

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO VIA SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO<sup>1</sup>

## *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANO-STRUCTURED ZINC OXIDE BY COMBUSTION IN SOLUTION SYNTHESIS*

**Luiza Brescovici Badke<sup>2</sup>, Tiago Moreno Volkmer<sup>3</sup> e Fernando Machado Machado<sup>4</sup>**

### RESUMO

Entre as principais técnicas de produção de óxidos nanoestruturados, destaca-se a *síntese por combustão em solução*. Essa tem como principais características ser um processo de síntese fácil, rápido e com baixo custo energético, que produz materiais com elevada pureza. Este trabalho teve como objetivo a síntese de ZnO nanoestruturado via combustão em solução, utilizando como material oxidante nitrato de zinco e como combustíveis, sacarose e ureia. Para tanto, foram definidas razões combustíveis - oxidantes a partir de cálculos termodinâmicos. Também foi verificada a influência do tratamento térmico nas características do nanomaterial. Os produtos das reações foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, por difração de raios X e por análise granulométrica. A partir da técnica de difração de raios X foi possível verificar que a fase dos pós sintetizados é a Zincita e o menor diâmetro médio de cristalito obtido foi de 17 nm, utilizando sacarose como combustível. Além disso, as amostras que passaram por um tratamento térmico apresentaram maior cristalinidade e tamanho médio de cristalito quando comparados aos produtos do pó como obtido.

**Palavras-chave:** cristalitos nanométricos, difração de raios X, óxido cerâmico, razão combustível - oxidante, zincita.

### ABSTRACT

*Among the main techniques for producing nano-structured oxides, combustion in solution synthesis is the one studied here. The main feature of this reaction is that it is an easy, fast and low energy cost synthesis process, which may produce high purity materials. This article analyses the synthesis of nanostructured ZnO via combustion in solution using zinc nitrate as an oxidizing material, and as fuels, sucrose and urea. In this sense, the fuel/oxidant ratio were defined from thermodynamic calculations. It was also verified the heat treatment influence on nanomaterial characteristics. The reaction products were characterized by scanning electron microscopy, X-Ray diffraction and particle size analysis. From the X-ray diffraction it was observed that the phase of the synthesized powders is Zincite and the lower mean crystallite size was 17 nm using sucrose as fuel. Furthermore, the heat treated samples showed higher crystallinity and crystallite sizes when compared to the powder products.*

**Keywords:** *nanosized crystallites, X-ray diffraction, ceramic oxide, fuel/oxidant ratio, zincite.*

<sup>1</sup> Trabalho de Iniciação Científica - PIBITI/CNPq.

<sup>2</sup> Acadêmica do Curso de Engenharia de Materiais - Centro Universitário Franciscano. E-mail: luiza.badke@hotmail.com

<sup>3</sup> Coautor - Centro Universitário Franciscano. E-mail: tiagovolkmer@gmail.com

<sup>4</sup> Orientador - Centro Universitário Franciscano. E-mail: fernando.machado@hotmail.com.br

## INTRODUÇÃO

A nanociência é uma área do conhecimento de grande interesse para o desenvolvimento tecnológico, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores da engenharia. A nanotecnologia pode ser definida, segundo a ISO TC 229, como tecnologia que inclui compreensão e controle da matéria e processos em nanoescala, tipicamente, mas não exclusivamente, abaixo de 100 nanômetros em uma ou mais dimensões, em que o conjunto de fenômenos tamanho-dependentes, geralmente possibilita novas aplicações e utilização de propriedades de nanomateriais que diferem das propriedades de átomos individuais, moléculas e macromateriais, criando materiais e/ou aparelhos melhores, e sistemas que explorem estas novas propriedades. Acredita-se que a habilidade de sintetizar cristaltos na escala nanométrica, com tamanho e composição controlados, precisamente montados em grandes estruturas, com propriedades e funções inusitadas, irá revolucionar todos os segmentos da fabricação de materiais para aplicações industriais (GLEITER, 2000; SCHODEK et al., 2009).

