

1. INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) possui propriedades térmicas, elétricas e óticas que são atraentes para diversas aplicações, tais como: condutor elétrico, semicondutor, células solares, sensores de gases, sonda ótica e materiais bloqueadores de radiação UV. As propriedades químicas e microestruturais do ZnO dependem da rota processual, das condições de processo, dos precursores utilizados e da concentração dos reagentes. Atualmente, encontra-se na literatura inúmeros métodos de síntese de ZnO nanoestruturado. Para cada um deles, observa-se vantagens e/ou desvantagens sobre parâmetros fundamentais para a viabilização do procedimento como: custo do processo, tempo de reação e toxicidade dos precursores químicos ou catalisadores. As características do material que se deseja produzir são fundamentais na escolha do procedimento de obtenção. A síntese por combustão em solução (SCS) figura como um método de síntese de pós simples, rápido e econômico. Neste processo, ocorre a reação entre reagentes oxidantes e redutores, através do aquecimento até a ebulição e autoignição da solução. Os pós obtidos por essa rota processual são nanoestruturados, homogêneos e geralmente cristalinos. Dentro deste contexto, este trabalho objetivou investigar a síntese por combustão em solução do ZnO e avaliar a influência da razão combustível/oxidante nas características microestruturais dos produtos obtidos.

2. OBJETIVOS

- Investigar a síntese por combustão em solução do ZnO;
- Avaliar a influência da razão combustível/oxidante nas características microestruturais dos produtos obtidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As soluções precursoras foram preparadas a partir da mistura do nitrato de zinco hexahidratado com dois diferentes combustíveis: ácido cítrico e ureia (Tabela 1).

Tabela 1: Características dos reagentes envolvidos na síntese de ZnO por combustão em solução.

| Reagente químico | Fórmula | Pureza (%) | Função reacional |
|--------------------------------|--|------------|------------------|
| Nitrato de zinco hexahidratado | Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 98 | Oxidante |
| Ácido cítrico monohidratado | C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O | 99,5 | Combustível |
| Ureia | CH ₄ N ₂ O | 99,98 | Combustível |

As razões combustível/oxidante foram definidas a partir de cálculo termodinâmico (Tabela 2).

Tabela 2: Quantidade de combustível utilizada nas reações e respectiva razão molar combustível/oxidante.

| Quantidade de combustível (%) | Razão molar combustível/oxidante | |
|-------------------------------|----------------------------------|-------|
| | Ácido cítrico | Ureia |
| +50 | 0,42 | 1,26 |
| +25 | 0,35 | 1,04 |
| Estequiométrica | 0,28 | 0,84 |
| -25 | 0,21 | 0,63 |
| -50 | 0,14 | 0,42 |

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

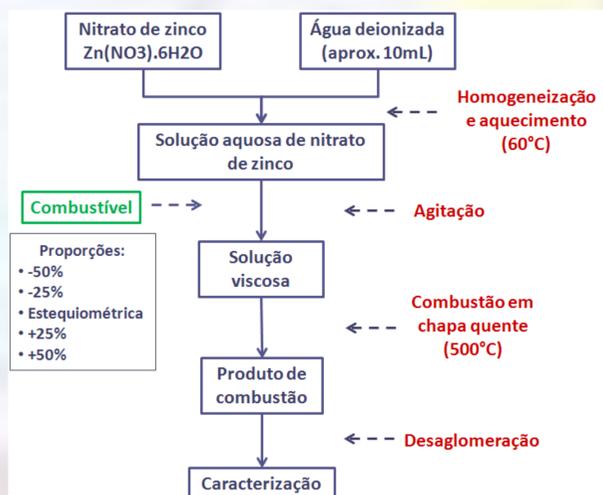


Figura 1: Fluxograma do procedimento experimental adotado na síntese de ZnO.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

- DRX: Determinação de fases cristalinas e tamanho de cristalito (*single line*);
- MEV: Morfologia;
- BET: Área superficial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para todas as amostras foram observados os picos característicos do óxido de zinco (Tabela 3). Os difratogramas de raios X dos produtos da síntese obtidos com ácido cítrico e ureia podem ser observados na Figura 2 e Figura 3, respectivamente.

Todas as amostras mostraram suficiente grau de cristalinidade. No entanto, os pós obtidos com deficiência em combustível apresentaram picos mais intensos, o que sugere uma maior cristalinidade.

Tabela 3: Picos característicos observados no DRX.

| Pico | 2Theta (°) | |
|------|---------------|-------|
| | Ácido cítrico | Ureia |
| 1 | 31,85 | 31,78 |
| 2 | 34,55 | 34,43 |
| 3 | 36,36 | 36,26 |

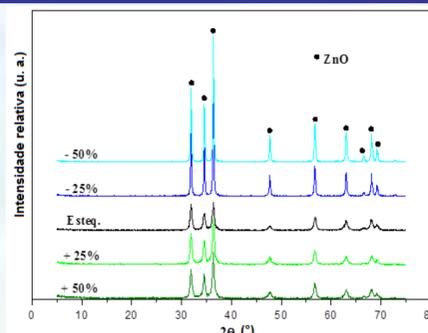


Figura 2: Difratogramas de raios X dos produtos da síntese de ZnO a partir do combustível ácido cítrico.

