



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Espinélios $Zn_2SnO_4-Zn_2TiO_4$ obtidos pelo
método Pechini modificado, aplicados na
descoloração de azo corante**

JACQUELINE MORAIS DA COSTA

SAPIENTIA AEDIFICAT

JOÃO PESSOA – PB
MARÇO/2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Espinélios $Zn_2SnO_4-Zn_2TiO_4$ obtidos pelo
método Pechini modificado, aplicados na
descoloração de azo corante**

JACQUELINE MORAIS DA COSTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento as exigências para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos
2^o Orientadora: Dr^a. Márcia Rejane Santos da Silva

* Bolsista



JOÃO PESSOA – PB
MARÇO/2015

C837e Costa, Jacqueline Morais da.
Espinélios $Zn_2SnO_4-Zn_2TiO_4$ obtidos pelo método Pechini modificado, aplicados na descoloração de azo corante / Jacqueline Morais da Costa.- João Pessoa, 2015.
77f. : il.
Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Márcia Rejane Santos da Silva
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1. Química inorgânica. 2. Solução sólida $Zn_2(Sn,Ti)O_4$.
3. Espinélio. 4. Método Pechini modificado. 5. Fotocatálise.

UFPB/BC

CDU: 546(043)

Espinélios $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ obtidos pelo método de Pechini modificado, aplicados na descoloração de azo corante.

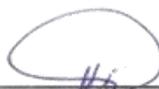
Dissertação de Mestrado da aluna Jacqueline Morais da Costa aprovada pela banca examinadora, em 09 de março de 2015.



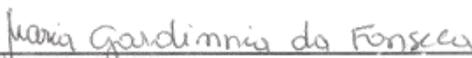
Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



Profa. Dra. Márcia Rejanê Santos da Silva
2ª. Orientadora



Prof. Dr. Valdeir Duarte Leite
Examinador



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Examinadora

*"Você não sabe o quanto eu caminhei
Pra chegar até aqui
Percorri milhas e milhas antes de dormir
Eu nem cochilei
Os mais belos montes escalei
Nas noites escuras de frio chorei..."*
(CIDADE NEGRA)

Dedido este trabalho a toda minha família...

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida concedido e por ter me dado força para enfrentar todas as dificuldades no decorrer desse trabalho.

Aos meus pais, irmãos, sobrinhos pelo amor, apoio e incentivo.

As minhas orientadoras, Dra Iêda Maria e Dra Márcia Rejane, pelos ensinamentos durante a execução desse trabalho.

Ao proferror Dr Gouveia pela disponibilidade do laboratório.

A Railton Barbosa, por todo companheirismo, paciência e apoio durante todo esse tempo.

A Laís Chantelle, por toda ajuda na construção dessa dissertação.

Aos amigos do Lacom: Alline Souza, Abraão Augusto, Ana Flávia, Alex Meireles, Ana Rita, Andréa Suame, André Menezes, Arnayra Sonayra, Cleibson Lima, Danniely Ribeiro, Denise Brito, Deoclécio Brito, Fátima Pereira, Francisco Rodrigues, Graycy Cavalcanti, Guilherme Leocárdio, Herbet Bezerra, Kaline Sousa, Juliana Kelly, João Jarllys, Kleber Figueiredo, Líbia Nayane, Leandro Oliveira, Saloana Santana, Mariana Brito, Pedro Henrique, Rafael Araújo, Raquel Finazzi, Suelen Alves, Thiago Marinho e Walter Alves.

Aos professores da banca examinadora.

A Capes pela bolsa concedida.

Ao Cnpq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 GERAL.....	3
2.2 ESPECÍFICOS	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 ESPINÉLIOS.....	4
3.1.1 Estanato de zinco.....	6
3.1.2 Titanato de zinco	7
3.1.3 Solução sólida de estanho e titanato de zinco	9
3.2 MÉTODO PECHINI.....	10
3.3 FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS.....	12
3.3.1 Processos oxidativos avançados.....	12
3.3.2 Fotocatálise heterogênea.....	13
3.4 Zn_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 COMO FOTOCATALISADOR.....	16
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	18
4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	18
4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS	18
4.2.1 Preparação do citrato de estanho	18
4.2.3 Síntese de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x=0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$).....	20
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	23
4.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	23
4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	25
4.3.3 Espectroscopia Raman.....	25
4.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	25
4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS	27
4.4.1 Características do corante	27

