

## Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini

A. C. F. M. Costa<sup>1\*</sup>, M. A. F. Ramalho<sup>1</sup>, L. S. Neiva<sup>1</sup>, S. Alves-Jr<sup>2</sup>, R. H. G. A. Kiminami<sup>3</sup>, L. Gama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, Campus Universitário, 50732-970 - Recife - PE - Brasil

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, Km 235, 13565-905, São Carlos – São Paulo, Brasil

(Recebido em 12/10/2007; revisado em 11/11/2007; aceito em 14/12/2007)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

### Resumo:

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de pós de ZnO com tamanho de partícula controlado, pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini) e sua caracterização estrutural e morfológica. O efeito da relação de ácido cítrico/cátions metálicos na síntese sobre o tamanho das partículas foi investigado. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, determinação da área superficial por adsorção de nitrogênio pelo método BET e espectroscopia de infravermelho. Os resultados mostram que o aumento da rede polimérica ocasionou uma redução no tamanho dos cristalitos, ou seja, aumentando-se a quantidade da proporção de ácido cítrico/cátions metálicos, aumentou-se a distância entre os clusters, o que favoreceu a um menor crescimento da partícula.

**Palavras-chave:** método Pechini; óxido de zinco; partículas nanométricas

---

### Abstract:

The aim of this work is to obtain ZnO powders with controlled particle size, by the synthesis of polymeric precursors (Pechini method) and to characterize this powder in term of structure and morphology. The effect of the citric acid/metallic cations relation on the particles size was investigated. The powders were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and determination of the surface area by N<sub>2</sub> adsorption of BET method. The results showed that the increase of the polymeric net caused a reduction in the crystals size, i. e., increasing the relation between the citric acid /metallic cations, increased the distance between clusters that favored to a small growth of the particle size.

**Keywords:** Pechini method; zinc oxide; nanosize particles

---

\* E-mail: : [anacristina@dema.ufcg.edu.br](mailto:anacristina@dema.ufcg.edu.br) (A. C. F. M. Costa)

## 1. Introdução

O óxido de zinco é um composto químico encontrado naturalmente no mineral chamado zincita. Insolúvel em água e solúvel em ácidos e bases apresenta propriedades piezelétricas e sensibilidade à luz. 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, podem se comportar como óxidos ácidos e como básicos [1]. É um material semiconductor intrínseco do tipo n que cristaliza no sistema cristalino hexagonal, é relativamente barato e pouco tóxico. Como material fotoelétrico de gap de banda larga ( $E_g = 3,37$  eV) o ZnO é um excelente semiconductor para fabricação de dispositivos emissores de luz UV e visível, o qual tem recentemente despertado o interesse de varios pesquisadores devido as suas propriedades ópticas notáveis [2], tais como baixa constante dielétrica, alta estabilidade química e boas propriedades fotoelétricas e piezoelétricas. O óxido de zinco é um material cerâmico versátil, o qual pode ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas tais como: catalisadores, aditivos em óleos lubrificantes, varistores, materiais luminescentes, sensores de gás, pigmentos, protetor solar, materiais farmacêuticos, entre outras [3].

Desta forma, a busca por óxido de zinco com tamanho de partícula em escala nanométrica, característica esta que leva a obtenção de materiais de alta performance tem levado ao desenvolvimento de vários métodos químicos em escala de laboratório. Entre os vários métodos de síntese química que vem sendo utilizado para a preparação de nanopós de ZnO podemos citar o método de sol-gel, o spray pirólise, reação por combustão via líquida, SHS, síntese hidrotérmica, spray-drying e o método Pechini [4-9]. Entre esses métodos, o método Pechini destaca-se como uma técnica alternativa e promissora para a preparação de ZnO cristalino e nanométrico com tamanho de partícula controlado.

O método Pechini, também chamado método dos precursores poliméricos se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido acético ou ácido maleico) e um álcool polihidróxi como o etileno glicol. Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrem as reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica,

após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica acima de 300°C causa a quebra do polímero e a expansão da resina forma o que se denomina “puff”. O “puff” ou resina expandida constitui-se de um material semi-carbonizado, portanto preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma [10]. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. Entre as vantagens desse método está a possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade ao nível molecular e controle estequiométrico. As temperaturas requeridas são mais baixas do que no método convencional de mistura de óxidos, baixo custo e permite a obtenção de pós com alta pureza.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo a obtenção de pós de ZnO com tamanho de partícula controlado entre 25 e 30nm, pelo método Pechini, e sua caracterização estrutural e morfológica, visando a aplicação como materiais para protetor solar.

