

Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de zinco

Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de óxidos nanoparticulados de zinco utilizando spray-pirolise através do método da bomba calorimétrica modificada, desenvolvida pela própria equipe de pesquisa. A caracterização do pó de óxido de zinco foi feita por difratometria de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do UV-Visível, espectroscopia RAMAN e espectroscopia de fotoluminescência. Todas essas análises foram realizadas de forma comparativa entre os óxidos preparados com e sem o tratamento térmico assistido por pressão (TTAP). Os resultados mostraram que a bomba calorimétrica modificada sintetiza de forma eficaz e barata o óxido de zinco com alta pureza, além disso, o tratamento térmico assistido por pressão indica uma melhora nas propriedades óticas do material.

PALAVRAS-CHAVE: Bomba calorimétrica. Spray-pirolise. TTAP. Análise.

ABSTRACT

In this work was carried out the synthesis and characterization of nanoparticulated zinc oxide using spray-pyrolysis through the calorimetric modified pump method, developed by the own team of research. The characterization of the dust of zinc oxide was performed by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-visible spectroscopy, Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. All of these analyzes were performed comparatively between the oxides prepared with and without the with and without the thermic treatment assisted by pressure (TTAP). The results showed that the calorimetric modified pump synthesizes effectively and cheaply the zinc oxide with high purity, furthermore, the thermic treatment assisted by pressure (TTAP) indicates an improvement in optical properties of material.

KEYWORDS: Calorimetric pump. Spray-pyrolysis. TTAP. Analysis.

Cedric Vinicius Ferreira Silva
cedric.vinicius@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Sergio Mazurek Tebcherani
sergiom@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Evaldo Toniolo Kubaski
evaldotk@outlook.com
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Andressa Borsato
andressa.borsato@hotmail.com
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa
danieletdias@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Os estudos relacionados a síntese de nanopartículas têm se tornado uma tendência cada vez maior em nos periódicos acadêmicos devido ao seu grande potencial tecnológico. Com isso, busca-se métodos mais acurados e precisos para a obtenção de nanopartículas com maior rendimento.

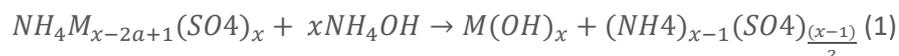
Dentre os métodos de síntese conhecidos (atrito mecânico, fase líquida e fase gasosa), a rota através do método gasoso é mais comumente usada quando é aplicado o método aerossol para a produção de nanopartículas. Nesta rota, partículas se formam por nucleação de um vapor supersaturado. A supersaturação pode ser alcançada por processo físico, como esfriar um vapor quente, ou por reações químicas de precursores gasosos, que resultam na formação da espécie por condensação. Desta forma, pode-se produzir partículas sólidas esféricas ou quase esféricas com distribuição de tamanho homogêneo. Podem ainda ser produzidas partículas muito pequenas na ordem de nanômetros e o produto final é frequentemente de altíssima pureza. Porém, as taxas de produção são baixas e algumas ligações de materiais multicomponentes são de difícil obtenção. (GURAV, 1993; KODAS, 1999)

A fim de otimizar a produção de partículas, foi montado um sistema consiste em calcinar vapores gasosos de álcalis do íon metálico, que permite então associar os métodos de rota química e física, com o método de aerossol, através da técnica de spray-pirolise, denominada bomba calorimétrica modificada.

Capaz de sintetizar nanopartículas dos mais variados óxidos, tomou-se como objetivo desse trabalho a utilização da bomba calorimétrica modificada para a produção ZnO na sua forma cristalina, baseando em resultados prévios de outros óxidos que já foram obtidos na forma de pó.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para sintetizar o nano-óxido de zinco, utilizou-se inicialmente o sulfato metálico, que foi dissolvido em hidróxido de amônio para a formação do hidróxido metálico, como é mostrado na seguinte equação.



Com a formação do hidróxido metálico, fez-se a filtragem para a eliminação de todo o sulfato de amônio, subproduto da reação.

Posteriormente, foi adicionado uma solução de ácido cítrico 1 M, dissolvido a 50°C por 1 hora, para obter o citrato do metal em solução com pH estável em aproximadamente 4.

O tratamento térmico da resina foi realizado em uma atmosfera de ar, em uma bomba calorimétrica modificada a 400 °C previamente montada e adaptada, durante 1 hora para eliminação de solventes, obtendo-se um material granulado constituído de partículas nanométricas.

