

ISSN - 2175.8395



Anais do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

2014

Editores:
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Caue Ribeiro de Oliveira
Humberto de Mello Brandão
Marlene de Barros Coelho
Daniel Souza Corrêa
Maria Alice Martins

Embrapa

4 CONCLUSÃO

Por meio desse estudo vimos que o uso da moagem em rochas fosfáticas foi efetiva para a diminuição do tamanho das partículas e também que houve um aumento na velocidade de liberação do nutriente. Mostrando que a moagem pode ser uma opção para o tratamento de rochas fosfáticas com altos teores de fosfato e com potencial aplicabilidade direta em lavouras.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer as agências CAPES, CNPq, FAPESP, FINEP e a Embrapa (“Rede Agronano”) pelo apoio na pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E.; Fundamentos da química do solo – Teoria e Prática. Freitas Bastos, Rio de Janeiro, 159p. 2002.
- [2] LOUREIRO, F. E. V. L.; MELAMED, R.; O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem mineral-metálica. Rio de Janeiro: CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, 2006, 76p. (CETEM Série Estudos e Documentos, 67).
- [3] TÕNSUAADU, K.; KALJUVEE, T.; PETKOVA, V.; TRAJSMAN, R.; BENDER, V.; KIRIMÄE, K.; Impacto f mechanical activation on physical and chemical properties of phosphorite concentrates. International Journal of Mineral Processing, v. 100, p. 104-109, 2011.
- [4] L. Drummond, W. Maher, Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimony molybdenum blue complex re-examination of optimum conditions for the analysis of phosphate, Analytica Chimica. Acta, v. 302, p. 69,74, 1995.

OTIMIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO OBTIDO VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO

*Rafaela da Silveira André^{1,2}, Bruno Mascarenhas¹, Daniel Souza Corrêa², Elaine Cristina Paris²,
Luiz H. C. Mattoso²

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. ²Embrapa Instrumentação, LNNA, São Carlos, SP.

*rafaela.s.a@outlook.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

O óxido de zinco (ZnO) é um dos mais importantes óxidos metálicos, tem vasta utilização e apresenta um grande potencial para ser empregado como material semicondutor. Pode ser obtido por vários métodos de síntese como por exemplo o método sol-gel, reação por combustão via líquida, hidrólise forçada, método Pechini e o método hidrotermal. O objetivo principal deste trabalho foi controlar fatores como o tamanho, a uniformidade e dispersão das partículas de ZnO sintetizadas. Para isso foram variados os surfactantes (PEG 8000, PEG 4000 e PEG 400) empregados para a síntese. O método de síntese escolhido para obtenção das nanopartículas foi o método hidrotermal convencional. Assim, o ZnO foi obtido com sucesso por meio do método hidrotermal convencional e caracterizado por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e análise de potencial Zeta.

Palavras-chave: Óxido de zinco; Método Hidrotérmico; PEG; Nanopartículas.

OPTIMIZATION OF ZNO NANOPARTICLES OBTAINED BY HYDROTHERMAL METHOD

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is one of the most important and widely used metal oxides, with potential in semiconductor application. It can be obtained by different methods of synthesis such as sol-gel method, via combustion reaction liquid, forced hydrolysis, spray-drying, the Pechini method and hydrothermal method. The main objective of this work was to control factors such as the size, uniformity and dispersion of ZnO particles. For this purpose the surfactants were varied (PEG 8000, PEG 4000 and PEG 400). The synthesis method chosen to obtain the nanoparticles was the conventional hydrothermal method. ZnO was successfully obtained and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM-FEG) and Zeta potential analysis.

Keywords: Zinc oxide; Hydrothermal Method; PEG; Nanoparticles.

