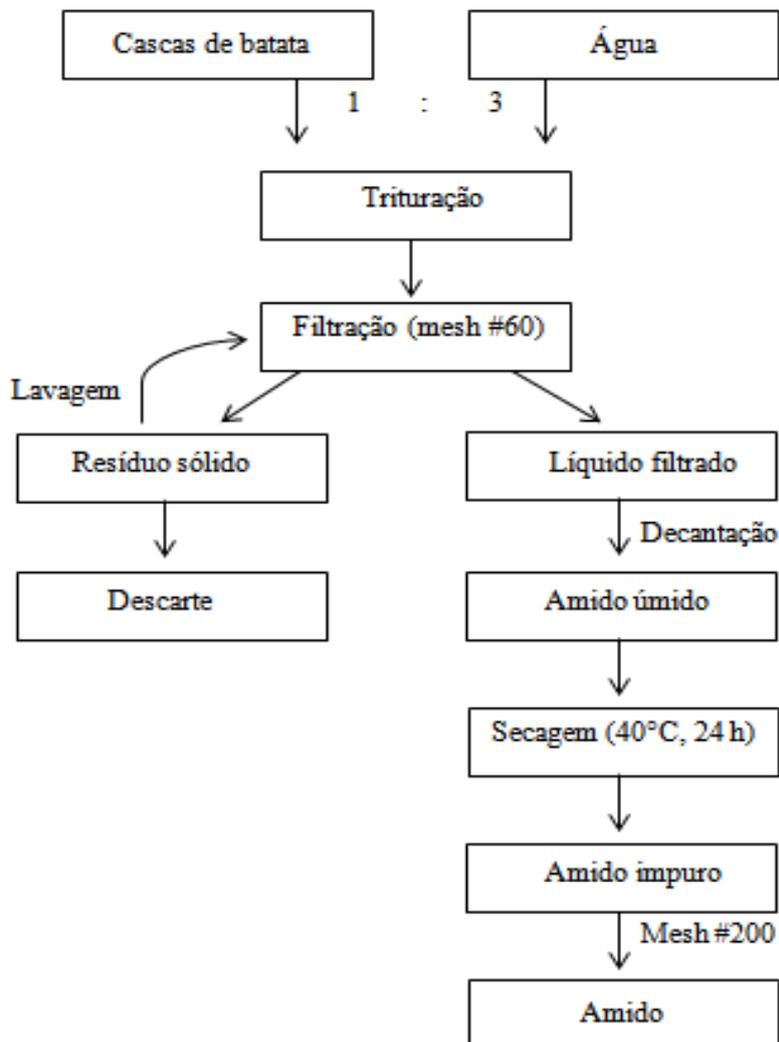


Fig 1: Fluxograma da extração do amido

Para a síntese do ZnO foi realizada uma adaptação do método proposto por Khorsand et al. [3]. Foram feitas duas soluções, uma de 5g de amido em 150 ml de água e uma de 4,462 g de nitrato de zinco em 50 ml de água. Após a dissolução completa, ambas foram misturadas e deixadas em agitação por uma hora a 75° C. O gel obtido foi levado a 100° C por 24 h para a remoção de água, gerando um xerogel. Foi então realizada a calcinação a 500° C por duas horas para a obtenção de ZnO.

