



VI WORKSHOP Química Inorgânica

Das Macromoléculas aos Pontos Quânticos

06 a 08 de Novembro | Evento Nacional

A influência do tempo de síntese sonoquímica da manganita de zinco nas propriedades física, química e ópticas

José Dobles Dias dos Reis Júnior*(PG)¹, Paulo Rogério da Costa Couceiro (PQ)¹, Francisco Xavier Nobre (PQ)².

* doublesjr@ufam.edu.br.

1. Programa de Pós-graduação em Química – PPGQ/UFAM
 2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas – IFAM/CMC
- Palavras-Chave: Manganita de Zinco, Síntese Sonoquímica, Materiais

Introdução

A síntese de óxidos bimetálicos nanoestruturados, em particular a manganita de zinco ($ZnMn_2O_4$), têm despertado interesse da comunidade científica para novas aplicações tecnológicas, associadas às modificações de suas morfologias, propriedades estruturais, estabilidade físico-química e ópticas únicas, que dependem exclusivamente do método de síntese aplicado^{1,2}. Neste contexto, o objetivo da pesquisa foi de sintetizar e caracterizar amostras de manganita de zinco por DRX e refinamento dos dados pelo método de Rietveld, FRX, UV-Vis/DRS. Diante os ensejos da pesquisa, a relevância da pesquisa destaca-se devido a uma notável ausência de registros na literatura quanto a síntese do $ZnMn_2O_4$ via sonoquímica, especialmente quanto a influência do tempo no método de síntese em suas propriedades físicas, químicas e ópticas.

Material e Métodos

Foram sintetizadas 04 amostras adaptando o método de Zhu e colaboradores (2021), originalmente baseado em uma rota hidrotermal com parâmetros experimentais de 180 °C e 10 horas. A adaptação implementada envolveu a utilização da rota sonoquímica, realizada à temperatura ambiente e com tempo máximo de 01 hora, determinado os intervalos de tempo de síntese em 15, 30, 45 e 60 minutos, resultando nas amostras SQ-30, SQ-45 e SQ-60, respectivamente. As amostras foram caracterizadas por Difração de raios X (DRX) e refinamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld, Espectrometria por Fluorescência de Raios X e Espectroscopia de Ultravioleta-Visível com Reflectância Difusa.

Resultados e Discussão

A Figura 01 apresenta o difratograma de Raios X com padrões dos picos e ângulos de varredura experimentais das amostras e teóricos pela ficha cristalográfica ICSD no.15305³.

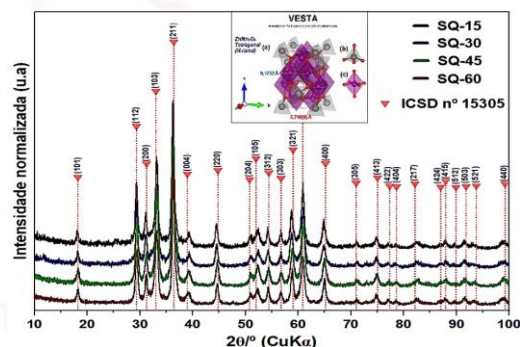


Figura 01. Difratograma dos padrões de difração de raios X das amostras obtidos com varredura em 2θ , no ângulo de 10 a 100° e velocidade de varredura de 2° min⁻¹.

Observa-se a existência e concordância dos principais planos cristalinos, como (101), (112), (200), (103), (211), (004) e (220) e reflexões dos picos de difração correspondentes a 18,2, 29,3, 31,2, 33,0, 36,4, 39,0 e 44,8°, respectivamente, que compõem e confirmam a fase do $ZnMn_2O_4$ do sistema cristalino tetragonal e grupo $I4_1/amd$, justificados de acordo com os dados consistentes com a ficha cristalográfica (ICSD n° 15305) padrão do $ZnMn_2O_4$ ^{1,4}.

A Tabela 01 apresenta os resultados do tamanho médio de cristalito e fator de qualidade qui-quadrado obtido, pelos refinamentos dos dados de DRX pelo



VI WORKSHOP Química Inorgânica

Das Macromoléculas aos Pontos Quânticos

06 a 08 de Novembro | Evento Nacional

método de Rietveld, razão Mn/Zn e fórmula química obtida pela análise de FRX e dos valores de energia do *band gap* pela análise de UV-Vis/DRS.

Tabela 01. Dados do tamanho médio de cristalito (d), qui-quadrado (χ^2), razão Mn/Zn, fórmula química e dos valores de energia do *band gap* obtidos para amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60.