4.4.2	Processo fotocatalítico	28
4.4.3	Ensaios fotocatalíticos.....	29
5.1	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE.....	31
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$	34
5.2.1	Avaliação da estrutura da solução sólida.....	34
5.2.2	Avaliação da ordem estrutural a curto alcance.....	38
5.2.3	Área superficial específica (S_{BET}).....	43
5.3	APLICAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES NA DESCOLORAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO AZO-CORANTE.....	44
6	CONCLUSÕES	51
7	TRABALHOS FUTUROS.....	52
	REFERÊNCIAS	53

RESUMO

Título: Espinélios Zn_2SnO_4 - Zn_2TiO_4 obtidos pelo método Pechini modificado, aplicados na descoloração de azo corante.

Autora: Jacqueline Morais da Costa

Orientadores: Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Dr^a. Márcia Rejane Santos da Silva

O estanato (Zn_2SnO_4) e o titanato de zinco (Zn_2TiO_4) são óxidos do tipo espinélio inverso, destacam-se devido a suas propriedades óticas, elétricas, magnéticas, semicondutoras e fotocatalíticas. Nesse trabalho, os dois materiais foram combinados com a finalidade de obter uma solução sólida, $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$, ($x= 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$), utilizando o método Pechini modificado, de modo a investigar a influência da substituição dos íons Sn^{4+} por íons Ti^{4+} na rede do espinélio para aplicação como catalisadores na fotodescoloração do corante amarelo remazol ouro. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis), espectroscopia Raman e medida de área superficial por BET. Os resultados de DRX mostraram que os materiais apresentaram alta organização a longo alcance, quando calcinados a 700 °C, utilizando acetato de zinco e pH 1. Os espectros de IV e Raman confirmaram a presença dos octaedros $[ZnO_6]$, $[TiO_6]$, $[SnO_6]$ e tetraedro (ZnO_4). Os parâmetros utilizados na descoloração do corante foram: massa fixa de catalisador e tempos de radiação. Os resultados mostraram que um maior tempo de radiação proporcionou maior eficiência. O Zn_2SnO_4 apresentou o melhor resultado, com descoloração de 81% após 4 h de radiação. À medida que o estanho foi substituído pelo titânio na estrutura do espinélio, a eficiência do catalisador foi decrescendo, chegando a 37% para o Zn_2TiO_4 .

Palavras-chave: solução sólida $Zn_2(Sn,Ti)O_4$, espinélio, método Pechini modificado, fotocatalise.

ABSTRACT

Title: Spinel Zn_2SnO_4 - Zn_2TiO_4 obtained by the modified-Pechini method, applied in decolorization of an azo dye.

Author: Jacqueline Morais da Costa

Advisers: Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Dr^a. Márcia Rejane Santos da Silva

Zinc stannate (Zn_2SnO_4) and zinc titanate (Zn_2TiO_4) are inverse spinel-type oxides and stand out due to their optical, electrical, magnetic, semiconductor and photocatalytic properties. In this work, the two materials were combined in order to obtain a solid solution, $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x = 0; 0.25; 0.50; 0.75; 1.0$), using the modified-Pechini method, in order to evaluate the influence of the Sn^{4+} ions substitution by Ti^{4+} ones in the spinel lattice for application as catalysts in the photodiscoloration of the golden yellow remazol. Catalysts were characterized by the X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Raman spectroscopy and surface area measurements (BET). XRD results showed that the materials presented a high long range order when heat treated at 700 °C, using zinc acetate and pH = 1. IR and Raman spectra confirmed the presence of the $[TiO_6]$ and $[SnO_6]$ octahedra and (ZnO_4) tetrahedron. The parameters used in the dye discoloration were: catalyst mass and irradiation times. The results showed that a higher irradiation time provided a better efficiency. Zn_2SnO_4 presented the best result, with 81 % of discoloration after 4 h of irradiation. As tin was replaced by titanium in the spinel structure, the catalyst efficiency decreased, achieving 37 % for the Zn_2TiO_4 .

