

ANÁLISE COMPARATIVA DA MORFOLOGIA E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ESPINÉLIO ZnAl_2O_4 OBTIDO PELO MÉTODO SOFT-TEMPLATE

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE MORPHOLOGY AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ZnAl_2O_4 SPINEL OBTAINED BY THE SOFT-TEMPLATE METHOD

Nilson Machado Pontes do Nascimento, Mestre, UEG/IFGoiano nilson.nascimento@ifgoiano.edu.br
Olacir Alves Araújo, Doutor, UEG, olacir.araujo@ueg.br

Resumo: Este trabalho reporta a síntese de ZnAl_2O_4 empregando o método soft-template, utilizando amido de milho comercial, Zn(A), e gelatina em pó, Zn(G). Para a determinação da fase cristalina dos materiais produzidos, utilizou-se a Difração de Raios X (DRX). A formação da fase espinélio foi confirmada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A composição química das amostras foi analisada por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), a qual foi utilizada para determinar de maneira qualitativa e semiquantitativa os metais presentes nas amostras. Para investigar as propriedades morfológicas, utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A energia da *band gap* dos materiais obtidos foi determinada por Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS). As propriedades fotocatalíticas foram avaliadas a partir da degradação do corante azul de metileno sob luz solar natural, sendo a remoção do corante acompanhada por Espectroscopia de UV-Vis. A amostra Zn (A) apresentou uma taxa de remoção 16,70%, e a amostras Zn(G) teve uma remoção de 15,13%.

Palavras-chave: Espinélio. Aluminato de zinco. Amido de milho. Gelatina. Azul de metileno

Abstract: This work reports the synthesis of ZnAl_2O_4 using the soft-template method, employing commercial corn starch, Zn(A), and powdered gelatin, Zn(G). To determine the crystalline phase of the produced materials, X-ray Diffraction (XRD) was used. The formation of the spinel phase was confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The chemical composition of the samples was analyzed by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), which was used to qualitatively and semi-quantitatively determine the metals present in the samples. To investigate morphological properties, Scanning Electron Microscopy (SEM) was employed. The band gap energy of the obtained materials was determined by Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS). The photocatalytic properties were evaluated through the degradation of methylene blue dye under natural sunlight, with dye removal monitored by UV-Vis Spectroscopy. The Zn(A) sample exhibited a removal rate of 16.70%, while the Zn(G) sample showed a removal rate of 15.13%.

Keywords: Spinel. Zinc aluminate. Corn starch. Gelatin. Methylene blue

INTRODUÇÃO

Muitos minerais pertencem a uma classe de compostos com uma estrutura cristalina característica, que pode ser representada pela fórmula química AB_2O_4 . Sendo os estados de oxidação dos metais A e B, $2+$ e $3+$, respectivamente. O mineral espinélio, $MgAl_2O_4$, é um exemplo clássico desse tipo de óxido, e o nome do grupo provém deste mineral, assim, todos os óxidos, que apresentam a mesma distribuição dos cátions que o $MgAl_2O_4$, são classificados como espinélio (HOUSECROFT; SHAPE, 2013).

Em sua estrutura, os espinélios apresentam uma organização particular onde os cátions A^{2+} ocupam posições tetraédricas, e os cátions B^{3+} localizam-se nas posições octaédricas, e os ânions, como O^{2-} , estão presentes nos vértices dos poliedros. Essa configuração é determinada pelo tamanho relativo dos cátions, sendo que os cátions menores tendem a ocupar as posições A, enquanto os cátions maiores preferem os sítios B, o que resulta em uma distribuição bastante eficiente dos íons dentro da rede cristalina (W. H. BRAGG 1915; V.S. KIRANKUMAR, S. SUMATHI, 2020).

A estrutura ideal de um óxido do tipo espinélio é composta por uma rede cúbica compacta de ânions, na qual um oitavo ($1/8$) dos interstícios tetraédricos e metade ($1/2$) dos interstícios octaédricos são ocupados por cátions. O arranjo atômico é tal que, perpendicular a cada eixo de ordem três de simetria, alternam-se camadas compostas exclusivamente por cátions em coordenação octaédrica com outras camadas nas quais os sítios tetraédricos e octaédricos são preenchidos na proporção de dois para um (RODERICK J. HILL, JAMES R. CRAIG, G.V. GIBBS, 1979).

