

## OBTENÇÃO DE ZnO NANOCRISTALINO ATRAVÉS DOS MÉTODOS DE COMBUSTÃO E DE PRECIPITAÇÃO

A. P. Garcia<sup>(a)</sup>, W. C. Guaglianoni<sup>(a)</sup>, M. A. Cunha<sup>(a)</sup>, T. M. Basegio<sup>(a)</sup> e C. P. Bergmann<sup>(a)</sup>

<sup>(a)</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Materiais Cerâmicos;  
Av. Osvaldo Aranha, 99 Sala / 705, Porto Alegre – RS  
[anapquimica@yahoo.com.br](mailto:anapquimica@yahoo.com.br)

### RESUMO

*O óxido de zinco encontra importantes aplicações tecnológicas em borrachas e tintas industriais. As propriedades químicas e microestruturais do pó de ZnO depende do método de síntese empregado. Neste trabalho, obteve-se ZnO nanométrico utilizando diferentes processos de sínteses, tais como a combustão em solução e precipitação, variando as concentrações dos reagentes e a temperatura de trabalho. Os pós obtidos foram caracterizados por MEV, BET, difração de raios X, determinação do tamanho de cristalito e análise térmica (ATG e ATD). Foi possível obter ZnO nanométrico com os métodos de sínteses utilizados.*

Palavras-chave: óxido de zinco, nanomateriais, combustão em solução, precipitação.

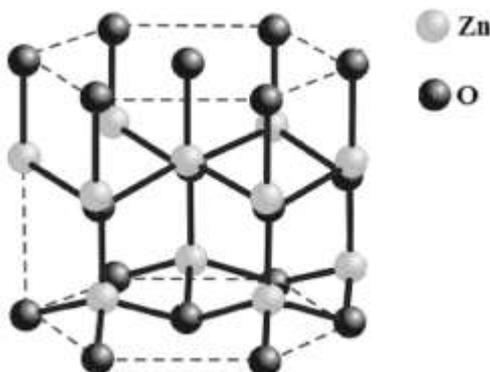
### INTRODUÇÃO

Os avanços na área de nanomateriais indicam ser este, um caminho bastante interessante na busca de novas alternativas. A Nanociência figura como uma das áreas mais atraentes para o desenvolvimento tecnológico neste século<sup>(1)</sup>.

Sabe-se que nanopartículas possuem diferentes propriedades físicas e químicas quando comparadas com materiais de tamanhos maiores, por isso muitas pesquisas têm sido realizadas com a intenção de estudar e produzir óxido de zinco nanoestruturado<sup>(2-3)</sup>. Para essas partículas, observa-se melhor sinterabilidade, alta atividade catalítica, grande área superficial e aprimoramento de outras características.

O óxido de zinco (ZnO) apresenta características físico-químicas singulares que o tornam promissor em muitas áreas do conhecimento e pesquisa<sup>(4-6)</sup>. O ZnO possui estrutura cristalina wurtzita (Figura 1), elevado *band gap* (3,37 eV) e ampla energia de excitação (60 meV) à temperatura ambiente e por isso é considerado um excelente material para a área dos semicondutores<sup>(7-10)</sup>. Além disso, esse óxido

merece destaque em outros campos tais como fotocatalise, células solares, sensores de gases, sonda ótica, indústria farmacêutica e de cosméticos, materiais bloqueadores de radiação UV, entre outros<sup>(11-18)</sup>.



**Figura 1 - Estrutura cristalina do ZnO (wurtzita)<sup>19</sup>**

Investigações acerca de ZnO têm apontado que as diversas estruturas e morfologias específicas encontradas para este podem estar associadas a novas propriedades<sup>(4-9)</sup>. Existe indicativo da disponibilidade de uma grande família de estruturas para o óxido<sup>(20)</sup>, incluindo uma ampla atividade catalítica aplicada em diversas reações<sup>(21)</sup>.

