

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE ZnO PELOS MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO E HIDROTHERMAL

Bárbara Alves Bernardi Pedreira^{1,2*}, Tuany Chiliti^{1,2}, Elaine Cristina Paris²

1 – UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, SP 310. 13565-905, São Carlos, SP

2- LNNA – Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP

*beeabp@gmail.com

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

Resumo

O objetivo deste trabalho é sintetizar nanopartículas de óxido de zinco utilizando os métodos de precipitação e hidrotermal, variando as condições de síntese e caracterizar o produto obtido. Para as sínteses por precipitação e hidrotermal, o precursor de zinco foi solubilizado em uma solução básica sob agitação por uma hora. A seguir, a suspensão obtida foi submetida à hidrotermalização, ou teve o pH ajustado entre 6 e 7 por lavagem seguida de secagem, para o método de precipitação. A hidrotermalização foi realizada em diferentes tempos, seguida da lavagem até pH 6 e secagem em estufa. De acordo com as difrações de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram obtidas nanoestruturas cristalinas de óxido de zinco, na forma de nanoplacas com diferentes espessuras. Com isso foi possível concluir que tais sínteses são capazes de produzir nanoplacas de óxido de zinco e que a variação das condições e da rota sintética resultam em alterações na forma das partículas.

Palavras-chave: Óxido de zinco; Precipitação; Hidrotermal; Nanoestrutura

ZnO SYNTHESIS BY PRECIPITATION AND HYDROTHERMAL METHODS

Abstract

The objective of this work is to synthesize zinc oxide nanoparticles using the precipitation and hydrothermal methods, varying the synthesis conditions and characterize the resulting product. For precipitation and hydrothermal synthesis, the zinc precursor was solubilized in a basic solution under stirring for one hour. Next, the suspension obtained was subjected to hydrothermal treatment or washed until the pH was adjusted between 6 and 7 which was followed by drying in the oven. According to the X-ray diffraction and scanning electron microscopy, crystalline zinc oxide nanostructures were obtained in the form of nanoplates with different thicknesses. It was thus possible to conclude that these synthesis were capable to produce zinc oxide nanoplates and also the variation of the conditions and the synthetic route result in changes in the shape of the particles.

Keywords: Zinc oxide; Precipitation; Hydrothermal; Nanostructure

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a agricultura é uma das principais bases da economia brasileira, fazendo necessário o uso de fertilizantes, tal como, fontes de zinco, por conta da sua deficiência em solos brasileiros. A principal forma de disponibilizar o zinco para as plantas é por meio de sais solúveis, como o sulfato de zinco.

Tendo em vista que a maioria dos sais utilizados como fonte de nutrientes tem uma baixa porcentagem mássica de zinco, opta-se pelo uso do seu óxido (ZnO) com 80% do íon metálico. Apesar da baixa solubilidade das partículas micrométricas de ZnO, faz-se uso de uma outra abordagem utilizando o óxido nanoparticulado (BROADLEY et al., 2007). Segundo Ishaaya et al. (2007), a diminuição do tamanho de partícula contribui para a solubilidade do composto, e de acordo com Burda et al. (20015) a morfologia e a cristalinidade também influenciam na solubilidade.

De acordo com Burda et al. (2005), as sínteses pelo método hidrotermal e por precipitação são feitas em uma solução supersaturada do precursor de zinco, permitindo que seu tamanho seja controlado (BØJESSEN, E. et al., 2014). No caso da síntese por precipitação o crescimento é

interrompido após a nucleação das partículas, se forem empregados agentes surfactantes efetivos para esse processo. No método hidrotermal o tamanho é controlado através da constante precipitação e ressolubilização das partículas em um solvente acima da sua temperatura de ebulição.

Dessa forma, é de interesse deste trabalho otimizar as sínteses por precipitação e hidrotermal, utilizando diferentes condições reacionais, a fim de obter partículas menores.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os precursores de zinco usados foram o nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Synth, 96%) e o acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Synth, 98%). Os agentes mineralizantes usados foram o hidróxido de sódio (NaOH - LSCchemicals) e o hidróxido de potássio (KOH - Vetec). O tempo de hidrotermalização utilizados foram 30 e 120 minutos.

2.1 Síntese pelo Método de Precipitação

Para síntese por precipitação, adicionou-se 50 mL de água deionizada em um béquer de 250 mL e colocou-se o sistema sob agitação. Assim, aumentou-se o pH dessa solução para 14 adicionando uma solução 6 mol L^{-1} do mineralizante. Em seguida, adicionou-se precursor suficiente para produzir 1g de ZnO e manteve-se sob agitação por uma hora, conservando-se o pH em 14.

Após esse tempo, realizou-se a lavagem do produto utilizando uma centrífuga Hettich, a 7°C e 11000 rpm por 15 minutos e água destilada até obter-se uma suspensão com pH 7. Por fim, o precipitado foi transferido para uma placa de Petri usando etanol e realizou-se sua secagem na estufa a 60°C . O material resultante foi homogeneizado em um almofariz de ágata e reservado em um frasco tipo Eppendorf.

