

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO PELO METODO DE SOL-GEL

Victor Cunha Castro^{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

*victorcunha09@hotmail.com

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

Resumo

Há uma grande dependência externa na utilização de fertilizantes no Brasil, devido à alta demanda e a baixa produção interna. Devido a isso, é necessário o estímulo à produção desses materiais, de modo a diminuir essa dependência. Os nanoparticulados vêm sendo estudados como uma alternativa para fertilização do solo devido a sua alta solubilidade e dispersão ocasionada pela diminuição do tamanho da partícula. Para isto, é importante o desenvolvimento de métodos de modo a controlar o crescimento desse material durante a síntese. Neste contexto, tem-se como objetivo avaliar a formação de ZnO obtido pela síntese sol-gel em diferentes condições, a fim de otimizar o material de interesse formado. Para avaliar a formação e a fase de ZnO obtida foi realizado a caracterização estrutural dos materiais obtidos por meio da técnica de difração de raios X (DRX) e pela técnica de espectrofotometria na região do infravermelho com transformado de Fourier (FTIR). Os resultados das sínteses via sol-gel mostraram a obtenção da estrutura cristalina de ZnO, sem a presença de impurezas.

Palavras-chave: Nanopartículas, Óxido de zinco, Sol-gel, Fertilizante.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZINC OXIDE BY THE SOL-GEL METHOD

Abstract

There is great external dependence on the use of fertilizers in Brazil, due to high demand and low domestic production. It is necessary to stimulate the production of these materials in order to reduce this need. Nanometric particles are being used as a solution for soil fertilization due to their high solubility and dispersion, however, large-scale methods for the preparation of fertilizers like nanoparticles are still necessary to develop this technology in a consistent way. For this, methods and routes that can be used at industrial scales are important to supply the domestic market more easily. In this context, this project aims to evaluate the formation of ZnO obtained by the sol-gel synthesis in different concentrations and volumes to analyse which is more feasible to scale up. To evaluate the formation and the ZnO phase formed, was made x-ray diffraction (XRD) test and compared with the commercial ZnO standard, and the purity was evaluated by infrared (FTIR). The results showed that the ZnO phase obtained by all syntheses was the same as commercial ZnO, even at lower temperatures secondary phases wasn't detected and FTIR only presented peaks common to commercial ZnO.

Keywords: Nanoparticles; Zinc Oxide, Sol-gel, Fertilizer.

INTRODUÇÃO

O Brasil possui grande dependência dos fertilizantes importados devido ao alto consumo e a baixa produção. Visto que o Brasil é um país de grande produção agrícola, essa dependência é bastante prejudicial ao mercado nacional, deixando clara a necessidade da criação de materiais novos a fim de abastecer o mercado interno e diminuir a dependência exterior. O aumento da solubilidade de fertilizantes minerais vem sendo uma alternativa para a disponibilidade de nutrientes no solo e reduzir custos. Grande parte desses fertilizantes minerais apresenta baixa solubilidade, dessa forma a utilização de nanopartículas é extremamente relevante, devido ao aumento da área superficial do material.

O zinco está entre os micronutrientes cuja aplicação regular é uma das mais necessárias, devido à carência generalizada nos solos brasileiros. Sua deficiência compromete diretamente o crescimento foliar e o número produzido de sementes (LIN e XING, 2008). Entre os materiais passíveis de serem utilizados, o óxido de zinco é o que apresenta o maior teor de zinco por grama de fertilizante, apresentando 80% do íon metálico, tendo maior ganho no transporte deste nutriente. No entanto, comparativamente aos demais fertilizantes minerais utilizados, o ZnO tem comportamento insolúvel, o que diminui sua aplicação, já que fertilizantes são absorvidos pela planta na forma de íons solúveis (LIN e XING, 2008). No entanto, os atuais métodos como micronização e ressuspensão, não são completamente efetivos em larga escala para preparação de particulados de ZnO mais solúvel.

O método sol-gel possibilita a obtenção de materiais nanoparticulados devido ao controle do crescimento do tamanho das partículas. A partir da otimização das condições de síntese como pH, concentração do precursor e do agente mineralizante é possível obter um material com fase, pureza, cristalinidade e tamanho desejados (MORAES, E. A., 2002).

Deste modo, o presente trabalho visa utilizar o método sol-gel, a fim de obter nanopartículas de ZnO para possível aplicação como fertilizantes a partir do estudo de solubilidade das mesmas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Métodos de síntese

O processo de síntese foi baseado no método de Giraldi, T. R., et al. (2011). Na síntese foi utilizado o acetato de zinco dihidratado [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (Synth) como precursor, HNO_3 (Protoquímio, 68%, PA), NH_4OH (Synth) e água destilada como solvente. Foram preparadas diferentes soluções de acetato de zinco com a concentração de 0,025 M, visando a obtenção de 1 grama de material. Outras duas soluções foram preparadas variando a concentração e volume de modo a obter 3 gramas de rendimento. Em seguida, ajustou-se o pH das soluções para 3, utilizando-se HNO_3 concentrado. Posteriormente foi adicionado NH_4OH concentrado até o alcance de pH 8, momento no que houve a formação dos géis. Após isso, todas as soluções foram centrifugadas à 8000 rpm por 10 min à 10°C e calcinadas. A calcinação foi realizada nas temperaturas de 350°C a 500°C, com taxa de 5°C por min por 2 horas, para eliminação de compostos orgânicos remanescentes e obtenção da fase.

