

OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO PELO MÉTODO DE ASPERSÃO DE SOLUÇÃO EM CHAMA

R.M. Trommer; C.P. Bergmann

Av.Osvaldo Aranha 99/705, Centro – Porto Alegre - RS. CEP: 90035-190.

Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) - PPGEM – UFRGS

RESUMO

O óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado tem sido amplamente utilizado em diversas aplicações, principalmente como bactericida e absorvedor de raios ultravioleta (UV). A preferência por um material nanoestruturado deve-se às suas propriedades singulares. Neste trabalho, utilizou-se a aspersão de solução em chama, uma técnica alternativa de enorme potencial na produção de nanopartículas, para obter pós de ZnO. Basicamente, uma solução precursora é preparada, sendo posteriormente atomizada e aspergida na chama, onde ocorre a sua combustão, levando à formação das partículas. Através da difração de raios X, identificou-se a fase cristalina zincita. Por microscopia eletrônica de varredura, foi possível constatar que o pó é formado por partículas predominantemente irregulares e aglomeradas. Por microscopia eletrônica de transmissão, obteve-se imagens de partículas agregadas de ZnO com tamanho de cristalito da ordem do nanômetro, o que foi confirmado pelo método de Single Line.

Palavras-chave: óxido de zinco, chama, nanopartículas.

INTRODUÇÃO

O interesse no estudo e aplicação de nanopartículas tem sido crescente nos últimos anos, principalmente devido as suas singulares propriedades físicas e

químicas, que as tornam fortemente diferente da sua microestrutura usual ⁽¹⁾. Além disto, partículas nanoestruturadas apresentam uma melhor sinterabilidade, bem como uma elevada atividade fotocatalítica devido ao seu cristalito da ordem do nanômetro, alta área superficial e propriedades de superfície ⁽²⁾.

No campo da nanotecnologia, o óxido de zinco (ZnO) tem sido intensamente utilizado em diversas áreas ⁽³⁾. Muitos pesquisadores tem estudado ZnO para aplicações como absorvedor de UV e bactericida ⁽⁴⁾. Shen *et al.* ⁽⁵⁾ ainda mencionam que nas últimas duas décadas o óxido de zinco foi estudado devido ao seu poder de degradar diversos poluentes, por sua elevada fotosensibilidade. A atividade fotocatalítica do ZnO é atribuída ao grande número de sítios defeituosos como vacâncias de oxigênio, átomos de zinco intersticiais em estados doadores e vacâncias de zinco e átomos de oxigênio de estados receptores ⁽⁶⁾.

Diversos são os métodos descritos na literatura para a produção de pós de óxido de zinco. Entre esses, destacam-se a síntese hidrotérmica, decomposição térmica, pirólise por chama e precipitação ⁽⁷⁾. Uma especial atenção pode ser dada à técnica de sol-gel. Entretanto, este método apresenta desvantagens como o rígido controle dos parâmetros do processo, necessário devido à violenta reação de hidrólise no ar durante a síntese, bem como o elevado custo dos sais precursores ⁽²⁾.

Assim, este trabalho teve como objetivo produzir óxido de zinco nanoestruturado através de um equipamento original, desenvolvido em laboratório, com princípios baseados na aspensão e combustão de uma solução em uma chama. Esta técnica é considerada de baixo custo, o que justifica o seu enorme potencial na produção de nanopartículas, tais como negro de fumo, sílica, alumina e titania ⁽⁸⁾. Ulrich e seus colegas foram os primeiros a descrever a aspensão de solução em chama em 1971, utilizando a combustão de SiCl₄ para obter sílica como produto final ⁽⁹⁾. Brevemente, a técnica empregada neste trabalho se baseia na formação de um *spray* a partir de uma solução precursora, ocorrendo a sua combustão quando em contato com a chama. Após todas as reações químicas e mecanismos de formação das partículas, produz-se o pó desejado, que é posteriormente coletado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação da solução precursora

Nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Synth[®]) em uma concentração de 0,5 M foi empregado como sal precursor. Como combustível, utilizou-se uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - Synth[®]) em uma quantidade estequiométrica. Para dissolver o nitrato de zinco e uréia até a concentração desejada, bem como combustível na chama, utilizou-se como solvente etanol (95%– Proton Química[®]). Após a mistura dos sais, a solução precursora foi agitada por 15 min para uma melhor homogeneização, sendo que após este período esta era transparente e com ausência de precipitados que poderiam interromper o fluxo no sistema atomizador.