2.1 Síntese pelo Método Hidrotermal

A precipitação ocorreu como descrita no procedimento anterior, desde o preparo da solução até a agitação durante uma hora. Em seguida, realizou-se a manutenção do pH para 14 usando a solução 6 mol L^{-1} do agente mineralizador previamente preparada. Assim, essa suspensão foi transferida para um frasco cilíndrico de Politetrafluoretileno (PTFE) e colocado na hidrotermal a 150°C por 30 e 120 min. Após o tempo programado, lavou-se a suspensão da mesma forma descrita anteriormente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cristalinidade e Formação do ZnO

A cristalinidade do ZnO sintetizado foi analisada por meio da Difração de Raios X (DRX) e os resultados são exibidos na Figura 1.

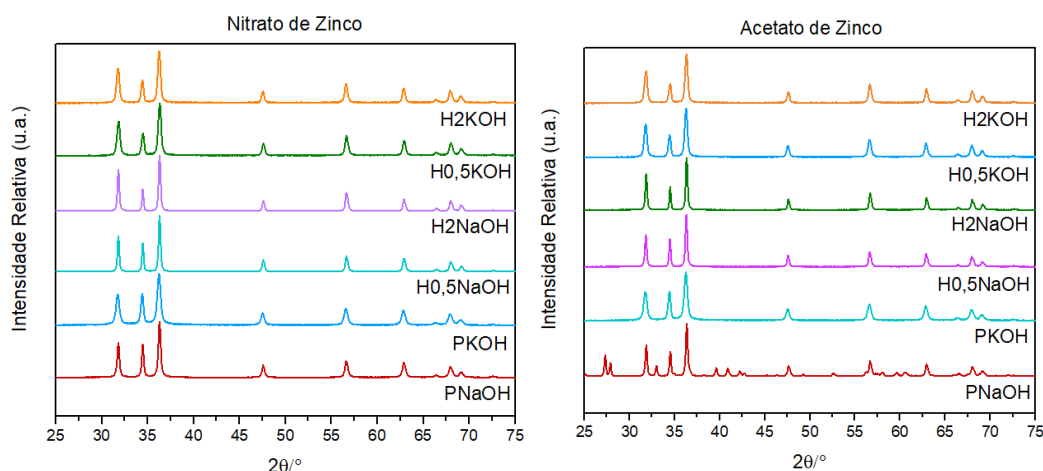


Figura 1. Difratomogramas das amostras sintetizadas utilizando nitrato de zinco ou acetato de zinco como precursor. Na imagem indicou-se o método de síntese: hidrotermal (H) ou precipitação (P), seguido do tempo de hidrotermalização em horas (no caso do método hidrotermal) e a base utilizada.

Ao analisar os difratogramas presentes na Figura 1, é possível verificar a cristalinidade do produto e confirmar que essas amostras correspondem a fase esperada do ZnO. Já examinando o difratograma da síntese por precipitação utilizando acetato de zinco e NaOH, é possível perceber que também existem sinais adicionais indicando que, além da fase esperada, existe outro composto cristalino presente na amostra, podendo ser resultado de uma contaminação do precursor.

3.2 Tamanho e Forma das Partículas de ZnO

Nessa etapa foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (*Field Emission Gun - FEG*) para capturar imagens das partículas. As imagens das amostras obtidas são exibidas nas Figuras 2 e 3. Analisando tais figuras é possível notar que as partículas possuem forma de placas com espessura nanométrica, como esperado. Também pode-se observar que as diferentes condições de síntese alteraram a espessura e o formato do particulado.

