

PÓS DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADOS PRODUZIDOS PELO MÉTODO DE SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO UTILIZANDO GLICINA COMO COMBUSTÍVEL¹

NANOSTRUCTURED ZINC OXIDE POWDER PRODUCED BY THE BURNING IN SOLUTION SYNTHESIS METHOD USING GLYCINE AS FUEL

**Mariana Zancan Tonel², Etiene de Souza Farias³, Solange Binotto Fagan⁴,
Renata Platcheck Raffin⁴ e Fernando Machado Machado⁵**

RESUMO

Os materiais nanoestruturados têm uma de suas dimensões da ordem de 100nm e têm despertado grande interesse devido às suas características que são diferentes daquelas encontradas em materiais em escala convencional. Este trabalho teve como objetivo avaliar a síntese de óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado através do método de síntese por combustão em solução. O ZnO nanoestruturado foi obtido utilizando como material oxidante o nitrato de zinco e como combustível a glicina. Para tanto, foram definidas razões combustível/oxidante a partir de cálculos termodinâmicos. Os produtos das reações foram caracterizados 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 tamanho de domínio cristalino obtido foi de 15 nm, utilizando a formulação rica em glicina. A formulação deficiente em glicina apresentou menor diâmetro médio de partícula, sendo 3,49 μm .

Palavras-chave: domínios cristalinos, óxido nanoestruturado, partículas nanoestruturadas, zincita.

ABSTRACT

Nanostructured materials have one of their dimensions of 100nm and they also have attracted great interest because of their characteristics that are different from those materials of conventional scale. This study aims to evaluate the nanostructured zinc oxide synthesis (ZnO) through the method of synthesis by combustion in solution. The nanostructured ZnO was obtained using the material as an oxidizing zinc nitrate and fuel is glycine. In order to do so, the ratios were defined fuel/oxidant from thermodynamic calculations. The products of the reactions were characterized by X-ray diffraction and particle size analysis. From the technique of X-ray diffraction it was verified that the phase of the synthesized powders is zincite and the smallest size for obtained crystalline domain was 15 nm, when using the formulation rich in glycine. The formulation poor in glycine presented an average particle diameter of 3.49 micrometers.

Keywords: *crystalline domains, nanostructured oxide, nanostructured particles, zincite.*

¹ Trabalho realizado no Programa de Pós-graduação em Nanociências.

² Aluna de doutorado do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano. E-mail: marianazonel@gmail.com

³ Acadêmica do Curso de Engenharia Biomédica - Centro Universitário Franciscano.

⁴ Colaboradores do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano.

⁵ Orientador. Professor do Centro de Desenvolvimento Tecnológico - Universidade Federal de Pelotas.

INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia abrem possibilidades de utilização de materiais que na escala nanométrica possuem características diferenciadas quando comparadas com a escala convencional. Com a diminuição da escala, as propriedades físicas, químicas e biológicas são modificadas, e especialmente relacionadas com o aumento da área superficial. Neste contexto, diversos materiais nanoestruturados vêm sendo estudados nos últimos anos, dentre estes se destaca o ZnO (WANG, 2004).

O ZnO é um material bastante promissor devido as suas características físico-químicas. Esse pode ser empregado em fotocatalise, em células solares, sensores de gases, sonda óptica, indústria farmacêutica e de cosméticos, materiais bloqueadores de radiação ultravioleta, entre outras (BENDER et al., 2002; BOYLE; GOVENDER; O'BRIEN, 2003; MOUSTAGHFIR et al., 2004; RAMAMOORTHY et al., 2004). Esse óxido é considerado um semicondutor intrínseco do tipo *n* devido ao excesso de zinco. Também é considerado um material luminóforo, material luminescente utilizado para gerar luz, o qual emite luz verde quando excitado com comprimentos de onda menores que 385nm. O ZnO possui *gap* direto de 3,37eV em temperatura ambiente, sendo que essas características dependem diretamente da maneira como esse material é obtido (CHOPRA; MAJOR; PANDYA, 1983; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; ANSARI et al., 2010; YUN et al., 2010). Esse óxido binário pode apresentar três tipos de estrutura cristalina: blenda de zinco, sal de rocha (tipo NaCl) e wurtzita, sendo esta última a fase termodinamicamente mais estável em condições ambiente.

