

# SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS E AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE SÍNTESE NO CONTROLE DE FORMAÇÃO DE FASE

Tuany Chiliti\*<sup>1,2</sup>, Bárbara Alves<sup>1,2</sup>, Camila Rodrigues Sciena<sup>1,2</sup>, Elaine Cristina Paris<sup>2</sup>

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

\*tchiliti@hotmail.com

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

## Resumo

O zinco é um dos nutrientes essenciais para o crescimento vegetal, sendo um micronutriente cuja aplicação é fundamental. Seus métodos de uso ocorrem, em geral, por meio de sais solúveis, tais como,  $ZnSO_4$ . Entretanto, os contra-íons desses sais armazenam grande porcentagem na massa de fertilizante, tornando o óxido de zinco um composto atrativo nesse aspecto. A problemática do  $ZnO$  é sua baixa solubilidade. O objetivo deste projeto é sintetizar o  $ZnO$  pelo método dos Precursores Poliméricos com diferentes variáveis de síntese, tais como, o regente precursor, temperatura de calcinação, e proporção do agente complexante e íon metálico, a fim de estudar a forma, distribuição e tamanho de partículas. Observou-se que o método dos precursores poliméricos é eficaz na síntese de óxido de zinco monofásico com partículas nanométricas aglomeradas. Notou-se também, um aumento da cristalinidade do  $ZnO$  com o aumento da temperatura de calcinação para todos os sais precursores utilizados.

**Palavras-chave:** Óxido de Zinco; Nanopartículas; Precursores poliméricos.

## SYNTHESIS OF ZINC OXIDE BY THE METHOD OF POLYMERIC PRECURSORS AND EVALUATION OF SYNTHESIS PARAMETERS IN THE CONTROL OF PHASE FORMATION

### Abstract

Zinc is one of the essential nutrients for plant growth, being a micronutrient whose application is fundamental. Their methods of use generally occur by means of soluble salts, such as,  $ZnSO_4$ . However, the counter-ions of these salts store a large percentage in the fertilizer mass, making the zinc oxide an attractive compound in this respect. The problem with  $ZnO$  is its low solubility. The objective of this project is to synthesize the  $ZnO$  by the polymeric precursor method using distinct synthesis conditions, such as the precursor reagent, calcination temperature, and proportion of the complexing agent and metal ion, in order to study the shape, distribution and size of particles. It has been found that the polymer precursor method is effective in the synthesis of monophasic zinc oxide with agglomerated nanometric particles. An increase in the crystallinity of  $ZnO$  was also noted with increasing calcination temperature for all precursor salts used..

**Keywords:** Zinc Oxide; Nanoparticles; Polymeric precursors.

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1. Óxido de zinco como fertilizante

O Zinco é um micronutriente essencial para plantas, agindo na regulação da síntese de hormônios e outros metabolismos. Sua ausência afeta o crescimento internodal e, como resultado, gera folhas com tons rosas, pequenas e retorcidas.

Para que um composto seja usado como fertilizante, é necessário que esse seja solúvel e absorvível pela planta. O óxido de zinco tem baixa solubilidade em meio aquoso, porém, quando nanoparticulado, esta propriedade é favorecida, ocorrendo a solubilização e facilitando o processo de absorção do íon  $Zn^{2+}$  pelas plantas. Partículas nanométricas são objetos de interesse de estudo pois

resultam em uma área superficial maior, aumentando tanto a efetividade do fertilizante quanto a disponibilidade de zinco a ser absorvido e solubilizado. Um dos compostos de zinco utilizados como agroquímico é o  $ZnSO_4$ , porém o contra íon sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) armazena grande porcentagem da massa da molécula e assim, numa quantidade fixa de fertilizante, possui menor quantidade de zinco do que o  $ZnO$ , que tem uma relação maior do micronutriente por molécula.

Quanto à solubilidade, partículas nanométricas apresentam maior tendência a se solubilizarem. Assim, observa-se que partículas nanométricas podem ser até 10.000 vezes mais solúveis do que partículas micrométricas. Essa relação de solubilidade-tamanho de partículas pode ser melhor entendida ao estudar-se a equação de Ostwald-Freundlich:

$$S_d = S_0 \cdot \exp\left(\frac{\gamma V_m}{RTd}\right) \quad (1)$$

na qual  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta,  $V_m$  é o volume molar do soluto,  $S_d$  é a solubilidade de pequenas partículas com diâmetro  $d$ ,  $S_0$  é a solubilidade do equilíbrio e  $\gamma$  a tensão superficial.