1 INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO), tem recebido muita atenção nos últimos anos. Com propriedades elétricas e ópticas de destaque, além de ser biocompatível, o ZnO foi testado para diferentes aplicações, entre as quais se destacam como sensores e catalisadores (WANG Wenchuang, 2013 e HUANG, Rong-Hsin 2013). Assim, o ZnO se classifica como um dos mais importantes óxidos metálicos, tem vasta utilização como fotocalisador e ainda apresenta uma ampla possibilidade de ser empregado como material semicondutor do tipo n, devido à presença de defeitos intrínsecos que podem ser gerados pela formação de vacâncias de oxigênios. O ZnO pode formar estruturas cristalinas do tipo wurtzita, blenda de zinco ou cúbicas, em condições normais de temperatura e pressão. Geralmente, a estrutura hexagonal wurtzita apresenta parâmetros de rede iguais a $a=3,250\text{Å}$ e $c=5,207\text{Å}$, além de um band gap de 3,37 eV (368 nm), o que possibilita variações significativas de sua condutividade quando exposto a incidência de luz UV com energia superior ao seu gap. Entre os vários métodos de síntese química que estão sendo utilizados para a preparação de nanopartículas de ZnO pode-se citar o método sol-gel, reação por combustão via líquida, hidrólise forçada, método Pechini e o método hidrotermal (PAWAR, Rajendra, 2012). O objetivo principal deste trabalho foi controlar a morfologia e a dispersão do ZnO com dimensões nanométricas. Para isso foram variados os surfactantes (Polietilenoglicol, PEG, com diferentes massas molares) adicionados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de ZnO foram obtidas pelo método hidrotermal convencional (MHC). O MHC permite a obtenção de partículas de ZnO em uma única etapa, não havendo a necessidade de tratamentos pós-síntese. O precursor de Zn, nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), foi dissolvido em água ultra deionizada e, em seguida, o pH da solução foi ajustado para 14 com NaOH. Para um maior controle do tamanho e da uniformidade das partículas de ZnO foram adicionados os surfactantes Polietilenoglicol de massa molar 8000, 4000 e 400 com concentração de 0,1M. As soluções foram submetidas ao tratamento hidrotérmico separadamente a 150°C por 1 hora. Durante todo o tratamento manteve-se a solução em agitação constante. Após o tratamento, o sólido branco obtido foi lavado até pH neutro e seco em estufa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ordem a médio e longo alcance das amostras obtidas foi investigada por difração de raios X. Como pode-se observar na Figura 1, as três amostras apresentam-se cristalinas com estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial P63mc e com os referidos planos cristalinos de acordo com a ficha cristalográfica ISCD 36-1451. Assim, confirmou-se a obtenção do ZnO pelo MHC com sucesso. Pode-se afirmar ainda que não houve a formação de fases secundárias.

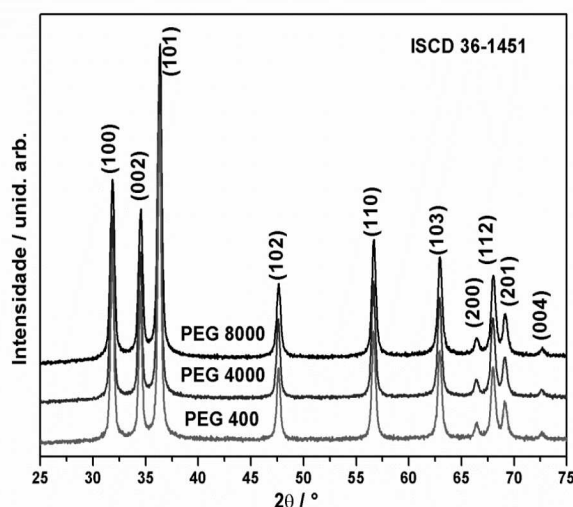


Figura 1. Difratoograma de raios X para as amostras de ZnO obtidas com diferentes surfactantes.

A estabilidade das nanopartículas em suspensão foi avaliada por análise dos respectivos potenciais zeta. O potencial Zeta é o valor do potencial eletrocinético envolvido na região de dupla camada de um colóide. Esta medida permite o estudo da estabilidade dos colóides na suspensão. A dupla camada é formada pela superfície carregada, os contra-íons e os co-íons numa forma difusa no meio. Como consequência surge um potencial elétrico que inicia na superfície carregada e decai exponencialmente até tornar-se constante. Este potencial é chamado de potencial Zeta, ζ , localizado entre a superfície carregada e a solução.

Os resultados das análises de potencial Zeta são apresentados na Tabela 1. Segundo MOTSKIN (MOTSKIN, Michael, 2009), partículas com altos valores de potencial Zeta, excedendo, em módulo, ± 30 mV, permanecem estáveis em suspensão, sendo consideradas, partículas coloidais. Em contrapartida, partículas com valores de potencial Zeta menores em módulo, que ± 30 mV, são instáveis em suspensão e tendem a se aglomerar. Assim, analisando-se os valores de ζ obtidos pode-se inferir que a amostra obtida com PEG 8000 apresenta-se mais dispersa em solução do que as outras duas amostras. Tal fato é confirmado pelos valores de DLS. A medida de DLS fornece uma estimativa do tamanho das nanopartículas de acordo com o espalhamento de luz, o qual é muito influenciado pela presença de aglomerados. A amostra obtida com PEG 400 apresentou tamanho médio de 615 nm, muito acima do tamanho das nanopartículas observado pela microscopia eletrônica, indicando a formação de aglomerados e confirmando a baixa dispersividade indicada pelo potencial Zeta.