Para o tratamento térmico assistido por pressão (TTAP), foi utilizada uma pressão de 2,1 MPa, o tempo de tratamento de 48 h e uma temperatura de 120 °C

dentro da câmara. Separou-se metade da quantidade de pó de ZnO para posterior comparação.

Para avaliar as fases cristalinas do óxido de zinco na forma de pó, foi utilizada a técnica de espectroscopia de difração por raios X. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com auxílio do difratômetro Rigaku modelo Ultima IV com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Para o óxido em pó foi utilizado o modo de varredura contínua, com ângulo de detecção 2θ variando o intervalo angular entre 10 e 110 °, velocidade de 1 °/min, passo de 0,02 °/min, as fendas de divergência e espalhamento foram de 0,05 ° e de recebimento de 0,3 mm. Como referência para identificação das fases cristalinas, foram utilizados os padrões das fichas Power Diffraction File (PDF), com auxílio do programa Crystallographica Search-Match 2.1.

A identificação da morfologia do pó de óxido de zinco foi feita através do microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MIRA3 TESCAN). Para a análise do ZnO em forma de pó, o material foi suspenso em éter de petróleo e então disperso em ultrassom.

Visando à determinação do band gap das amostras, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do UV-Visível. O espectrofotômetro utilizado nas medições foi o Cary 50 Probe UV-Visible da marca Varian, na faixa de 200 e 800 nm. A transmitância pelo comprimento de onda permitiu o cálculo do gap óptico através do método de Kubelka-Munk. A determinação do band gap foi obtido na interseção da tangente da linha ao ponto de inflexão da curva, quando esta cortar o eixo x (eV).

Para identificar os tipos de ligação existentes e o grau de ordenamento da rede cristalina utilizou-se a técnica de espectroscopia RAMAN através do equipamento SENTERRA, da empresa Bruker. Foi utilizado laser de 532 nm (verde) com potência de 0,2 mW, objetiva de 20 x, abertura de lente de 25 μm .

Anteriormente ao ensaio de emissão de fotoluminescência, compactou-se os pós de ZnO para uma melhor leitura dos dados. O processo de compactação das amostras de ZnO deu-se pela pesagem de 0,25 g de pó das amostras seguido de prensagem em prensa hidráulica a uma pressão de 12,5 KPa por 25 s.

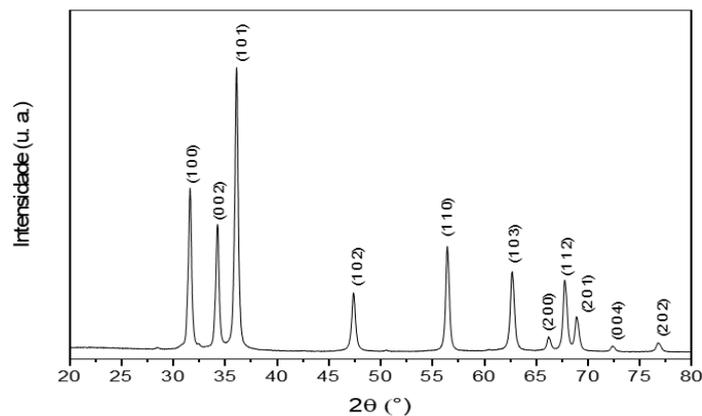
As análises de fotoluminescência das amostras de ZnO para as amostras com e sem o tratamento com pressão foram realizadas por meio de uma fonte emissora de laser do tipo HeCd, marca Kimmon Koha (IK5551R-F), potência de 15 mW no modo TEMOO, com fonte de emissão no comprimento de onda 325nm. As amostras foram expostas pela fonte de emissão laser havendo a captação dos dados pelo contato da fibra ótica acoplada a um espectrômetro portátil Ocean Optics (USB4000). A coleta de dados se deu pela utilização do software OceanView Spectroscopy Software versão 1.6.7.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Preparado a partir da metodologia de síntese na câmara calorimétrica modificada, o pó de óxido de zinco foi caracterizado por análise de DRX, sendo feito tanto nas amostras com tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) quanto sem.