Desse modo, faz-se necessário o uso de métodos de síntese eficientes para produção de  $ZnO$ , a fim de controlar o tamanho de partículas e correlacionar essa variável com a solubilidade do material.

## 1.2. Método dos Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos é baseado num sistema poliálcool-ácido cítrico, no qual uma grande variedade de sais metálicos é solúvel. Primeiramente ocorre a formação de um complexo muito estável entre o cátion metálico e o ácido cítrico em uma solução aquosa. Então, ao adicionar-se um glicol, neste caso o etilenoglicol, se procede uma reação de poliesterificação entre 90 e 100 °C, obtendo-se um poliéster com os íons metálicos distribuídos homogeneamente na solução.

Após formação do precursor polimérico, esse é tratado termicamente a temperaturas entre 300 à 400 °C, na qual ocorre a pirólise, eliminando o excesso de matéria orgânica e podendo ocorrer a formação de um carbonato misto dependente do cátion metálico presente. Então, para obtenção do composto inorgânico, realiza-se a calcinação a temperaturas mais elevadas.

Deste modo, este trabalho tem como objetivo a síntese do óxido de zinco pelo Método dos Precursores Poliméricos, variando-se a temperatura de calcinação, proporção dos reagentes e sal precursor, com intuito de estudar forma, distribuição e tamanho de partículas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram ácido cítrico (Sigma-Aldrich, 99,5 % de pureza), etilenoglicol (Synth, 99 % de pureza), sal precursor de zinco (acetato de zinco ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , Synth, 98 % de pureza) ou nitrato de zinco ( $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ , Synth, 96 % de pureza) e água deionizada.

Solubilizou-se ácido cítrico na proporção estequiométrica em mol (6:1 ou 3:1 de ácido cítrico: sal de zinco) em água deionizada sob agitação. Solubilizou-se o sal de zinco em outro béquer, também em água deionizada, e adicionou-se ao primeiro. Aqueceu-se a solução sob agitação a 90°C para redução do volume de água até atingir um leve tom amarelo. Em seguida, adicionou-se cerca de 1 mL de ácido nítrico concentrado e então, após desprendimento dos gases  $NO_x$ , adicionou-se etilenoglicol na proporção 3:2 ácido cítrico:etilenoglicol. Manteve-se a temperatura em 90 °C e a agitação até a formação do poliéster.

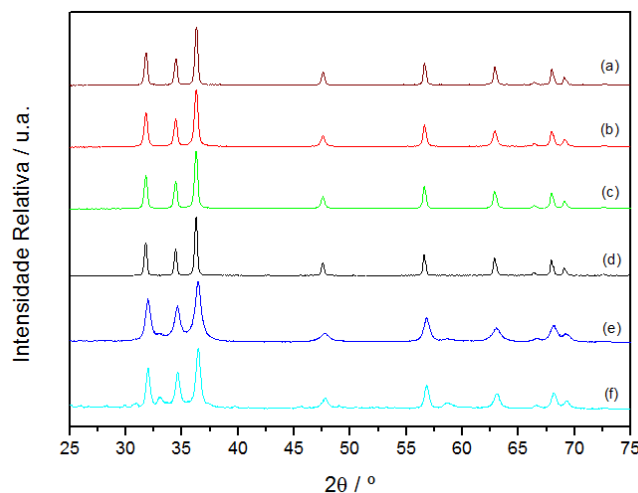
Após a obtenção de uma solução viscosa (resina), levou-se o béquer para a mufla e realizou-se a pirólise à 300 °C por 2 horas. Então, desaglomerou-se o material resultante com um almofariz de ágata até obter-se pós finos. Estes pós foram colocados em uma placa de petri refratária e levado à mufla para calcinação a temperaturas de 500, 600 e 700 °C.

Para a análise, utilizou-se difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-SEM).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Difração de raios X (DRX)

A fim de estudar a cristalinidade do composto foram obtidos os difratogramas de raios X ilustrados na Figura 1. Pelos resultados de DRX pode-se observar que o composto apresenta estrutura hexagonal wurtzita, como esperado para o ZnO. Nos difratogramas referentes a síntese com acetato (3:1) observa-se alguns picos adicionais, que indicam presença do composto  $Zn(OH)_2$ .



