

## OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO A PARTIR DE PROCESSAMENTO SOL-GEL

B. M. Savi, L. Rodrigues, E. Uggioni, A. M. Bernardin  
Grupo de Materiais Cerâmicos e Vítreos, Universidade do Extremo Sul  
Catarinense/UNESC, Av. Universitária 1105, 88.806-000, Criciúma, SC  
[amb@unesc.net](mailto:amb@unesc.net)

### RESUMO

*O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar nano partículas de ZnO por técnica sol-gel. ZnCl<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e NaOH foram utilizados como precursores para a síntese. NaOH foi dissolvido em água destilada a uma concentração de 1,0 M sob agitação constante à temperatura de reação desejada (50°C e 90°C). 0,5 M de ZnCl<sub>2</sub> e 0,5 M de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> foram adicionados por gotejamento (26 min e 52 min). O pó obtido foi caracterizado por DRX (Cu K $\alpha$ ), UV-Vis, e HR-TEM. Foram obtidas nanopartículas de ZnO com tamanho de cristalito entre 20 e 40 nm (HR-TEM e DRX). Os resultados da espectrometria ao UV-Vis mostram que a energia de “band gap”, dada pela absorbância a 300 nm, depende do precursor utilizado.*

Palavras-chave: ZnO. Nanopartículas. Nanomateriais. Sol-Gel.

### INTRODUÇÃO

O óxido de zinco é um composto químico encontrado naturalmente no mineral chamado zincita e que tem atraído muita atenção nos últimos tempos devido ao seu baixo custo e por ser obtido por técnicas simples<sup>(1)</sup>. Cristaliza-se na estrutura hexagonal típica da wurtzita, ou seja, possui átomos de oxigênio e zinco que se arranjam espacialmente de forma que, os átomos de O organizam-se em uma estrutura hexagonal fechada, enquanto os átomos de Zn ocupam o centro da estrutura tetraédrica distorcida<sup>(2)</sup>. Além disso, é um material semiconductor do grupo II-VI que possui uma fenda de energia largo em torno de  $E_g=3,2\text{eV}$ , grande faixa de energia de excitação e condutividade elétrica controlada<sup>(3)</sup>, e quando dopado com metais de transição exibe o fenômeno ferromagnético em temperatura ambiente, e por causa disso muito interesse tem despertado devido ao seu potencial de aplicação em “spintrônica”<sup>(4)</sup>.

Pós nanocristalinos, em função de seu tamanho médio de partícula (abaixo de 100nm), podem mostrar comportamentos diversos resultantes da energia de superfície mais alta devido à grande área superficial dos mesmos e à abertura mais larga entre a banda de valência e a banda de condução, efeitos estes característicos dos tamanhos próximos aos átomos. Estes fenômenos podem aumentar o potencial de uso do material, incluindo propriedades óticas, químicas, eletromagnéticas, entre outras. Assim, devido as suas qualidades físicas e químicas excepcionais<sup>(5)</sup> o óxido de zinco (ZnO) nanométrico é uma matéria-prima importante para muitas aplicações, como na formulação de varistores, sensores de gás, óxidos luminescentes<sup>(6)</sup>, borrachas, tintas, cerâmicas, e outros<sup>(7)</sup>.

O ZnO é insolúvel em água e em etanol, solúvel em ácidos minerais diluídos e é um pó fino, branco ou levemente amarelado. Quando se encontra em grande quantidade e em alta pureza, é recomendado para utilização nas indústrias farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos<sup>(8)</sup>. O óxido de zinco é um metal de transição e semi-metal capaz de reagir tanto com ácidos quanto com bases, fornecendo sal e água. Por possuir propriedades intermediárias entre os óxidos ácidos e os óxidos básicos, pode se comportar tanto como óxido ácido como básico<sup>(9)</sup>. É um material semicondutor intrínseco do tipo n que cristaliza no sistema cristalino hexagonal, é relativamente barato e pouco tóxico, além de muito eficaz na proteção contra os raios UV. O ZnO é um excelente material para a fabricação de protetor solar, pois absorve radiação ultravioleta (UV) e combate os problemas potenciais associados com a exposição ao sol.