O óxido de zinco tem sido utilizado em diversas aplicações há milhares de anos. Porém, um grande desenvolvimento no emprego do óxido de zinco ocorreu durante a segunda metade do século XIX, quando foi utilizado em borrachas para reduzir o tempo do processo de vulcanização (NIEUWENHUIZEN, 2001). Esse óxido cerâmico surge como promissor material devido às suas propriedades eletrônicas (*band gap*, 3,36 eV), que o remetem a várias aplicações, como na produção de sensores, LEDs, varistores (VEMPATI et al., 2012; CALLISTER; RETHWISCH, 2013; PRABHU et al., 2013) e na degradação de corantes de sintéticos (SÁNCHEZ et al., 2013). Além disso, o ZnO nanoestruturado é também um material fotocondutor e piezoelétrico podendo ser aplicado em células solares (VEMPATI et al., 2012). Possui, também, propriedades químicas, acústicas, ópticas e elétricas muito interessantes (RIAHI-NOORI, et al., 2008; VEMPATI et al., 2012).

Diversos são os métodos descritos na literatura para a síntese de óxido de zinco nanoestruturado como, por exemplo, electrodeposição, co-precipitação, sol-gel, síntese por chama, e síntese por combustão em solução (SCS) (JAIN et al., 1981; HWANG; WU, 2004; RIAHI-NOORI et al., 2008; SOUSA, 2008; TONIOLO, 2009; PRABHU et al., 2013). Essa última tem se mostrado uma técnica eficaz para a obtenção de materiais nanoestruturados, a qual vem sendo muito utilizada na fabricação de pós cerâmicos para diversas aplicações. A SCS faz uso de sais como reagentes oxidantes e reagentes redutores, ou seja, o combustível para reação. Tem o princípio de que quando iniciada uma reação sob aquecimento, ocorre uma reação exotérmica, dando origem a um pó como produto final (TONIOLO, 2009). Os pós obtidos por essa rota processual são finos, homogêneos e geralmente cristalinos (SOUSA, 2008).

Aqui reportamos a síntese e a caracterização de ZnO nanoestruturado por meio da técnica de SCS. Para tanto, foi avaliado o efeito do combustível aplicado na síntese (ureia e sacarose), razão combustível - oxidante e tratamento térmico (TT).

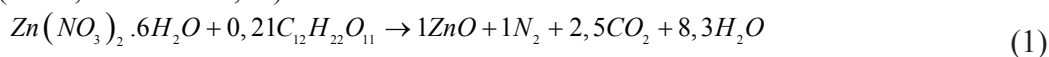
## METODOLOGIA

Foram utilizados como materiais precursores do ZnO nanoestruturado o nitrato de zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), fornecido pela VETEC Química Fina LTDA como material oxidante (o), e os combustíveis (c) sacarose  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , fornecida pelo Labyrinth Produtos para Laboratório Ltda. e ureia ( $(NH_2)_2CO$ ) fornecida pela VETEC Química Fina.

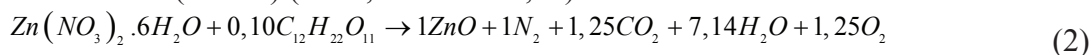
As proporções de combustíveis foram variadas em relação à equação estequiométrica calculada sob diferentes porcentagens: reações ricas (+50% a mais de combustível) e reações deficientes (-50% a menos de combustível).

As reações obtidas utilizando sacarose com combustível são apresentadas abaixo:

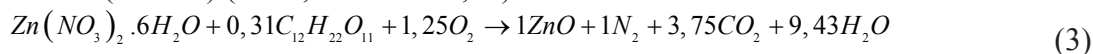
- Estequiométrica ( $n = 0,21$  e  $c/o = 0,10$ ):



- Deficiente em combustível ( - 50%) ( $n = 0,10$  e  $c/o = 0,05$ ):



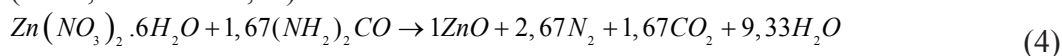
- Rica em combustível ( + 50%) ( $n = 0,31$  e  $c/o = 0,16$ ):



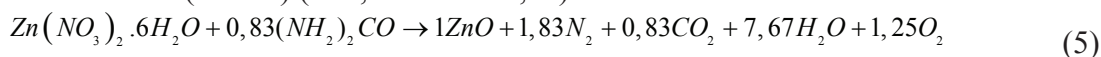
sendo que  $n$  é o número de moles.

