

FITZPATRICK, Scott D. et al. Temperature-sensitive polymers for drug delivery. Temperature-sensitive Polymers For Drug Delivery: Expert Review Of Medical Devices, Canada, v. 9, n. 4, p.339-351, jul. 2012.

FLORENZANO, Fábio H.. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Pouso Alegre: Univas, 2008. 100-105 p.

OBTENÇÃO DE PÓS E FILMES NANOESTRUTURADOS À BASE DE ÓXIDO DE ZINCO

*Ariane Porto Ruiz¹, Rafaela da Silveira André¹, Alessandra Carla Mendes², Elaine Cristina Paris³

¹Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP. ²Instituto de Física, USP, São Carlos, SP.

³Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

*nanequimicaufscar@gmail.com

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

Resumo

O objetivo deste projeto é desenvolver e caracterizar pós e filmes nanoestruturados de ZnO e $(Zn_{x-1}In_x)O$. Nesta etapa do projeto foi realizada otimização do procedimento experimental para obtenção dos mesmos. Através de tratamento térmico de resinas poliméricas preparadas a partir do método dos precursores poliméricos (Pechini) utilizando acetato de zinco como precursor foi obtido pós de ZnO puro e dopado com In nas proporções (m/m) de 10% de In para 90% de Zn. Estes foram os parâmetros de síntese inicial para a obtenção dos filmes. A caracterização da amostra foi feita por difração de raios X, onde se pode observar a formação da fase cristalina bem definida, identificada como ZnO com estrutura wurtzita. Os difratogramas também mostram um aumento da cristalinidade. As deposições iniciais para a obtenção de filmes foram realizadas sobre substrato de vidro comercial a partir da técnica de “*dip-coating*”. Foi modificada a viscosidade da resina para otimização dos parâmetros. Os resultados obtidos indicam que se deve variar outros parâmetros simultaneamente à viscosidade e que não foi possível inserir o In na rede cristalina de forma eficiente.

Palavras-chave: Filmes Finos; nanopartículas; ZnO.

OBTAINING OF NANOSTRUCTURED POWDERS AND FILMS BASED ON ZINC OXIDE

Abstract

The objective of this work is to develop and characterize nanostructured films based on the deposition of ZnO and $(Zn_{x-1}In_x)O$ on the glass substrates. The optimization of the experimental procedure was carried out obtaining pure and doped ZnO films with addition of indium in a proportion of 10% mol percentage. The powders was obtained by heat treatment of polymeric resins prepared from polymeric precursor method (Pechini), using zinc acetate as a precursor. The obtained material was characterized by X-ray diffraction, and it can be observed the formation of well-defined crystalline phase identified as ZnO wurtzite structure. The XRD patterns also indicated that the annealing temperature increasing results in a better definition of the peaks, suggesting an increase of the crystallinity. The initial deposition to obtain films were performed on commercial glass substrate using the dip-coating technique. The resin viscosity was varied for the optimization of the parameters. The obtained results indicated that other parameters should be simultaneously varied. The indium not entered in the ZnO lattice as was expected.

Keywords: Thin Films; ZnO.

Publicações relacionadas: Trabalho apresentado na VI Jornada Científica – Embrapa São Carlos no dia 06 de junho de 2014.

1 INTRODUÇÃO

No cenário econômico atual, o Brasil apresenta-se como grande produtor de frango para corte, atividade esta que gera grandes benefícios sociais a população em geral, mas existe uma preocupação em relação à qualidade do ambiente em aviários, especialmente em relação à amônia que se desprende

da cama e afeta a saúde animal. Os níveis de amônia até 50 ppm não são percebidos como nocivos pelos criadores, pois teoricamente o olfato humano não detecta a presença de amônia em níveis abaixo de 20 ppm^[1-3]. O objetivo deste projeto é desenvolver e caracterizar pós e filmes nanoestruturados de ZnO e $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}$, uma vez que a sensibilidade de materiais na nanoestruturados como ZnO, SnO e In_2O_3 , sintetizados por sol-gel é conhecida e satisfatória⁴.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ZnO puro – Obtenção e Caracterização de pós e filmes