A obtenção de materiais do tipo espinélio tem sido largamente investigada, com o objetivo de se obter um material com propriedades termodinâmicas, ópticas, elétricas, dielétricas, mecânicas e magnéticas melhores. Além disso, o objetivo é obter um material nanoparticulado de alta pureza, com morfologia e propriedades texturais aprimoradas em relação aos métodos tradicionais, como co-precipitação e reação no estado sólido (AKBARZADEH, A.; SAMIEI, M.; DAVARAN, S. 2012).

Há também o objetivo de alcançar uma maior estabilidade térmica, além de resistência a ácidos e bases, tornando-o adequado para uma ampla gama de aplicações. Vários métodos de síntese têm sido investigados e desenvolvidos para alcançar essa finalidade (MONTUILLOUT, V. et al, 1999; MOSLEH,

MOHAMMADREZA, 2016; HASSANZADEH-TABRIZI, S.A. et al. 2016).

Em geral, os óxidos do tipo espinélios podem ser obtidos pelos mais diversos métodos de síntese, tais como: co-precipitação (ZHANG et al., 2014; SUMATHI; KAVIPRIYA, 2017), reação no estado sólido (GÓMEZ-SOLÍS et al., 2017), sol-gel (TALEBI; K.; RAHNAMAEIYAN, 2016), hidrotérmico (VENKATARAMANA et al., 2021), hidrotérmico por micro-ondas (FOLETTTO et al., 2012), precursor polimérico (QUEIROZ, et. al., 2016), complexação metal-quitosana (NASCIMENTO, et al., 2020), entre outros. Considerando o que foi exposto, pretende-se obter o espinélio $ZnAl_2O_4$ empregando amido de milho e gelatina em pó como *soft-template*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese do $ZnAl_2O_4$ foram todos de grau analítico e de alta pureza, sem purificação prévia. Foram usados nesta pesquisa: Nitrato de zinco P.A. ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, marca: Dinâmica), Nitrato de alumínio P.A. ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98%, marca: Neon), Hidróxido de amônia P.A. (NH_4OH , 28-30%, Dinâmica), Gelatina em pó (marca: Alphatec), Amido de milho comercial (marca: maizena), Azul de Metileno P.A e água destilada.

Síntese

Para a preparação de 2,0 g de $ZnAl_2O_4$ foi disperso 2,5 g de amido de milho em 100 mL de água destilada a 70 °C produzindo a Dispersão 01, a qual ficou sob agitação magnética por 30 min até a misturar apresentar um aspecto homogêneo. Em um béquer foi adicionado, 10,15 mmol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 7,0 mL de água destilada formando a Solução 02. Em outro béquer 20,30 mmol de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ foi solubilizado em 8,0 mL de água destilada produzindo a Solução 03. Essas quantidades molares foram cuidadosamente ajustadas para estabelecer a razão estequiométrica $Zn:Al = 1:2$, garantindo a formação da fase espinélio desejada. Após a solubilização, as soluções 02 e 03 foram misturadas sob agitação magnética. E, posteriormente, a solução resultante foi adicionada sob agitação constante, na Dispersão 01 contendo o amido de milho, ficando em agitação por uma hora para completa homogeneização formando um complexo Zn – agente complexante – Al, sendo o agente complexante o amido de milho, a qual foi denominado de Solução 04. Após o período de agitação, o gel (Solução 04) foi gotejado em 50 mL de uma solução aquosa de hidróxido de amônia (NH_4OH , 28-30%),

preparada com concentração 50% (v/v) em água ajustando-se o pH da solução para que permaneça acima de 9,0. O precipitado formado ficou sob agitação por três horas. Em seguida, foi filtrado e lavado com água destilada em excesso para remoção dos resíduos, e posteriormente seco à temperatura ambiente por 48 h, sendo calcinado a 900°C por 4 h para promover a decomposição e eliminação do material orgânico, além da formação da fase desejada. Para obter o material sintetizado com gelatina em pó, seguiu-se a mesma metodologia, substituindo o amido de milho por gelatina (BATTISTON et al., 2014; STRINGHINI, F. M. et al. 2015). A amostra obtida com amido de milho foi denominada de Zn(A) e a amostra obtida com gelatina foi denominada de Zn(G).

RESULTADOS

Caracterizações

Neste trabalho as estruturas dos ZnAl_2O_4 foram investigadas por espectroscopia de difração de raios X (DRX) com um difratômetro de raios X D6 PHASER - Bruker. O equipamento funcionou nas condições de 40 kV e 15 mA, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A taxa de varredura aplicada foi de $2,5^\circ/\text{min}$, cobrindo um intervalo de 2θ de 20 a 80° no Centro de Análises, Inovação e Tecnologia em Ciências Naturais e Aplicadas da UEG – CAiTec.