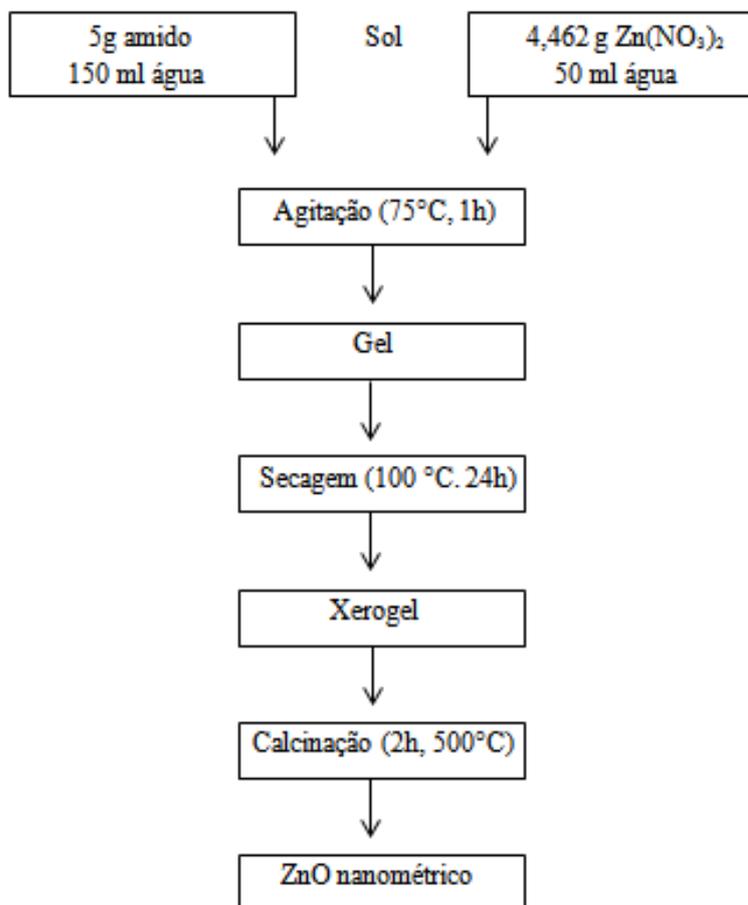


Fig 2: Fluxograma da síntese sol-gel

O DRX do óxido foi realizado em um difratômetro de raios x da marca Philips, modelo XPERT MPD, com tubo de ânodo fixo de Cu ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA, no intervalo angular de 5° a 75° (2 θ), em passo de 0,05°/1s, utilizando-se fendas de 0,5° e janela de 20 mm.

Foram também realizadas análises de FTIR (Fourier Transform Infrared) do amido e das nanopartículas obtidas com um espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 1000 na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com pastilhas de KBr na temperatura ambiente. As amostras não foram previamente secas.

O amido obtido também foi caracterizado pelas normas da AOAC (Association of Analytic Chemists) [18] quanto ao teor de umidade e cinzas: três amostras diferentes com massa de aproximadamente uma grama foram pesadas e postas em estufa a 100°C até massa

constante para determinação de umidade - resultando em 10,76% de umidade. O teor de cinzas foi determinado calcinando uma amostra de massa conhecida num cadinho com massa seca também conhecida até 500°C e pesando o resíduo, resultando em 15,7% da massa seca (13,51% da massa total).

As cascas de batata foram caracterizadas somente quanto a teor de umidade - 80%, um valor coerente com a literatura [2]. A porcentagem de amido não foi determinada, mas a literatura a põe como 10-15% da massa total. Isto indica que mesmo um processo com 100% de eficiência seria limitado a 15 g de amido por 100 g de casca de batata - no presente trabalho, foram obtidas 5,6 g de amido para 100 g de batata, ou 28% do peso seco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método utilizado para a extração demonstrou-se complexo para uso em larga escala, devido ao rendimento baixo (mesmo que a maior parte do amido da casca tenha sido extraída) e alto teor de matéria inorgânica no produto final.

Para análise qualitativa das fases, foi utilizado a análise de DRX com o software X'pert Highscore da PANalytical. O tamanho de cristalito foi calculado como 21,2 nm com base na equação de Scherrer (eq.1) a partir do plano (101). Utilizou-se como referência para avaliação do erro instrumental um padrão de silício de elevado grau de pureza e tendo sido rodada sua análise de DRX nas mesmas condições a que as amostras deste estudo foram submetidas.

$$D_{(101)} = \frac{0,9\lambda}{\beta_{(101)} \cos \theta} D_{(101)} = \frac{0,9\lambda}{\beta_{(101)} \cos \theta} \quad \text{Eq. (1)}$$

A difração de raios x mostrou (figura 3) a formação de óxido de zinco, identificado através da ficha padrão PDF 01-79-0206, de estrutura hexagonal e fase zínica. Os parâmetros de célula unitária foram calculados a partir das equações (2) e (3), utilizando-se os planos (100) e (002), respectivamente, para obtenção de a=b=0,328 nm e c =0,525 nm, resultando no volume de 0,0488 nm³ e razão c/a de 1,6.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h.k + k^2}{a^2} \right) + \frac{1^2}{c^2 d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h.k + k^2}{a^2} \right) + \frac{1^2}{c^2} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$V = 0,866 . a^2 . c \quad \text{Eq. (3)}$$