Equipamento para obtenção do pó

O equipamento desenvolvido em laboratório pra produção de óxido de zinco compreende basicamente 3 componentes: sistema atomizador, conjunto de chamas e finalmente o sistema de coleta de pós. Duas agulhas, dispostas concêntricamente entre si, são os componentes básicos do sistema atomizador, onde a solução precursora é processada após sua preparação. Através da agulha menor ($\varnothing = 0,6$ mm) flui a solução precursora, enquanto que através da agulha maior ($\varnothing = 1,5$ mm) passa o ar comprimido. O fluxo da solução precursora (2,5 mL/min) que chega até o sistema atomizador é controlado por uma bomba peristáltica Cole-Parmer (Masterflex). Com isto, obtém-se um *spray* que é posteriormente direcionado para a chama piloto, composta de um bico de Bunsen – Meker que utiliza propano e butano como gases de combustão. Quando esta solução precursora atomizada entra em contato com a chama piloto, ocorre a sua combustão e a formação de outra chama, denominada chama principal, conforme apresenta a Figura 1.

Esta nova chama formada é a responsável por promover as reações químicas que levam à formação das partículas de óxido de zinco. O sistema de coleta de pós, formado por uma câmara metálica de aço inoxidável onde uma malha metálica com abertura de 25 μm (ASTM nº 500) foi acoplada perpendicular ao fluxo de gases, foi o responsável pela retenção do pó formado na chama.

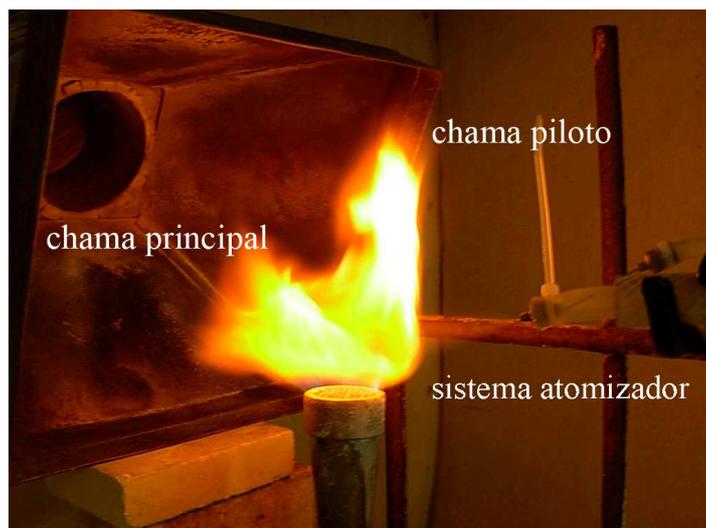


Figura 1. Formação da chama principal após a combustão da solução precursora na chama piloto.

Caracterização tecnológica

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise por difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD) e operando a 40 kV e 40 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$. A análise foi realizada a uma taxa de $0,05^\circ/\text{min}$, com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a 75° .

A morfologia do pó produzido neste trabalho foi observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Jeol (modelo JSM 5800). Uma fina camada de ouro foi depositada na superfície da amostra para torná-la condutiva.

Utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliar o tamanho de cristalito das partículas primárias, através de um equipamento Jeol (JEM2010) operando em 200 kV. Visando confirmar o tamanho de cristalito inicialmente observado nas micrografias obtidas por MET, foi utilizado o *software* WinFit 1.0[®], para a análise por *single line* ^(10,11).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por difração de raios X do produto obtido após a combustão da solução precursora na chama é apresentada na Figura 2. O difratograma indica que se obteve um pó cristalino após a síntese, onde a fase hexagonal ZnO com estrutura *wurtzite* (JCPDS # 36-1451) pode ser nitidamente identificada. Nenhum pico de outra fase foi observado, o que confirma que é possível obter um produto de

considerável pureza através de uma única etapa pelo processo de aspersão de solução em chama. Autores como Lin *et al.* ⁽¹²⁾ e Moballegh *et al.* ⁽⁴⁾ também reportam a produção de óxido de zinco puro, através da síntese por combustão e técnica mecânico-química respectivamente.

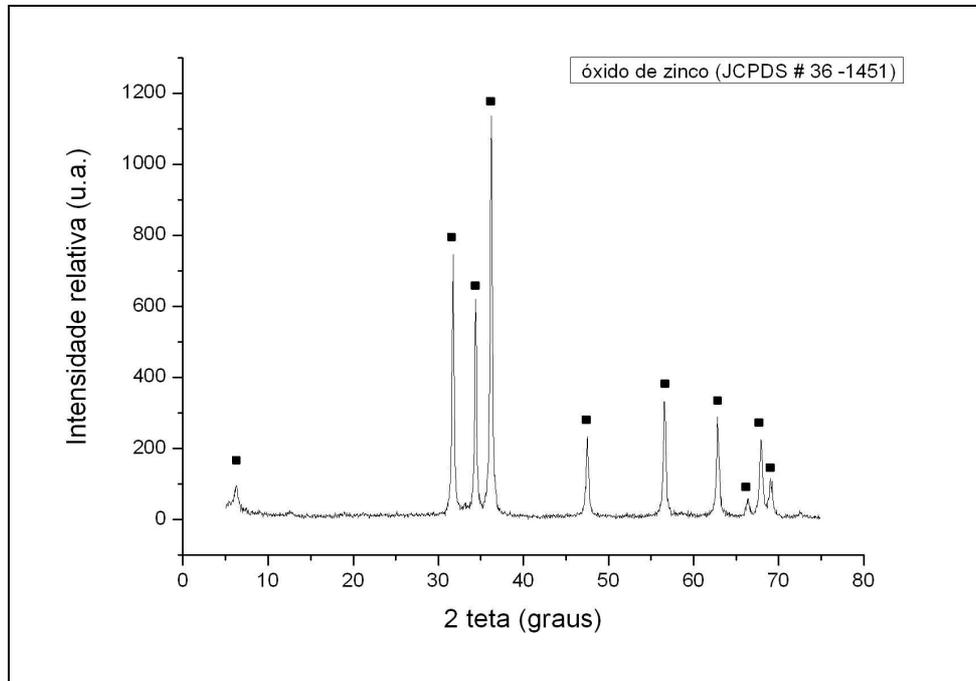


Figura 2. Difratograma de raios X indicando a presença da fase hexagonal ZnO.

A morfologia do pó de óxido de zinco é apresentada na Figura 3. Observa-se que o material é formado basicamente por aglomerados de geometria irregular. Jang *et al.* ⁽¹³⁾ também observaram que os pós de ZnO obtidos por *spray* pirólise eram compostos de agregados formados por partículas primárias, porém estas partículas eram esféricas.

Costa *et al.* ⁽¹⁴⁾ e Pratsinis ⁽¹⁵⁾ ainda mencionam que partículas primárias de pós cerâmicos com tamanhos menores do que 1 μm usualmente tendem a aglomerar ou agregar. Hong *et al.* ⁽¹⁶⁾ afirmam que a agregação ocorre devido à elevada energia superficial associada à elevada área superficial das partículas.