Dentro deste contexto, as atividades de pesquisas relacionadas a nanomateriais - impulsionadas pela habilidade de modificar as propriedades dos materiais através do controle do tamanho das partículas - estão em crescente desenvolvimento. Este desenvolvimento pode resultar em novas tecnologias, como a pretendida neste trabalho: síntese de óxido de zinco nanométrico pelos métodos combustão em solução e precipitação.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste estudo, avaliou-se dois métodos para síntese de ZnO nanométrico: síntese por combustão em solução e síntese por precipitação.

### Síntese por combustão em solução

Na síntese por combustão em solução foram utilizados nitrato de zinco (Labsynth), ácido aminoacético/glicina (Vetec) e água deionizada. A Figura 2 apresenta o fluxograma do procedimento utilizado para a síntese de óxido de zinco por combustão em solução.



**Figura 2- Fluxograma da síntese de óxido de zinco por combustão em solução de glicina-nitrato em água.**

As quantidades dos reagentes envolvidos no processo são informadas na Tabela 1. Os precursores, nitrato metálico hidratado e glicina foram misturados, de acordo também com a Tabela 1 em aproximadamente 100 mL de água deionizada (o suficiente para dissolução). As soluções foram aquecidas a uma temperatura de 50°C sob agitação constante, em uma chapa magnética aquecedora, por um período de aproximadamente 10 minutos, para a homogeneização da solução.

**Tabela 1 – Quantidades dos reagentes nitrato de zinco e glicina empregados na síntese por combustão de ZnO.**

Amostra	ZnNO <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)	Glicina (g)
1	14,87	1,04
2	14,87	3,12
3	14,87	4,16
4	14,87	5,20
5	14,87	6,25
6 (calcinada)	14,87	1,04

### Síntese por precipitação

Na síntese por precipitação foram utilizados acetato de zinco (Vetec 99%), água deionizada e hidróxido de sódio como precursores. A Figura 3 apresenta o fluxograma do procedimento de síntese de ZnO por precipitação. A Tabela 2 mostra a relação entre as concentrações de NaOH utilizadas e a temperatura empregada na precipitação do óxido.



Figura 3 – Fluxograma do procedimento utilizado na síntese por precipitação do ZnO.

Tabela 2 - Representação dos valores para concentração de NaOH (M) e temperatura (°C) para o processo de precipitação de ZnO.

Amostra	Concentração de NaOH (M)	Temperatura (°C)
7	0,1	Ambiente
8	0,2	Ambiente
9	0,5	Ambiente
10	1,0	Ambiente
11	0,1	60/70
12	0,2	60/70
13	0,5	60/70
14	1,0	60/70

## CARACTERIZAÇÃO

Os pós obtidos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X (análise de fases e tamanho de cristalito), microscopia eletrônica de varredura (morfologia), método BET (área superficial) e análise térmica (ATG e ATD).

Para a obtenção dos difratogramas para caracterização de fases cristalinas e do tamanho de cristalito por difração de raios X (DRX), utilizou-se um difratômetro de raios X, Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo rotativo operado a 40 kV e 40 mV. Os dados foram coletados via radiação Cu-K $\alpha$  a um passo de 0,02°, tempo por passo de 2s e faixa angular de 5-120°, a fim de determinar as fases presentes nas amostras.

A determinação do tamanho dos cristalitos e sua distribuição foram realizadas através do uso do *software* Winfit versão 1.2 para plataforma Windows, desenvolvido por Stefan Krumm da Universidade de Erlangen, Alemanha. O Winfit é um programa

especializado em *fitting* de picos de difração e determinação do tamanho de cristalito e microdeformações através de uma interface gráfica simples e fácil de operar.