## 2. Materiais e métodos

Os materiais utilizados para a obtenção dos pós de ZnO pelo método Pechini foram: ácido cítrico - ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) - (Nuclear); etileno glicol - ( $HOCH_2CH_2OH$ ) - (Synth); óxido de zinco - (ZnO) - (Merck) e ácido nítrico - ( $HNO_3$ ), todos com elevada pureza.

O processo de síntese dos precursores poliméricos foi realizado de acordo com a relação ácido cítrico/cátions metálicos na proporção de 2:1 e 6:1 e o etileno glicol foi adicionado em uma razão de 40/60 (% em massa) em relação ao ácido cítrico, mantendo-se esse valor constante em todas as composições. As composições foram designadas Z025 e Z065 calcinadas á 500°C e Z02 e Z06 calcinadas á 700°C, de acordo com a relação de ácido cítrico/cátions metálico de 2:1 e 6:1, respectivamente. À quantidade de ácido cítrico pré-estabelecida para cada composição foi adicionada a 200ml de água destilada aquecida a 60°C. Após a dissolução do ácido foi acrescentado aos poucos o ZnO e o ácido nítrico para ajudar na dissolução. A temperatura foi elevada para 70°C e adicionou-se o etileno glicol. Para ocorrer a poliesterificação e a vaporização da água, a placa foi aquecida ao máximo, havendo após a remoção do excesso de

água, a formação da resina polimérica. A resina polimérica foi aquecida na temperatura de 350°C causando a quebra do polímero e a expansão da resina pelo que se denomina “puff”. O resíduo foi retirado do becker e triturado em almofariz de ágata. Os pós obtidos foram dividido em partes e calcinados. As composições foram calcinadas a 500°C/1h e á 700°C/1h para a obtenção do pó. Os pós resultantes da calcinação foram caracterizados quanto à determinação das fases formadas, tamanho de cristalito e parâmetro de rede a partir dos dados de difração de raios-X (DRX) usando o difratômetro de raios-X de marca Shimadzu (modelo 6000 radiação Cu-K). O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X dos seis picos principais do ZnO por meio da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer [11]. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff [12]. Para análise de infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro marca Avatar TM 360 FTIR, na região compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  com incremento de 500  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$ . A área superficial específica e tamanho de partícula foi determinada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio (BET) usando o equipamento modelo GEMINI-2370 (Micromerictis). A análise da morfologia foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX.

### 3. Resultados e discussão

As Figuras 1 (a) e (b), mostram os difratogramas de raios-X dos pós de ZnO para as composições Z025 e Z065 calcinadas a 500°C/1h e para as composições Z02 e Z06 calcinadas a 700°C/1h com proporção de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1 e 6:1, respectivamente. Por meio dos difratogramas de raios-X podemos observar que para as duas composições estudadas houve a formação direta da fase única cristalina hexagonal do ZnO. É possível observar também que, as linhas do espectro de raios X para os pós mostraram considerável alargamento dos picos das reflexões basais de acordo com o aumento da proporção de ácido cítrico nas composições, ou seja, aumentando-se as quantidades de ácido cítrico / cátions metálicos, aumentou-se à distância entre os clusters, o que favorece a um menor crescimento dos cristais.

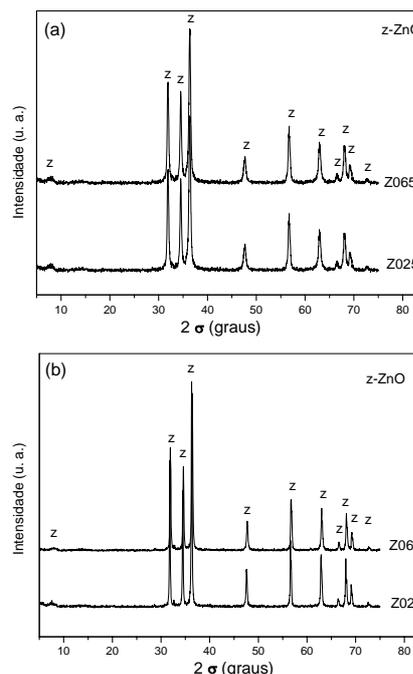


Figura 1 - Difratogramas de raios-X dos pós obtidos pelo método Pechini, (a) calcinados a 500°C e (b) calcinados a 700°C.