Acredita-se que a morfologia do pó de ZnO obtido neste trabalho esteja associada à liberação de gases que ocorre durante a combustão da solução precursora na chama, como descrito por Hwang e Wu ⁽²⁾ na preparação deste óxido pela síntese por combustão.

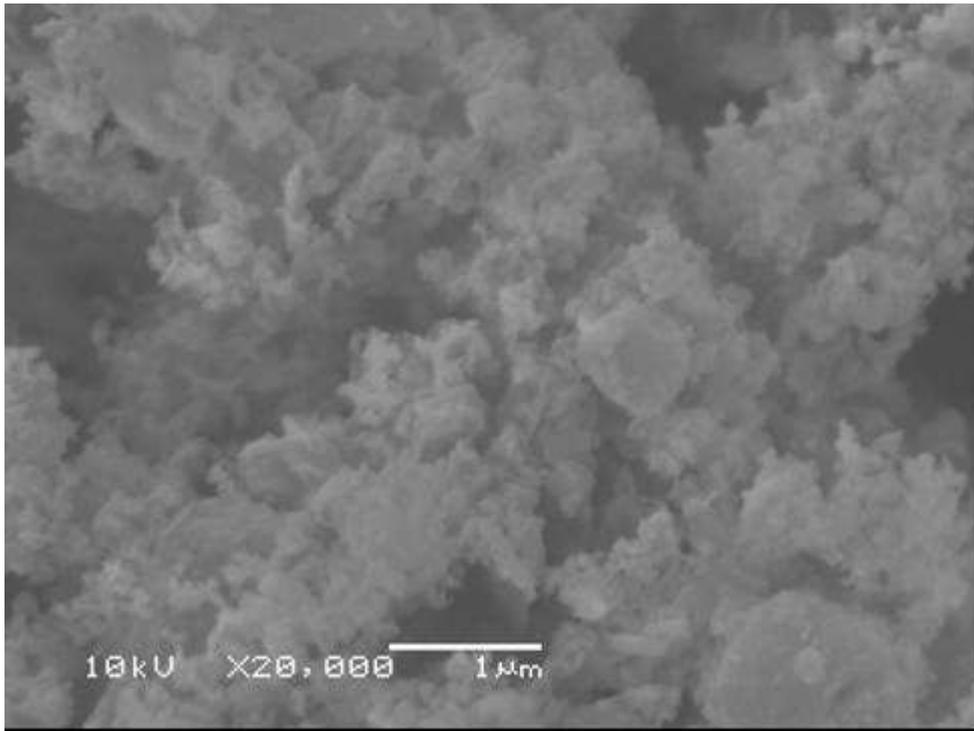


Figura 3. Micrografia obtida por MEV apresentando as partículas aglomeradas que compõe o pó de óxido de zinco (Magnificação: 20000X).

Sabe-se que a morfologia das partículas de ZnO é muito sensível às condições de preparação bem como ao método de produção ⁽¹⁷⁾. Inúmeras são as morfologias descritas na literatura para partículas de óxido de zinco. Lin *et al.* ⁽¹²⁾ empregaram zinco metálico, nitrato de zinco e glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) como precursores na produção de ZnO pela técnica de combustão de solução, obtendo pós com morfologias diferentes de acordo com a variação da composição dos reagentes. Tonto *et al.* ⁽³⁾ prepararam nano-hastes de óxido de zinco através da reação de acetato de zinco em diversos alcoóis. Esta morfologia também foi reportada por Wu *et al.* ⁽¹⁸⁾, porém utilizando o método hidrotérmico.

A Figura 4 apresenta uma micrografia obtida por MET de partículas primárias de ZnO obtidas neste trabalho, onde se pode observar que o material é formado por agregados de partículas da ordem do nanômetro. O agregado de partículas primárias pode ser classificado como duro (formado por ligações fortes), em contrapartida às ligações fracas, por forças de van der Waals, que caracterizam os aglomerados.