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada em um espectrômetro Perkin Elmer no Centro de Análises, Inovação e Tecnologia em Ciências Naturais e Aplicadas da UEG – CAiTec. As amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr) e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros foram obtidos por transmitância no intervalo correspondente a região do infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$).

As medidas dos espectros de reflectância difusa no UV-Vis e energia do fóton (*band gap*) foram realizadas no equipamento da marca *Thermo Scientific*, modelo *Evolution Pro*, as quais foram realizadas no Centro de Análises, Inovação e Tecnologia em Ciências Naturais e Aplicadas da Universidade Estadual de Goiás (UEG)-CAiTec.

O teste de adsorção foi realizado com a finalidade de verificar o grau de contribuição que a adsorção possui na taxa de remoção do azul de metileno (AM). Neste teste 50 mL de solução de AM com concentração de 10 mg/L foi adicionado em um béquer de 100 mL juntamente com 0,05 g do fotocatalisador. A mistura foi agitada no escuro por 150 min. E foram realizadas duas coletas para posterior análise, uma antes da adição do catalisador, e

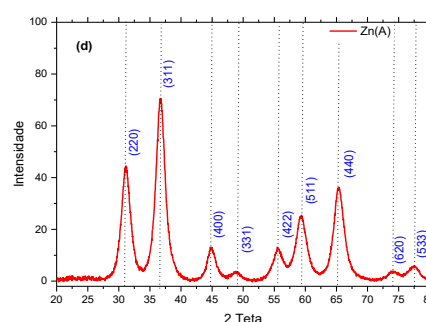
outra ao final do teste. O teor adsorvido foi quantificado a partir da seguinte equação: $\% \text{ adsorção} = (C_0 - C)/C_0$. Onde C_0 e C são as concentrações inicial e final da solução de azul de metileno.

DISCUSSÃO

Difração de raios X

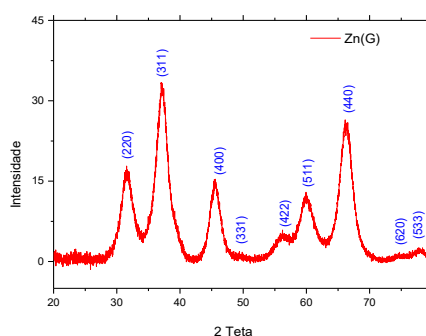
A Figura 1 apresenta o DRX da amostra Zn(A), pode-se observar que todos os picos de difração podem ser indexados na estrutura cúbica de face centrada do espinélio. Os ângulos 2θ para as amostras são correspondentes aos seguintes planos cristalográficos (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) e (533).

Figura 1 - Difratoograma de raios X da amostra Zn(A)



Os materiais sintetizados apresentaram uma única fase. Não foi detectado outra fase, como Al_2O_3 e ZnO ou fases de impurezas dentro da sensibilidade da técnica empregada, indicando que apenas a fase espinélio ZnAl_2O_4 foi formada na amostra preparada. A Figura 2 apresenta o DRX do fotocatalisador sintetizado empregando a gelatina em pó, Zn(G).

Figura 2 - Difratoograma de raios X da amostra Zn(G)



A diferença observada na cristalinidade dos catalisadores obtidos com amido de milho comercial e gelatina em pó pode ser atribuída à dificuldade de eliminação do material orgânico quando a gelatina é utilizada. O amido de milho comercial, devido à sua estrutura polimérica mais simples, tende a ser mais facilmente degradado e eliminado durante o processo de

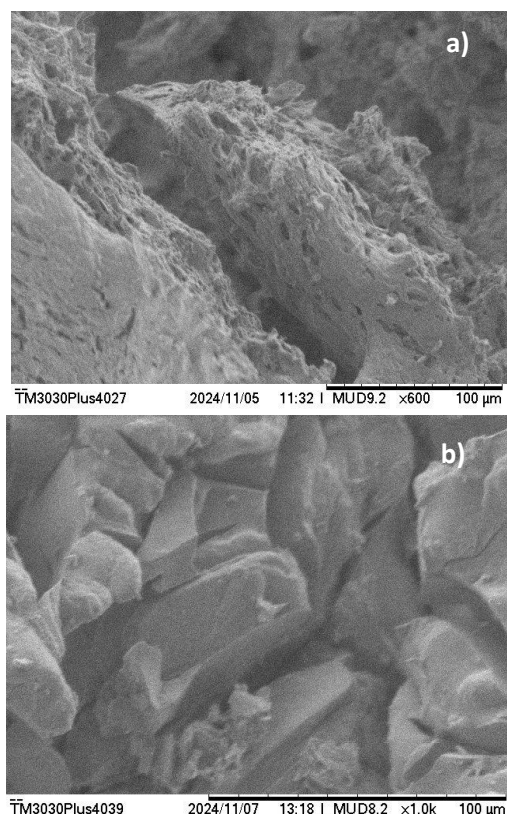
Espectrometria de reflectância difusa no UV-Vis (DRS)