Keywords: $Zn_2(Sn,Ti)O_4$ solid solution, spinel, modified-Pechini method, photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina do espinélio, adaptado de JOB, 2014 ^[17]	4
Figura 2: Esquema da síntese do método de Pechini ^[86]	11
Figura 3: Mecanismo de excitação de um semicondutor, adaptado de NOGUEIRA e JARDIM, 1998 ^[6]	14
Figura 4: Fluxograma para a obtenção do citrato de estanho.	19
Figura 5: Fluxograma para a obtenção do citrato de titânio.	20
Figura 6: Fluxograma da síntese de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$) pelo método dos precursores poliméricos.....	22
Figura 7: (a) Esquema do reator; (b) Imagem do interior do fotoreator; (c) Imagem das placas contendo o corante e o fotocatalisador, dentro do fotoreator.	29
Figura 8: Difratomogramas de raios-X para o Zn_2TiO_4 variando o precursor de zinco, calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$	31
Figura 9: Difratomogramas de raios-X para o Zn_2SnO_4 variando o pH, calcinados a.....	32
Figura 10: Difratomogramas de raio-X do Zn_2SnO_4 (a) e do Zn_2TiO_4 (b) calcinados a $600, 650$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$	33
Figura 11: Difratomogramas de raio-X das amostras calcinadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$	34
Figura 12: Difratomogramas de raio-X dos pós de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, *após lavagem com ácido cítrico.	35
Figura 13: Parâmetros de rede do $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ lavado (a); não lavado (b).....	37
Figura 14: Cristalinidade relativa do $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$	37
Figura 15: Espectros na região do infravermelho das soluções sólidas.....	38
Figura 16: Espectros Raman das amostras das soluções sólidas.....	39
Figura 17: Espectros de absorção na região do ultravioleta das amostras de Zn_2SnO_4 , $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$, $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$, $Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$ e Zn_2TiO_4	42
Figura 18: Espectros de UV-Vis das soluções do corante após fotocatalise (a) e resultados de descoloração referente à banda em 411 para o Zn_2SnO_4 (b).....	45
Figura 19: Espectros de UV-Vis das soluções do corante após fotocatalise (a) e resultados de descoloração referente à banda em 411 para o $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ (b).	46
Figura 20: Espectros de UV-Vis das soluções do corante após fotocatalise (a) e resultados de descoloração referente à banda em 411 para o $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$ (b).	46
Figura 21: Espectros de UV-Vis das soluções do corante após fotocatalise (a) e resultados de descoloração referente à banda em 411 para o $Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$ (b).	46
Figura 22: Espectros de UV-Vis das soluções do corante após fotocatalise (a) e resultados de descoloração referente à banda em 411 para o Zn_2TiO_4 (b).....	47
Figura 23: Espectros de UV-vis das soluções após adsorção (a) e resultados de descoloração referente à banda 411 nm para a solução sólida.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estanato e titanato de zinco aplicados na degradação de diversos corantes e poluentes orgânicos.	16
Tabela 2: Reagentes utilizados no processo de síntese do catalisador.	18
Tabela 3: Valores referentes às quantidades dos reagentes para a obtenção do titanato de zinco, variando precursor.....	20
Tabela 4: Valores referentes às quantidades dos reagentes para a obtenção dos estanatos e titanatos de zinco.....	21
Tabela 5: Informações sobre o corante, adaptado de MOURA, 2012 ^[122]	28
Tabela 6: Parâmetros de rede, largura a meia altura e volume da célula unitária das amostras.....	36
Tabela 7: Atribuições dos deslocamentos das bandas do espectro Raman (em cm ⁻¹) para a solução sólida.....	41
Tabela 8: Valores de <i>band gap</i> da solução sólida obtidos a partir das curvas UV-vis.	43
Tabela 9: Valores da área superficial (S_{BET}) tamanho de partícula (P_{BET}) e tamanho de cristalito (TC) da solução sólida.	43

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Å	<i>Ångström (unidade de comprimento)</i>
BC	<i>Banda de condução</i>
BV	<i>Banda de valência</i>
C_f	<i>Concentração final</i>
C_i	<i>Concentração inicial</i>
D	<i>Doador</i>
DRX	<i>Difratometria de raios-X</i>
e⁻	<i>Elétron</i>
E⁰	<i>Potencial de redução</i>
E_g	<i>Energia Band gap</i>
eV	<i>Elétron-voltz</i>
h⁺	<i>Buraco</i>
IV	<i>Infravermelho</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MEV	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>
P_{BET}	<i>Tamanho de partícula</i>
POAs	<i>Processos oxidativos avançados</i>
R	<i>Receptor</i>
RNL	<i>Remazol amarelo ouro</i>
SC	<i>Semicondutor</i>
S_{BET}	<i>Área superficial</i>
UV	<i>Ultravioleta</i>
TC	<i>Tamanho de cristalito</i>

1. INTRODUÇÃO

As indústrias são uma fonte de poluição, devido aos resíduos lançados ao ambiente sem nenhum tratamento adequado. O setor têxtil se destaca nesse sentido. Estima-se que 30% da quantidade total de corantes são perdidos nos resíduos de processo de tingimento, pois os corantes possuem uma baixa fixação celulósica^[1]. Afetam significativamente as propriedades físico-químicas da água e inibem a penetração da luz solar nos rios reduzindo as suas atividades fotossintéticas^[2].