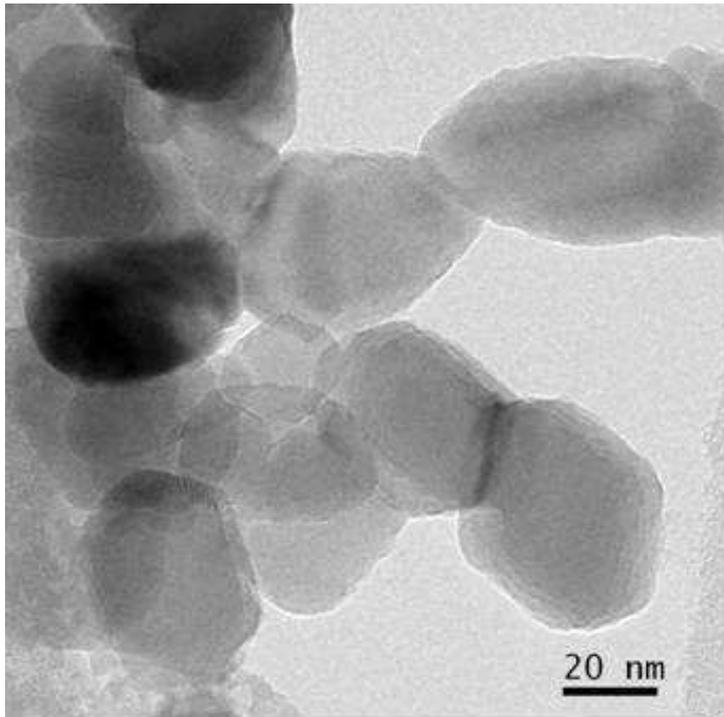


Figura 4. Micrografia obtida por MET identificando as partículas primárias de ZnO.

O tamanho de cristalito foi determinado através do uso do *software* WinFit 1.0[®], apresentando como resultado para o tamanho de cristalito um valor de 33,2 nm. Este resultado é considerado satisfatório para, por exemplo, utilizar este material em protetores solares, uma vez que estes exigem um tamanho de partícula de óxido de zinco entre 20 a 50 nm⁽¹⁹⁾. Destaca-se ainda que os óxidos empregados em filtros solares ficam suspensos nos mesmos, o que torna o tamanho das partículas de suma importância não apenas na eficácia do produto mas também no aspecto visual⁽²⁰⁾.

CONCLUSÕES

Foi possível obter um pó de ZnO através da aspersão de uma solução em chama. A análise por difração de raios X identificou a fase cristalina hexagonal ZnO com estrutura de wurtzita, sendo que nenhuma outra fase cristalina foi identificada. As micrografias obtidas por MEV revelaram que o pó de óxido de zinco é formado basicamente por partículas primárias irregulares, que formam um aglomerado secundário. O tamanho de cristalito determinado pelo *software* WinFit 1.0[®] foi aproximadamente 33,2 nm.

AGRADECIMENTOS

Os autores ficam gratos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior do Ministério da Educação (CAPES-MEC) pelo suporte financeiro para desenvolvimento deste projeto de pesquisa. Também ficam gratos pelo auxílio prestado pelo Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