Nas equações (4), (5) e (6) têm-se os cálculos termodinâmicos realizados utilizando ureia como combustível:

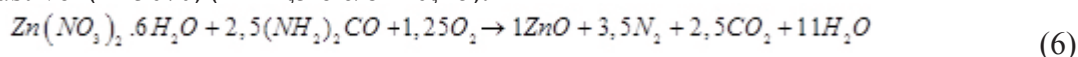
- Estequiométrica ( $n = 1,67$  e  $c/o = 0,10$ ):



- Deficiente em combustível ( - 50%) ( $n=0,83$  e  $c/o = 0,05$ ):



- Rica em combustível ( + 50%) ( $n = 2,5$  e  $c/o = 0,16$ ):



As nomenclaturas adotadas nas formulações estudadas foram: SD, SE, SR, SETT, UD, UE, UR e UETT sendo S = sacarose, U = ureia, D = deficiente em combustível, E = estequiométrica, R = rica em combustível.

A partir de valores obtidos previamente por meio dos cálculos termodinâmicos, uma solução contendo nitrato de zinco hexahidratado e combustíveis (sacarose ou ureia) foi preparada utilizando 30 mL de água deionizada). Essa solução foi constantemente agitada em um béquer, utilizando uma manta de aquecimento por aproximadamente 10 minutos com o objetivo de obter perfeita homogeneização. Ainda na manta de aquecimento, as diferentes formulações passaram por um pré-aquecimento à 300°C até a água da solução evaporar e dar origem a um gel viscoso. Formado esse gel, o béquer foi colocado na mufla, sob a temperatura de 500°C, para a combustão (RIAHI-NOORI et al., 2008). Para avaliar a influência do TT na morfologia dos pós-nanoestruturados, as formulações estequiométricas passaram por uma etapa de calcinação, com taxa de aquecimento de 150K/h até 650°C e patamar de 2h (RIAHI-NOORI et al., 2008).

A temperatura de chama adiabática é fortemente influenciada pelo tipo de combustível, a razão combustível/nitrato e pela quantidade de água na reação (VOLKMER et al., 2013). O cálculo da temperatura de chama adiabática teórica ( $T$ ), foi realizado baseado nas entalpias de formação dos reagentes ( $\Delta H_r^0$ ) e produtos ( $\Delta H_p^0$ ), do calor específico ( $C_p$ ) dos produtos e temperatura inicial ( $T_0$ ) a pressão constante, como apresenta na equação 7:

$$T = T_0 + \frac{\Delta H_r^0 - \Delta H_p^0}{C_p} \quad (7)$$

A fim de verificar a morfologia dos pós-nanoestruturados obtidos, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) fabricado pela JEOL, modelo JSM 6060. A voltagem de aceleração utilizada foi de 20 kV e aumentos que variaram de 1.000 a 15.000 vezes foram realizados.

A técnica de difração de raios X foi utilizada para verificar as fases formadas no produto das sínteses e também, para determinar os respectivos tamanhos médios de cristalito. Para tanto, foi utilizado um difratômetro de raios X Bruker, modelo D2 PHASER, equipado com ânodo de cobre, operado a 30 kV e 10 mA. Os dados para a determinação das fases cristalinas foram coletados utilizando os seguintes parâmetros de ensaio: intervalo angular de varredura  $10^\circ < 2\theta < 75^\circ$  com passos de  $0,05^\circ$ , por um período de 1s para cada passo. O diâmetro médio de cristalito ( $D$ ) foi obtido por meio da Equação de Scherrer (Equação 8):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_L \cdot \cos \theta} \quad (8)$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\beta_L$  a largura da meia altura do pico de difração,  $k$  constante que depende da forma das partículas e  $\theta$  ângulo de difração. Os parâmetros

utilizados no ensaio foram: intervalo angular  $30,5^\circ < 2\theta < 37,5^\circ$  como passos de  $0,01^\circ$ , por um período de 8s para cada passo.

A distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas do pó-sinterizado foi determinada com o auxílio de um granulômetro por difração de laser, fabricado pela Cilas, modelo 1180.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 apresenta-se a temperatura de chama adiabática e o número total de moles gasoso de todas as formulações aqui investigadas.