A busca por materiais cerâmicos nanoestruturados que resultem em materiais de alta performance tem levado ao desenvolvimento de vários métodos químicos em escala de laboratório. Entre os vários métodos de síntese química podem ser citados o método sol-gel<sup>(10)</sup>, a pirólise de spray<sup>(11)</sup>, reação por combustão via líquida<sup>(12)</sup>, síntese hidrotérmica<sup>(13)</sup>, secagem por pulverização<sup>(14)</sup> e o método Pechini<sup>(15)</sup>, destacando-se o método de reação de combustão, o qual faz uso de reações redox entre os produtos de decomposição de nitrato e um combustível, tal como a uréia.

Um método alternativo é o processo soloquímico, um método sol-gel de produção de pós nanométricos utilizado inicialmente para a produção de ZnO<sup>(16)</sup>, que envolve a preparação de uma solução contendo um complexo de zinco e sua posterior decomposição para formar pó nanométrico de óxido de zinco. Outro nome para este método é método soloquímico de dois estágios (TSSC). O método

também pode ser usado para produzir outros óxidos como  $Mn_2O_3$  e  $NiO$ . A mistura de um produto químico límpido (contendo o complexo de zinco) em um segundo produto químico leva à formação de um pó em nano escala.

O nano pó formado pelo processo soloquímico pode então ser dopado com outros óxidos, e o produto pode ser um nano compósito. Partículas nano compósitas são normalmente usadas como varistores com morfologia nano estruturada. Resultados dos trabalhos mais recentes mostram a síntese de nano pós de  $ZnO$  a partir da reação soloquímica de dois estágios do tipo  $(NH_4)_2ZnO_2 + H_2O = ZnO + 2NH_4OH$ <sup>(16-17)</sup>.

Neste trabalho é proposto o uso da síntese via sol-gel (tipo soloquímica de dois estágios) para a produção de pós de óxido de zinco nano estruturado em função do tipo de precursor, da temperatura de síntese, e do tempo de gotejamento, a fim de avaliar as influências destas condições na estrutura e morfologia dos pós obtidos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), nitrato de zinco ( $Zn(NO_3)_2$ ) e hidróxido de sódio ( $NaOH$ ), todos de grau analítico, foram utilizados como precursores para a síntese. A unidade de produção dos nanocristais de  $ZnO$  (nano- $ZnO$ ) consistiu basicamente de um reator com aquecimento. O  $NaOH$  foi dissolvido em água destilada a uma concentração de 1,0 M. A solução resultante foi aquecida, sob agitação constante, à temperatura de reação desejada (50°C e 90°C).

Depois de obtida a temperatura desejada, uma solução 0,5 M de  $ZnCl_2$  e outra 0,5 M de  $Zn(NO_3)_2$  foram adicionadas lentamente (gotejamento por 26 min e 52 min) no reator. Este procedimento foi realizado sob agitação constante e a temperatura de reação foi mantida no valor desejado. O gotejamento das soluções  $ZnCl_2$  e de  $Zn(NO_3)_2$  na solução aquosa alcalina resulta na precipitação imediata de  $ZnO$ , e a cor da suspensão altera-se de transparente para branca. Após gotejamento completo, cada solução – segundo um planejamento experimental – permaneceu agitada por um período de duas horas, sendo mantida na temperatura desejada.

O material formado no reator foi filtrado, lavado várias vezes com água deionizada e seco em uma estufa a vácuo a uma temperatura máxima de 70°C durante várias horas. O planejamento experimental para obtenção de  $ZnO$  a partir

de  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , ambos 0,5 M, usando NaOH 1,0 M, em agitação constante a 50°C e 90°C, é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento fatorial completo  $2^3$  para a síntese de nano-ZnO

Ensaio	Precursor	Temp. (°C)	Gotej. (min)	Cristalito (101) (Å)
1	Cloreto	50	26	261,1
2	Nitrato	50	26	241,0
3	Cloreto	90	26	210,1
4	Nitrato	90	26	261,4
5	Cloreto	50	52	247,1
6	Nitrato	50	52	255,6
7	Cloreto	90	52	217,3
8	Nitrato	90	52	258,8