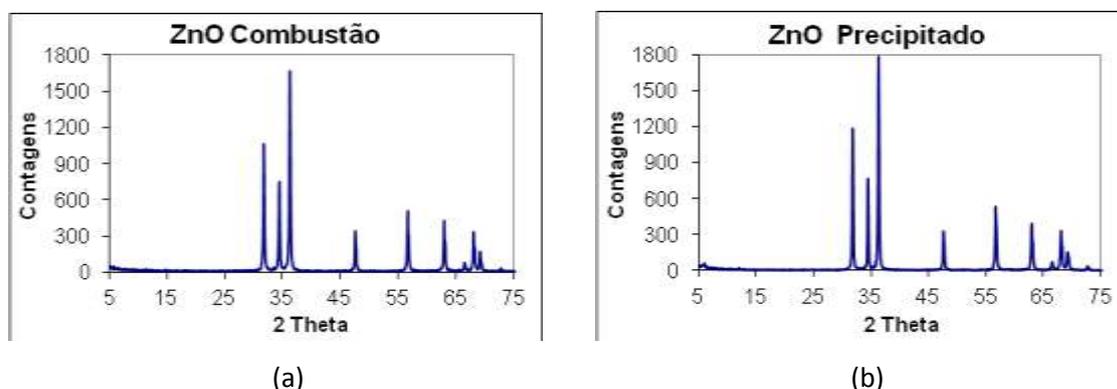
O microscópio eletrônico de varredura (MEV) empregado para se verificar os aspectos morfológicos das amostras foi o Joel (modelo JSM-5800). O material foi colado em um porta-amostra e revestido com ouro (*sputtering*) para assegurar uma boa condutividade elétrica da superfície da amostra.

A área superficial dos pós foi determinada pelo modelo de Braunauer, Emmet e Teller (BET)<sup>(22)</sup> a partir de isotermas de adsorção. O equipamento utilizado foi o Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1200).

As análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos pós como sintetizados (após combustão) foram realizadas com um analisador térmico Harrop (modelo STA 736) a uma taxa de aquecimento de 10K/min ao ar com uma vazão de 10 L/min, usando alumina de alta pureza como material de referência.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 apresenta os difratogramas da amostra 4 para o processo de combustão e da amostra 10 para o processo de precipitação. Observou-se para todas as formulações a formação de fase cristalina ZnO.



**Figura 4 – Difratogramas dos produtos obtidos na síntese pelas reações com formulação 4 (a) e formulação 10 (b).**

Para ambos os casos, o cálculo de tamanho de cristalito indica que o óxido de zinco sintetizado é nanométrico. O tamanho de cristalito das amostras de óxido de zinco sintetizado por combustão apresentou certa independência com a composição tendo um mínimo de 12,2 nm para a combustão (razão combustível – oxidante de 1,5). A amostra 1 (razão combustível – oxidante 0,25) foi calcinada e observou-se que o

tamanho de cristalito variou muito pouco ficando em 41,8 nm e a área superficial praticamente não alterou (Figura 5).

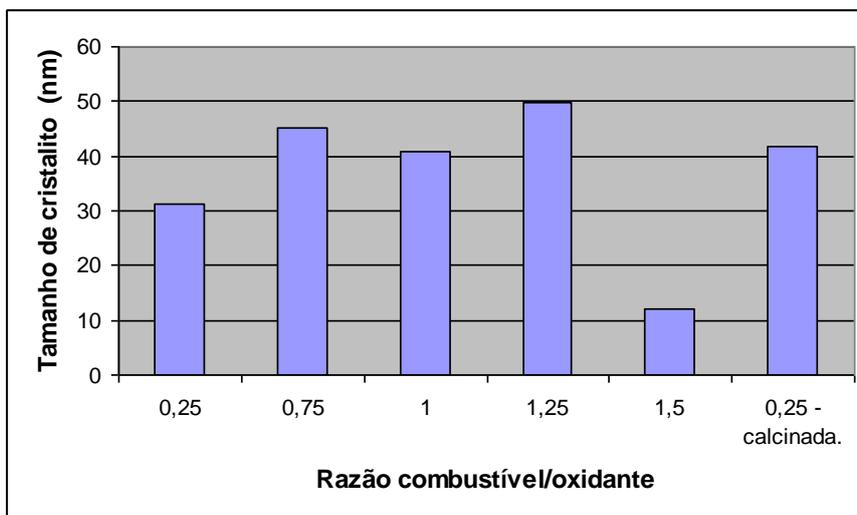


Figura 5- Representação gráfica da variação do tamanho de cristalito em função do processo de obtenção de ZnO por combustão.