**Tabela 1** - Temperatura de chama adiabática e moles gasosos das reações.

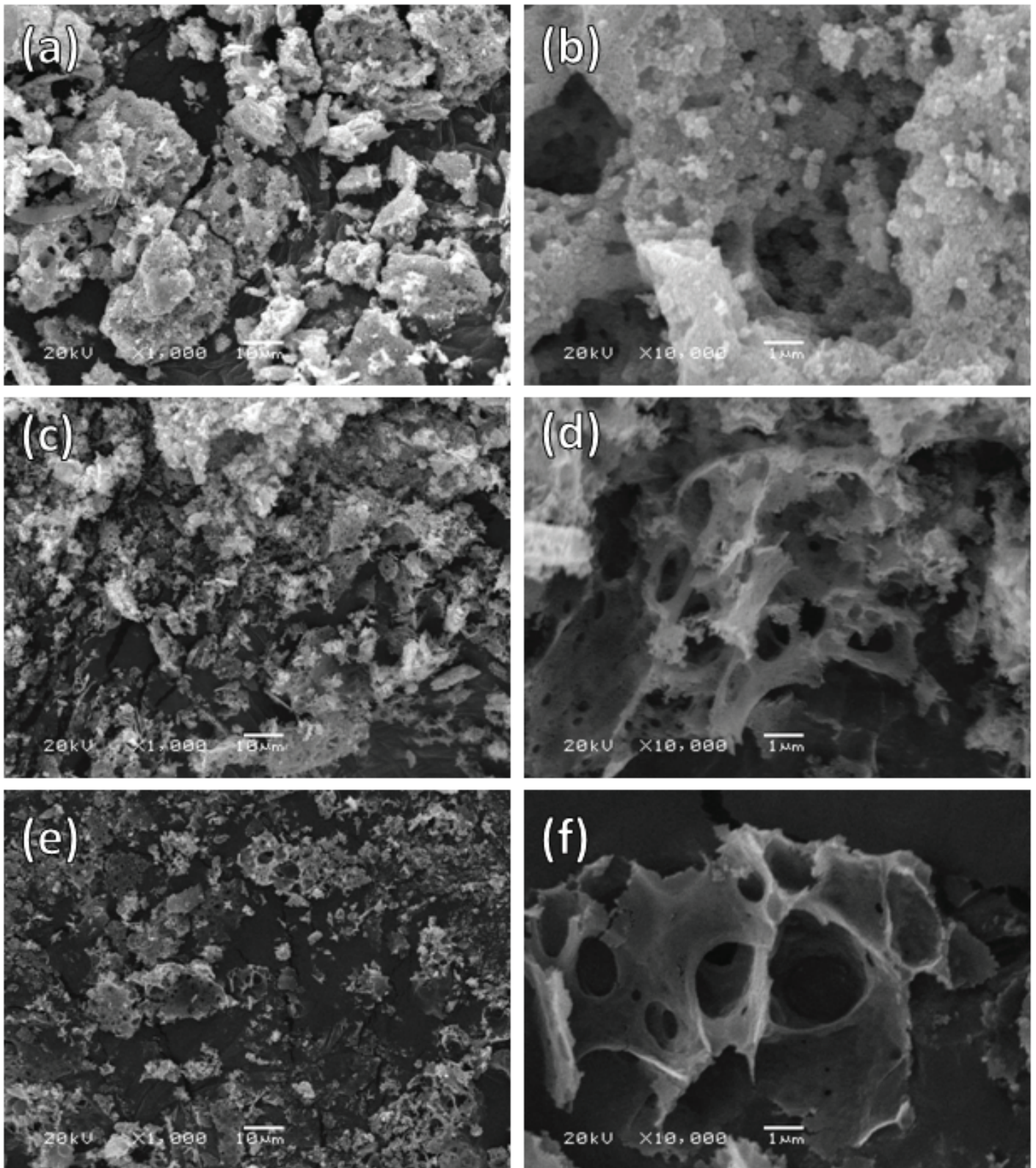
Proporção em relação ao estequiométrico	Temperatura de chama adiabática (°C)	Número total de moles gasosos
SR	1998,1	14,2
SE	1253,8	11,8
SD	103,6	9,4
UR	1385,2	17,0
UE	808,7	13,3
UD	405,3	10,3

A temperatura de chama adiabática é influenciada pelo tipo de combustível, razão combustível-oxidante, e pela quantidade de água remanescente na solução precursora no momento da temperatura de ignição. A temperatura de chama pode ser aumentada com a adição em excesso de oxidante, ou pelo aumento da razão molar combustível/oxidante (SOUSA, 2008). Esse comportamento é visualizado a partir dos dados apresentados na tabela 1.