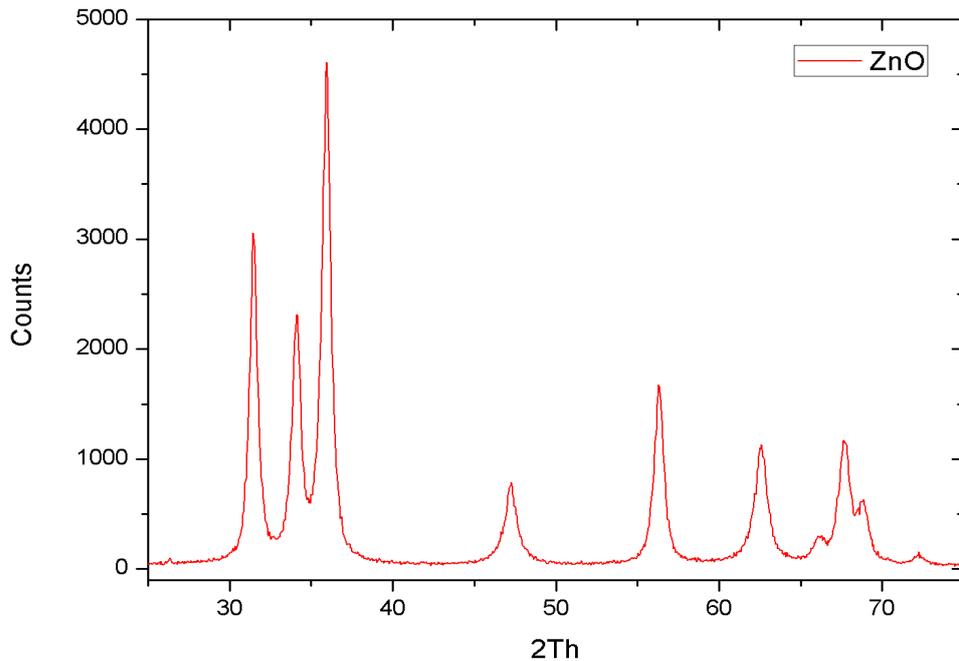


Figura 3: DRX do óxido de zinco

A figura 4 corresponde aos espectros de infravermelho obtidos. Quanto ao amido, a banda em 3100 a 3700 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligações O-H da água presente como umidade na amostra. O pico em aproximadamente 2900 cm^{-1} é atribuído ao estiramento de ligações C-H.[14,15] Próximo a 1640 cm^{-1} , há um pico característico do grupo funcional C=O[17] Os picos próximos a 1450 cm^{-1} , bem como o pico em 1240 são atribuídos ao grupo CH_2 [17]. A série de picos entre 900 e 1200 cm^{-1} correspondem ao alargamento de ligações C-O nos grupos C-O-C e C-O-H[15,17]. O pico em 860 cm^{-1} está relacionado a deformações em ligações C-H [14]. O pico em 765 cm^{-1} é consequência de estiramento de ligações C-C [14], e a região com número de ondas possui uma série de picos sobrepondo-se devido aos anéis de piranose presentes no amido [14,15]. No espectro do óxido, foram observados os picos correspondentes a ligações C-H, CH_2 , C=O e C-O já discutidos anteriormente, embora atenuados. Isto indica que uma parcela do amido se manteve como impurezas mesmo após a calcinação. O pico em 430 cm^{-1} é característico do modo de vibração de Zn-O hexagonal [16]. É notável a falta dos espectros correspondentes a piranose.