O aumento da temperatura de calcinação de 500°C/1h para 700°C/1h ocasionou uma diminuição no alargamento dos picos de difração característicos do ZnO. Isso é um indicativo do aumento do tamanho de cristalito e conseqüentemente aumento do tamanho de partícula. Esse comportamento já era esperado visto que uma maior temperatura de calcinação fornece maior força motriz para o crescimento das partículas. Isto pode ser comprovado por meio dos valores de tamanho de cristalito calculado para os pós que foi de 24 e 16 nm para os pós das composições Z025 e Z065 calcinadas a 500°C/1h, respectivamente e 46 e 28 nm para os pós das composições Z02 e Z06 calcinadas a 700°C/1h, respectivamente. De acordo com os resultados, observa-se que o aumento da relação ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1 para 6:1 levou à diminuição do tamanho do cristalito devido ao aumento da distância entre os clusters. Também se observou claramente o aumento no tamanho dos cristalitos com o aumento da temperatura, este resultado é semelhante aos resultados obtidos em um estudo sobre a obtenção de finas partículas de ZnO a partir de um gel de hidróxido de zinco a 100°C, onde foi analisada esta mesma característica [13].

A Tabela I mostra os dados de tamanho de cristalito e parâmetro de rede para os pós calcinados

a 500°C/1h e 700°C/1h de acordo com a relação de ácido cítrico / cátions metálicos de 2:1 e 6:1.

Tabela I: Resultados do Parâmetro de rede e Tamanho de cristalito obtidos a partir dos dados de difração de raios-X para os pós calcinados a 500°C/1h e 700°C/1h.

Amostras 700°C/1h	Parâmetro de Rede* Å			D <sub>DRX</sub> ** [nm]
	a	b	c	
Z02 (2:1)	3,25	3,25	5,20	46
Z06 (6:1)	3,25	3,25	5,20	28
Amostras 500°C/1h	Parâmetro de Rede* Å			D <sub>DRX</sub> ** [nm]
	a	b	c	
Z025 (2:1)	3,25	3,25	5,21	24
Z065 (6:1)	3,24	3,24	5,20	16

\*Parâmetro de rede teórico: a = b = 3,24982 Å e c = 5,20661 Å.

\*\* Calculado a partir da equação de Scherrer<sup>[11]</sup>.

Podemos observar que tanto o parâmetro de rede para os pós calcinados a 500°C/1h quanto o parâmetro de rede para os pós calcinados a 700°C/1h permaneceram quase constante em relação ao parâmetro de rede teórico da estrutura hexagonal da zínica.

A Figura 2 (a) e (b) mostra os espectros na região do infravermelho para os pós das composições de ZnO calcinadas a 500°C/1h e 700°C/1h com proporção de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1 e 6:1, respectivamente.

Observa-se a presença de bandas na faixa entre 3640 e 3250 cm<sup>-1</sup>, que indicam a presença de vibrações de estiramento do grupo NH. A banda entre 750 e 400 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a ligação ZnO, mostrando a formação do óxido de zinco. Estes resultados são compatíveis com os resultados obtidos em um estudo que analisou os espectros de infravermelhos da co-adsorção de N<sub>2</sub>O e CO sobre ZnO [14].

A Tabela II apresenta as características como área superficial específica (BET), tamanho de partícula calculado a partir dos dados obtidos pelo método BET, tamanho de cristalito calculado a partir dos dados de DRX e a relação D<sub>BET</sub>/D<sub>DRX</sub> dos pós de ZnO obtidos pelo método Pechini e calcinados a 500°C/1h e a 700°C/1h de acordo com

a relação ácido cítrico/cátions metálicos, respectivamente.