Tabela 1. Valores de potencial zeta e tamanho médio das partículas de ZnO

Amostra	ζ / mV	DLS / nm
PEG8000	-22,1	190
PEG4000	-19,3	220
PEG400	-17,7	615

Na Figura 2 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). Pode-se observar que a amostra obtida com PEG 4000 (Fig 2b) apresenta uma grande variação no tamanho das nanopartículas enquanto que as outras duas amostras apresentam maior homogeneidade. Podemos observar ainda que a amostra obtida com PEG 400 (Fig. 2c) apresenta-se aglomerada, como era esperado de acordo com os resultados de potencial zeta.

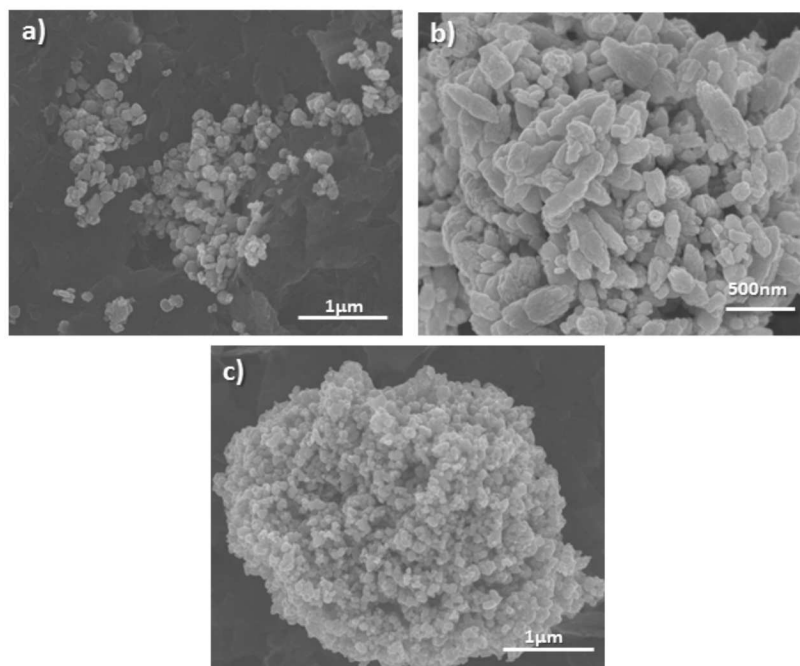


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica para as amostras de ZnO sintetizadas com a) PEG 8000, b) PEG 4000 e c) PEG 400.

4 CONCLUSÃO

Como conclusão, pode-se afirmar que o ZnO foi obtido com sucesso pelo método proposto em baixas temperaturas e curtos tempos de tratamento hidrotérmico. Foi possível concluir também que é possível controlar o tamanho, a forma e a dispersão dos nanomateriais utilizando-se diferentes surfactantes. Porém, os tamanhos de partículas conseguidos até agora não são satisfatórios para as futuras aplicações pretendidas. Portanto, como etapas futuras serão variadas as concentrações dos surfactantes para melhores resultados visando as necessidades de aplicação e interesse.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho recebe o apoio do CNPq, CAPES, FAPESP e Embrapa.

REFERÊNCIAS

- HUANG, R. H.; CHIU, T. W.; LIN, T. J.; SUN, C. H.; CHAO, W. K.; TSAIA, D. C.; HSUEH, K. L.; SHIEU, F. S. Improvement of proton exchange membrane fuel cells performance by coating hygroscopic zinc oxide on the anodic catalyst layer. *Journal of Power Sources*, v. 227, p. 229-236, 2013.
- MOTSKIN, M., WRIGHT, D.M.; MULLER, K.; KYLE, N.; GARD, T.G.; PORTER, A.E; SKEPPER, J.N. Hydroxyapatite nano and microparticles: Correlation of particle properties with cytotoxicity and biostability. *Biomaterials*, v. 30, n.19, p3307-3317, 2009.
- PAWAR, R.C; SHAIKH, J.S.; SURYAVANSHI, S.S.; PATIL, P.S. Growth of ZnO nanodisk, nanospindles and nanoflowers for gas sensor: pH dependency. *Current Applied Physics*, v. 12, n. 3, p. 778-783, 2012.
- WANG, W.; TIAN, Y.; WANG, X.; HE, H.; XU, Y.; HE, C.; LI, X. Ethanol sensing properties of porous ZnO spheres via hydrothermal route. *Journal of Materials Science*, v. 48, n. 8, p. 3232-3238, 2013.