A Figura 6 apresenta o gráfico do tamanho de cristalito das amostras obtidas por precipitação. Para esse processo, nota-se que o tamanho de cristalito não é afetado pela concentração de hidróxido em temperatura ambiente e altera-se significativamente com a variação de concentração quando a precipitação é realizada em 60/70°C.

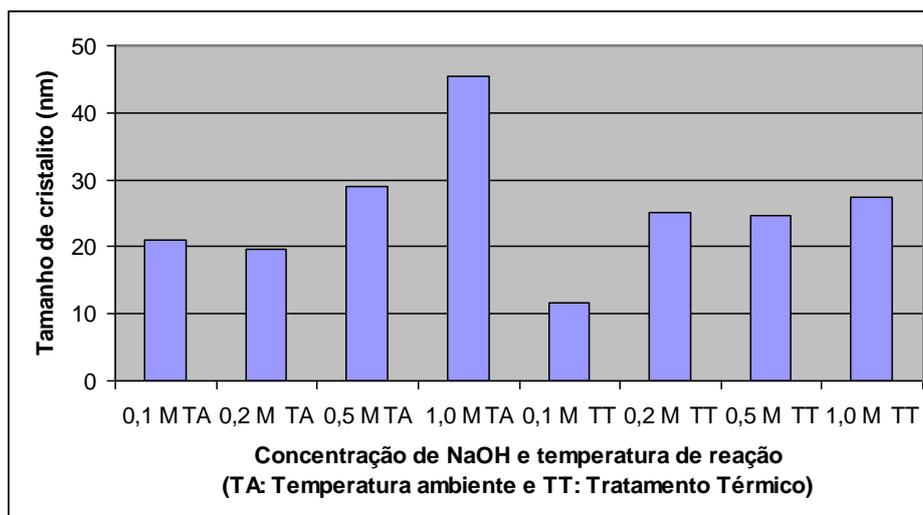


Figura 6- Representação gráfica da variação do tamanho de cristalito em função do processo de obtenção de ZnO por precipitação.

Nas Figuras 7 e 8 pode-se observar a área superficial das amostras de ZnO obtidas pelos processos de combustão e precipitação. Verifica-se que a 0,5M, obtém-se um mínimo de área superficial em temperatura ambiente e um máximo com temperaturas entre 60°C e 70°C.

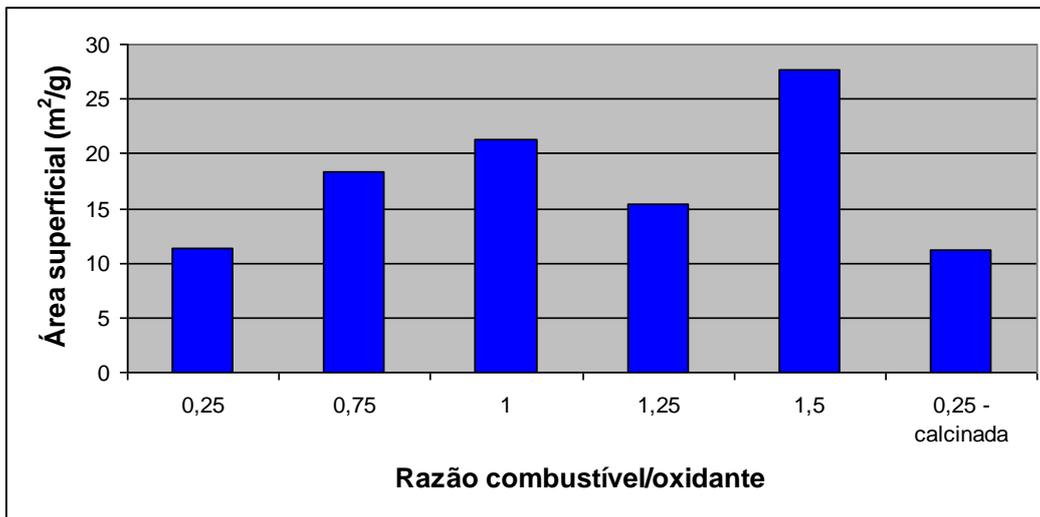


Figura 7- Representação gráfica da área superficial do ZnO obtido pelo processo de combustão.