Resinas poliméricas e pós de ZnO foram sintetizados através do método dos precursores poliméricos, utilizando-se acetato de zinco [$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Synth] como precursor. Considerando a proporção molar de Zn / ácido cítrico igual a 1:6, o acetato de zinco foi adicionado à solução aquosa de ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Vetec) sob agitação constante, juntamente a 5 mL de HNO_3 para evitar a precipitação. Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, J.T. Backer) foi adicionado à solução de citrato de Zn considerando a razão em massa de ácido cítrico / etilenoglicol igual a 3:2. Essa solução foi mantida em agitação constante e aquecida à temperatura de 80-90°C a fim de promover a reação de poliesterificação e evaporação do excesso de solvente. Durante esta etapa de aquecimento a 80-90°C foi feito o ajuste da viscosidade das resinas em 15 cP e 25cP, as quais foram utilizada na deposição de filmes pela técnica de *dip-coating*. Para a obtenção dos pós de ZnO, parte dessas resinas resultantes foram calcinada a 300°C por 2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. O pó resultante foi macerado em almofariz de ágata e dividido em três porções, as quais foram tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C por 2h, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A caracterização estrutural destas amostras foram feitas através de medidas de DRX. Para a obtenção dos filmes de ZnO, após a deposição em substrato de vidro comum, o filme foi calcinado a 300°C por 2h com taxa de aquecimento de 1°C/min e em seguida foi tratado termicamente a 500°C por 2h, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Tal procedimento foi repetido a cada deposição totalizando 4 camadas de filme.

2.2 $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}$ – Obtenção e Caracterização de pós

Os pós de $(\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}$ foram sintetizados através do método dos precursores poliméricos, utilizando-se acetato de zinco [$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Synth] e cloreto de zinco [ZnCl_2 , Sigma Aldrich] como precursor. Considerando a proporção molar de $(\text{Zn}+\text{In})$ / ácido cítrico igual a 1:6, e a proporção entre zinco e índio como 10% de índio. Os precursores foram adicionado à solução aquosa de ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Vetec) sob agitação constante, juntamente a 5 mL de HNO_3 para evitar a precipitação. Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, J.T. Backer) foi adicionado à solução considerando a razão em massa de ácido cítrico / etilenoglicol igual a 3:2. Essa solução foi mantida em agitação constante e aquecida à temperatura de 80-90°C a fim de promover a reação de poliesterificação e evaporação do excesso de solvente. Essa resinas resultantes foram calcinadas a 300°C por 2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. O pó resultante foi macerado em almofariz de ágata e dividido em três porções, as quais foram tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C por 2h, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A caracterização estrutural destes foi feita através de medidas de DRX.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No difratograma realizado para as amostras de ZnO puro (Figura 1) pode-se observar a formação da fase wurtzita, com picos bem definidos e característicos para ZnO. Observa-se também aumento da cristalinidade proporcional ao aumento da temperatura de tratamento térmico. Analisando o difratograma realizado para as amostras de $(\text{Zn}_{0,90}\text{In}_{0,10})\text{O}$ (Figura 2) pode-se observar que há a formação da fase wurtzita, com picos bem definidos e característicos para ZnO para as amostras tratadas a 400°C e 500°C, já para a amostra a 600°C observa-se o surgimento de picos característicos do In_2O_3 , o que indica que não houve a entrada do dopante na estrutura. Uma possível causa é o excesso de dopante, tornando então necessária a variação de tal parâmetro em etapas futuras.

