

MOAGEM DE ÓXIDO DE ZINCO EM MOINHO ATRITTOR E AVALIAÇÃO DO CONTROLE DE MORFOLOGIA DE PARTÍCULA

Túlio Jardini Aímola*¹, 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
*tjaimola@gmail.com

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

Resumo

O zinco (Zn) é um micronutriente essencial para plantas, dada sua presença em diversas enzimas responsáveis em diversos processos metabólicos nas sementes e plantas. Sais de zinco são amplamente utilizados em plantações, sendo ZnSO₄ e ZnO as fontes mais comuns. Estes são comumente aplicados com fertilizantes NPK, utilizando principalmente sais de zinco granulados. Entretanto, boa parte destes sais possuem contra íons muito pesados, aumentando os custos de transporte e armazenagem destes produtos. O ZnO apresenta uma grande vantagem neste sentido, porém também apresenta baixa solubilidade. O tamanho de grânulo deste sal altera significativamente sua solubilidade e, conseqüentemente, sua disponibilidade em solos, sendo importante estudarmos métodos de controlar a morfologia das partículas deste sal. O objetivo deste projeto foi estudar como a moagem em moinho mecânico de alta energia (atrittor) afetariam sua morfologia, controlando parâmetros como o solvente utilizado e o tempo de moagem. As técnicas de análise empregadas foram a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo. Concluímos que a moagem é eficaz em fornecer um produto muito mais homogêneo e com tamanhos de partícula menores utilizando tempos curtos de moagem e solventes baratos como água.

Palavras-chave: Óxido de Zinco; Partículas nanométricas; Moagem mecânica de alta energia.

HIGH-ENERGY MECHANIC MILLING (ATRITTOR) OF ZINC OXIDE AND ANALYSIS ON THE CONTROL OF PARTICLE MORPHOLOGY

Abstract

Zinc (Zn) is an essential micronutrient for plant growing. It is a key component in many enzymes, acting in many metabolic processes in plants and seeds. Zinc salts are largely employed on crops, being ZnSO₄ and ZnO the most common sources. Zinc fertilizers are commonly applied with NPK fertilizers, mainly employing granulated zinc salts. However, the majority of zinc salts consists of heavy counter-ions (like ZnSO₄) which increases the transportation and storage costs of those products. ZnO exhibits a great advantage in spite of that, but its downside is its poor solubility. Since particle size significantly affects the solubility of ZnO and consequently its availability in soils, it is very important to develop methods to control its morphology. The main goal in this project is to study how the high-energy mechanic milling (atrittor) of ZnO would affect its morphology. We controlled parameters like solvent and milling time. We employed infrared spectroscopy with Fourier transformation and scanning electron microscope with field emission gun as analytical tools for evaluation. We concluded that wet milling is an effective method to obtain a product with high homogeneity and smaller particle size employing short milling times and cheap solvents like water.

Keywords: Zinc Oxide; Nanometric particles; High-energy mechanic milling.

1 INTRODUÇÃO

1.1. Fertilizantes de Zinco

O Zinco (Zn) é um micronutriente essencial para plantas com atuação em diversos processos bioquímicos, como síntese de clorofila e integridade da membrana celular. Sua deficiência afeta a coloração da folhagem e a homeostase das células da planta, limitando seu crescimento.

Um bom fertilizante requer que este possua alta solubilidade em meio aquoso e boa disponibilidade no solo para absorção pelas plantas. O óxido de zinco apresenta baixa solubilidade em meio aquoso, mas exibe uma boa absorção por plantas quando este se encontra em partículas nanométricas. Partículas nanométricas apresentam uma área superficial maior quando comparadas com o material grosso, que conseqüentemente aumenta a disponibilidade de zinco a ser absorvido e solubilizado em solos, tornando-se um fertilizante melhor. Um dos compostos de zinco mais utilizados em formulações de fertilizantes é o $ZnSO_4$, porém o alto peso molecular do contra íon sulfato (SO_4^{2-}) aumenta custos de armazenagem e transporte numa quantidade fixa de fertilizante em comparação ao ZnO . Ainda falando sobre uma mesma quantidade destes sais, o $ZnSO_4$ possui menor quantidade de zinco do que o ZnO , que tem uma relação maior do micronutriente por molécula

É conhecido que partículas menores tem maior tendência a se solubilizar do que partículas maiores. A relação entre a solubilidade e o tamanho de partícula pode ser descrita através da equação de Ostwald-Freundlich:

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

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 γ a tensão superficial. Logo, é possível observar que o diâmetro d das partículas afetará a sua solubilidade em uma relação inversa. Portanto, é de grande interesse desenvolvermos metodologias e estudos na obtenção de materiais nanoparticulados.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a obtenção do óxido de zinco nanoparticulado através de moagem em fase líquida variando-se o solvente utilizado e o tempo de moagem, com intuito de estudar forma, distribuição e tamanho de partículas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram óxido de zinco em pó (fornecido em parceria pela empresa citada), isopropanol (Synth, 100% de pureza) e água deionizada. O moinho utilizado neste estudo é o moinho de laboratório Netzsch PE075 com pás de cerâmica e bolas de moagem de óxido de zircônio.

Preparou-se uma suspensão de proporção 2:1 do solvente/ ZnO em massa sob agitação manual. A suspensão foi colocada no compartimento de moagem juntamente com as bolas de moagem, em uma proporção em volume de 40% de suspensão de ZnO e 60% de bolas. Deixou-se a moagem proceder sob o tempo pré-determinado para o experimento. Em todos os experimentos a taxa de rotação do moinho foi programada para 500 RPM. Ao final do tempo, todo o material foi recuperado com lavagens de água deionizada e a suspensão final foi centrifugada a 10000 RPM por 8 minutos para precipitação do ZnO moído. Estes pós foram colocados em uma placa de petri refratária e levado à estufa para secagem por 12h a temperaturas de 70 °C.

Para a análise, utilizou-se espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo

Algumas das imagens de microscopia dos compostos obtidos encontram-se na Figura 8 abaixo.