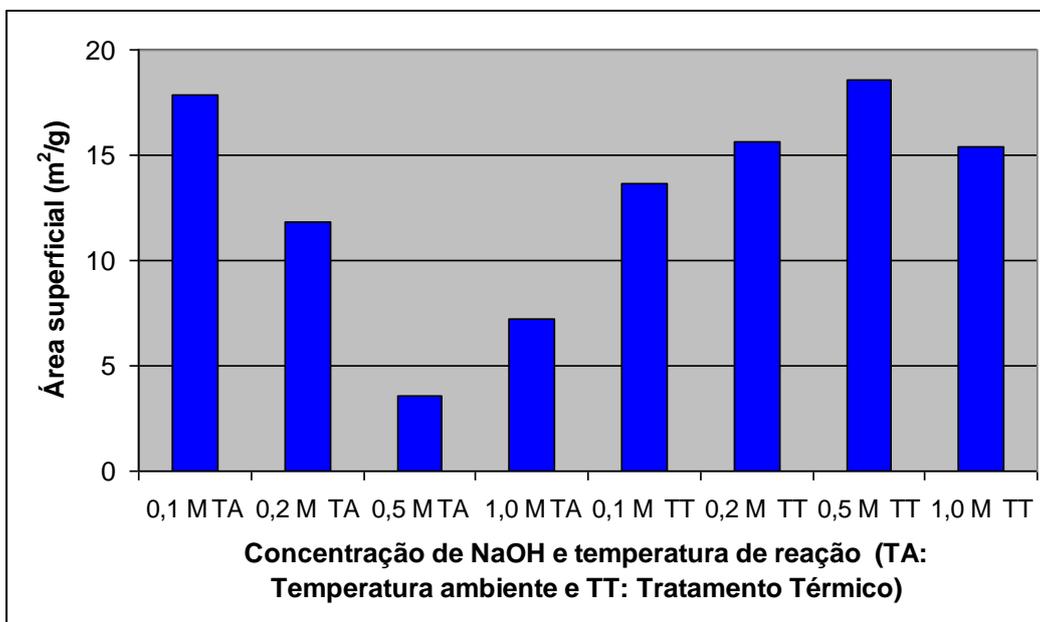


Figura 8- Representação gráfica da área superficial do ZnO obtido pelo processo de precipitação.

As análises térmicas da amostra de ZnO obtida por combustão na razão combustível/oxidante 0,25 mostrou uma perda de massa de 5,3% correspondente à matéria orgânica residual, proveniente do combustível empregado. Esta perda foi praticamente constante para todas as formulações conforme pode ser visto na Figura 9.