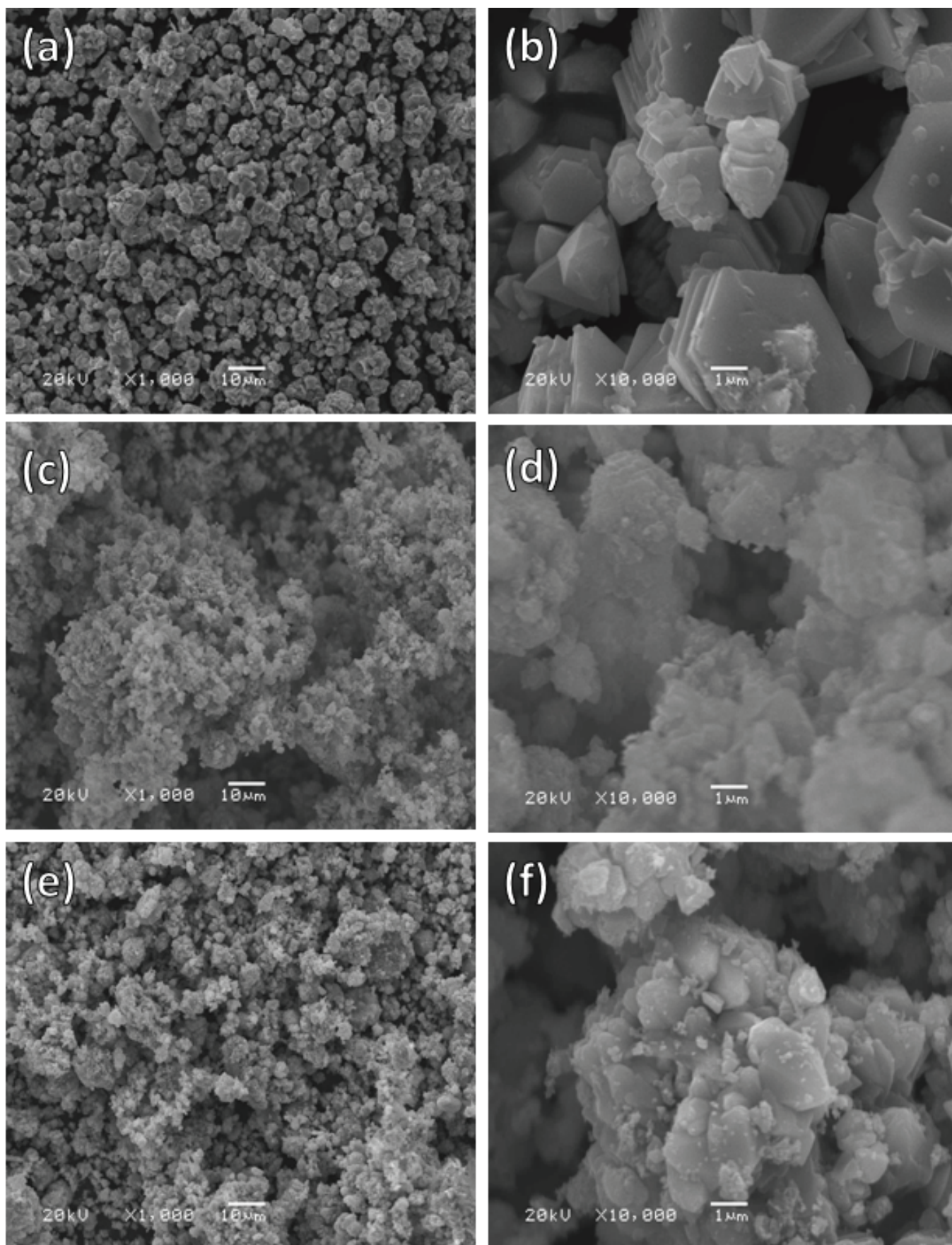
Nas figuras 1 e 2 são apresentadas a morfologia dos pós de ZnO nanoestruturados obtidos por meio da técnica de SCS para as formulações utilizando sacarose (Figura 1) e ureia (Figura 2) com combustível. Os aglomerados produzidos a partir da formulação utilizando sacarose como combustível (Figura 1), exibiram partículas no formato de esponja, com uma larga distribuição de partículas e presença de vazios em sua estrutura. Essas características podem ser atribuídas à evolução de grande quantidade de gás durante a combustão (Tabela 1). Além disso, o tamanho dos agregados obtidos a partir da formulação utilizando sacarose é bastante grande ( $> \sim 10\mu\text{m}$ ) quando comparado ao tamanho de agregados observados nas formulações utilizando ureia como combustível (Figura 2).