Cada ensaio corresponde a um precursor e uma condição de temperatura e gotejamento. Após síntese cada pó foi analisado por DRX (Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ), 40 kV e 30 mA,  $2\theta$  de 0 a 80°, com passo de 0,05° e tempo de 1 s). O tamanho de cristalito foi calculado utilizando-se o método FWHM. o padrão de difração do ZnO fornecido pelo banco de dados ICSD (cartão número 57450). As imagens de alta resolução foram obtidas por MET (200 kV, HRTEM). A análise UV-Vis foi realizada com diluição das amostras recém sintetizadas em água deionizada (50%vol/50%vol), com leitura entre 200 e 800 nm em um espectrômetro de duplo feixe em porta-amostra de quartzo (4mL), sendo lida a absorbância das soluções.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas para os ensaios 1 a 8 do planejamento experimental, ressaltando que os ensaios 2 4, 6 e 8 estão em duplicata. Em todos os difratogramas o plano (101) – pico 3 na Figura 1 – é mais intenso do que os demais. Tal característica indica a direção de crescimento dos cristais, que no caso do ZnO é ao longo do eixo c (direção [0001]) da estrutura wurtzita.

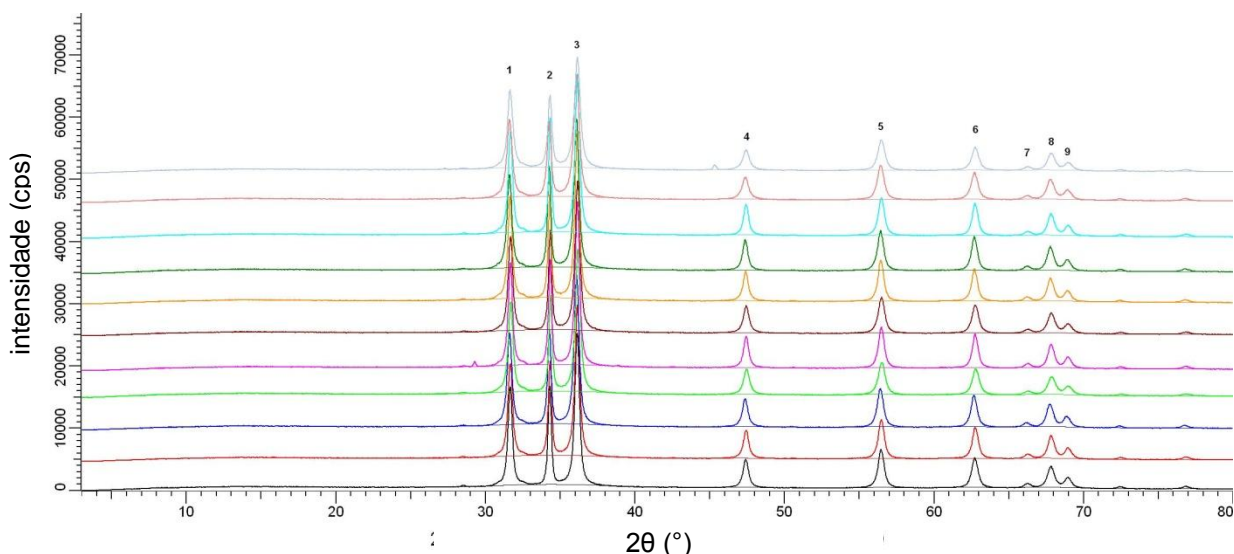


Figura 1. Difratogramas para o planejamento fatorial completo  $2^3$  para a síntese do ZnO

Pela análise dos resultados para o tamanho de cristalito das amostras em função do tipo de precursor, temperatura de síntese e tempo de gotejamento, Tabela 1, a análise de variância do sistema (Tabela 2) mostra que o único fator estatisticamente significativo que influencia o tamanho de cristalito é a interação entre o tipo de precursor e a temperatura de síntese, com confiabilidade dos resultados ( $\alpha=0,224$ ) de 77,6%. Os demais fatores não tiveram significância estatística.