Os resultados obtidos foram idênticos, mostrando que não há alteração estrutural no material das amostras em relação ao tratamento térmico assistido por pressão, tendo seu difratograma representado na Figura 1. Podem-se observar os picos bem definidos e ausência de fases secundárias, o que comprova a formação de uma wurtzita com células unitária hexagonal. Com isto, foi possível indexar a linha cristalográfica PDF nº 36-1451, com parâmetros de rede $a = b = 3,24982 \text{ \AA}$ e $c = 5,20661 \text{ \AA}$ e geometria do grupo espacial P63mc, pois se mostra coerente quanto à posição dos picos e suas intensidades relativas.

Figura 1 – Difratograma do óxido de zinco sem o tratamento térmico assistido por pressão

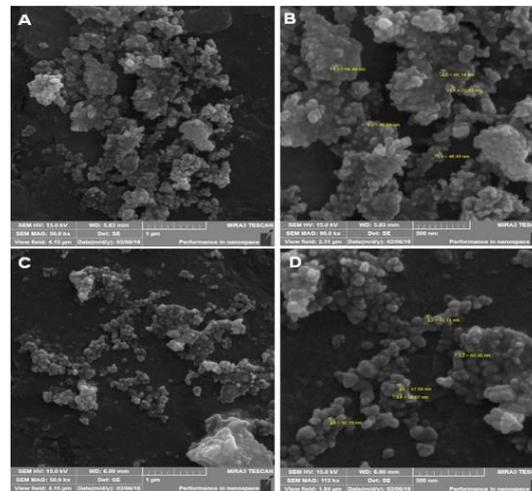


Fonte: O autor (2020).

Com os picos de difração se mostrando bem definidos, pode-se inferir que a estrutura cristalina possui uma alta organização a longo alcance. Comprovando-se assim que o método da bomba calorimétrica modificada é capaz de sintetizar de forma eficiente e barata o óxido de zinco, observando também que o TTAP não causa uma alteração aparente na estrutura cristalina do material, como é mostrado na Figura 2.

A Figura 2, obtida através da microscopia de MEV-FEG, ilustra as imagens do óxido na forma de pó, onde pode se observar a presença de pós nanométricos, em que na Figura 2 (b) é mostrado o pó sem TTAP tendo 60,4 nm como tamanho médio, e na Figura 2 (d) é ilustrado o pó de óxido com TTAP, apresentando tamanho médio de 57 nm.

Figura 2 – MEV-FEV do ZnO em forma de pó. a) Amostra sem TTAP. b) Amostra sem TTAP e medidas. c) Amostra com TTAP. d) Amostra com TTAP e medidas.



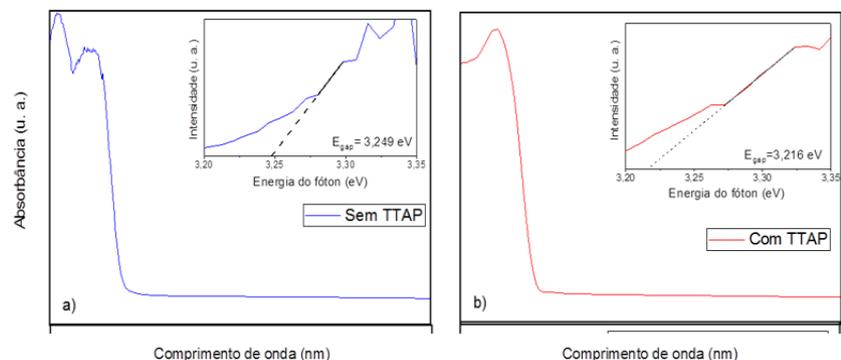
Fonte: O autor (2020)

O comportamento óptico do material foi analisado através dos espectros de absorção na região do UV-vis nas condições sem e com tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) das amostras na forma de pó, e estão representados pela Figura 3. Pela análise dos dados obtidos e utilizando-se do método de Kubelka-Munk, obtiveram-se os gaps ópticos (E_{gap}) estimados relacionados às transições diretas interbandas para cada uma das amostras.

O óxido de zinco, apresenta uma curva típica de alta adsorção em torno de 380 nm devido a sua capacidade de absorver o máximo de luz possível na região do UV, conforme é observado nos espectros da Figura 3, confirmando o método da bomba calorimétrica modificada como eficaz na obtenção do óxido em questão de alta pureza.