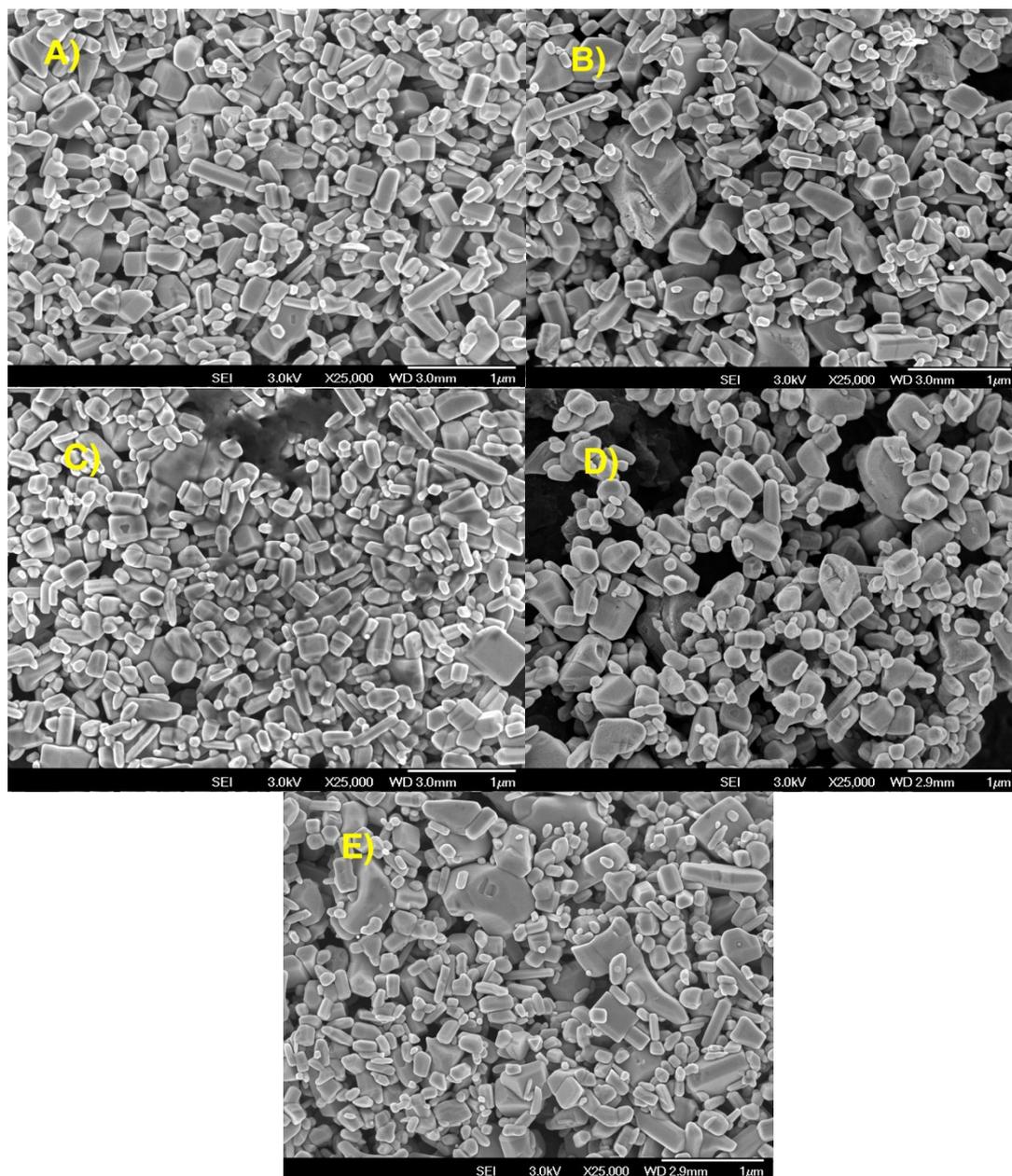


Figura 1. FEG-SEM dos ZnO obtidos. (A) 1h em água, (B) 2h em água, (C) 1h em isopropanol, (D) 2h em isopropanol e (E) amostra comercial.

Tabela 1. Tamanho médio de partícula para cada uma das condições estudadas.

Condição de Moagem	Tamanho Médio de Partícula (nm)
1h/Água (A)	155.9 ± 62.6
2h/Água (B)	144.5 ± 54.2
1h/Isopropanol (C)	143.6 ± 48.3
2h/Isopropanol (D)	174.6 ± 66.8
Amostra Comercial (E)	184.1 ± 58.7

A partir da observação das amostras no FEG-SEM pudemos notar que todas as condições de moagem foram efetivas em diminuir o tamanho de partícula médio. A amostra comercial (E) apresenta diversas partículas de grande tamanho e, após a moagem, a quantidade observada destas partículas diminuiu. As medições de tamanho de partícula a partir das imagens obtidas no FEG-SEM mostram

que a condição que apresenta a maior homogeneidade e menor tamanho de partícula é em 1h de moagem em Isopropanol. Nenhuma das amostras apresentou grandes quantidades de agregados.

3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros na região do infravermelho dos produtos obtidos encontram-se na Figura 2 abaixo.

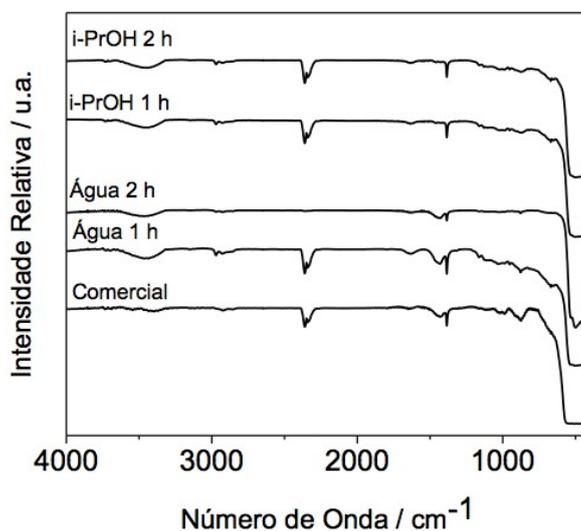


Figura 2. - Espectros na região do infravermelho dos ZnO obtidos.

Pelos espectros obtidos é possível observar que não há grande quantidade de impurezas nas amostras analisadas. Os picos entre 514 e 442 cm^{-1} são característicos de vibrações do ZnO (JURABLU, S. Et al). Todos os espectros observados estão em grande acordo com a literatura.

4 CONCLUSÃO

Concluiu-se que o método dos precursores poliméricos é eficaz na síntese de óxido de zinco nanoparticulado com alta homogeneidade. A condição com menor tamanho médio de partícula foi a moagem em isopropanol por 1h. Entretanto, resultado similar pode ser obtido com moagem em água por 2h, o que apresenta vantagens econômicas e ambientais comparado ao uso de isopropanol.

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

YAKUSHOVA, N. D. et al. Research of structural properties of zinc oxide nanopowders obtained by high-energy mechanical milling (attritor) using Raman spectroscopy. 2017 J. Phys.: Conf. Ser. 872 012032.

MORTVEDT, J. J., GILKES R.J. Zinc Fertilizers. Zinc in Soils and Plants. Developments in Plant and Soil Sciences, v. 55., pp 33-44, 1993.