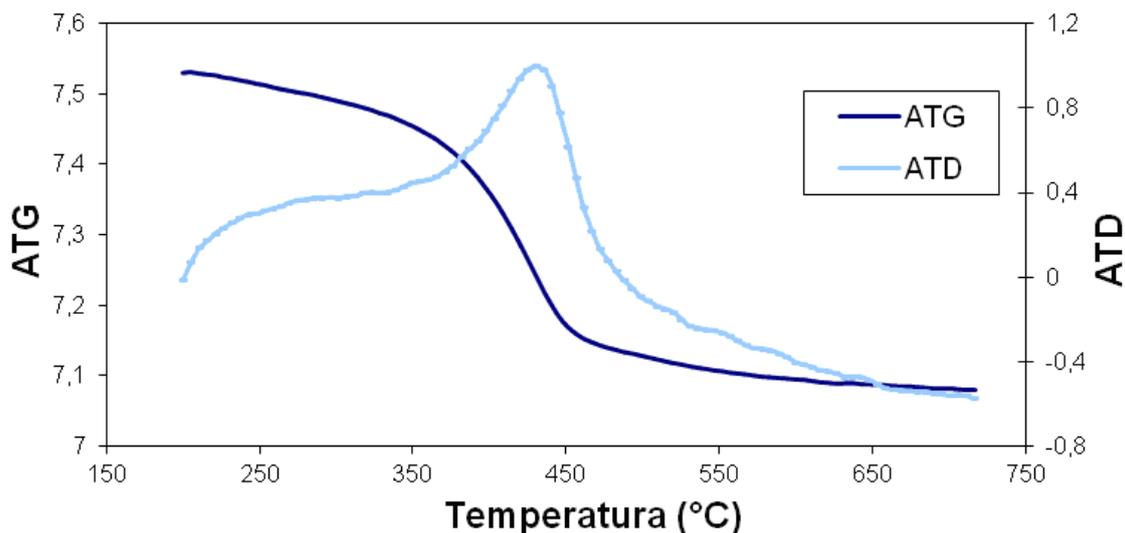


Figura 9 – Análises Térmicas de ZnO da amostra de ZnO obtida por combustão na razão combustível/oxidante 0,25.

A Figura 10 apresenta as micrografias das amostras obtidas por combustão e precipitação. O aumento do combustível levou aparentemente à **formação** de uma morfologia mais porosa nos pós sintetizados.