Entre os diversos corantes utilizados nas indústrias têxteis, o tipo azo apresenta um ou mais grupos $-N=N-$, ligados a compostos aromáticos^[3], que refletem em propriedades carcinogênica e mutagênica. Frente a este cenário, surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento, que sejam limpas e altamente eficientes.

Dentre as alternativas tecnológicas para tratamento de resíduos, os processos oxidativos avançados (POA's) se destacam devido à sua alta eficiência na degradação^[4,5] de inúmeros compostos orgânicos, tais como: pesticidas, surfactantes, clorofenois, benzeno entre outros. Esses processos apresentam a capacidade de mineralizar os poluentes transformando contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos^[6].

Os POA's são baseados na geração do radical hidroxila HO^\bullet espécie altamente reativa e com alto poder oxidante, ($E_o = 2,80$ V),^[7]. Esses radicais podem ser gerados a partir de vários processos como, por exemplo, a partir da fotocatalise heterogênea que é um tipo de POA que utiliza semicondutores na produção de radicais hidroxila por meio da irradiação de luz UV ou visível^[8].

Esses fotocatalisadores, em geral, são óxidos semicondutores que suspensos em água e irradiados sob luz UV, em um comprimento

de onda maior ou igual ao seu *band gap*, agem como catalisador e gera radicais hidroxilas e intermediários de menor reatividade [9,10]. Esses radicais são capazes de degradar as moléculas orgânicas, proporcionando a descoloração de soluções.

Os óxidos semicondutores de estrutura do tipo espinélio vêm sendo muito empregado em sistemas fotocatalíticos^[11,12,13]. Entre eles, destacam-se os espinélios estanato (Zn_2SnO_4) e titanato de zinco (Zn_2TiO_4). Dessa maneira o interesse desse trabalho é combinar esses dois materiais para obtenção da solução sólida $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ e avaliar suas propriedades fotocatalíticas na degradação de um corante azo.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Sintetizar e caracterizar os pós cerâmicos de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x=0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) pelo método Pechini modificado e avaliar a eficiência fotocatalítica na descoloração de soluções aquosas do corante remazol amarelo ouro (RNL).

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Otimizar o processo de síntese do Zn_2SnO_4 e das soluções sólidas, utilizando o método Pechini modificado, de modo a obter materiais monofásicos.
- ✓ Investigar a influência da substituição dos íons Sn^{4+} por íons Ti^{4+} na rede cristalina do espinélio e caracterizá-los a curto e a longo alcance.
- ✓ Comparar esses fotocatalisadores no processo fotocatalítico de descoloração do azo corante remazol amarelo ouro.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ESPINÉLIOS

De modo geral, os espinélios (Figura 1) são óxidos de fórmula básica AB_2O_4 pertencentes à classe dos compostos isoestruturais do aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$)^[14], cuja estrutura, foi determinada por Bragg^[15] e Nishikawa,^[16] em 1915.