Para as amostras de ZnO deficiente em ureia, figura 2 (b), é possível observar que os agregados apresentam formatos geométricos bem definidos e facetados.

**Figura 1** - Micrografias obtidas por MEV do ZnO produzido com sacarose. Formulações: (a) e (b) deficiente em combustível, (c) e (d) estequiométrica e (e) e (f) rica em combustível.

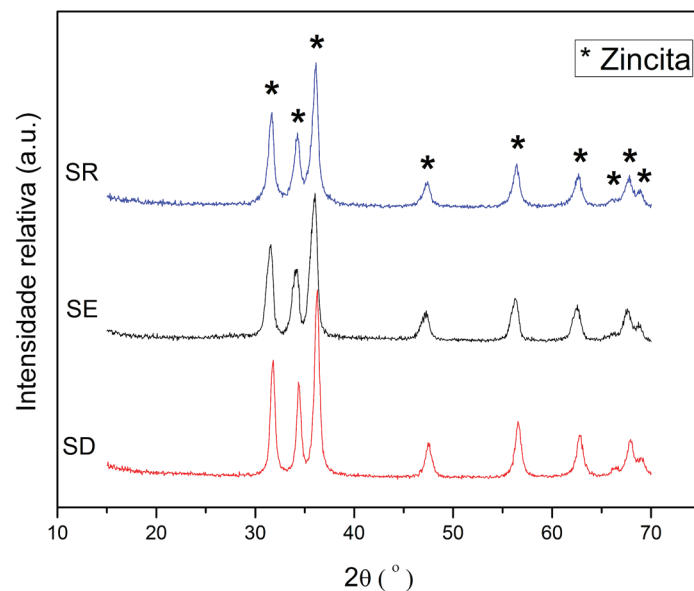


**Figura 2** - Micrografias obtidas por MEV do ZnO produzido com ureia. Formulações: (a) e (b) deficiente em combustível, (c) e (d) estequiométrica e (e) e (f) rica em combustível.

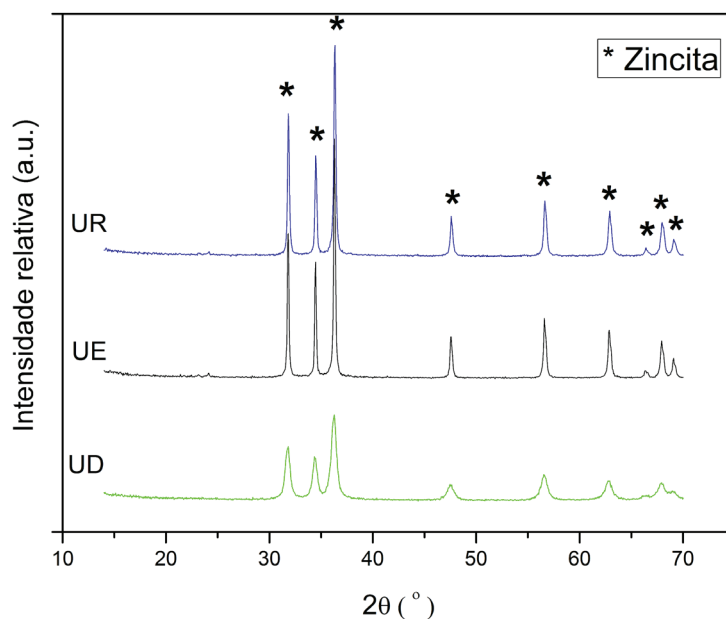


As figuras 3 e 4 apresentam os difratogramas de raios X dos pós de óxido de zinco nanoestruturado para as três composições estudadas (estequiométrica, rica e deficiente em combustível), utilizando sacarose e ureia, respectivamente. Por meio dos difratogramas, foi possível observar que para todas as composições estudadas, utilizando ambos combustíveis, houve a formação de picos característicos do óxido de zinco. Por meio dos índices de Miller (100), (002) e (101) com valores  $31,85^\circ$ ;  $34,55^\circ$  e  $36,36^\circ$  respectivamente, foi possível observar que a fase obtida foi a Zincita (PDF 01-075-1526), com estrutura cristalina do tipo Wurtzita. A figura 5 apresenta um comparativo das amostras obtidas com sacarose e ureia, ambas estequiométricas, e das amostras também estequiométricas após o TT a  $650^\circ\text{C}$  por 2h. Como esperado, os picos característicos das duas amostras ficaram mais definidos e estreitos (Figura 5), ou seja, o TT aumentou a cristalinidade do produto final.