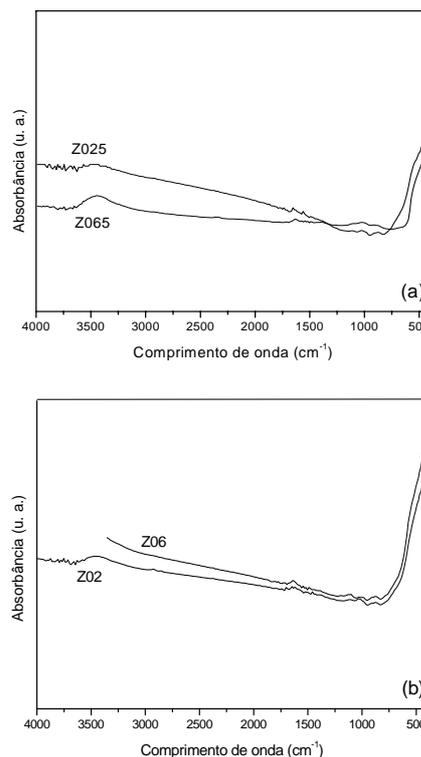


Figura 2 – Espectros de infravermelho para os pós obtidos pelo método Pechini, (a) composições Z025 e Z065 calcinadas a 500°C/1h, (b) composições Z02 e Z06 calcinadas á 700°C/1h.

Podemos observar que o aumento da temperatura de calcinação de 500°C/1h para 700°C/1h, assim como a redução da relação de ácido cítrico/cátions metálicos de 6:1 para 2:1 causou uma redução da área superficial e conseqüente aumento do tamanho das partículas, além de uma maior aglomeração do material. Isto se deu pelo fato que o aumento da temperatura fornece maior força motriz para o processo de crescimento das partículas e a redução da proporção ácido cítrico/ cátions metálicos provoca aproximação dos núcleos das partículas, diminuindo a distância entre os clusters e isso faz com que se aumente o tamanho das partículas. Isto se justifica pela distância entre partículas que é menor com a redução da rede polimérica, ocasionando assim a coalescência entre partículas.

A relação do tamanho de partícula calculado a partir do BET e o tamanho de cristalito calculado a partir do DRX,  $D_{BET}/D_{DRX}$  mostram que para todas as composições a relação foi superior a 1,0, o que indicou que as partículas são formadas por mais de um cristal, ou seja, são policristalinas. Esta relação

permite também avaliar o estado de aglomeração das partículas.

Tabela II: Resultados de área superficial obtida pelo método de BET, tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ), tamanho de cristalito ( $D_{DRX}$ ) e  $D_{BET}/D_{DRX}$  para os pós calcinados a 500°C/1h e 700°C/1h.

Amostras 500°C/1h	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_{BET}$ * (nm)	$D_{DRX}$ (nm)	$D_{BET}/D_{DRX}$
Z025 (2:1)	15,9	67	24	2,82
Z065 (6:1)	25,2	42	16	2,59
Amostras 700°C/1h	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_{BET}$ * (nm)	$D_{DRX}$ (nm)	$D_{BET}/D_{DRX}$
Z02 (2:1)	5,31	199	46	4,34
Z06 (6:1)	11,54	92	28	3,23

\*Densidade teórica do ZnO= 5,675 g/cm<sup>3</sup>.

Dessa forma, podemos notar que à medida que se aumentou a relação de ácido cítrico/metálico houve uma redução dessa relação, indicando que o estado de aglomeração diminuiu em função do aumento da rede polimérica.

A Figura 3 apresenta a morfologia dos pós obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das composições Z025 e Z065 calcinadas a 500°C/1h e para as composições Z02 e Z06 calcinadas a 700°C/1h obtidas pelo método Pechini, respectivamente.

As micrografias das amostras calcinadas a 500°C e a 700°C, mostram que o material apresenta aglomerados grandes, em torno de 15 µm e aglomerados pequenos de formato de placas longitudinais com tamanho abaixo de 1 µm depositado na superfície dos aglomerados maiores. A composição na relação de 2:1 a 700°C/1h (Figura 3c) estes pequenos aglomerados na superfície dos aglomerados maiores não foi observado.

#### 4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que o método Pechini mostrou-se um método de síntese química eficiente na preparação do ZnO nanométrico e monofásico.