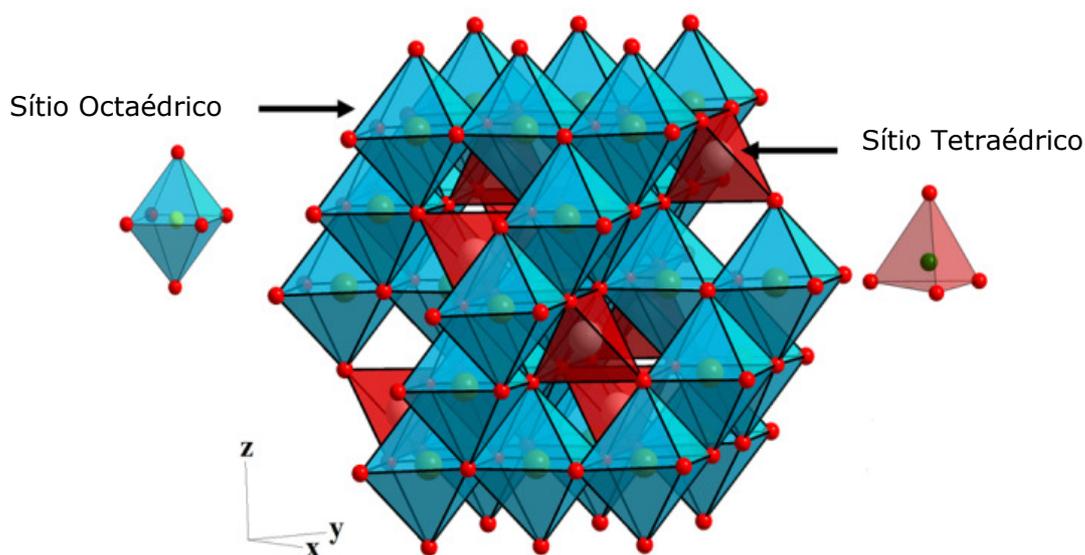


Figura 1: Estrutura cristalina do espinélio, adaptado de JOB, 2014^[17].

Usualmente, os espinélios encontram-se sob a forma de óxidos mistos, que possuem propriedades óticas, elétricas, magnéticas térmicas e catalíticas^[18,19,20], que levam a uma variedade de aplicações como materiais magnéticos, semicondutores^[21,22], pigmentos cerâmicos e refratários de altas relevâncias tecnológica e industrial^[23]. Além disso, sua estrutura é utilizada como modelo para estudos que exploram a alta estabilidade de íons em coordenações octaédrica e tetraédrica.

Para um composto com estrutura tipo espinélio, há 96 interstícios entre os ânions em uma célula unitária, sendo 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. Entretanto,

somente 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo que 8 ocupam interstícios tetraédricos e 16 sítios octaédricos vazios no espaço intersticial da estrutura. Isso corresponde a 1/8 de sítios tetraédricos ocupados e 1/2 de sítios octaédricos disponíveis ocupados^[24].

O espinélio apresenta oito unidades de fórmula AB_2O_4 na célula unitária, em um empacotamento cúbico de face centrada pertencendo ao grupo espacial $Fd3m$ $[Oh_7]$ ^[25]. Em muitos casos, o elemento A representa um íon de metal divalente e o elemento B representa um íon de metal trivalente ou tetravalente^[23]. Os cátions A têm quatro oxigênios vizinhos, ao passo que os cátions B têm seis, ao todo são 32 íons de oxigênio e 24 cátions na célula unitária.

Os espinélios podem ser distinguidos de acordo com o arranjo atômico, por ele adotado, como: normais $\{(A)[B_2]O_4\}$ ou inversos $\{(A)[AB]O_4\}$ ^[26] em que () e [] denotam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. De um lado, nas estruturas normais, os cátions bivalentes ocupam os sítios tetraédricos (A) e os cátions trivalentes ou tetravalentes encontram-se nos sítios octaédricos [B]. Por outro lado, nas estruturas inversas, os cátions trivalentes ou tetravalentes ocupam os sítios octaédricos, enquanto que os cátions bivalentes adentram tanto nos sítios tetraédricos quanto octaédricos^[27].

Vale ressaltar que as propriedades físicas dos espinélios dependem não só da natureza dos íons metálicos, mas também da distribuição desses íons nos sítios tetraédricos e octaédricos^[28]. Alguns fatores influenciam nessa distribuição dos íons, como a configuração eletrônica e a relação entre o tamanho do íon e o tamanho do interstício^[29]. Como exemplo de espinélio normal pode-se citar o $MgAl_2O_4$ e o $CoCr_2O_4$ e como espinélio inverso, pode-se destacar também o $NiFe_2O_4$, Mg_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 .

Os materiais que apresentam estrutura espinélio são objeto de grande interesse científico e tecnológico devido à capacidade em

acomodar diferentes cátions em sua estrutura, oferecendo propriedades físicas e químicas diferentes da fase original^[30].

Dentre o grupo dos espinélios, os titanatos e estanatos se destacam, por possuírem uma ampla aplicação na área dos materiais cerâmicos, como em sensores de umidade^[31], material de detecção de gás^[32], material anódico para pilhas de lítio^[33], pigmentos cerâmico^[34,35,36], fotocatalisador para degradação de poluentes orgânicos^[37,38] e corantes têxteis^[21,39,40,41], como também em catálise de hidrogenação^[42] e propriedades fotoluminescentes^[43].