O Zn(A) apresenta a menor absorvância na região do visível de todos os espinélios sintetizados, de acordo com o espectro, tem-se uma diminuição da absorção à medida que o comprimento de onda aumenta, o que pode indicar que esse Zn(A) é quase transparente em luz visível. Entretanto, essa menor absorvância acontece também na região do ultravioleta, pois o Zn(A) possui a menor absorvância. A mesma tendência acontece na amostra Zn(G), no entanto essa amostra apresenta uma absorção discreta na região de 550 a 700 nm, ou seja, na região do amarelo para o vermelho. Os materiais sintetizados apresentaram uma energia de *bandgap* na faixa do ultravioleta. A amostra de Zn (A) teve uma *band gap* de 3,50 eV. Valores semelhantes foram obtidos por Nascimento, N.M.P et al., 2020 sendo que para o ZnAl₂O₄ foi obtido um *band gap* que variou de 3,04 a 3,30 eV. Para o material Zn(G) o valor de *band gap* foi de 3,48 eV.

Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV)

As análises de MEV mostraram que o material sintetizado após o processo de calcinação apresentou uma superfície irregular, com grandes rachaduras e poros. A remoção do amido de milho comercial durante a calcinação resulta na formação de uma estrutura porosa, conforme micrografias apresentadas na Figura 4. porém com baixa resistência mecânica.

Figura 4 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras - (a) Zn(A) e (b) Zn(G)

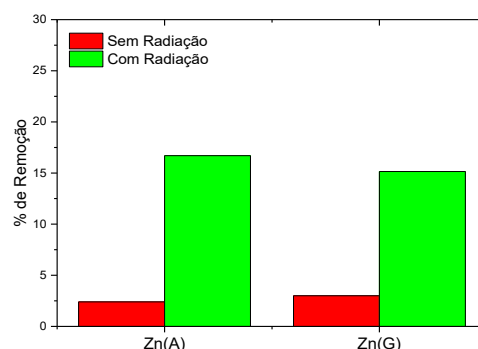


O material obtido empregando a gelatina em pó como *soft-template* apresentou a mesma estrutura. As imagens apresentam fraturas, texturas rugosas, ou camadas que são característica de uma deformação causada pela eliminação do material orgânico, principalmente a gelatina que foi empregada como *soft-template*. Apesar da semelhança, pode-se perceber que o material produzido com gelatina apresentou uma porosidade menor, comparado com a síntese obtida com amido de milho comercial.

Teste de Adsorção e Fotocatalítico

A avaliação do desempenho fotocatalítico das amostras Zn(A) e Zn(G) foi conduzida sob radiação solar natural, complementada por um ensaio controle em ausência de luz (adsorção). A amostra Zn(A) demonstrou uma eficácia de 16,70% na remoção do poluente sob luz solar, contrastando com apenas 2,4% de remoção no teste de adsorção no escuro. Já a amostra Zn(G) exibiu 15,13% de eficiência fotocatalítica e 3,0% de remoção por adsorção, evidenciando um comportamento semelhante entre os materiais.

Figura 5 - Testes fotocatalíticos e de adsorção realizados sob a luz solar



CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvida uma modificação simples no processo de síntese de óxidos do tipo espinélio empregando amido de milho comercial e gelatina em pó como *soft-template*. A estrutura cristalina e a fase espinélio das amostras sintetizadas foram confirmadas por Difractometria de raios X (DRX) e Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