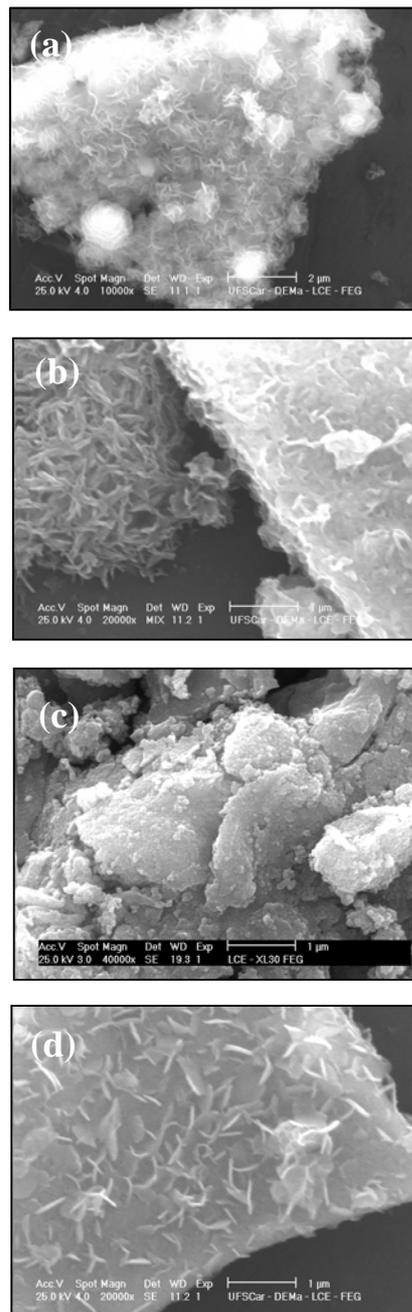


Figura 3 - Micrografias obtidas por MEV para as composições (a)Z025, (b)Z065, (c)Z02 e (d)Z06.

Os difratogramas de raios-X apresentaram fase cristalina hexagonal do ZnO com tamanho de cristalito de 16 a 24 nm para as composições calcinadas a 500°C e de 28 a 46 nm para as composições calcinadas a 700°C, apropriadas para a produção de protetores solares. O aumento da relação ácido cítrico/cátions metálicos favoreceu ao menor crescimento das partículas. Por infravermelho, foi possível observar bandas correspondentes ao grupo NH e uma banda possivelmente correspondente ao ZnO para todas as composições calcinadas a 500°C/1h e a 700°C/1h.

As micrografias das composições apresentaram a formação de aglomerados com morfologia irregular de tamanho entre 1  $\mu\text{m}$  e 15  $\mu\text{m}$ , sendo constituído de partículas bastante finas, abaixo de 50nm.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e a Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI/CNPq) pelo suporte financeiro.

### Referências

- [1] Horak, J.; Kouldelka, L.; *Jornal Materials Science* 29, 1497, 1994.
- [2] Nakanishi, Y.; Miyake, A.; Kominami, H.; Aoki, T.; Hatanaka, Y.; Shimaoka, G.; *Appl. Surf. Sci.*, 142, 233, 1999.
- [3] Abrarov, S. M.; Yuldashev, Sh. U.; Lee, S. B.; Kang, T. W.; *Journal of Luminescence*, 109, 25 – 29, 2004.
- [4] Sigoli, F. A.; Pires, A. M.; Stucchi, E.; Jafelicci Jr, B. M.; Davolos, M. R.; *Química Nova*, 23, 742 – 748, 2000.
- [5] Silva, R. F.; Zaniquelli, M. E. D.; *Thin Solid Films*, 449, 86-93, 2004.
- [6] Sousa, V.C.; *International Journal of Inorganic Materials*, 1, 235-241, 1999.
- [7] Wang, J; Gao, L.; *Solid State Communications*, 132, 269–271, 2004.
- [8] Fábio, F.; Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo, SP, 1352-1362, 2002.
- [9] Lima, S. A. M.; Sigoli, F. A.; Davolos, M.; Jafelicci Jr., R. M.; *Journal of Alloys and Compounds*, 344, 280–284, 2002.
- [10] Barbosa, R.; Barros, B. S.; Porto, R. I.; Gama, L.; *Revista Matéria*, 10, 2 364 – 369, 2005.
- [11] Klung, H.; Alexander, L.; *X-ray diffraction procedures*, New York, EUA, Wiley Ed., 1962.
- [12] Louer, D.; Roisnel, T.; *DICVOL91 For Windows*, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, Paris, 1993.
- [13] Dhange, S. R.; Pasricha, R.; Ravi, V.; *Materials Letters*, 59, 779 – 781, 2005.
- [14] Hussain, G.; Rahman, M. M.; *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 880 – 885, 2006.