A literatura reporta diversos trabalhos de síntese dos espinélios Zn_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 por diferentes métodos entre eles estão: estado sólido^[44,45,46], co-precipitação^[37,40], sol gel^[31,47], hidrotermal assistido por micro-ondas^[21], polimerização de complexos^[48], hidrotermal convencional^[38,39,49,50], evaporação térmica^[51,52] e ativação mecânica^[41,53].

3.1.1 Estanato de zinco

O estanato de zinco (Zn_2SnO_4) ou óxido ternário de zinco e estanho foi preparado pela primeira vez por Coffeen^[54] por um método úmido e definido como um óxido.

Zn_2SnO_4 é um semicondutor transparente do tipo *n*, com *band gap* direto^[55,56], apresenta estrutura espinélio inverso de simetria cúbica de notação $(Zn^{2+})[Sn^{4+}Zn^{2+}]O_4$. O zinco ocupa ambos os sítios e o estanho ocupa apenas sítios octaédricos. Conseqüentemente a seguinte coordenação de poliedros está presente na estrutura: SnO_6 , ZnO_6 e ZnO_4 .

Fu *et al.*^[31] sintetizaram filmes de $Zn_2SnO_4-LiZnVO_4$ através do método sol gel utilizando $ZnCl_2$, $SnCl_2$ e $LiVO_3$ como materiais de partida, sendo o mesmo utilizado em estudo de filmes detectores de umidade.

Hashemi *et al.*^[44] sintetizaram o Zn_2SnO_4 pelo método cerâmico através do aquecimento de uma mistura estequiométrica na proporção de 2:1 $ZnO:SnO_2$, durante 3 h em intervalos de temperatura variando de 1000-1280 °C.

Lou *et al.*^[49] sintetizaram Zn_2SnO_4 pelo método hidrotermal de baixa temperatura, com temperaturas de 200 °C por 24 h partindo do acetato de zinco e cloreto de estanho II como reagentes de partida, com o intuito de avaliar suas propriedades fotocatalíticas.

Devido a sua alta mobilidade eletrônica, alta condutividade elétrica e baixa absorção no visível^[21], o estanato de zinco apresenta aplicações promissoras sendo um importante membro da família dos estanatos e vem ganhando grande destaque nos últimos anos devido sua vasta aplicação, em dispositivos fotoeletrônicos, material de detecção de gás^[32], material anódico para pilhas de lítio^[33], células sensibilizadoras para detecção de corantes^[57,58,59], adsorvente para remoção de corante^[60] e como fotocatalisador para degradação de benzeno^[37], fenol^[38] e corantes têxteis^[21,22,39,50,61].

3.1.2 Titanato de zinco

O ortotitanato de zinco (Zn_2TiO_4) ou titanato de zinco, assim como o Zn_2SnO_4 , é um semicondutor com um *band gap* direto^[62,63,64], apresenta um material com estrutura do tipo espinélio inverso de simetria cúbica representado por $[Zn(Zn,Ti)O_4]$, em que o zinco está coordenado a oxigênios em simetria tetraédrica e octaédrica e o titânio em simetria octaédrica^[34,65,66].

Os estudos relativos ao diagrama de fases e à caracterização cristalográfica do sistema $ZnO-TiO_2$ foram publicados na década de 60^[67]. As três fases existentes no sistema $ZnO-TiO_2$, Zn_2TiO_4 , $Zn_2Ti_3O_8$ e $ZnTiO_3$ foram identificadas^[68]. Uma base de dados para este sistema foi criada evidenciando dois compostos: o espinélio

(Zn_2TiO_4) e a ilmenita (ZnTiO_3)^[69]. O Zn_2TiO_4 é estável a temperatura ambiente até sua temperatura de fusão (1550 °C), enquanto ZnTiO_3 é estável até 947 °C, e acima dessa temperatura, se decompõe em Zn_2TiO_4 e TiO_2 ^[70,71].

Iordanova *et al.*^[41] sintetizaram misturas de Zn_2TiO_4 e ZnTiO_3 pelo método de ativação mecânica, utilizando um moinho planetário de bola com moagens que variaram de 15 a 120 minutos e partiram das proporções de 1:1 $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$. A fase do Zn_2TiO_4 foi obtida no tempo de 45 minutos com velocidade 1000 rpm.