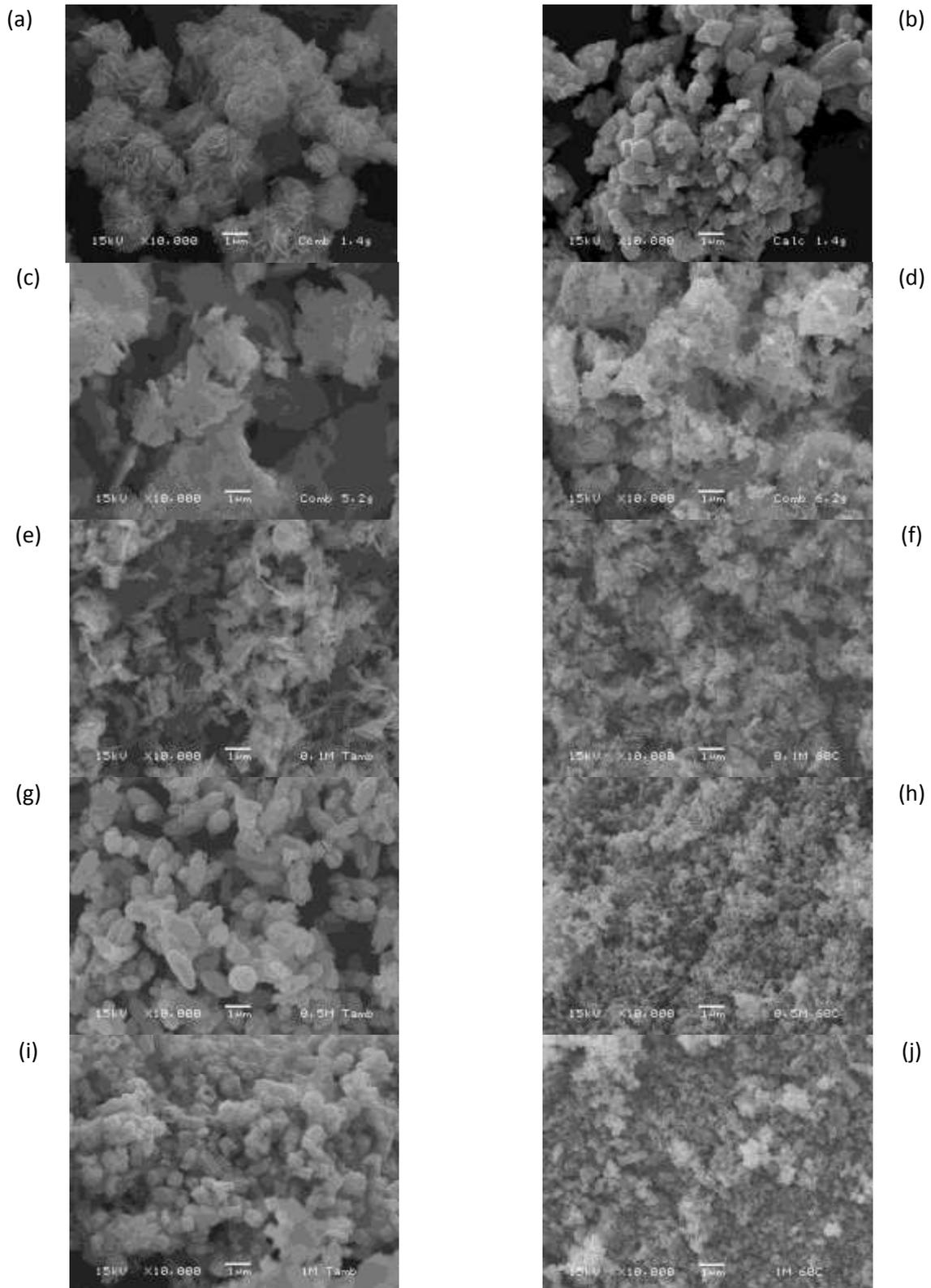


Figura 10 – Micrografias das amostras de ZnO para os processos combustão: (a) 0,25M, (b) 0,25M calcinada, (c) 1,25M, (d) 1,5M; e precipitação: (e) 0,1M temperatura ambiente, (f) 0,1M 60°C/70°C, (g) 0,5M temperatura ambiente, (h) 0,5M 60°C/70°C, (i) 1M temperatura ambiente e (j) 1M 60°C/70°C.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir as seguintes conclusões:

-Foi possível a obtenção de óxido de zinco nanométrico através dos métodos de síntese por combustão e síntese por precipitação;

-A maior área superficial do óxido de zinco nanométrico foi obtida através da síntese por combustão (27,65 m<sup>2</sup>/g) para uma razão combustível/oxidante 1,5;

-O menor tamanho de cristalito do óxido de zinco nanométrico foi obtido através da síntese por precipitação (11,7 nm) para a amostra 0,1M;

-O aumento do combustível levou à formação de uma morfologia mais porosa nos pós sintetizados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. [http://www.spmateriais.pt/materiais\\_nanoestruturados.htm](http://www.spmateriais.pt/materiais_nanoestruturados.htm)
2. HARIHARAN, C.; Photocatalytic decolourization of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: revisited, **Appl. Catal. A: Gen.** v.304, p.55–61, 2006.
3. ZAK, A. K.; MAJID, W. H. A.; DARROUDI, M.; YOUSEFI, R. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media. **Mater. Lett.** v.65, p. 70, 2011.
4. HUANG et al., *apud* CAO, Y.; LIU, B.; HUANG, R.; XIA, Z.; GE, S. Flash synthesis of flower-like ZnO nanostructures by microwave-induced combustion process. **Mater. Lett.** v.65, p.160-163, 2011
5. CHOU et al., *apud* CAO, Y.; LIU, B.; HUANG, R.; XIA, Z.; GE, S. Flash synthesis of flower-like ZnO nanostructures by microwave-induced combustion process. **Mater. Lett.** v.65, p.160-163, 2011
6. WANG et al., *apud* CAO, Y.; LIU, B.; HUANG, R.; XIA, Z.; GE, S. Flash synthesis of flower-like ZnO nanostructures by microwave-induced combustion process. **Mater. Lett.** v.65, p.160-163, 2011
7. HEO et al., *apud* CAO, Y.; LIU, B.; HUANG, R.; XIA, Z.; GE, S. Flash synthesis of flower-like ZnO nanostructures by microwave-induced combustion process. **Mater. Lett.** v.65, p.160-163, 2011
8. WANG *apud* CAO, Y.; LIU, B.; HUANG, R.; XIA, Z.; GE, S. Flash synthesis of flower-like ZnO nanostructures by microwave-induced combustion process. **Mater. Lett.** v.65, p.160-163, 2011