2.2 Análise do ZnO

Foram avaliadas a fase obtida e a pureza por Difractometria de raios X (DRX) (Shimadzu®, modelo LabX XRD-6000) quando comparado com as fichas cristalográficas de um banco de dados como a JCPDS (Joint Committee of Diffraction Standarts) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)(Bruker VERTEX FT-IR), os resultados foram obtidos com 32 varreduras de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização da síntese via sol-gel seguida pela calcinação do material, foram obtidos os produtos a partir da variação da concentração do precursor de zinco. Na Tabela 1 abaixo são mostrados a nomenclatura e condições de cada amostra.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras em relação aos tratamentos

Amostra	Concentração de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{M}$	Volume/mL
A1	0,075	500
A2	0,025	1500
A3	0,025	500

As temperaturas de calcinação de cada material foram adicionadas como sufixo dos materiais, A1 350, A1 500, A2 350, A2 500, A3 350 e A3 500.

Os materiais obtidos foram caracterizados estruturalmente pela técnica de difração de raios X, como apresentado na Figura 1, e realizado a comparação com o ZnO comercial.

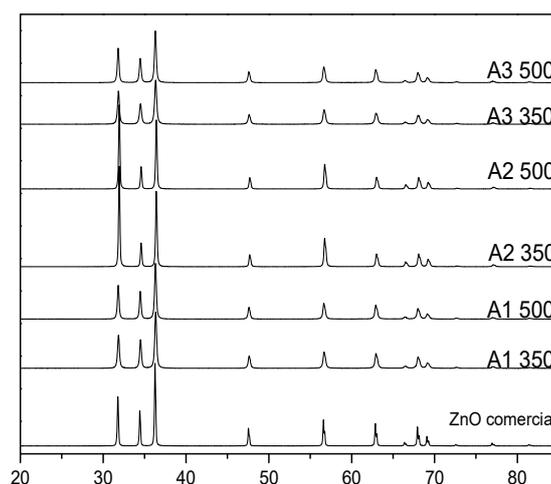


Figura 1. Difratoogramas de raios X de ZnO das amostras obtidas via sol-gel e comercial.

Verificou-se pelos difratogramas de raios X (Figura 1) a obtenção da fase cristalina característica do ZnO, já relatada na literatura Hasnidawani, J. N., et al. (2016). Assim, as variações das condições não interferiram na formação da fase do ZnO. Também, não foi observado o aparecimento de fases secundárias, bem como a presença de impurezas cristalinas pela técnica. A fim de averiguar a obtenção da fase e pureza do material obtido, foi realizada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), apresentada na Figura 2.

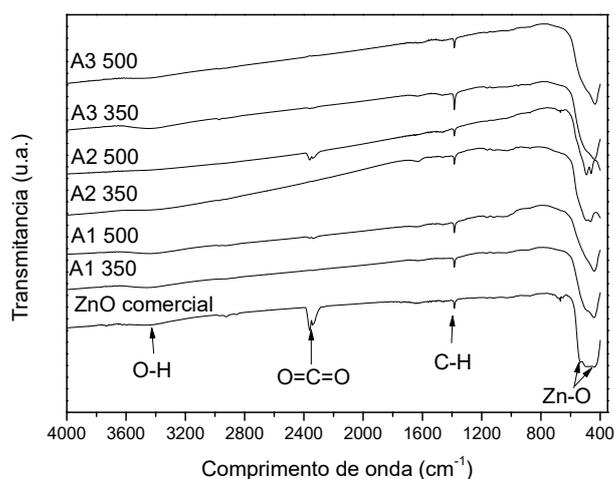


Figura 2. Espectros de FTIR das amostras de ZnO obtidas via sol-gel e comercial.

Por meio dos resultados de FTIR, apresentados na Figura 2, é possível observar as bandas vibracionais típicas do ZnO, sendo os picos entre 514 e 442 cm^{-1} característicos da vibração Zn-O (Jurablu, 2015). As bandas vibracionais encontradas em 2390 cm^{-1} são atribuídas à presença de dióxido de carbono, enquanto as bandas vibracionais em 1384 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento de C-H. Assim, tanto o ZnO comercial quanto os obtidos via sol-gel mostraram a presença de impurezas (Figura 2).

4 CONCLUSÃO

Portanto, o método sol-gel permite a obtenção de óxido de zinco com a fase cristalina do ZnO característica e equivalente ao material comercial. Além disso, a variação do volume da solução e concentração do precursor permitiu a obtenção do material desejado, não influenciando negativamente na produção do material.

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

- Giraldi, T. R., et al. (2011). Annealing Effects on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*.
- MORAES, E. A. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos. Dissertação de Mestrado. Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. USP. São Carlos (2002).
- Hiratsuka, R. S., Santilli, C. V., & Pulcinelli, S. H. (1995). O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*.
- Rayerfrancis, A., et al. (2015). Effect of pH on the morphology of ZnO nanostructures and its influence on structural and optical properties. *Physica B: Condensed Matter*, 457(3), 96–102.
- Giraldi, T. R., et al. (2012). Effect of synthesis parameters on the structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2–3), 505–511.
- Naveed, A., et al. (2017). Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity, 2017(Table 1).
- Assi, N., et al. (2016). Studies on photocatalytic performance and photodegradation kinetics of zinc oxide nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel technique using ethylene glycol. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13(9), 1593–1602.
- BHADANE, H., SAMUEL, E., & GAUTAM, D. K. (2014). Influence of post annealing on sol-gel deposited ZnO thin films. *Surface Review and Letters*, 21(4), 1450046.
- Hasnidawani, J. N., et al. (2016). Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. *Procedia Chemistry*, 19, 211–216.
- LIN e XING, *Environ. Sci. Technol*, 42, 2008, p. 5580-5585
- S. Jurablu, M. Farahmandjou, T. P. Firoozabadi (2015). Sol-Gel Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles: Study of Structural and Optical Properties. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran* 26(3): 281 – 285