Na literatura existem inúmeros métodos para a síntese de ZnO nanoestruturado. Os mais utilizados são sol-gel (MEULENKAMP, 1998), precursor polimérico (método de Pechini) (PECHINI, 1967), precipitaçãoopirólise, *freeze-drying* (SOUSA, 2008), hidrotérmica (WANG; CAI; ZHANG, 2008; NUNES, 2010), deposição química a vapor a partir de metal-orgânico (PARK et al., 2009), síntese em vapor (WANG et al., 2008) e síntese por combustão em solução (SCS) (SOUSA, 2008; BADKE et al., 2014). Essa última, tem se mostrado uma técnica promissora devido à alta qualidade dos pós sintetizados, os quais apresentam diminuto domínio cristalino e alta área superficial (JAIN et al., 1981). A SCS é uma rota de preparo de materiais avançados que envolvem uma reação autossustentável entre uma solução de um nitrato metálico e um combustível (por exemplo, glicina, sacarose e ureia) (JAIN et al., 1981). Devido à alta exotermicidade do sistema, a temperatura de combustão chega rapidamente a temperaturas superiores a 1200°C, convertendo os materiais precursores em um fino pó cristalino do óxido desejado.

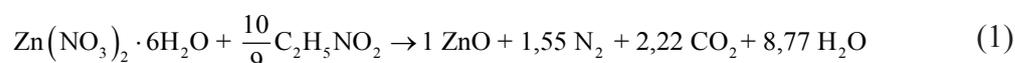
Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho se constitui na síntese e caracterização de ZnO nanoestruturado a partir da técnica de combustão em solução, utilizando nitrato de zinco e glicina como materiais precursores. Para tanto, será investigada a relação entre a variação da razão combustível/oxidante (*c/o*) e as microestruturas resultantes do ZnO. Ressalta-se que esse material possui grande potencial para aplicações em células solares e fotocatalise.

METODOLOGIA

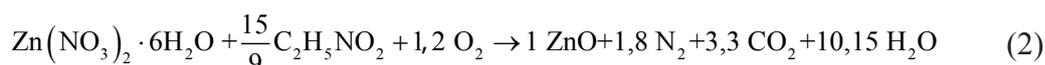
Para a obtenção do ZnO nanoestruturado foram utilizados como materiais precursores o nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como material oxidante e a glicina $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ como combustível, ambos fornecidos pela Vetec Química Fina, Ltda.

As quantidades de combustível/oxidante 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), obtidas através dos cálculos termodinâmicos abaixo:

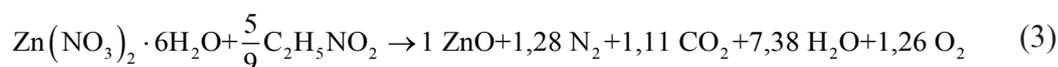
- Estequiométrica (n=10/9):



- Rica em Combustível (+50%, n=15/9):



- Deficiente em Combustível (-50%, n=5/9):



em que n é o número de moles.

O procedimento experimental para a obtenção de ZnO nanoestruturado foi realizado misturando-se os precursores nas seguintes quantidades:

Composto estequiométrico

10,95g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 3,06g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ + 90ml de água deionizada.

Composto rico em combustível (+50%)

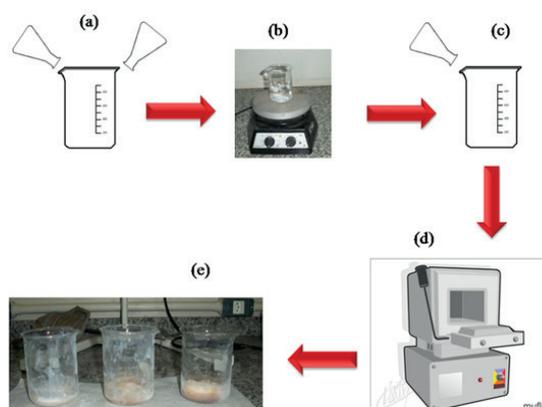
10,95g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 4,606g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ + 90ml de água deionizada.