REFERÊNCIAS

-
- (1) TOK, A.I.Y.; BOEY, F.Y.C.; DU, S.W.; WONG, B.K. Flame spray synthesis of ZrO₂ nano-particles using liquid precursors. *Mat. Sci. Eng. B-Solid.*, v.130, p.114-119, 2006.
 - (2) HWANG, C.-C.; WU, T.-Y. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method. *Mat. Sci. Eng. B-Solid.*, v.111, p.197-206, 2004.
 - (3) TONTO, P.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PHATANASRI, S.; PAVARAJARN, V.; PRASERTHDAM, P. Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols. *Ceram. Int.*, v.34, p.57-62, 2008.
 - (4) MOBALLEGH, A.; SHAHVERDI, H.R.; AGHABABAZADEH, R.; MIRHABIBI, A.R. ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties *Surf. Sci.*, v.601, p.2850–2854, 2007.
 - (5) SHEN, W.; Li, Z.; WANG, H.; LIU, Y.; GUO, Q.; ZHANG, Y. Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol-gel methods *J. Hazard. Mater.*, v.152, p.172–175, 2008.
 - (6) ULLAH, R.; DUTTA, J. Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques. 2nd International Conference on Emerging Technologies, (2006) 353 – 357
 - (7) XU, F.; LIU, X.; TSE, S.D.; COSANDEY, F.; KEAR, B.H. Flame synthesis of zinc oxide nanowires. *Chem. Phys. Lett.*, v.449, p.175-181, 2007.
 - (8) ROTH, P. Particle synthesis in flames. *Proc. Comb. Inst.*, v.31, p.1773-1788, 2007.
 - (9) ULRICH, G.D. Theory of Particle Formation and Growth in. Oxide Synthesis Flames. *Combust. Sci. Technol.*, v.4, p.47-57, 1971.

-
- (10) TOTH, M.N. -ray variance method to determine the domain size and lattice distortion of ground kaolinite samples. **Acta Miner. Petrogr. Szeged**, v.24, p.115-119, 1979.
- (11) ARKAI, P.; TOTH, M.N. Illite crystallinity: combined effects of domain size and lattice distortion. **Acta Geologica Hungaria**, v.26, p.341-358, 1983.
- (12) LIN, C.-S.; HWANG, C.-C.; LEE, W.-H.; TONG, W.-Y. Preparation of zinc oxide (ZnO) powders with different types of morphology by a combustion synthesis method. **Mat. Sci. Eng. B-Solid**, v.140, p.31-37, 2007.
- (13) JANG, Y. J.; SIMER, C.; OHM, T. Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Mater. Res. Bull.**, v.41, p.67-77, 2006.
- (14) COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. P. T.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Influência da uréia e glicina na síntese por reação de combustão do suporte catalítico ZnAl₂O₄. In: 17º CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Foz do Iguaçu, PR, 2006. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/apresentacao.htm>. Acesso em: 21 de janeiro de 2009.
- (15) PRATSINIS, S.E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. **Prog. Energ. Combust.**, v.24, p.197-219, 1997.
- (16) HONG, R.Y.; LI, J.H.; CHEN, L.L.; LIU, D.Q.; LI, H.Z.; ZHENG, Y.; DING, J. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. **Powder Technol.**, v.189, p.426-432, 2009.
- (17) LI, D.; HANEDA, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, v.51, p.129-137, 2003.
- (18) WU, L.; WU, Y.; Lÿ, W. Preparation of ZnO Nanorods and optical characterizations. **Physica E**, v.28, p.76-82, 2005.
- (19) SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products **Inorg. Chim. Acta**, v.360, p.794-802, 2007.
- (20) FLOR, J.; DAVOLOS, M. R. Protetores Solares, **Quim. Nova**, v.30, n.1, p.153-158, 2007.

PRODUCTION OF NANOSTRUCTURED ZINC OXIDE BY THE FLAME SPRAY METHOD

ABSTRACT

Nanostructured zinc oxide has been widely employed in several applications, mainly as antibactericida and absorber of ultraviolet radiation (UV). The preference for a nanostructured material is associated with the different properties presented by these entities when compared to the bulk material. Thus, this work employed the flame spray technique, an alternative method with an enormous potential in nanoparticles production, to obtain ZnO powders. Basically, a precursor solution is prepared, atomized and then sprayed in the flame, where it burns and leads to the formation of particles. X-ray diffraction analysis pointed the crystalline phase zincite. By scanning electronic microscopy, it was possible to observe irregular and aggregated particles in the powder. By transmission electronic microscopy, images of the nanometric ZnO particles were obtained, being later confirmed by the single line method.

Key-words: zinc oxide, flame, nanoparticles.