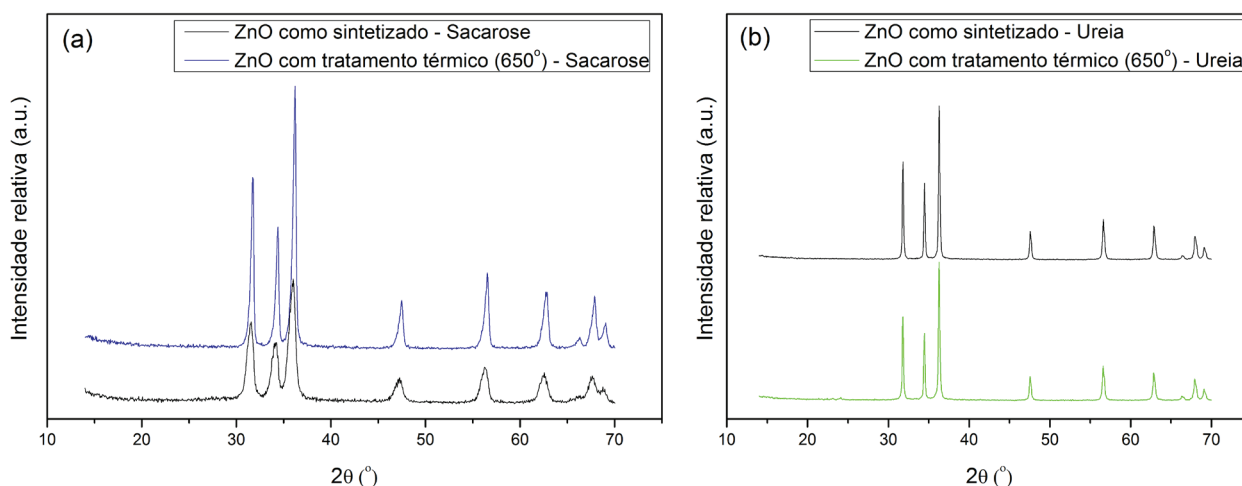
**Figura 3** - Difratogramas de raios X dos produtos da síntese de ZnO nanoestruturado por SCS. Combustível: sacarose.



**Figura 4** - Difratogramas de raios X dos produtos da síntese de ZnO nanoestruturado por SCS. Combustível: ureia.





**Figura 5** - Influência do TT na cristalinidade do óxido de zinco, relação estequiométrica: (a) sacarose e (b) ureia.

Na tabela 2 são apresentados os valores obtidos para os diâmetros médios de cristalitos dos produtos da síntese de óxido de zinco nanoestruturado via SCS. Por meio da tabela 2, pode-se verificar que o diâmetro médio de cristalito encontrado utilizando sacarose está entre 19 e 17 nm e o menor  $D$  encontrado foi na proporção estequiométrica. Com relação às formulações utilizando ureia, o menor  $D$  obtido foi na proporção rica em combustível (50 nm), e o valor de  $D$  cresce à medida que diminui a razão combustível/oxidante. Esse resultado ocorreu possivelmente devido à reação deficiente em ureia ser uma reação extremamente potente e rápida, na qual a energia fornecida é, preferencialmente, consumida na etapa de nucleação em detrimento a etapa de crescimento dos cristalitos. A tabela 2 também apresenta os valores de  $D$  das formulações estequiométricas após o TT. Por meio dessa tabela, é possível verificar que o  $D$  do pó produzido utilizando sacarose como combustível, teve um aumento de 82,3% após o TT. Já o pó sintetizado empregando ureia como combustível, teve um aumento de 22,5% no  $D$ .

**Tabela 2** - Razão composicional do combustível/oxidante e diâmetro médio de cristalito dos pós de ZnO nanoestruturado, obtidos por meio de Scherrer.