Composto deficiente em combustível (-50%)

10,95g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1,521g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ + 90ml de água deionizada.

Durante o experimento misturou-se nitrato de zinco hexahidratado e a água deionizada. A solução foi agitada em um agitador magnético por 10min. Após, colocou-se a glicina e novamente se agitou a solução essa até ficar homogênea. Posteriormente, levou-se a mistura, tampada com papel alumínio para a mufla pré-aquecida à $500^\circ\text{C} + 5^\circ\text{C}$ (Figura 1).

Figura 1 - Esquemática da obtenção do ZnO nanoestruturado através da SCS, sendo (a) nitrato de zinco hexahidratado (b) água deionizada (c) glicina (d) mufla à 500°C e (e) ZnO nanoestruturado obtido.



Com a finalidade de verificar a fase cristalina do pó de ZnO utilizou-se um difratômetro de raios X Bruker, modelo D2 PHASER, equipado com ânodo de cobre (radiação $K\alpha_{Cu}$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operado a 30 kV e 10 mA. Os parâmetros usados para a análise foram com um intervalo angular de $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ com passos de $0,05^\circ$ por um período de 1s para cada passo.

Para verificar se as amostras de ZnO eram nanoestruturadas, foram determinados os tamanhos de domínio cristalino médio (D) dos pós. Esses foram determinados através da técnica de difração de raios X, com o auxílio da equação de Scherer (Equação 4);

$$D = \frac{\lambda K}{\beta_L \cos \theta} \quad (4)$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética ($K\alpha_{Cu}$); θ o ângulo de difração, K constante que depende da forma das partículas e β_L é a largura a meia altura do pico de difração. Os parâmetros usados nesse ensaio foram com intervalo angular de $30^\circ < 2\theta < 33,50^\circ$ com passos de $0,01^\circ$ por um período de 8s para cada passo.

O percentual aproximado de cristalinidade das amostras de ZnO sintetizadas com as diferentes formulações foi calculado utilizando o software de interpretação de dados de difração de raios X DIFFRAC.EVA.

A distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas (d) das amostras de ZnO foi determinada com o auxílio de um granulômetro por difração de laser, fabricado pela MICROTRAC, modelo S3500.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2 apresentamos o ZnO nanoestruturado após a síntese por combustão da formulação rica em glicina.

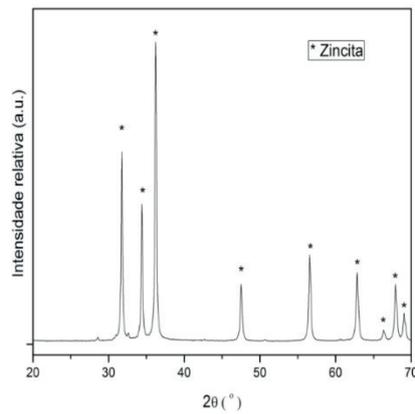
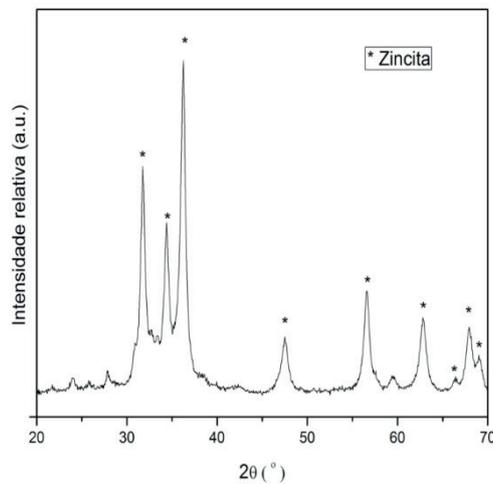
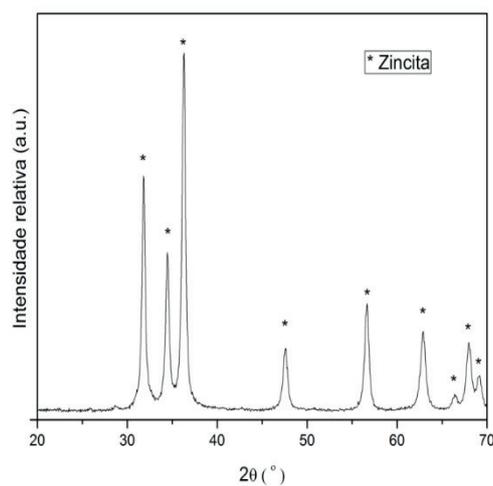
Figura 2 - ZnO nanoestruturado obtido após a síntese SCS.