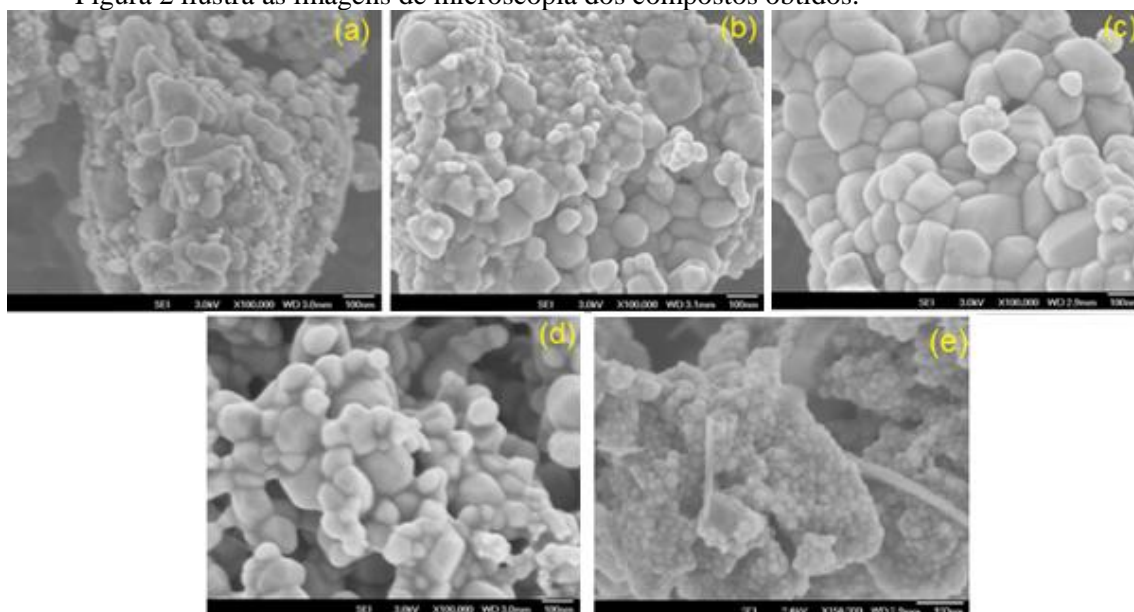
**Figura 1.** Difratogramas de raios X: (a) Nitrato 700 °C; Acetato 6:1 (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C; Acetato 3:1 (e) 500 °C e (f) 600 °C.

Nota-se que com o aumento da temperatura de calcinação, ocorre uma melhora na cristalinidade em todos os difratogramas. Isso ocorre já que o aumento da temperatura favorece o rearranjo cristalino da estrutura em temperaturas maiores.

Dentre as análises, as com maior cristalinidade são Nitrato (6:1) 700 °C e Acetato (6:1) 700 °C.

#### 3.2. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo

Figura 2 ilustra as imagens de microscopia dos compostos obtidos.



**Figura 2.** FEG-SEM das partículas de ZnO: Acetato (6:1) (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, Nitrato (6:1) (d) 700 °C e Acetato (3:1) (e) 500 °C.

As amostras encontram-se com aglomeração/agregação, que pode ser explicada pelo fato de que a decomposição dos compostos orgânicos gera calor adicional ao sistema e leva a formação de aglomerados parcialmente sinterizados.

#### 4 CONCLUSÃO

Concluiu-se que o método dos precursores poliméricos é eficaz na síntese de óxido de zinco monofásico com partículas nanométricas. As partículas apresentaram-se aglomeradas/agregadas com formato indefinido. Observou-se um aumento da cristalinidade do ZnO com o aumento da temperatura de calcinação tanto para o sal precursor de acetato, quanto para de nitrato.

#### AGRADECIMENTOS

Técnicos e Analistas da Embrapa Instrumentação pelo suporte técnico. Alunos do Grupo de pesquisa pela parceria. SISNANO/MCTI, CNPq, CAPES, FINEP e Embrapa/Rede AgroNano pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

BARROS, B. S. et al. Synthesis and x-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. *Inorganic Materials*, [s.l.], v. 42, n. 12, p.1348-1351, dez. 2006.

ISHAAYA, I., Nauen, R., Horowitz, A.R., *Insecticides Design Using Advanced Technologies*. Agronomia/Agricultura, ed. Ny, S.V. 2007, Nova York: Springer Verlag Ny.

SÁNCHEZ, C. et al. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). *Physica B: Condensed Matter*, [s.l.], v. 405, n. 17, p.3679-3684, set. 2010.

BARROS, B. S. et al. Synthesis and x-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. *Inorganic Materials*, [s.l.], v. 42, n. 12, p.1348-1351, dez. 2006.