Verificou-se, conforme mostrado na Figura 3, que as energias de band gap calculado para as duas amostras foram condizentes, levando em conta a literatura (HARUN, 2017), que mostram que para amostras preparadas via sol gel, o band gap varia entre 3 e 3,5 eV. Os valores de band gap obtidos foram de 3,216 eV para os pós de ZnO sem e com TTAP, respectivamente.

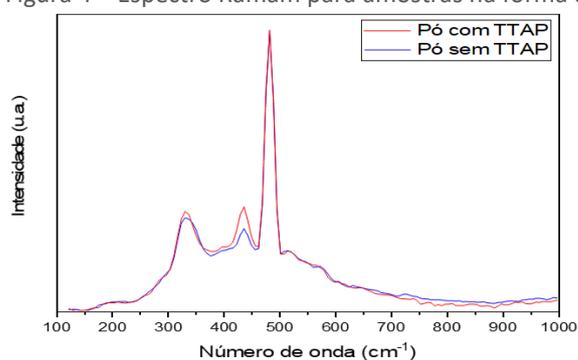
Figura 3 – Espectro de absorbância e estimativa de band gap das amostras de ZnO na forma de pó: (a) sem TTAP e (b) com TTAP.



Fonte: O autor (2020).

Na Figura 4, a qual ilustra o espectro Raman para as amostras de ZnO na forma de pó sem e com TTAP. Nela, é possível observar 3 picos bem distintos, o primeiro em 331 cm^{-1} referente ao modo de segunda ordem 2-E2(M), que surge a partir do limite da zona da Brillouin dos fônons. O segundo em 437 cm^{-1} , referente ao modo E2(alto), é a assinatura do ZnO em espectros Raman e confirma assim que o óxido possui uma boa cristalinidade, sua intensidade é aumentada com o TTAP, o que condiz com estudos anteriores. O terceiro modo, em 483 cm^{-1} não aparece usualmente nas análises do óxido, mas segundo a literatura se refere ao modo de segunda ordem 2LA com simetria A1, ele surge devido a uma sobreposição acústica, pois a dispersão dos fônons é uniforme e leva a uma densidade muito alta. (ÖZGÜR, 2005; CUSCO, 2007)

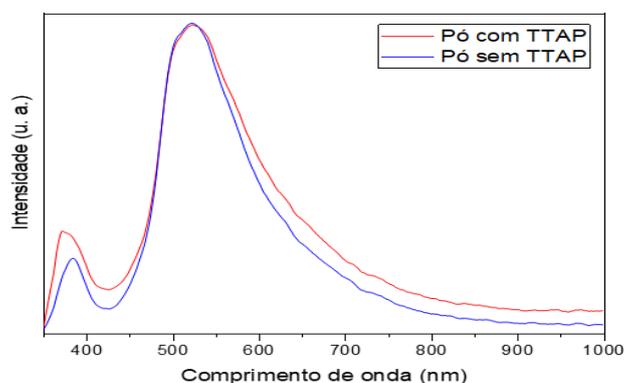
Figura 4 – Espectro Ramam para amostras na forma de pó



Fonte: O autor (2020)

A fim de se avaliar o efeito do tratamento térmico assistido por pressão nos diferentes tipos de amostra deste estudo, foi obtido os espectros de fotoluminescência para as amostras de ZnO com e sem TTAP. Como mostra a Figura 5, é possível ver dois picos característicos do óxido de zinco. O primeiro é um pico fraco e estreito a 371 nm para amostra de TTAP e a 383 nm para amostra sem TTAP, relacionado a recombinação excitônica e a emissão banda a banda. O segundo pico, em 521 nm , intenso e estreito está relacionado a defeitos intrínseco ao material, mais especificamente a presença de vacâncias de oxigênio da estrutura do material. O tratamento de pressão levou a picos mais intensos e mais largos quando comparado a amostra sem o TTAP. (LIN, 2001; TALAM, 2012)

Figura 5 – Espectros de fotoluminescência para as amostras ZnO com e sem tratamento térmico assistido por pressão



Fonte: O autor (2020).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que o tratamento térmico assistido por pressão (TTAP), de uma forma geral, apresentaram uma melhora frente as propriedades óticas do material. Desta forma, o método da bomba calorimétrica modificada se mostrou eficaz na síntese do óxido de zinco, apresentando a formação da estrutura wurtzita em análises por difração por raios.