O desempenho fotocatalítico foi investigado a partir da degradação do corante Azul de metileno sob luz solar. As amostras Zn(A) e as amostras Zn(G) apresentaram 16,70% e 15,13% de taxa de fotodegradação do corante, respectivamente, e a fotodegradação do azul de metileno seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPEG e à UEG/Pró-projetos pelo financiamento, e ao IF Goiano pelo recurso humano fornecido, ao CAiTec pelo suporte tecnológico, sendo essenciais para a realização e consolidação desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- HOUSECROFT, C. E.; Sharpe A. G. *Química inorgânica*. 4^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- BRAGG W.H. The structure of the spinel group of crystals. *Philosophical Magazine*, v. 30, nº 176, p. 305 – 315. 1915
- KIRANKUMAR, V.S.; SUMATHI, S. A review on photodegradation of organic pollutants using spinel oxide, *Materials Today Chemistry*, V.18, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100355>
- HILL, RODERICK J.; CRAIG, JAMES R.; Gibbs G.V. Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*. V. 4, Issue 4, Pages 317 – 339 ; 1979 DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00307535>
- AKBARZADEH, A.; SAMIEL, M.; DAVARAN, S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Res. Lett.*, v. 7, n. 144, p.1-13, 2012. DOI: [10.1186/1556-276X-7-144](https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-144)
- MONTOUILLOUT, V. *et al*, Characterization of MgAl₂O₄ Precursor Powders Prepared by Aqueous Route. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 12, p. 3279-3621, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02243.x>
- MOSLEH, MOHAMMADREZA. Auto-combustion preparation and characterization of CoAl₂O₄ nanoparticles with different morphologies and its photocatalyst application. *J Mater Sci: Mater Electron*. V. 28, p. 773–777, 2017. DOI: [10.1007/s10854-016-5589-8](https://doi.org/10.1007/s10854-016-5589-8)
- HASSANZADEH-TABRIZI, S.A. *et al*. Nanostructured CuAl₂O₄: Co-precipitation synthesis, optical and photocatalytic properties. *Ceramics International*, v. 42, n.12; p. 14121-14125, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.026>
- ZHANG, L. *et al*. Photocatalytic degradation and inactivation of Escherichia coli by ZnO/ZnAl₂O₄ with heteronanostructures. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 24, n. 3, p. 743–749, 2014. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63120-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63120-4)
- SUMATHI, S.; KAVIPRIYA, A. Structural, optical and photocatalytic activity of cerium doped zinc aluminate. *Solid State Sciences*, v. 65, p. 52–60, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.01.003>
- GÓMEZ-SOLÍS, C. *et al*. Photocatalytic activity of MAl₂O₄ (M = Mg, Sr and Ba) for hydrogen production. *Fuel*, v. 188, p. 197–204, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.038>
- TALEBI, R.; KHADEMOLHOSEINI, S.; RAHNAMAEIYAN, S. Preparation and characterization of the magnesium aluminate nanoparticles via a green approach and its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, n. 2, p. 1427–1432, 2016.b DOI: [10.1007/s10854-015-3907-1](https://doi.org/10.1007/s10854-015-3907-1)
- VENKATARAMANA, C. *et al*. Photocatalytic degradation of polyethylene plastics by NiAl₂O₄ spinels-synthesis and characterization. *Chemosphere*, v. 265, p. 129021, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129021>
- FOLETTTO, E. L. *et al*. Synthesis of ZnAl₂O₄ nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 163, n. 15, p. 29-33, 2012, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.039>
- QUEIROZ, Renan M. *et al*. Structural and thermal characterization of Ni_xZn_{1-x}Al₂O₄ synthesized by the polymeric precursor method. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, [s.l.], v. 124, n. 2, p.1023-1028, 16 dez. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-5056-4>.
- NASCIMENTO, N. M. P do, *et. al*. Synthesis of Mesoporous Zn_{1-x}M_xAl₂O₄ substituted by Co²⁺ and Ni²⁺ Ions and Application in the Photodegradation of Rhodamine B. *Materials*, v. 13, p. 2150–2170, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13092150>
- BATTISTON, S. *et al*. Synthesis of zinc aluminate (ZnAl₂O₄) spinel and its application as a photocatalyst. *Materials Research*, [s.l.], v. 17, n. 3, p.734-738, jun. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000073>
- STRINGHINI, F. M. *et al*. Photocatalytic activity of ZnAl₂O₄ spinel for procion red degradation under UV irradiation. *Latin American Applied Research*, v. 45 n. 1, p. 51-55, 2015. DOI: [10.52292/j.laar.2015.371](https://doi.org/10.52292/j.laar.2015.371)
- RAGUPATHI. C.; JUDITH, V. J.; JOHN KENNEDY, L. , Preparation, characterization and catalytic properties of nickel aluminate nanoparticles: A comparison between conventional and microwave method. *Journal of Saudi Chemical Society*. v.21, p. S231-S239, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.01.006>
- BARBOSA, L. C. A. *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa. UFV. 2007.