

Estudo do Efeito da Taxa de Cisalhamento da Solução Reacional na Obtenção de Nanopartículas de Óxido de Zinco

Thainara A. Gouvêa, Aline C. O. Silva & Erika P. Gonçalves

Nanopartículas de óxido de Zinco (ZnO) têm tido crescente interesse nas pesquisas e desenvolvimento, devido a suas características de biocompatibilidade, inércia química e elevada área superficial, tem sido apontado como material promissor para a aplicação nos mais diferenciados ramos industriais; tais como; carreadores de fármacos, sensores ambientais, reforço para compósitos entre outros. Contudo os formatos das partículas são determinantes como requisito para tais aplicações. Neste trabalho, as partículas de ZnO são obtidas via co-precipitação, sendo essa uma das técnicas mais baratas e acessíveis a produção em larga escala. Os parâmetros de processo influenciam no formato final das partículas obtidas, assim estudou-se diferentes velocidades de agitação para a produção das partículas e avaliou-se a forma obtida por microscopia eletrônica de varredura, verificando-se que a taxa de cisalhamento, vinculada à velocidade de agitação mecânica empregada no meio reacional da síntese por co-precipitação implica na variação do formato das partículas formadas.

Palavras-chave: *óxido de zinco, cisalhamento, velocidade de agitação, co-precipitação.*

Zinc oxide nanoparticles (ZnO) have been of increasing interest in research and development, due to their biocompatibility characteristics, chemical inertness and high surface area, it has been pointed out as a promising material for application in the most differentiated industrial branches; such as; drug carriers, environmental sensors, reinforcement for composites, among others. However, the shapes of the particles are crucial as a requirement for such applications. In this work, ZnO particles are obtained via co-precipitation, which is one of the cheapest and most accessible techniques for large-scale production. The process parameters influence the final shape of the particles obtained, so different agitation speeds were studied for the production of particles and the shape obtained by scanning electron microscopy was evaluated, verifying that the shear rate, linked to the speed of mechanical agitation employed in the reaction medium of the synthesis by co-precipitation implies in the variation of the shape of the particles formed.

Keywords: *manangement; ergonomics; productivity; weighing center.*

Introdução

No ápice da Guerra Fria, inúmeros avanços tecnológicos e científicos foram desenvolvidos e, especificamente em 1959, o termo “nanotecnologia” foi apresentado por Richard Feynman¹. As dimensões das nanopartículas variam de 10-1000 nm de diâmetro, assim, elas possuem diâmetro suficientemente pequeno para diferenciação mensurável das suas propriedades físicas e químicas do material em estado bruto². De forma geral, elas possuem uma elevada área superficial o que resulta na maior reatividade das nanopartículas quando comparada às partículas maiores.

Com a possibilidade de controle das dimensões e morfologia das estruturas obtidas a nanotecnologia vem emergindo rapidamente, apresentando-se promissora para aplicações em várias áreas da ciência e tecnologia, sendo são amplamente empregadas no campo da física, química, biologia, medicina, alimentação e agricultura.³

As nanopartículas (NP's) de óxido metálico, especialmente óxido de zinco (ZnO), são de interesse significativo devido à possibilidade de elevada produtividade e baixo custo. À temperatura ambiente o ZnO não é tóxico, termicamente estável, biocompatível e eletroquimicamente ativo como material semicondutor de óxido tecnológico.⁴⁻⁶

ZnO NPs além de apresentar propriedades antibacterianas, anticorrosivas, antifúngicas e UV propriedades de filtragem mostram perspectivas promissoras para drogas anticancerígenas/- entrega de genes, imagem celular, biosensing e assim por diante⁷.

A forte propriedade de absorção de UV do ZnO o torna um componente de cosméticos e loções de proteção solar⁸. Além disso, o antibacteriano superior, antimicrobiano e excelente UV propriedades de bloqueio de ZnO NPs facilitam seu uso em purificadores de água e em têxteis⁹. Além destes, o óxido de zinco também é usado em produção de concreto, fotocatalise, eletrônica, eletrotecnologia indústrias, etc.

Entre os vários métodos, a coprecipitação é o mais conveniente, fácil e econômico para a produção de várias NPs de óxidos metálicos com alto rendimento e pureza. O processo não exige complexos parâmetros, equipamentos

sofisticados, insumos dispendiosos ou grande área de espaço para instalação da planta industrial.

Neste método, a solução precursora formada por sais de metais é primeiro tratado com agente precipitante, uma solução alcalina para obter os precipitados que é posteriormente lavado para remover as impurezas e seco para obter pó sólido.¹⁰

O presente estudo tem como objetivo avaliar a influência do cisalhamento no meio reacional gerado pelo intensidade de agitação para sintetizar nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO_NP's).

Materiais e Métodos

A síntese das nanopartículas foi realizada por coprecipitação, a metodologia foi adaptada pelo descrito na literatura^{11,12}. Para a avaliação da influência do cisalhamento da solução a agitação do meio reacional foi variada. As condições de síntese estão apresentadas na Figura 01.

Figura 1: Condições de Síntese das nanopartículas. Fonte: O Autor

| PROTOCOLO 1 | PROTOCOLO 2 | PROTOCOLO 3 | PROTOCOLO 4 |
|---|---|---|---|
| Zn(NO ₃) ₂ (0,4 mol.L ⁻¹) | Zn(NO ₃) ₂ (0,4 mol.L ⁻¹) | Zn(NO ₃) ₂ (0,4 mol.L ⁻¹) | Zn(NO ₃) ₂ (0,4 mol.L ⁻¹) |
| KOH (0,8 mol.L ⁻¹) | KOH (0,8 mol.L ⁻¹) | KOH (0,8 mol.L ⁻¹) | KOH (0,8 mol.L ⁻¹) |
| Velocidade de agitação: 1500 RPM | Velocidade de agitação: 3000 RPM | Velocidade de agitação: 6000 RPM | Velocidade de agitação: 12000 RPM |

Ambas soluções foram preparadas em etanol. A solução de nitrato de zinco foi submetida a agitação, após a estabilização da velocidade adicionou-se a solução de hidróxido de potássio ao meio reacional. Após a adição de toda a solução a agitação foi mantida constante durante 12 minutos.

As nanopartículas produzidas foram separadas do sobrenadante por centrifugação à 15000 RPM, os resíduos de reação foram retirados por lavagem com água deionizada

e centrifugadas à 15000 RPM por 3 vezes. As amostras foram secas em temperatura ambiente por 48 horas.

A morfologia das partículas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura.

Resultados e Discussão

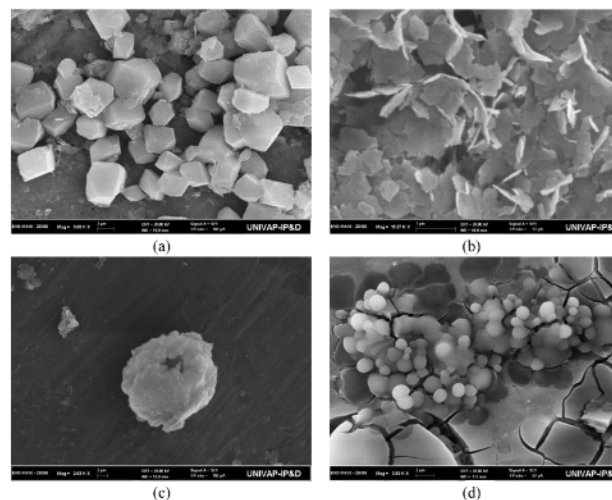
O produto obtido nas sínteses realizadas, após a secagem, apresentou coloração branca em forma de pó solto, porém observou-se que nas partículas obtidas pelos protocolos 3 e 4 apresentaram maior fluidez quando comparadas às obtidas pelos protocolos 1 e 2. Este comportamento pode ser explicado a partir da análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, Figura 2.

O tamanho, formato e características superficiais influenciam a fluidez de pós cerâmicos. Tamanhos reduzidos de partículas, superfícies e formatos irregulares reduzem a fluidez devido à elevada energia de coesão.¹³ Nos pós obtidos pelo protocolo 4, Figura 2 (d), mesmo que possuam tamanho nanométricos, o que pode ser responsável pela queda na fluidez dos pós, o formato esférico das partículas favorece esta propriedade, o que não foi observado pelas partículas obtidas nos protocolos 1 e 2 que também possuem tamanhos nanométricos, porém têm formato cúbico e placas finas respectivamente.

A nucleação é o estágio inicial de formação e uma nova fase. A formação de cristais em meio fluido com o surgimento de fase sólida acontece a partir da organização de maneira estável, dos íons dentro de uma fase líquida. A organização destas espécies química ocorre a partir de uma orientação preferencial.¹⁴ O óxido de zinco possui formas polimórficas, podendo se cristalizar nas estruturas do tipo blenda de zinco, sal gema e wurtzita, sendo esta última a fase termodinamicamente mais estável em condições ambiente.¹⁵ O processo de nucleação inicia-se com a formação de cristais nanométricos, que ao atingirem o tamanho crítico (termodinamicamente estável), passam a crescer pela deposição de novos íons na superfície. Assim, o processo de nucleação e crescimento pode ser favorecido pelo baixo cisalhamento do meio fluido, pois essa condição favorece os choques efetivos e a mobilidade ordenada dos

íons até a superfície dos núcleos formados, resultando na formação de partículas maiores.¹⁴

Figura 2: Resultado das análises da MEV



As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicam que taxa de cisalhamento empregada na agitação do meio reacional impacta diretamente no formato e tamanho das partículas formadas. O aumento da velocidade de agitação do meio implica em maiores tensões cisalhantes no meio fluido. Com a aplicação de agitação de 1500 rpm, protocolo 1, Figura 2a, os cristais formados tem características cúbicas e dimensões na escala nanométrica, aproximadamente 200 nm. O aumento da velocidade de agitação do meio para 3000 rpm, protocolo 2, Figura 2b, permite a formação de partículas com formato de placas finas nanométricas. Com agitação vigorosa, a partir de 6000 rpm, houve a esferificação dos pós obtidos. Na Figura 2c, observa-se partícula esférica com superfície rugosa com tamanho na escala micrométrica. A rugosidade superficial possivelmente é resultado da coalescência das placas formadas inicialmente no processo de crescimento dos núcleos. O aumento do cisalhamento do meio reacional, Figura 2d, resulta em uma menor taxa de nucleação, o que favorece a formação de partículas menores, sem que haja possibilidade do desenvolvimento das estruturas cúbicas e placas.

Conclusão

A condição de cisalhamento do meio reacional causada pela velocidade de agitação mecânica empregada nas sínteses de nanopartículas de ZnO por co-precipitação exerce grande influência no formato das partículas formadas. Pelos estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura pode-se verificar que é possível o controle do formato das partículas controlando-se a velocidade de agitação, o que torna-se promissor, visto que o ZnO tem sido empregado em diversos ramos do desenvolvimento, e a forma das partículas poderá impactar nas propriedades requeridas para cada aplicação.

Referências

1. ABDELRAHIM, S.I.; ALMAGBOUL, A.Z.; OMER, M.E.A.; ELEGAMI, A. Antimicrobial activity of *Psidium guajava* L. *Fitoterapia* 73, 7–8, 713–715. (2002) DOI: 10.1016/s0367-326x(02)00243-5
2. ISO. Occupational ultrafine aerosol exposure characterization and assessment. Draft technical report number 6. ISO/TC146 Particle size selective sampling and analysis. (2004).
3. WANG, Y.; WANG, J.; WU, DENG, X.; WEN, T.; CHEN, C.; ZHANG, H.; LIU, Y.; JIAO, Z. J. *Nanosci. Nanotechnol.* 10, 7121. (2010) DOI: 10.1166/jnn.2010.2824
4. KUMAR, N.; SRIVASTAVA, A. Green photoluminescence and photoconductivity from screen-printed Mg doped ZnO films. *Journal of Alloys and Compounds.* 735, 25. (2018) DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.11.024
5. KUMAR, N.; SRIVASTAVA, A. Tuning NBE emission and optical band gap of nanocrystalline ZnO thin films using Fe dopant – *Materials Today: Proceeding* – 5, 3,1, 9089–9093. (2018). DOI: 10.1016/j.matpr.2017.10.025
6. SHUKLA, R.K.; KUMAR, N.; SRIVASTAVA, A.; PANDEY, A.; PANDEY, M. Optical and sensing properties of Al doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Today: Proceeding.* 5, 3, 1, 9102–9107. (2018) DOI: 10.1016/j.matpr.2017.10.027
7. JIANG, J.; PI, J.; CAI, J. The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications.* (2018) DOI: 10.1155/2018/1062562
8. NEWMAN, M. D.; STOTLAND, M.; ELLIS, J. I. The safety of nanosized particles in titanium dioxide– and zinc oxide–based sunscreens - *Journal of the American Academy of Dermatology.* 61, 4, 685–692. (2009) DOI: 10.1016/j.jaad.2009.02.051
9. HATAMIE, A.; KHAN, A.; GOLABI, M.; TURNER, A. P. F.; BENI, V.; MAK, W. C.; SADOLLAHKHANI, A.; ALNOOR, H.; ZARGAR, B.; BANO, S.; NUR, O. AND WILLANDER M. Zinc Oxide Nanostructure-Modified Textile and Its Application to Biosensing, Photocatalysis, and as Antibacterial Material - *Langmuir* 31 10913–10921. (2015). DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b02341
10. SINGH, T. A.; DAS, J.; SIL, P. C. Zinc oxide nanoparticles: A comprehensive review on its synthesis, anticancer and drug delivery applications as well as health risks - *Advances in Colloid and Interface Science.* 286,102317. (2020) DOI: 10.1016/j.cis.2020.102317
11. THAMBIDURAI, S.; GOWTHAMAN, P.; VENKATACHALAM, M.; SURESH, S. Natural Sunlight Assisted Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Spherical Zinc Oxide Nanoparticles Prepared by Facile Chemical Co-Precipitation Method. *Optik.* 207, 163865. (2020) DOI: 10.1016/j.ijleo.2019.163865
12. KATTIYAR, A.; KUMAR, N. AND SRIVASTAVA, A. Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by coprecipitation method using LiOH. *Materials Today: Proceedings* 5 9144–9147. (2018) DOI: 10.1016/j.matpr.2017.10.034
13. RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering – 2ª Ed – CRC Press.* ISBN: 0824709888. (2003)
14. CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução.* 10ª Ed. LTC. ISBN: 8521637284
15. REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing.* 2ª Ed. John Wiley & Sons. ISBN-10: 978-0-471-59721-6

Thainara A. Gouvêa, Aline C. O. Silva, Erika P. Gonçalves*.

Laboratório de Tecnologia em Híbridos e Compósitos, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Av. Shishima Hifumi, nº2911, CEP 12244-000, Brasil.

*E-mail: erika@univap.br