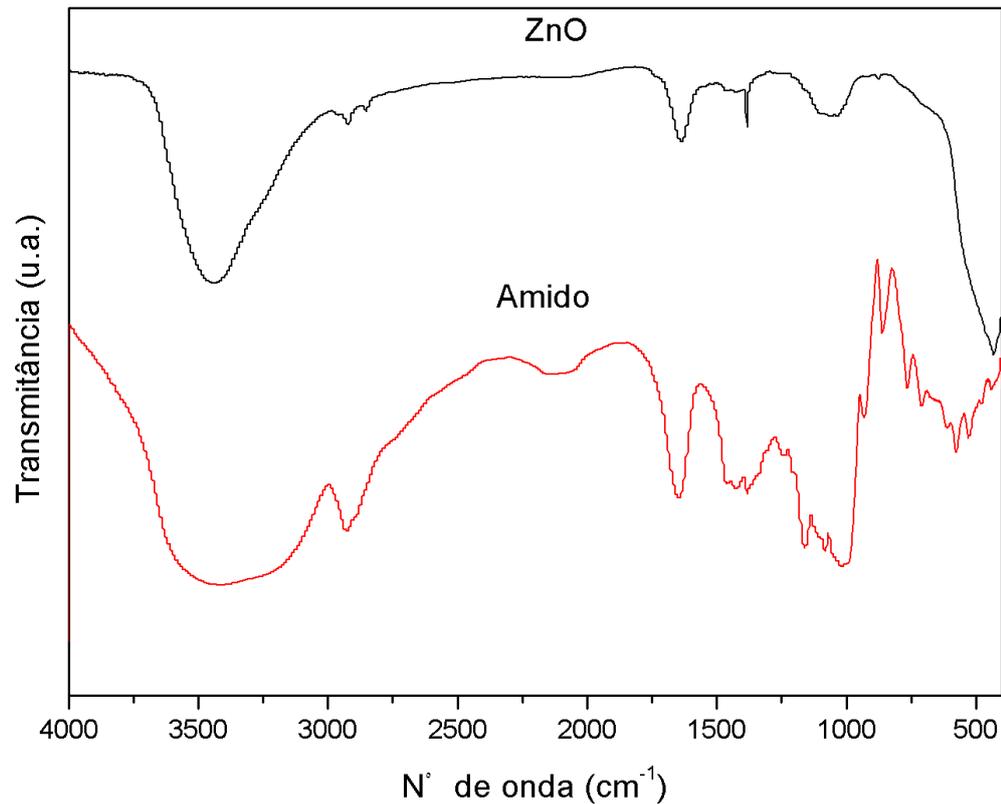


Figura 4: FTIR do amido e óxido de zinco.

CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram sintetizadas nanopartículas de óxido de zinco da fase zincita por uma rota simples e barata. Ajustes na metodologia podem reduzir a presença de resíduos de amido no óxido e aumentar o rendimento relativamente baixo da extração viabilizando o emprego deste método para obtenção de ZnO em larga escala.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Pibic CNPQ pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials* 2014, 7, 2833-2881.
2. Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials* 2014, 7, 2833-2881.
3. RAMASAMI, A.K., RAVISHANKAR, T.N., NAGARAJU, G. et al. *Bull Mater Sci* (2017) 40: 345. <https://doi.org/10.1007/s12034-017-1372-6>
4. KHORSAND ZAK, A.; MAJID, W. H. ABD.; MAHMOUDIAN, M. R.; DARROUDI, M.; YOUSEFI, R. Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study. *Advanced Powder Technology*. v. 24, p. 139-142, 2013.
5. *Journal of Applied Physics* 97, 044304 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.1847701>
6. K. Manjunath, K. Lingaraju, D. Kumar, H. Nagabhushan, D. Samrat, V. Reddy, J. Dupont, T. Ramakrishnappa, and G. Nagaraju. Electrochemical sensing of dopamine and antibacterial properties of ZnO nanoparticles synthesized from solution combustion method. *Int. J. Nanosci.* 14(3) (2015).
7. BICUDO, S. Caracterização de amidos nativos de diferentes fontes botânicas através de técnicas termoanalíticas e teor de amilose. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia dos alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa
8. FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. International year of the potato, 2008. Disponível em <http://www.fao.org/potato-2008/en/potato/index.html>. Acesso em: 29 de abril de 2019.
9. D. Arapoglou, Th. Varzakas, A. Vlyssides, C. Israilides. Ethanol production from potato peel waste (PPW). *Waste Manage.*, 30 (2010), pp. 1898-1902
10. Braae, U.C., et al., 2015b. Feedstuff and poor latrines may put pigs at risk of cysticercosis—a case-control study. *Vet. Parasitol.* 214 (1), 187–191.
11. Leonel, Magali & Cereda, Marney. (2000). Extração da fécula retida no resíduo fibroso do processo de produção de fécula de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 20. 10.1590/S0101-20612000000100023.
12. Ellis, R. P., Cochrane, M. P., Dale, M. F., Duffus, C. M., Lynn, A. , Morrison, I. M., Prentice, R. D., Swanston, J. S. and Tiller, S. A. (1998), Starch production and industrial use. *J. Sci. Food Agric.*, 77: 289-311. doi:10.1002/(SICI)1097-0010(199807)77:3<289::AID-JSFA38>3.0.CO;2-D
13. MAIEVES, H. Caracterização Física, Físico Química e Potencial Tecnológico de novos Cultivares de Mandioca. Dissertação (mestrado em engenharia de alimentos), Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria.
14. Kizil Ramazan, Irudayaraj Joseph, and Seetharaman Koushik, “Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, no. 14, pp. 3912–3918, 2002.
15. F. J. Warren, M. J. Gidley, and B. M. Flanagan, “Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure - A joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 139, pp. 35–42, 2016.

16. A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. R. Mahmoudian, M. Darroudi, and R. Yousefi, “Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, no. 3, pp. 618–624, 2013.
17. G. Iurkevicz, P. T. Marques, and V. A. de Lima, “Chemical and Chemometric Analysis of Modified Starch Matrices for Sodium Trimetaphosphate, *Rev. Virtual Química*, vol. 9, no. 4, pp. 1462–1480, 2017
18. AOAC, 1995. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. In: Cunniff, P. (Ed.), 16th ed. AOAC International, Arlington, Virginia, USA.