Janz *et al.*^[48] prepararam $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Fe}$ nas concentrações de ($0 \leq x \leq 0,7$) pelo método de polimerização de complexos, utilizaram quantidades estequiométricas de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ para obtenção do material e para cristalização, calcinação de 1200 °C por 5h.

Zhang *et al.*^[72] obtiveram nanofios de $\text{Zn}_2\text{TiO}_4@\text{C}$ pelo método hidrotérmico partindo inicialmente uma relação molar $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ e $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ de 2:1.

Por apresentar uma alta estabilidade térmica^[73] o titanato de zinco vem se destacando como um material promissor no campo da ciência dos materiais. Em relação às suas aplicações, na área da catálise diferentes autores relatam o uso de Zn_2TiO_4 como adsorventes para a remoção de enxofre de gases de produtos de gaseificação^[74]. Como fotocatalisador tanto na degradação de corante^[47,75,76], acetona^[77] e pesticida^[78], como também na fotodecomposição de água para geração de hidrogênio^[42,45]. Outras aplicações deste material é como pigmento cerâmico^[34,35,36] além de apresentar propriedades fotoluminescentes^[43].

3.1.3 Solução sólida de estanato e titanato de zinco

Diante da grande importância dos espinélios apresentados a síntese da sua forma conjugada $Zn_2(Sn,Ti)O_4$, foi estudada no presente trabalho, tendo em vista que as propriedades físicas dessa solução sólida não foram tão bem exploradas.

Wang e Xu^[79] foram os primeiros a relatar a síntese de titanato e estanato de zinco $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ com $0 \leq x \leq 1$ pela reação no estado sólido em temperaturas de 500 a 1300 °C em tempos que variaram de 2 a 42 h. Estes pesquisadores mostraram que a solução sólida monofásica intermediária $Zn_2Sn_{0.50}Ti_{0.50}O_4$ é formada apenas quando calcinada a 1300 °C durante 42 h. Quando tratadas a outras temperaturas este composto deixa de ser uma solução sólida, formando compostos diferentes, Zn_2TiO_4 e Zn_2SnO_4 , como também fases dos óxidos de partida (SnO_2 , TiO_2 e ZnO).

Da mesma forma, em estudo posterior, os mesmos autores avaliaram as propriedades fotocatalíticas e verificaram a inatividade da solução sólida intermediária^[80]. De forma diferente, Wang e Xu^[81] sintetizaram pelo método de co-precipitação com $0 \leq x \leq 1$, o que levou a um abaixamento da temperatura e do tempo de síntese. As soluções sólidas monofásicas foram obtidas a 1000 °C por 2 h

Yuan, Tian e Liu^[82] sintetizaram $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ para $x=0$ e 0,1 pelo método hidrotermal com um tempo reacional de 24 h e temperatura de 180 °C e verificaram a eficiência da solução sólida como material anódico para bateria de lítio.

Em estudo recente Chen *et al.*^[83] sintetizaram essa solução sólida pelo método convencional cerâmico para concentrações de $x=0$ e 0,1 em patamares que variaram de 1175-1250 °C por 4 h e avaliaram as propriedades dielétricas desse sistema.

3.2 MÉTODO PECHINI

O método de Pechini modificado foi escolhido para este trabalho devido à sua elevada reprodutibilidade e baixo custo, quando comparado a outros métodos de síntese química para a preparação dos pós de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$. Nosso grupo de pesquisa obteve com sucesso, pós de Zn_2TiO_4 pelo método de Pechini modificado em uma temperatura inferior a $700\text{ }^\circ\text{C}$ ^[34,35,36]. No entanto, nenhum trabalho relatando a síntese de Zn_2SnO_4 e $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ pelo método de Pechini modificado foi encontrado na literatura. Em se tratando das propriedades fotocatalíticas da solução sólida constituída por Zn_2TiO_4 e Zn_2SnO_4 apenas um trabalho foi encontrado^[80].

O método Pechini^[84] consiste na formação de um complexo estável entre um ácido hidroxicarboxílico e cátions em uma solução aquosa obtido a partir de sais dos precursores metálicos. Em seguida, ocorre uma reação de poliesterificação, a partir da adição de um poliálcool (geralmente o etilenoglicol), sendo levemente aquecido ($80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$) até a obtenção de uma solução, resultando em uma rede rígida de um polímero orgânico ramificado com cátions uniformemente distribuídos^[1] (Figura 2).