Tabela 2. Análise de variância para o tamanho de cristalito

Fator	SQ	gL	MQ	F	p
Precursor	824,18	1	824,18	4,471	0,281
Temp. (°C)	408,98	1	408,98	2,219	0,376
Gotej. (min)	3,38	1	3,38	0,018	0,914
PrecursorxTemp.	1362,42	1	1362,42	7,392	0,224
PrecursorxGotej.	44,18	1	44,18	0,240	0,710
Temp.xGotej.	2,00	1	2,00	0,011	0,934
Erro	184,32	1	184,32		
Total	2829,46	7			

Onde: SQ=soma quadrática; gL=grau de liberdade; MQ=média quadrática; F=teste de Fischer; p=confiabilidade

A análise da curva de contorno para a interação entre o tipo de precursor e a temperatura de síntese, Figura 2, mostra o forte efeito tanto da temperatura quanto do precursor, pois o tamanho do cristalito é igualmente afetado por ambos os fatores: os menores valores para o tamanho de cristalito são obtidos para a maior temperatura de síntese, usando-se cloreto como precursor. Os maiores tamanhos podem ser obtidos com a combinação de cloreto a baixa temperatura, ou nitrato à alta temperatura, demonstrando que a curva de interação tem forma de sela.

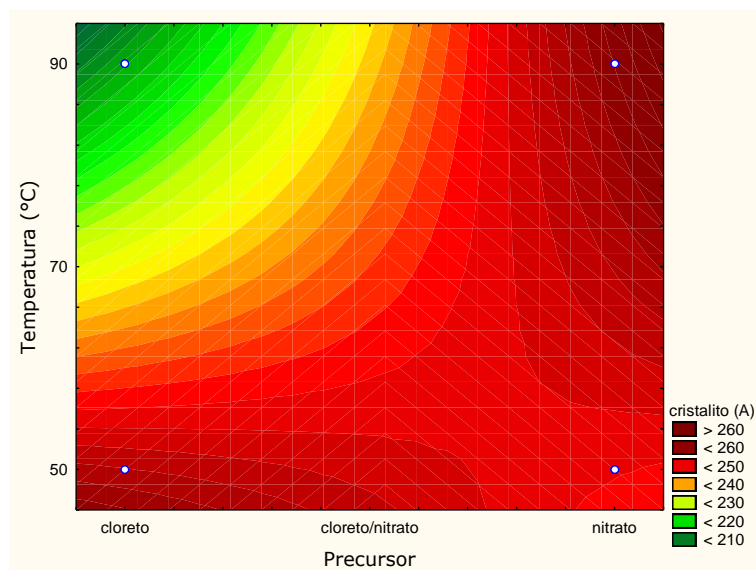


Figura 2. Curva de nível para a interação tipo de precursor x temperatura de síntese