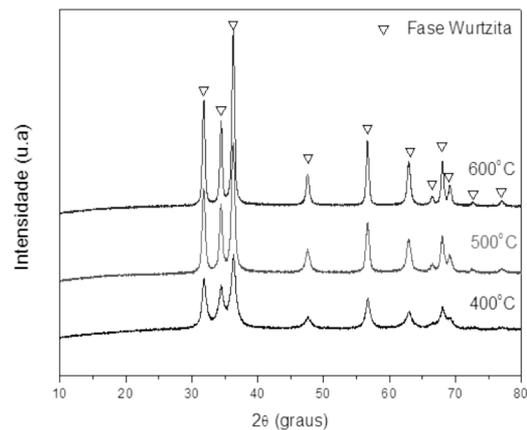


Figura 1. DRX ZnO puro

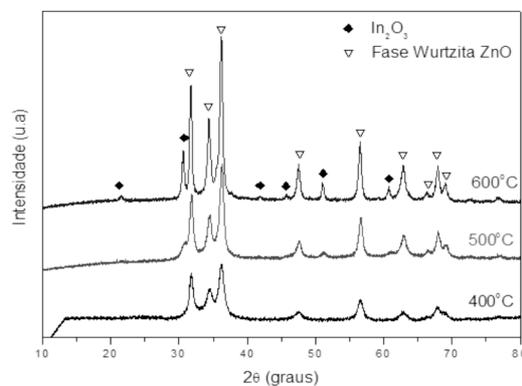


Figura 2. Difratogramas obtidos por DRX das amostras de $(\text{Zn}_{0,90}\text{In}_{0,10})\text{O}$ tratadas termicamente de 400 a 600°C por duas horas.

3.1 Caracterização dos Filmes – EDS

A partir dos dados obtidos através do EDS (Figura 3), pode-se observar uma concentração de silício presente na imagem indicando que o filme apresenta imperfeições não recobrindo por completo o substrato. Em contrapartida, nas regiões onde o material se encontra é possível notar uma distribuição homogênea de Zn e O, indicando a ausência de contaminantes nessa região.

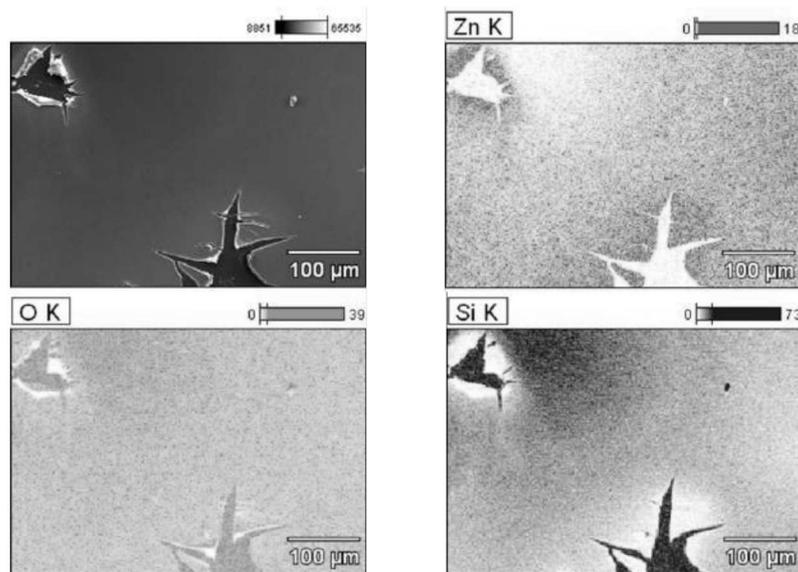


Figura 3. EDS do filme de ZnO puro com viscosidade 25cP.

4 CONCLUSÃO

Conclui-se que a proporção de In deve ser variada bem como outros parâmetros para que se torne possível a dopagem.

Em decorrência da não-uniformidade dos filmes obtidos, é de fundamental importância dar continuidade ao processo de otimização de síntese para que posteriormente os filmes possam ser depositados em substratos com eletrodos e serem testados no sensoriamento da amônia.

AGRADECIMENTOS

Embrapa Instrumentação, CNPq, CAPES.

REFERÊNCIAS

1. Oliveira, C.V.A.D.O.A.M.C., Teor de Matéria Seca, pH e Amônia Volatilizada da Cama de Frango Tratada ou Não com Diferentes Aditivos. . Rev. Bras. Zootec., 2003. 32: p. 951-954.
2. Miagliotta, I.A.N.M.S.B.M.E.C.A.M.Y., Qualidade do Ar de Dois Sistemas Produtivos de Frangos de Corte com Ventilação e Densidade Diferenciadas – Estudo de Caso. Eng. Agríc., 2002. 22: p. 1-10.
3. Sampaio, M.A.P.M., et al., Estudo da População Microbiana e da Liberação de Amônia da Cama de Frango Tratada com Gesso Agrícola. . Arq. Bras. Méd. Vet. Zootec., 1999. 51: p. 559-564.
4. Rout, C.S., et al., Ammonia sensors based on metal oxide nanostructures. Nanotechnology, 2007. 18(20).