Amostra	DRX/Rietveld		FRX		UV-Vis/DRS
	d (nm)	χ^2	Mn/Zn	Fórmula	E_{gap} (eV)
SQ-15	17,8	1,44	1,50	Zn _{1,08} Mn _{1,92} O ₄	2,06
SQ-30	16,2	1,74	1,55	Zn _{1,06} Mn _{1,95} O ₄	1,98
SQ-45	14,7	1,37	0,86	Zn _{1,58} Mn _{1,60} O ₄	1,67
SQ-60	35,7	1,77	1,53	Zn _{1,06} Mn _{1,94} O ₄	2,27

Os resultados das caracterizações propostas demonstraram importantes observações quanto a amostra SQ-45. Quanto aos valores do tamanho médio dos cristalitos, apresentaram uma tendência, diminuindo no tamanho de 15 até 45 minutos e aumentando, posteriormente, a 60 min. Verifica-se, portanto, que o tempo de síntese de 45 minutos resultou no menor tamanho de cristalito, sugerindo que esse tempo é ideal obter materiais com condições de escala nanométrica no processo sonoquímico^{1,5}. Além disso, os valores de qui-quadrado indicam uma qualidade satisfatória do refinamento, reforçando a confiabilidade dos dados obtidos. De maneira similar, os resultados obtidos para as fórmulas químicas confirmam a deficiência de átomos de manganês, perceptível na análise das razões Mn/Zn, com variações aproximadas, portanto, para as amostras SQ-15, SQ-30 e SQ-60, uma vez que a amostra SQ-45 apresentou uma razão de 0,86, considerada discrepante e muito abaixo do valores ideal (teórico $\approx 1,6$)⁴.

Os resultados dos valores de E_{gap} das amostras confirmaram uma natureza semicondutora dos materiais sintetizados. Observa-se que as amostras SQ-15, SQ-30 e SQ-60 possuem valores de E_{gap} em torno de 2,0 eV, sugerindo características eletrônicas semelhantes. Entretanto, a amostra SQ-45 apresenta um valor de E_{gap} significativamente inferior (1,67 eV), o que pode estar associado a uma alteração em sua composição química ou estrutura eletrônica⁶.

Essa variação pode ser correlacionada aos resultados de FRX, que indicam uma composição distinta para a amostra SQ-45, especialmente um aumento substancial na concentração de Zn e um decréscimo de Mn em comparação com as demais amostras⁵. Assim, a alteração na razão Zn/Mn pode influenciar diretamente na densidade de estados eletrônicos e, conseqüentemente, no

comportamento condutor do material, justificando o menor valor de E_{gap} observado. Essa variação na energia (eV) pode indicar uma maior densidade de portadores de carga na amostra SQ-45, tornando-a potencialmente mais condutora em relação às outras amostras.

Conclusões

A proposta da adaptação do método de Zhu e colaboradores (2021) pela rota de síntese sonoquímica das amostras SQ-15, SQ-30, SQ-45 e SQ-60 foram realizadas com sucesso. Sendo assim, a associação do tempo de síntese condicionado para amostra SQ-45 com os resultados das análises pra DRX e Refinamento pelo método de Rietveld, FRX e UV-Vis/DRS revelaram que a amostra apresentou propriedades físicas, químicas e ópticas únicas, com valores inferiores das demais, como menor tamanho médio de cristalito (14,7), estimando menor razão de Mn/Zn (0,86), com aproximações quase equivalentes de 1:1, pressupondo a maior deficiência de íons Mn vistos pela fórmula química e menor *band gap* de energia (1,67 eV).

Agradecimentos

À UFAM, PPGQ/UFAM, FAPEAM e CNPQ

¹ZHU, F.; CHEN, J.; MA, J.; KOMARNENTI, S. *Degradation of organic pollutants by ZnMn₂O₄/organic acid system: identification of active species*. Materials Letters, v. 293, p. 129725, 2021.

²FAROKHI, G.; SAIDI, M. *Catalytic activity of bimetallic spinel magnetic catalysts (NiZnFe₂O₄, CoZnFe₂O₄ and CuZnFe₂O₄) in biodiesel production process from neem oil: Process evaluation and optimization*. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, v. 181, n. 109170, 2022.

³NOGUES, M.; POIX, P. *Effet Jahn-Teller cooperatif dans le systeme ZnMn₂O₄-Zn₂SnO₄*. Annales de Chimie Journal, v. 1972, p. 301-314, 1972.

⁴CHENG, Q., WANG, K., YANG, Z., LI, Y., ZHANG, G. *Surface oxygen vacancies induced by cu-doping in hexagonal ZnMn₂O₄ nanoplates for high efficiency photothermocatalytic oxidation of toluene*. Separation and Purification Technology, v. 354, Part 2, p.128743, 2025.

⁵GAO, F.; MEI, B., XU, X.; REN, J.; ZHAO, D.; ZHANG, Z.; WANG, Z.; WU, Y.; LIU, X.; ZHANG, Y. *Rational design of ZnMn₂O₄ nanoparticles on carbon nanotubes for high-rate and durable aqueous zinc-ion batteries*. Chemical Engineering Journal, v. 448, p. 137742, 2022.

⁶ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; GUO, C.; TANG, B.; WANG, X.; BAI, Z. *Porous ZnMn₂O₄ nanowires as an advanced anode material for lithium ion Battery*. Electrochimica Acta, v. 182, p. 1140-1144, 2015.