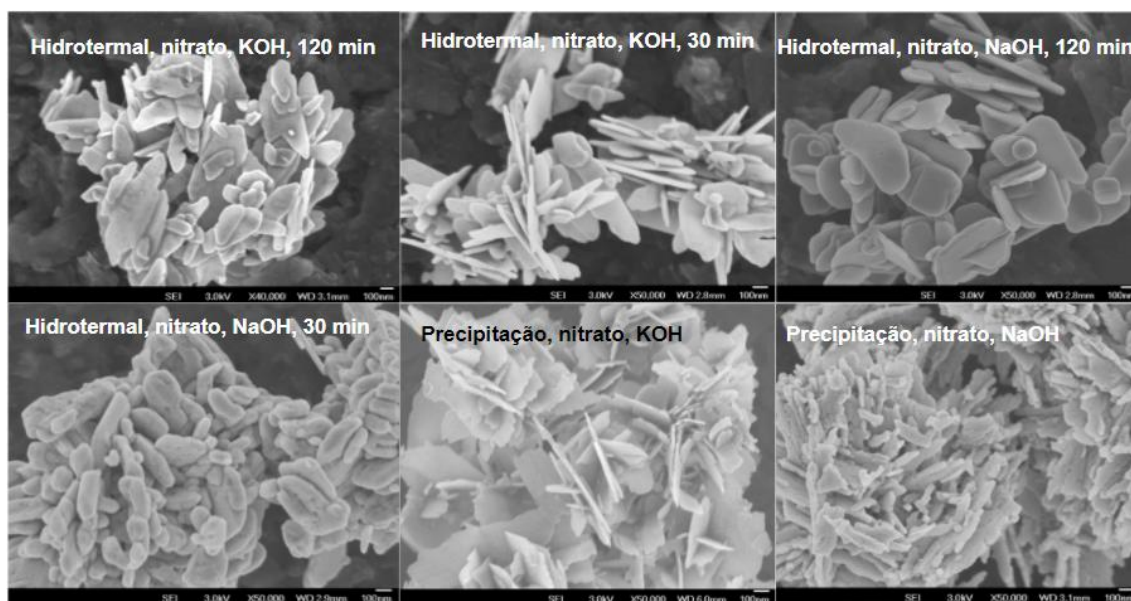


Figura 2 . FEG das amostras sintetizadas pelos métodos de precipitação e hidrotermal, utilizando nitrato de zinco como precursor.

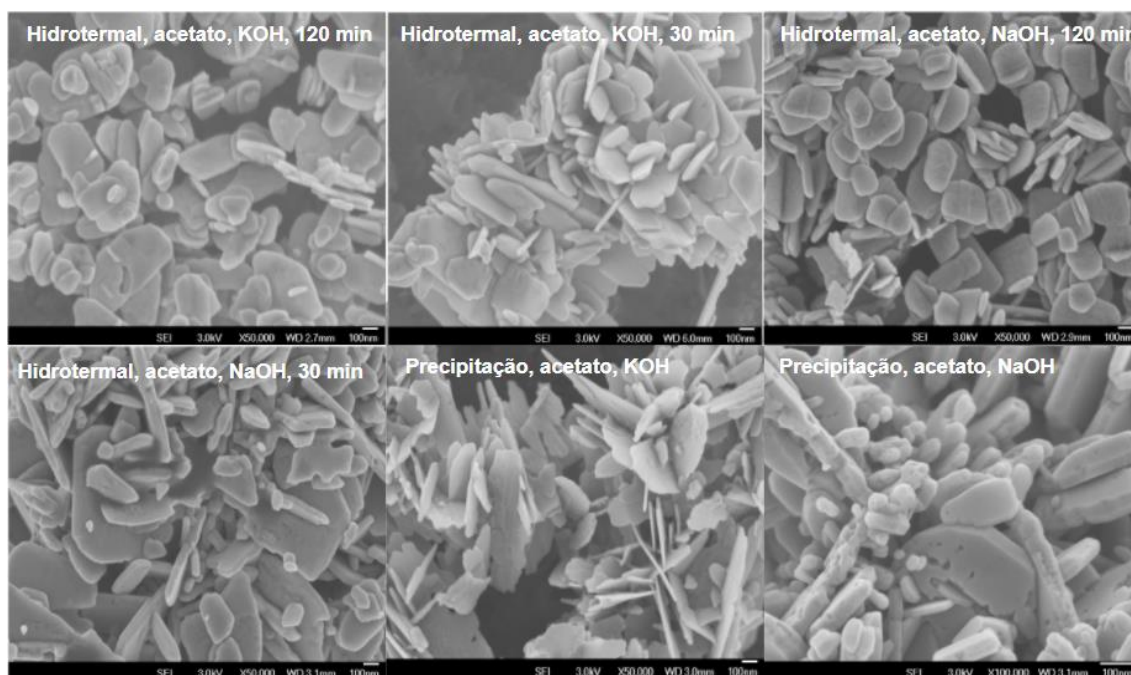


Figura 3. FEG das amostras sintetizadas pelos métodos de precipitação e hidrotermal, utilizando acetato de zinco como precursor.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados é possível concluir que as metodologias de síntese são eficazes para obter placas de óxido de zinco com espessura nanométrica. Além disso, estabeleceu-se uma relação entre a rota sintética, assim como suas condições, e o tamanho de partícula.

AGRADECIMENTOS

Técnicos e Analistas da Embrapa Instrumentação pelo suporte técnico. Alunos do Grupo de pesquisa pela parceria. Fapesp, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

BROADLEY, M. R. et al., Zinc in plants. *New Phytologist*, v. 173, n.4, p. 677–702, 2007.

ISHAAYA, I.; NAUEN, R.; HOROWITZ, A.R., *Insecticides Design Using Advanced Technologies*. Netherlands: Springer, 2007. 314 p.

BURDA, C. et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.*, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, 2005.

BØJESEN, E. D. et al. In Situ Powder Diffraction Study of the Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanoparticles. *Crystal Growth & Design*, v. 14, n. 6, p. 2803- 2810, 2014.