O rendimento das três formulações utilizadas neste trabalho se encontram na tabela 1. A partir dessa, podemos observar que a formulação com o maior rendimento foi o rico em combustível, 11,75 g. No entanto, o elevado rendimento pode estar relacionado com a possível presença de impurezas geradas pelo excesso de combustível (carbono residual). Já a formulação deficiente em combustível foi a que apresentou menor rendimento (0,65 g). Esse resultado era esperado devido à deficiência de glicina na formulação.

Tabela 1 - Rendimento do ZnO nanoestruturado com diferentes quantidades de combustível.

Formulação	Massa de glicina (g)	Rendimento (g)
Estequiométrico	3,06	7,30
Rico em Combustível	4,61	11,75
Deficiente em Combustível	1,52	0,65

As figuras 3, 4 e 5 apresentam os difratogramas de raios X dos pós de ZnO das três composições estudadas, estequiométrica, rica em combustível e deficiente em combustível, respectivamente. Nos difratogramas foi possível observar que em todas as composições estudadas ocorreu a formação dos padrões característicos do ZnO de fase zincita (JCPDS Card 01-075-1526, com estrutura cristalina do tipo wurtzita), em $31,85^\circ$, $34,55^\circ$, $36,36^\circ$, $47,5^\circ$, $56,6^\circ$, $62,9^\circ$, $66,36^\circ$, $67,92^\circ$ e $69,0^\circ$.

Figura 3 - Difratoograma de raios X do ZnO nanoestruturado. Composição estequiométrica.**Figura 4** - Difratoograma de raios X do ZnO nanoestruturado. Composição rica em combustível (+50%).**Figura 5** - Difratoograma de raios X do ZnO nanoestruturado. Composição deficiente em combustível (-50%).

A partir do difratograma da amostra produzida através da formulação rica em combustível (Figura 4), pode-se verificar a presença de resíduos a base de carbono (picos em 21,8°, 27,6°, 59,6°), oriundos da glicina que não foram completamente decompostos durante a combustão. A tabela 2

apresenta o percentual aproximado de cristalinidade das amostras de ZnO nanoestruturados sintetizadas via SCS.

Tabela 2 - Cristalinidade aproximada das amostras de ZnO nanoestruturados sintetizados via SCS.

Formulação	Cristalinidade aproximada (%) das amostras de ZnO
Estequiométrica	88,0
Rica em Combustível	77,1
Deficiente em Combustível	83,2

Como se pode observar, a amostra produzida com formulação estequiométrica foi a que apresentou maior cristalinidade, aproximadamente 88,0%. Por outro lado, a formulação rica em combustível foi a que produziu ZnO com menor cristalinidade (aproximadamente 77,1%). Esses resultados estão de acordo com os difratogramas das figuras 3 e 4. Os tamanhos de domínios cristalinos médio das amostras de ZnO obtidos em todas as proporções (estequiométrica, rica e deficiente em combustível) podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3 - Razão estequiométrica, moles gasosos das reações e domínios cristalinos médios (*D*) das composições estequiométrica, rica e deficiente em combustível.

Proporção das Amostras de ZnO	Razão combustível/oxidante	Número total de moles gasoso	D (nm)
Estequiométrica	1,11	12,54	44
Rica em Combustível	1,66	15,31	15
Deficiente em Combustível	0,55	11,02	23

Através da tabela 3, é possível verificar que todas as formulações produziram ZnO nanoestruturado e o menor tamanho de domínios cristalinos, 15 nm, foi obtido para formulação rica em glicina. Isso se deve a reação com maior razão c/o produzir maior quantidade de gases (Tabela 3), que resfriam o reator (béquer) durante a síntese, diminuindo, assim, a difusão e conseqüente crescimento dos domínios cristalinos (TONIOLO, 2009). Garcia (2011) obteve, através de SCS, ZnO com tamanhos de domínios cristalinos inferiores a 50 nm, sendo que esse resultado está em acordo com os obtidos no presente trabalho. A tabela 4 apresenta a distribuição granulométrica dos produtos das reações para as três formulações estudadas com tamanhos característicos às proporções de 10 (d_{10}), 50 (d_{50}) e 90 (d_{90})% do material foram determinados.