9. GUPTA et al., *apud* CAO, Y.; LIU, B.; HUANG, R.; XIA, Z.; GE, S. Flash synthesis of flower-like ZnO nanostructures by microwave-induced combustion process. ***Mater. Lett.*** V.65, p.160-163, 2011
10. WANG, Y.; HERRON, N.; Phys. Rev. B. v.42, p.7253-7255, 1990.
11. FARRAUTO, R. J.; HECK, R. M. *apud* HWANG, C.; WU, T. Combustion synthesis of nanocrystalline ZnO powders using zinc nitrate and glycine as reactants-influence of reactant composition. ***J. Mater. Sci.*** v.34, p.611-615, 2004.
12. LEE et al., *apud* HWANG, C.; WU, T. Combustion synthesis of nanocrystalline ZnO powders using zinc nitrate and glycine as reactants-influence of reactant composition. ***J. Mater. Sci.*** v.34, p.611-615, 2004.
13. DENG et al., *apud* BHATTE, K. D.; FUJITA, S.; ARAI, M.; PANDIT, A. B.; BHANAGE, B. M. Ultrasound assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide. ***Ultrasson. Sonochem.*** v.18, p.54-58, 2011.
14. YANG, S. J.; PARK, C. R. *apud* BHATTE, K. D.; FUJITA, S.; ARAI, M.; PANDIT, A. B.; BHANAGE, B. M. Ultrasound assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide. ***Ultrasson. Sonochem.*** v.18, p.54-58, 2011.
15. KRISHNAKUMAR et al., *apud* BHATTE, K. D.; FUJITA, S.; ARAI, M.; PANDIT, A. B.; BHANAGE, B. M. Ultrasound assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide. ***Ultrasson. Sonochem.*** v.18, p.54-58, 2011.
16. CAO, B.; CAI, J. *apud* BHATTE, K. D.; FUJITA, S.; ARAI, M.; PANDIT, A. B.; BHANAGE, B. M. Ultrasound assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide. ***Ultrasson. Sonochem.*** v.18, p.54-58, 2011.
17. LI, M. et al., *apud* BHATTE, K. D.; FUJITA, S.; ARAI, M.; PANDIT, A. B.; BHANAGE, B. M. Ultrasound assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide. ***Ultrasson. Sonochem.*** v.18, p.54-58, 2011.
18. PATZAKE, G. R. et al., *apud* BHATTE, K. D.; FUJITA, S.; ARAI, M.; PANDIT, A. B.; BHANAGE, B. M. Ultrasound assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide. ***Ultrasson. Sonochem.*** v.18, p.54-58, 2011.
19. MARANA, N.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. de. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. ***Química. Nova***, São Paulo, v. 33, n. 4, 2010
20. LAW, M.; GOLDBERGER, J.; YANG, P.; ***Annu. Rev. Mater. Res.*** v.34, p.83-122, 2004.
21. MARTINS, J. B. L.; SAMBRANO, J. R.; VASCONCELLOS, L. A. S.; LONGO, E.; TAFT, C. A.; ANÁLISE TEÓRICA DA INTERAÇÃO DE CO, CO<sub>2</sub> E NH<sub>3</sub> COM ZnO. ***Quim. Nova***. v. 27, p.10-16, 2004.

22. ZHONG-SHAN, H.; YONG C.; JING-FA D. A convenient alcohothermal approach for low temperaturesynthesis of CuO nanoparticles. *Mater. Lett.* v.52, n.1-2, p. 34–38, 2002.

OBTAINING ZnO NANOCRYSTALLINE THROUGH METHODS OF COMBUSTION AND PRECIPITATION

ABSTRACT

Zinc oxide is important technological applications in rubber and industrial paints. The chemical properties and microstructure of ZnO powder depends on the synthesis method employed. In this work, it was obtained nanosized ZnO using different synthesis processes, such as solution combustion and precipitation, varying the concentrations of reactants and the working temperature. The obtained powders were characterized by SEM, BET, XRD, crystallite size determination and thermal analysis (TGA and DTA). It was possible to obtain nanosized ZnO with the methods used.

Keywords: zinc oxide, nanomaterials, solution combustion, precipitation.