Proporção em relação ao estequiométrico	Razão combustível/oxidante	Diâmetros médio de cristalitos (nm)
SR	0,16	18
SE	0,10	17
SD	0,05	19
SETT	0,10	31
UR	1,2	50
UE	0,83	51
UD	0,42	67
UETT	0,83	62

Na tabela 3 apresenta-se a distribuição granulométrica dos produtos das reações utilizando sacarose e ureia para as três formulações observadas.

**Tabela 3** - Distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas ( $d$ ) dos pós-sinterizados via SCS em função da razão combustível/oxidante.

	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{\text{médio}}$ ( $\mu\text{m}$ )
SR	2,1	14,1	26,4	14,3
SE	2,0	7,4	12,5	7,4
SD	4,9	14,2	24,0	14,3
UR	0,9	7,2	21,0	9,8
UE	0,4	2,5	11,6	4,3
UD	0,2	2,1	10,8	3,9

Com base na tabela 3, é possível verificar que o tamanho dos agregados obtidos a partir das formulações utilizando sacarose é maior quando comparado aos agregados produzidos a partir das formulações empregando ureia. Esse comportamento está de acordo com os resultados visualizados nas micrografias apresentadas nas figuras (1) e (2). As formulações que utilizaram sacarose como combustível, em geral, apresentaram valores superiores de temperatura de chama adiabática quando comparadas as formulações que utilizaram ureia como combustível (ver tabela 1). Logo, a sacarose fornece mais energia na forma de calor para a reação (PATIL et al., 2008), o que possibilitou o aumento da difusão de átomos na superfície dos contornos de grão, favorecendo a formação de agregados maiores.

## CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que o método Síntese por Combustão em Solução mostrou-se eficiente na produção de pós de óxido de zinco nanoestruturado, utilizando nitrato de zinco e sacarose ou ureia com materiais precursores. O tamanho dos agregados obtidos a partir da formulação utilizando sacarose são maiores quando comparados ao tamanho de agregados observados nas formulações utilizando ureia como combustível. A fase Zincita foi obtida em todas as formulações estudadas. Os menores tamanhos de cristalito foram obtidos utilizando a sacarose como combustível, sendo a formulação estequiométrica com sacarose a que obteve menor diâmetro médio de cristalitos, igual a 17 nm. O TT aumentou a cristalinidade das amostras analisadas e também o diâmetro médio de cristalito para ambos combustíveis.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.

GLEITER, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, p. 1-29, 2000.

HWANG, C.-C.; WU, T.-Y. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 111, p. 197-206, 2004.

JAIN S. R.; ADGO K. C.; PAIVERNEKER V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

NIEUWENHUIZENP, J. Zinc accelerator complexes: versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization, **Appl. Catal.**, A 207, p. 55-68, 2001.

PATIL, K.C. et al. **Chemistry of nanocrystalline oxide materials - combustion synthesis, properties and applications**, World Scientific, New Jersey, 2008.

PRABHU, Y. T. et al Synthesis of ZnO Nanoparticles by a Novel Surfactant Assisted Amine Combustion Method. **Advances in Nanoparticles**, v. 2, p. 45-50, 2013.

RIAHI-NOORI, N. et al. Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 9, p. 246-249, 2008.

SÁNCHEZ F.A.L. et al. Photocatalytic activity of nanoneedles, nanospheres, and polyhedral shaped ZnO powders in organic dye degradation processes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 572, p. 68-73, 2013.

SCHODEK, D. L.; ASHBY M., FERREIRA, P. **Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2009. 560 p.

SOUSA, V. C. **Varistores de ZnO obtidos por reação em combustão**. São Paulo: Blucher Acadêmico, 2008. 177 p.

TONIOLO, J. C. **Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução**. 2009. 137 p. Tese (Doutorado em Engenharia); Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VEMPATI, S. et al. Cobalt-doped ZnO nanowires on quartz: Synthesis by simple chemical method and characterization. **Journal of Inorganic Materials**, v. 1, n. 3-4, p. 235-241, 1999.

VEMPATI, S.; MITRA, J.; DAWSON, P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 470, p. 1-10, 2012.

VOLKMER, T. M. et al. Novel method for the obtainment of nanostructured calcium phosphate cements: Synthesis, mechanical strength and cytotoxicity. **Powder Technology (Print)**, v. 235, p. 599-605, 2013.