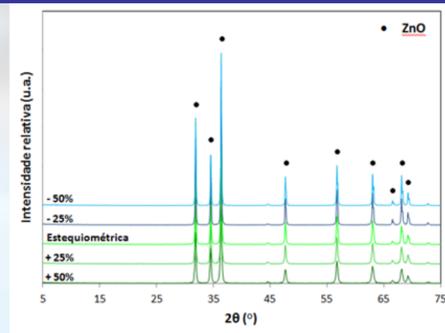


Figura 3: Difratogramas de raios X dos produtos da síntese de ZnO a partir do combustível ureia.

A Tabela 4 apresenta o tamanho de cristalito do ZnO obtido para as diferentes formulações. Observou-se que o tamanho de cristalito aumentou à medida que a reação diminuiu a quantidade de combustível. Os produtos de reação utilizando ureia apresentaram tamanhos de cristalito maiores quando comparados com os obtidos com ácido cítrico.

Tabela 4: Tamanho do cristalito em função dos reagentes e da quantidade de combustível.

| Quantidade de combustível (%) | Tamanho de cristalito (nm) | |
|-------------------------------|----------------------------|-------|
| | Ácido cítrico | Ureia |
| +50 | 9,2 | 27,9 |
| +25 | 28,1 | 43,9 |
| Estequiométrica | 10,7 | 60,5 |
| -25 | 30,7 | 87,4 |
| -50 | 41,6 | 99,2 |

Verificou-se que a área superficial do ZnO aumenta em função do aumento de combustível (Figuras 4 e 5), exceto para a formulação 50% rica em ácido cítrico. O aumento da área superficial pode estar associado com a produção de gases e a temperatura de reação durante a combustão.

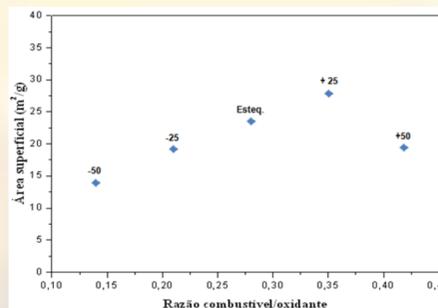


Figura 4: Variação da área superficial para as formulações com ácido cítrico.

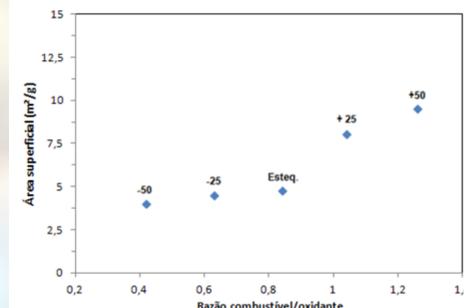


Figura 5: Variação da área superficial para as formulações com ureia.

As superfícies dos pós obtidos por reações com excesso de ácido cítrico exibem formatos irregulares, onde aglomerados de partículas são encontrados em associação com partículas na forma de filetes (Figura 6 e Figura 7).

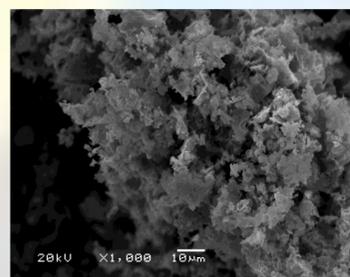


Figura 6: Formulação com 50% de excesso de ácido cítrico (magnificação de 1000X).

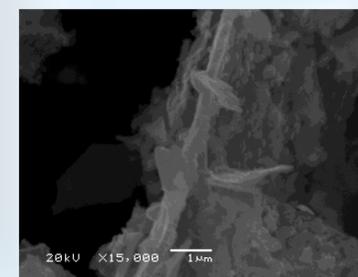


Figura 7: Formulação com 50% de excesso de ureia (magnificação de 15000 X).

Os agregados de ZnO, utilizando ureia como combustível, apresentam formato de conjunto "flores" (Figura 8 e Figura 9).

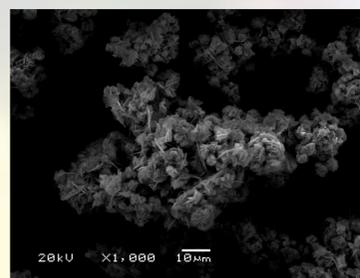


Figura 8: Formulação com 50% de excesso de ureia (magnificação de 1000X).

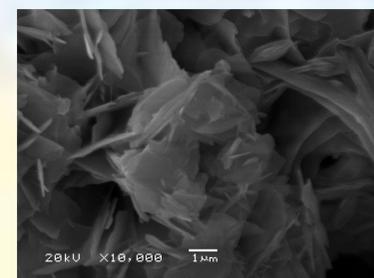


Figura 9: Formulação com 50% de excesso de ureia (magnificação de 10000 X).

5. CONCLUSÕES

- Foi possível obter óxido de zinco nanoestruturado pelo método de combustão em solução utilizando como combustível ácido cítrico e ureia, e nitrato de zinco como oxidante.
- A razão combustível/oxidante e o tipo de combustível utilizado tem forte influência nas características microestruturais dos produtos de síntese obtidos.
- Os produtos obtidos apresentaram a formação de ZnO com a cristalinidade variando em função da proporção combustível/oxidante.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro.