

MORFOLOGIA E CRISTALINIDADE DE HIDROXICARBONATO DE ZINCO OBTIDO VIA PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA: INFLUÊNCIA DOS ÂNIONS CLORETO E NITRATO

Fernando Aparecido Sigoli, Ana Maria Pires, Elizabeth Berweth Stucchi, Miguel Jafelicci Jr, Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química de Araraquara-UNESP - CP 355 - 14801-970 - Araraquara - SP

Recebido em 21/7/99; aceito em 4/1/00

MORPHOLOGY AND CRYSTALLINITY OF ZINC HYDROXIDE CARBONATE OBTAINED FROM HOMOGENEOUS PRECIPITATION: INFLUENCE OF CHLORIDE AND NITRATE ANIONS. The effects of chloride and nitrate anions and their respective concentrations, as well as urea presence, on solid phase morphologies were investigated. Zinc hydroxide carbonate was prepared by aging diluted zinc salt solution in presence of urea at 90°C. Samples were identified by X-ray powder diffractograms showing the characteristic patterns of hydrozincite. The crystallinity was correlated with the concentrations of reagents. Spherulitic-type aggregates and single acicular particles were obtained from diluted chloride and nitrate solutions while porous aggregates of uniform size were formed from solutions with high chloride and urea concentrations.

Keywords: zinc hydroxide carbonate; homogeneous precipitation; morphology; spherulites.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas pesquisadores em todo o mundo buscam incessantemente métodos viáveis e reproduzíveis para a preparação de dispersões coloidais com controle morfológico¹⁻³. A princípio tais pesquisas foram fundamentadas principalmente na utilização dessas dispersões para avaliação de modelos teóricos, os quais propõem algumas características físicas de materiais. Compostos monodispersos são de grande aplicabilidade em alta tecnologia, e têm despertado interesses não somente quanto à composição química, mas também na correlação existente entre as propriedades físicas, forma e tamanho de partícula³⁻⁵. O controle da forma e do tamanho de partícula é de grande importância, principalmente na produção de materiais catalíticos, luminescentes, varistores, pigmentos e no processamento de filmes finos¹⁻⁷.

Diversos métodos vem sendo utilizados para a obtenção de dispersões coloidais, objetivando um melhor controle de forma e de distribuição de tamanho de partícula. Os principais métodos de preparação podem ser resumidamente divididos em três classes¹: (i) precipitação homogênea, (ii) transformação de fases e (iii) reações com aerossóis. O método mais utilizado é a precipitação homogênea o qual consiste em atingir a supersaturação crítica das espécies que formam a fase sólida, tal que, a formação de núcleos se faça por um processo extremamente rápido e único. O desenvolvimento destes núcleos ocorre posteriormente ao processo de nucleação resultando assim, em dispersões com estreita distribuição de tamanho e com homogeneidade de forma^{1,3}.

Óxido de zinco possui diversas aplicações tecnológicas tais como: catalisadores, aditivos em óleos lubrificantes, varistores, materiais luminescentes, sensores de gás, entre outras. Industrialmente é obtido principalmente pela oxidação dos vapores de zinco, produzindo partículas de diversas formas⁵. O controle da forma das partículas de óxido de zinco pode ser realizado através da precipitação homogênea do hidroxicarbonato de zinco (hidrozincita), que termodecomposto, produz óxido de zinco com manutenção da forma das partículas^{2,8,9}. Composição, tamanho e forma de partícula são fortemente dependentes de um grande número de fatores experimentais, tais como: concentração de reagentes, pH, temperatura, e natureza dos ânions presentes no sistema reacional. Partículas e agregados aciculares de hidroxicarbonato de zinco foram obtidos através da precipitação homogênea via termólise da

uréia na presença de cloreto e de nitrato de zinco e agregados esféricos pouco cristalinos foram obtidos utilizando-se sulfato de zinco². Agregados esféricos formados por partículas aciculares, esferulitas foram obtidos via termólise da uréia utilizando-se cloreto de zinco e agregados porosos foram obtidos a partir de sulfato de zinco⁶.

O objetivo deste trabalho é verificar a influência de diversas concentrações dos ânions cloreto e nitrato na obtenção de partículas aciculares, agregados aciculares esféricos (esferulitas) e agregados esféricos pouco cristalinos de hidroxicarbonato de zinco.

PARTE EXPERIMENTAL

Hidroxicarbonato de zinco foi obtido através da precipitação homogênea via termólise da uréia na presença de cloreto ou de nitrato de zinco, utilizando-se um rotaevaporador (BUCHI B-480) como reator a fim de se obter melhor homogeneidade da solução durante o processo de precipitação. Variou-se as concentrações de uréia, de cloreto e de nitrato de zinco, mantendo-se a relação $[Zn^{2+}]/[uréia]$ igual a 7,27 (Tabela 1). Todas as soluções foram filtradas antes do uso, utilizando-se membrana de nitrato de celulose (Millipore) com poros de 0,2 μm de diâmetro, para retirar possíveis partículas contaminantes. As suspensões finais destes ensaios foram resfriadas à temperatura ambiente, separadas por filtração, lavadas várias vezes com água desionizada para a eliminação dos ânions cloreto ou nitrato, e finalmente mantidas em dessecador na presença de sílica gel até massa constante. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (JEOL-JSM-T330A), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (NICOLET IMPACT 400 FT-IR), e por difratometria de raios X (Difratômetro HGZ / 4B) utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobalto (1,7903 Å) com filtro de ferro.

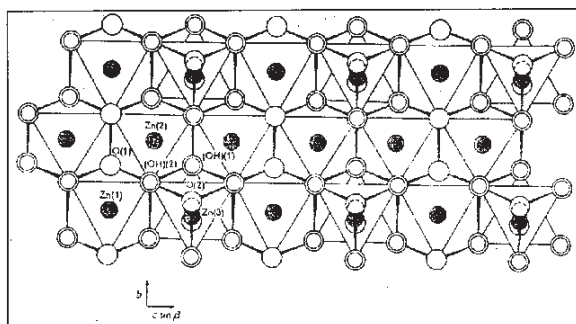
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor interpretar os resultados é importante ressaltar alguns aspectos estruturais do hidroxicarbonato de zinco. O mineral hidrozincita possui estrutura cristalina monoclínica com $a_0 = 13,62$ Å, $b_0 = 6,30$ Å ; $c_0 = 5,42$ Å e $\beta = 95^\circ,50'$, pertence ao grupo espacial C2/m e apresenta duas unidades de fórmula por célula unitária. As projeções da estrutura da hidrozincita¹⁰

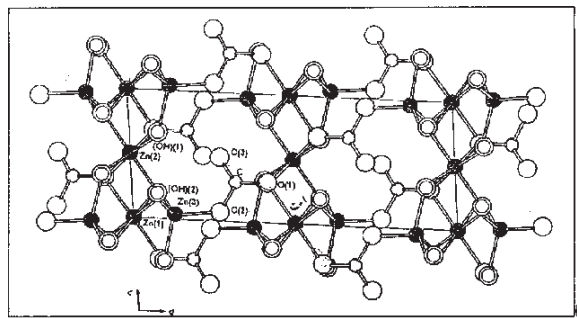
Tabela 1. Concentrações dos reagentes em solução de pH 6,0 para realização da termólise à temperatura de 90°C durante 180 min.

ENSAIOS	[ZnCl ₂] /mol.L ⁻¹	[Zn(NO ₃) ₂] /mol.L ⁻¹	[Uréia] /mol.L ⁻¹
a	0,011	—	0,08
b	0,022	—	0,16
c	0,033	—	0,24
d	0,044	—	0,32
e	0,055	—	0,40
f	—	0,011	0,08
g	—	0,022	0,16
h	—	0,033	0,24
i	—	0,044	0,32
j	—	0,055	0,40

segundo os eixos (100) e (010) estão representadas na Figura 1. A estrutura é composta de átomos de zinco em coordenações tetra e octaédrica com razão de 3:2. Esta estrutura é bastante complexa e constitui-se de camadas paralelas, as quais podem ser descritas pelos átomos de zinco ligados octaedicamente (Zn₍₁₎ e Zn₍₂₎) e tetraedricamente (Zn₍₃₎). Cadeias compostas de um grupo Zn₍₁₎(OH)₄O₂ e dois grupos Zn₍₂₎(OH)₄O₂ distribuem-se alternativamente paralelas ao eixo (001). Estas cadeias são mantidas unidas pelos limites octaédricos formando camadas com buracos paralelos ao plano (100), Figura 1 (a). Os grupos carbonatos estão perpendiculares às camadas de oxihidróxi de zinco. Estes grupos mantêm as camadas de oxihidróxi de zinco unidas em uma cadeia tridimensional através da ligação de oxigênio com átomos de zinco e hidrogênio, Figura 1 (b). Um oxigênio está ligado ao Zn₍₃₎ tetraédrico, outro átomo de oxigênio liga-se ao Zn₍₁₎ octaédrico que se situa na camada acima, e o terceiro oxigênio se liga a átomos de hidrogênio do grupo OH.



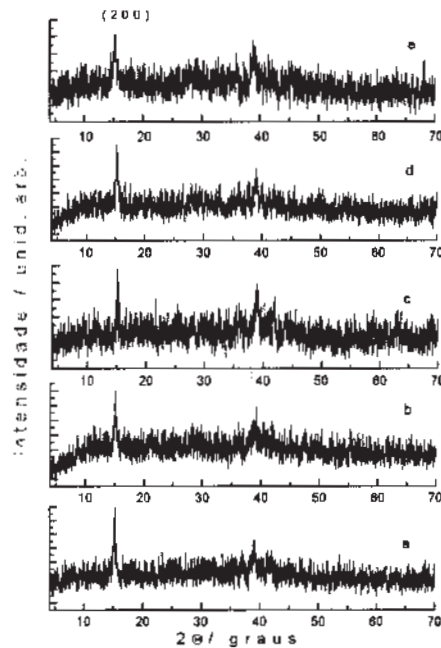
(a)



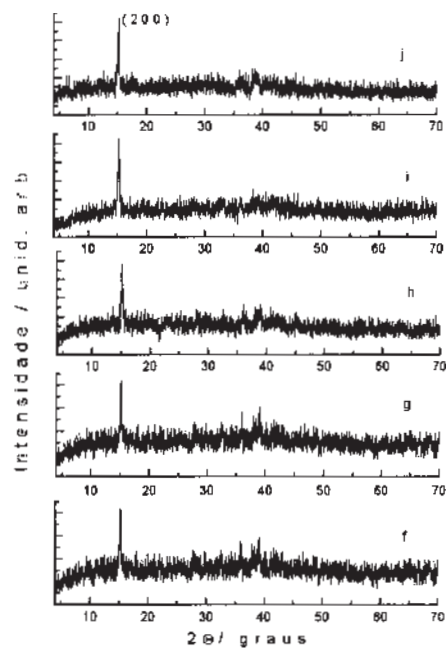
(b)

Figura 1. Projeção da estrutura da hidrozincoita ao longo dos eixos: a: (100) e b: (010), (GHOSE, et al., 1964 - permissão concedida pela Acta Crystallographica).

As amostras foram caracterizadas como hidrozincoita por difratometria de raios X, Tabela 2. Verifica-se que as amostras obtidas a partir de nitrato de zinco apresentam maior intensidade das reflexões referentes ao plano (200) em relação às amostras obtidas a partir de cloreto de zinco, Figura 2. As amostras obtidas a partir de cloreto de zinco tornam-se menos cristalinas à medida que a concentração de reagentes é aumentada, Figura 2 (a), ensaios a-e. Este comportamento pode ser constatado pela diminuição da intensidade da reflexão referente ao plano (200) nos difratogramas de raios X.



(a)



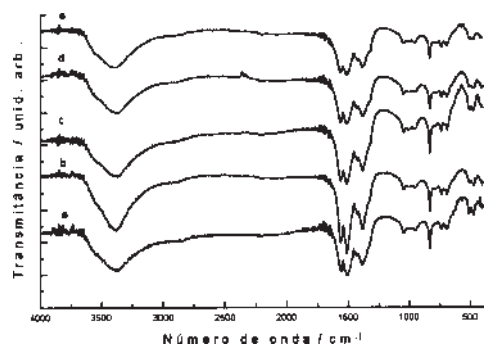
(b)

Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras de hidroxicarbonato de zinco obtidas a partir de: (a) cloreto de zinco, ensaios a-e; (b) nitrato de zinco, ensaios f-j.

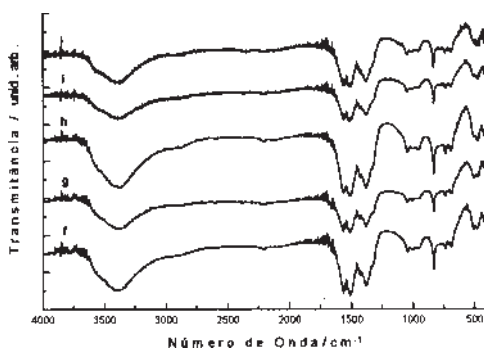
Tabela 2. Valores de d_{hkl} de hidroxicarbonato de zinco.

Amostras	d_{hkl}			
hkl	200	310	220	021
PDF ¹¹	6,77	3,66	2,85	2,72
a	6,73	3,65	2,89	2,70
b	6,75	3,64	2,89	2,68
c	6,77	3,66	2,89	2,69
d	6,80	3,68	2,89	2,69
e	6,80	3,68	2,89	2,68
f	6,80	3,68	2,89	2,68
g	6,80	3,68	2,89	2,68
h	6,81	3,68	2,89	2,68
i	6,80	3,65	2,89	2,68
j	6,80	3,65	2,89	2,68

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de hidroxicarbonato de zinco, Figura 3, apresentam bandas atribuídas a: (i) estiramentos e deformações do grupo OH, (ii) estiramentos do grupo carbonato bidentado (C_{2v}) e (iii) as vibrações do Zn-O. As bandas referentes aos estiramentos do grupo O-H, na região entre 3250 a 3600 cm^{-1} apresentam-se largas. Isto pode ser decorrência da existência de grupos OH de naturezas diferentes na estrutura da hidrozincita. Átomos de oxigênio destes grupos estão ligados a átomos de zinco hexacoordenados, oxigênio 1, e tetracoordenados, oxigênio 2, (Figura 1) apresentando comprimentos de ligação Zn—O diferentes (2,10 Å e 1,95 Å respectivamente), conseqüentemente diferentes comprimentos de ligação com átomos de hidrogênio, resultando em interações diferenciadas de hidrogênio com outros átomos de oxigênio. Estas considerações indicam a existência de diversos grupos O-H—O com diferentes constantes de força de ligação, conseqüentemente originando bandas largas no infravermelho.



(a)



(b)

Figura 3. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de hidroxicarbonato de zinco obtidas a partir de: (a) cloreto de zinco, ensaios a-e; (b) nitrato de zinco, ensaios f-j.

Tabela 3. Atribuições das bandas referentes aos espectros no infravermelho de hidroxicarbonatos de zinco.

Numero de onda / cm^{-1} (literatura) ^{12-14*}	Numero de onda / cm^{-1} (deste trabalho)	Atribuição ¹²⁻¹⁴
3657	3559	ν_{ass} H ₂ O
3390-3270	3390	ν OH
1595	1552	δ H ₂ O
1515-1470	1500	ν_{ass} (OCO)
1425-1325	1364	ν_s (OCO)
1049-1047	1040	ν (CO)
877-835	830	π (CO ₃) fora do plano
712-686	690	δ CO ₃ no plano
450	500-450	Zn-O

O pequeno desdobramento desta banda em aproximadamente 3600 cm^{-1} pode estar correlacionado à existência de moléculas de água na superfície das partículas e entre as camadas oxihidroxiladas de zinco, Figura 1 (b). Estas moléculas certamente possuem forças de interação mais fracas em relação ao grupo hidroxila cujo oxigênio está ligado ao zinco. Desta forma, a ligação entre o oxigênio e o hidrogênio na molécula de água deve ser mais forte em relação a mesma ligação do grupo hidroxila ligado ao zinco. Portanto as moléculas de água apresentam vibrações em energia um pouco mais elevada, originando o pequeno ombro verificado na região entre 3500 e 3600 cm^{-1} nos espectros de hidroxicarbonato de zinco. O modo de vibração normal atribuído a deformação da molécula de água apresenta-se em números de onda menores em relação ao valor encontrado na literatura¹², Tabela 3, possivelmente devido a existência de ligações de hidrogênio. Abaixo de 500 cm^{-1} observa-se bandas desdobradas atribuídas às vibrações da ligação Zn-O, provavelmente devido aos diferentes comprimentos de ligação entre zinco e oxigênio.

A forma das partículas do hidroxicarbonato de zinco obtido a partir de sais de cloreto é dependente das condições experimentais utilizadas. As precipitações realizadas a partir de soluções diluídas de cloreto de zinco (Tabela 1 - ensaio a) produziram partículas aciculares de hidroxicarbonato de zinco, Figura 4 (a), ensaio a. Soluções com concentrações intermediárias deste mesmo sal (Tabela 1 - ensaios b-d), apresentaram predominantemente agregados tipo esferulita, Figura 4 (b)-(d), ensaios b-d, e agregados esféricos porosos foram precipitados em soluções com concentrações mais elevadas, Figura 4 (e), ensaio e.

A partir de nitrato de zinco obteve-se predominantemente partículas aciculares e agregados do tipo esferulita concomitantemente em todas as concentrações estudadas, Figura 5 (a)-(e), sendo que para soluções mais concentradas há predominância de agregados do tipo esferulita. A forma das partículas dos compostos obtidos via precipitação homogênea é função dos complexos formados em solução aquosa¹⁵ e da interação dos ânions com os núcleos formados no processo de precipitação. Cloreto e nitrato diferem em volume e na geometria espacial, podendo deste modo interagirem diferentemente com os núcleos de precipitação produzindo diferentes formas de partícula para mesma concentração. O cloreto mais volumoso e menos coordenante permite que a precipitação ocorra mais rapidamente, produzindo assim amostras menos cristalinas em relação aquelas obtidas a partir de sal de nitrato. Esta diferença de cristalinidade influencia diretamente a forma de partícula. A obtenção de agregados esféricos somente é conseguida com a menor cristalinidade do hidroxicarbonato. Portanto a influência da concentração de reagentes e do tipo de ânion empregado estão correlacionados com a cinética de cristalização que por sua vez está diretamente associada à forma de partícula.

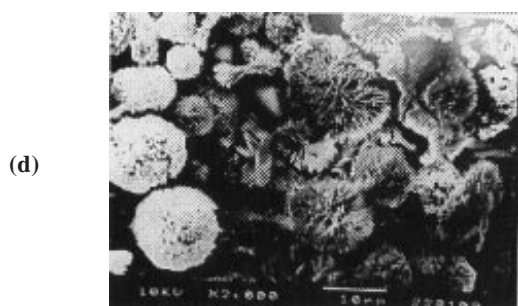
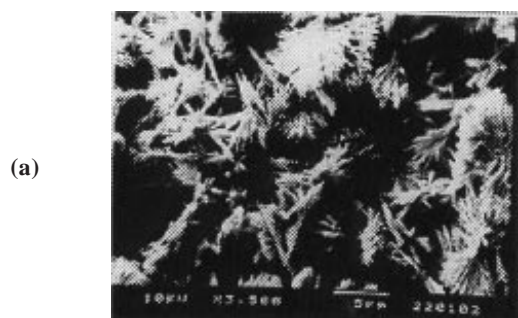


Figura 4. Hidroxicarbonato de zinco precipitado a 90°C por 180 minutos; (a) $[ZnCl_2] = 0,011 \text{ mol.L}^{-1}$, $[ur\acute{e}ia] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[ZnCl_2] = 0,022 \text{ mol.L}^{-1}$, $[ur\acute{e}ia] = 0,16 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[ZnCl_2] = 0,033 \text{ mol.L}^{-1}$, $[ur\acute{e}ia] = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $[ZnCl_2] = 0,044 \text{ mol.L}^{-1}$, $[ur\acute{e}ia] = 0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ e (e) $[ZnCl_2] = 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$, $[ur\acute{e}ia] = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$.

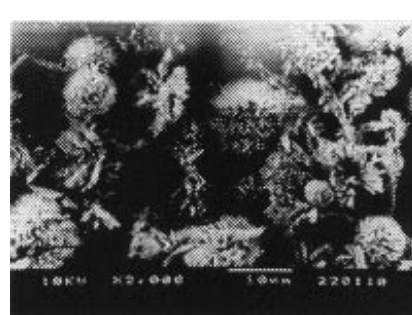
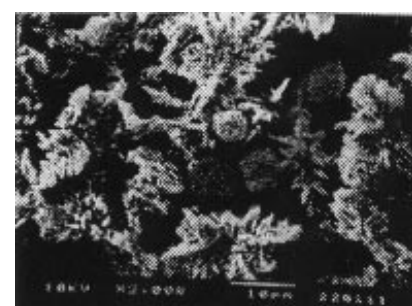
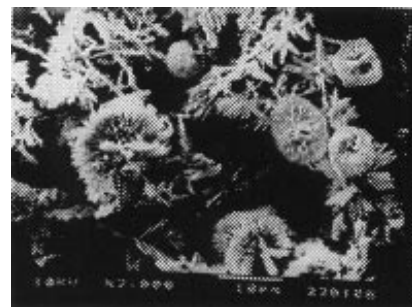
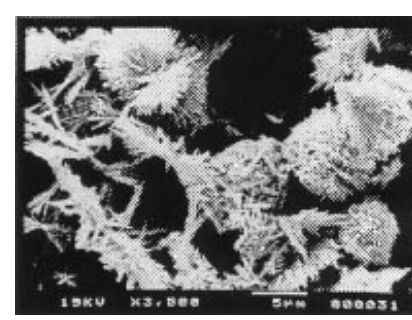
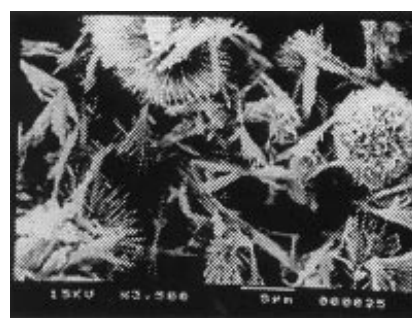


Figura 5. Hidroxicarbonato de zinco precipitado a 90°C por 180 minutos; (a) $[Zn(NO_3)_2] = 0,011 \text{ mol.L}^{-1}$, $[ur\acute{e}ia] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[Zn(NO_3)_2] = 0,022 \text{ mol.L}^{-1}$, $[ur\acute{e}ia] = 0,16 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $[Zn(NO_3)_2] = 0,033 \text{ mol.L}^{-1}$, $[ur\acute{e}ia] = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$; (d) $[Zn(NO_3)_2] = 0,044 \text{ mol.L}^{-1}$, $[ur\acute{e}ia] = 0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ e (e) $[Zn(NO_3)_2] = 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$, $[ur\acute{e}ia] = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$.

CONCLUSÕES

A morfologia e a cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco é dependente da concentração inicial dos reagentes em solução e do tipo de ânion empregado. Agregados porosos esféricos deste composto são obtidos a partir de concentrações adequadas de cloreto de zinco. Estes resultados complementam aqueles apresentados na literatura^{2,6}, os quais indicam que a formação de agregados porosos esféricos se faz devido à presença do ânion sulfato. No caso específico de precipitações contendo cloreto de zinco, a concentração inicial dos reagentes influencia acentuadamente a forma de partícula e a cristalinidade final dos produtos, sendo um fator decisivo na obtenção da forma desejada.

REFERÊNCIAS

1. Matijevic, E.; *Langmuir* **1986**, 2, 12.
2. Castellano, M.; Matijevic, E.; *Chem. Mater.* **1989**, 1, 78.
3. Chittofrati, A.; Matijevic, E.; *Colloids Surf.* **1990**, 48, 65.
4. Matijevic, E.; *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 1703.
5. Horak, J.; Kouedelka, L.; *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 1497.
6. Zampronio, C. G.; Davolos, M. R.; Stucchi, E. B.; Jaffelici Jr., M.; in: *Hollow and Solid Spheres and Microspheres: Science and Technology Associated With their Fabrication and Application* - Materials Research Society Symposium Proceedings; Wilcox, D. L. et al, Ed.; MRS; Pittsburgh, 1995; v.372, p 69.
7. Verges, M. A.; Mifsud, A.; Serna, C. J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1990**, 86, 959.
8. Sigoli, F. A.; Davolos, M. R.; Jafelicci Jr.; M.; *J. All. Comp.* **1997**, 262, 292.
9. Sigoli, F. A.; Davolos, M. R.; Jafelicci Jr.; M.; *Advances in Science and Technology* **1999**, 27, 45.
10. Ghose, S.; *Acta Crystallographica* **1964**, 17, 1051.
11. Powder diffraction file PDF-2 database 1-44. Pennsylvania Joint Committee Powder Diffraction Standard, International Center for Diffraction Data, c1988, PDF n° 19-1458, (CD-ROM).
12. Lutz, D. H.; *Structure and Bonding* **1988**, 69, 97.
13. Gatehouse, B. M.; Livingstone, S. E.; Nyholm, R. S.; *J. Chem. Soc.* **1958**, 3137.
14. Ferraro, J. R.; *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971; p 74.
15. Livage, J.; Henry, M.; Jolivet, J., P.; *C. MRS. BULL.* **1990**, 15, 18.