Através da espectroscopia da região do UV-vis, concluiu-se que a pressão faz com que o band gap das amostras diminua, sendo comprovado pelas imagens obtidas pelo MEV-FEG. Além disso, análises dos espectros Raman mostraram que, além da boa estabilidade estrutural, a pressão gera maior cristalinidade da amostra. Em relação às propriedades fotoluminescentes, o tratamento por pressão aumentou a intensidade e o alargamento dos picos tanto na região do UV quanto no visível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a bolsa concedida pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq, aos recursos CNPq (processos 304675/2016-4 e 425921/2016-6). Os autores agradecem a permissão da utilização da estrutura da UTFPR e da UEPG.

REFERÊNCIAS

CUSCÓ, R.; ALARCÓN-LLADÓ, E.; IBÁÑEZ, J.; ARTÚS, L.; JIMÉNEZ, J.; WANG, B.; CALLAHAN, M. J. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B**, v.75, n.16, 2007.

EDELSTEIN, A.S.; CAMMARATA, R.C. **Nanomaterial: synthesis, properties and applications**. Bristol, Institute of Physics Publishing. 596 p. 1996.

EL-SHALL, M.S.; EDELSTEIN, A.S. **Formation of clusters and nanoparticles from supersaturated vapor and selected properties**. In: Edelstein, A. S. and Cammarat, R. C. *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Bristol, Institute of Physics Publishing. P. 13.54, 1996.

GURAV, A.; KODAS, T.; PLUYM, T.; XIONG, Y. Aerosol processing of materials. **Aerosol Science and Technology**, v.19, p.411-452, 1993.

HARUN, K.; HUSSAIN, F.; PURWANTO, A.; SAHRAOUI, B.; ZAWADZKA, A.; MOHAMAD, A. A. Sol-gel synthesized ZnO for optoelectronics applications: a characterization review. **Materials Research Express**, v.4, n.12, 2017.

ICHINOSE, N.; OZAKI, Y.; KARSU, S. **Superfine particle technology**. London, Springer-Verlag. 223 p. 1992.

KODAS, T.T.; HAMPDEN-SMITH, M.J. **Aerosol processing of materials**. New York. Wiley-VCH. 680p., 1999.

LEE, S.K.; CHUNG, K.W.; KIM, S.G. Preparation of various composite TiO₂/SiO₂ ultrafine particles by vapor-phase hydrolysis. **Aerosol Science and Technology**, v.36, p.763-770, 2002.

LEHTINEN, K.E.J.; KULMALA, M. A model for particle formation and growth in the atmosphere with molecular resolution in size. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.3, p.251-257, 2003.

LEHTINEN, K.E.J.; WINDELER, R.S.; FRIEDLANDER, S.K. Prediction of nanoparticle size and the onset of dendrite formation using the method of characteristic times. **Journal of Aerosol Science**, v.27, p.883-896, 1996.

LIN, B.; FU, Z.; JIA, Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. **Applied Physics Letters**, v.79, n.7, p.943-945, 2001.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v.98, n.4, p.041-301, 2005.

PITKETHLY, M.J. Nanoparticles as building blocks. **Nanotoday**, v.1, p.36-42. 2003.

QIU, X.; TARIK, N.; VANG, J-Q.; XIONG, T. A hybrid approach to improve microstructure and mechanical properties of cold spray additively manufactured A380 aluminum composites. **Materials Science and Engineering: A**, v.772, 2020. In press.

SINGH, Y.; JAVIER, J.R.N.; EHRMAN, S.H.; MAGNUSSON, M.H.; DEPERT, K. Approaches to increasing yield in evaporation/condensation nanoparticle production. **Journal of Aerosol Science**, v.33, p.1309-1325, 2002.

TALAM, S.; KARUMURI, S. R.; GUNNAM, N. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. **ISRN Nanotechnology**, v.2012, p.1-6, 2012.

TSANTILIS, S.; PRATSINIS, S.E. Soft- and hard-agglomerate aerosols made at high temperatures. **Langmuir**, v.20, p.5933-5939, 2004.

WANG, J.; CHEN, R.; XIANG, L.; KOMARNENI, S. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. **Ceramics International**, v.44, n.7, p.7357-7377, 2018.

YOON, J.D.; PARK, K.Y.; JANG, H.D. Comparison of titania particles between oxidation of titanium tetrachloride and thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide. **Aerosol Science and Technology**, v.37, p.621-627, 2003.