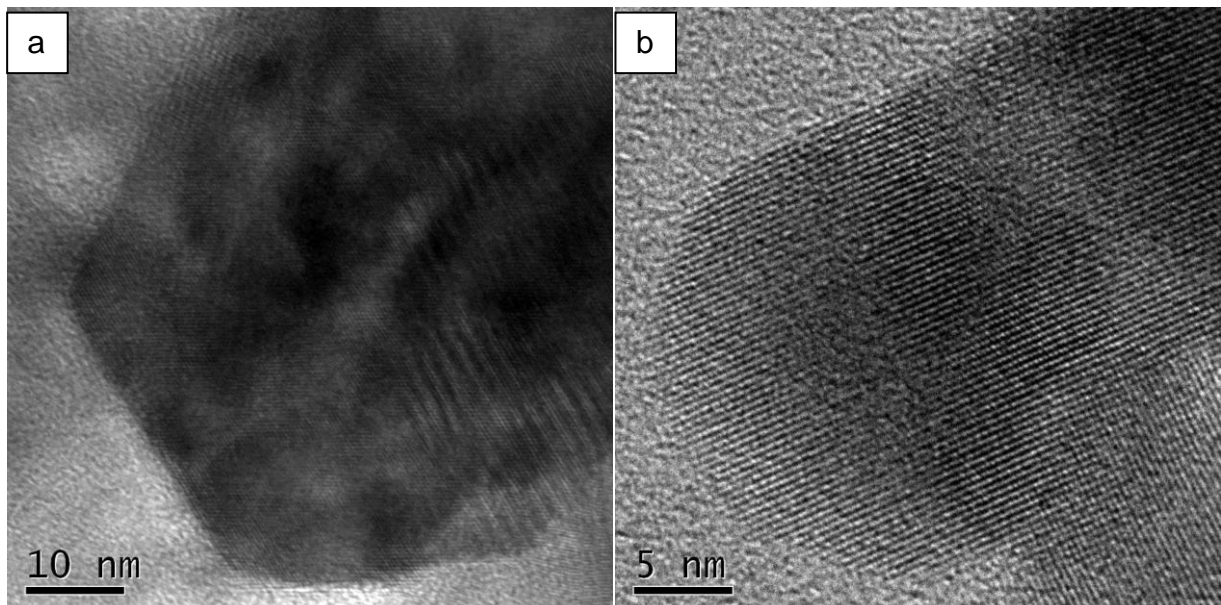


Figura 3. (a) Imagem em MET de alta resolução do plano (101) da estrutura da wurtzita para a condição  $Zn(NO_3)_2$ , 90°C e 52 min de gotejamento; (b) detalhe

A Figura 3 mostra uma imagem de MET de alta resolução – e detalhe em maior ampliação – usando-se nitrato de zinco como precursor com temperatura de síntese de 90°C e tempo de gotejamento de 52 min. A imagem mostra o plano basal (101) da estrutura da wurtzita, que apresenta maior taxa de crescimento.

Finalmente, a Figura 4 mostra o espectro UV-Vis para a condição de síntese usando-se nitrato de zinco como precursor, com temperatura de síntese de 90°C e tempo de gotejamento de 26 min. pode-se perceber claramente uma forte absorbância a ~300 nm, mostrando que a síntese resultou em amostras fotossensíveis na região do UV.

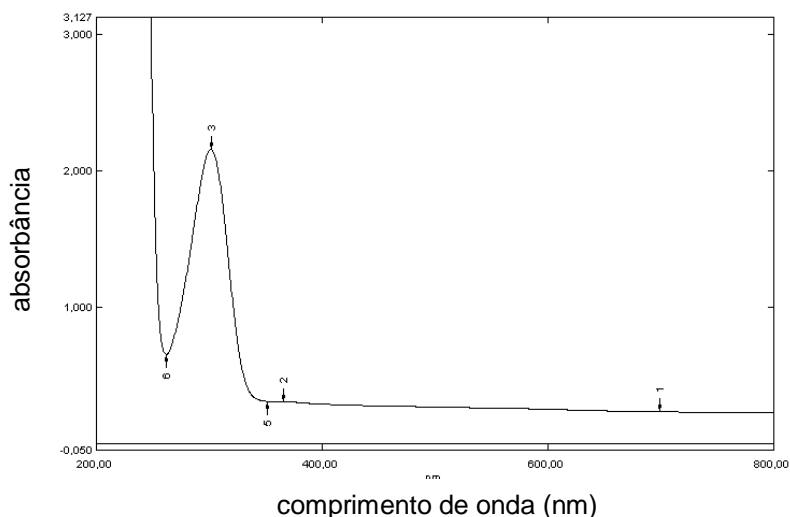


Figura 4. Espectro UV-Vis para a condição de síntese:  $Zn(NO_3)_2$ , 90°C e 26 min de gotejamento

## CONCLUSÃO

Foram obtidas nanopartículas de ZnO com estrutura da wurtzita a partir de uma rota sol-gel rápida e simples, utilizando-se cloreto e nitrato de zinco como precursores. Os resultados do cálculo de tamanho de cristalito pelo método FWHM a partir dos espectros de DRX mostraram que para o plano (101) o tamanho do cristalito é função do tipo de precursor ( $ZnCl_2$  ou  $Zn(NO_3)_2$ ) e da temperatura de síntese (50 a 90°C). O menor tamanho de cristalito é obtido usando-se cloreto como precursor na maior temperatura de síntese, 90°C.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) mostram que foram obtidas nanopartículas de óxido de zinco com tamanhos próximos a 30 nm (300 Å) para o plano basal (101), sendo possível ver a orientação cristalina das mesmas. A análise HRTEM ainda está sendo realizada para todas as amostras.

Finalmente, resultados parciais de espectrometria ao UV-Vis mostram uma forte absorvância na região do UV (300 nm) para amostra sintetizada a partir de cloreto.

A partir dos resultados obtidos, a rota mais adequada para obtenção de nano ZnO com maior sensibilidade ao UV será utilizada para síntese de nanopartículas a serem depositadas na superfície de placas cerâmicas funcionais.

## REFERÊNCIAS

1. KOUDELKA, L.; HORÁK, J.; JARIABKA, P. Morphology of polycrystalline ZnO and its physical properties. *Journal Materials Science*, v.29, n.6, p.1497-1500, 2004.
2. 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. *Química Nova*, v.27, n.1, p.10-16, 2004.
3. LOOK, D.C.; REYNOLDS, D.C.; JONES, R.L.; LITTON, C.W.; CANTWELL, G.; EASON, D.B. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, v.81, n.10, p.1830-1832, 2002.
4. PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: A review of the experimental status. *Journal of Physics Condensed Matter*, v.15, R1583, 2003.
5. KWON, Y.J.; KIM, H.K.; LIM, C.S.; SHIM, K.B. Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route. *Journal of Ceramic Processing Research*, v.3, n.3, p.146-149, 2002.
6. RAVI, V.; PASRICHA, R.; DHAGE, S.R. Synthesis of fine particles of ZnO at 100°C. *Materials Letters*, v.59, p.779-781, 2004.



7. PEREZ-LOPES, O.W.; FARIA, A.C.; MARCILIO, N.R.; BUENO, J.M.C. The catalytic behavior of zinc oxide prepared from various precursors and by different methods. **Materials Reserch Bulletin**, 2005.
8. RAMALHO, M.A.F. Avaliação da proporção de ácido cítrico/metálico no tamanho da partícula de ZnO preparados pelo método de Pechini. In: **Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais**, 2004.
9. HORAK, J.; KOULDELKA, L. **J Mater Sci.**, v.29, p.1497, 1994.
10. SILVA, R.F. **Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: Preparação e caracterização**. Tese (Doutorado), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, 2001.
11. ABRAROV, S.M.; YULDASHEV, Sh.U.; LEE, S.B.; KANG, T.W. Suppression of the green photoluminescence band in ZnO embedded into porous opal by spray pyrolysis. **Journal of Luminescence**, v.109, p.25-29, 2004.
12. SOUSA, V.C. et al. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. International **Journal of Inorganic Materials**, v.1, p.235-241, 1999.
13. WANG, J.; GAO, L. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires. **Solid State Communications**, v.132, p.269-271, 2004.
14. MACHADO, F.; COSTA, A.C.F.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. Cinética de sinterização de ZnO preparado pelo método de freeze-dried. In: **46º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo, p.1352-1362, 2002.
15. LIMA, S.A.M.; SIGOLI, F.A.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI Jr, M. Europium(III)-containing zinc oxide from Pechini method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, p.280-284, 2002.
16. VAEZI, M.R.; SADRNEZHAAD, S.K. Nanopowder synthesis of zinc oxide via sol-gel processing. **Mater. Des.**, v.28, p.515-519, 2007.
17. WU, C.; QIAO, X.; CHEN, J.; WANG, H.; TAN, F.; LI, S. A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles. **Mater. Lett.**, v.60, p.1828-1832, 2006.

## SYNTHESIS OF ZNO NANOPARTICLES BY SOL-GEL PROCESSING

### ABSTRACT

The aim of this study was to obtain and characterize ZnO nanoparticles by sol-gel technique. ZnCl<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaOH were used as precursors for the synthesis. NaOH was dissolved in distilled water at a concentration of 1.0 M with agitation to the

desired reaction temperature (50°C and 90°C). 0.5 M  $\text{ZnCl}_2$  and 0.5 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  were added by dripping (60 and 30 min). The powder was characterized by XRD (Cu  $K\alpha$ ), UV-Vis, and HR-TEM. Nano ZnO particles were obtained with crystallite size between 20 and 40 nm (HR-TEM and XRD). The results of UV-Vis spectrometry show that the band gap energy, given by the absorbance at 300 nm depends on the precursor used.

Keywords: ZnO. Nanoparticles. Nanomaterials. Sol-Gel.