Tabela 4 - Distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas (*d*) dos pós sintetizados via SCS.

Formulação	d_{10} (mm)	d_{50} (mm)	d_{90} (mm)	$d_{médio}$ (mm)
Estequiométrica	2,02	3,03	5,52	3,52
Rica em Combustível	5,46	8,71	23,22	12,54
Deficiente em Combustível	1,63	2,66	6,25	3,49

Com base nos resultados da tabela 4, é possível verificar que o tamanho dos agregados obtidos a partir da formulação rica em glicina apresenta maior diâmetro médio de partículas, igual a 12,54 μm . Isso se deve, possivelmente, a reação rica em combustível ser mais energética, o que proporciona a maior formação de aglomerados. Esses resultados também estão de acordo com os resultados obtidos por Garcia (2011).

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que a síntese por combustão em solução se mostrou eficiente na produção de pós de ZnO nanoestruturado, utilizando nitrato de zinco e glicina como materiais precursores. Foram testadas diferentes proporções do combustível, estequiométrica, rica (+50%) e deficiente (-50%), e a formulação rica em glicina teve o maior rendimento. A fase zínica foi obtida em todas as formulações estudadas. O maior percentual de cristalinidade foi observado nas amostras produzidas utilizando a formulação estequiométrica. O menor tamanho de cristalito foi obtido utilizando a formulação rica em combustível, cujo valor foi igual a 15nm. Isso se deve a reação rica em combustível produzir grandes quantidades de gases que resfriam o reator. A formulação deficiente em combustível foi a formulação que apresentou menor diâmetro médio de partícula, e esse valor foi igual a 3,49 μm .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Apoio ao Ensino Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ANSARI, A. A. et al. Nanostructured zinc oxide platform for mycotoxin detection. **Bioelectrochemistry**, v. 77, p. 75-81, 2010.

BADKE, L. B.; VOLKMER, T. M.; MACHADO, F. M. Síntese e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado via síntese por combustão em solução. **Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas**, v. 15, p. 87-98, 2014.

BENDER, M. et al. Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing. **Thin Solid Films**, v. 418, p. 45-50, 2002.

BOYLE, D. S.; GOVENDER, K.; O'BRIEN, P. Novel wet-chemical routes to nano-and microstructured semiconductor layers for improved efficiency photovoltaic devices. **Thin Solid Films**, v. 431-432, p. 483-487, 2003.

CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors - A status review. **Thin Solid Films**, v. 102, p. 1-46, 1983.

GARCIA, A. P. **Síntese de óxido de zinco nanoestruturado por combustão em solução e caracterização de propriedades microestruturais e atividade fotocatalítica**. 2011. 49f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

JAIN, S. R. et al. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Rep. Prog. Physics**, v. 72, p. 1-29, 2009.

MEULENKAMP, E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 5566-5572, 1998.

MOUSTAGHFIR, A. et al. Sputtered zinc oxide coatings: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate. **Surface and Coatings Technology**, v. 180-181, p. 642-645, 2004.

NUNES, M. S. **Obtenção de ZnO nanoestruturado e caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. 2010. 55f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

RAMAMOORTHY, K. et al. Highly textured ZnO thin films: a novel economical preparation and approachment for optical devices, UV lasers and green LEDs. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p. 257-262, 2004.

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

SPRAGUE ELETRIC CO. Pichini, M. P. **Method of preparing...** US3330697A, 11 de jul., 1967

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

WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v. 7, p. 26-33, 2004.

WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R. Q. Growth of nanowires. **Materials Science and Engineering**, v. 60, p. 1-51, 2008.

YUN, S. et al. Improvement of ZnO nanorod-based dye-sensitized solar cell efficiency by Al-doping. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, p. 1724-1731, 2010.