Na etapa seguinte, ocorre a calcinação em que o poliéster é decomposto em CO_2 e H_2O . Para a decomposição das cadeias poliméricas, a temperatura utilizada é de $300\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$. A decomposição da parte orgânica residual em temperaturas mais altas (geralmente acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$) promove a cristalização do produto final^[1,85].

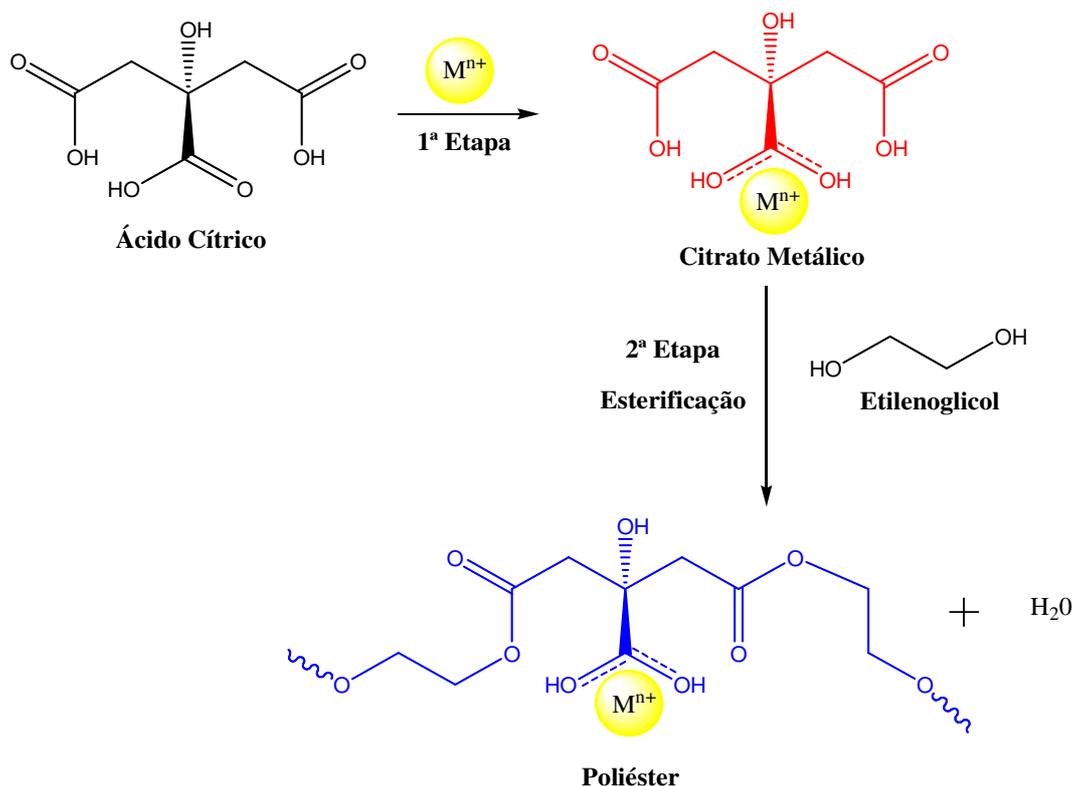


Figura 2: Esquema da síntese do método de Pechini ^[86].

São vários os fatores que podem influenciar um bom resultado na síntese. Entre eles, são destacados: proporção ácido cítrico/metálico, ácido cítrico/etileno glicol, *pH*, quantidades em excesso dos reagentes a serem utilizados, entre outros. A razão ácido cítrico/metálico está associada diretamente à estequiometria dos óxidos, buscando garantir que todos os cátions estejam quelados ^[87].

O método Pechini modificado apresenta como vantagens: elevada homogeneidade química, controle da estequiometria, baixo custo, uma vez que os reagentes usados em grandes quantidades são relativamente baratos e uma boa reprodutibilidade. As desvantagens são: grande quantidade de perda de massa, formação de agregados durante a calcinação, fases intermediárias e secundárias ^[88].

3.3 FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Geralmente, os corantes são compostos orgânicos que se dividem em dois grupos: naturais (de origem vegetal ou animal) e os corantes artificiais ou sintéticos. Dentre os corantes sintéticos, os do tipo azo têm recebido grande destaque. Cerca de 60 % dos corantes utilizados em indústrias têxteis são do tipo azo^[89], em que são caracterizados pela presença do grupo $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos^[90] sendo que a quebra dessa ligação leva à descoloração do corante.

Os azocorantes são uma fonte de poluição e mesmo os mais reativos podem sofrer uma degradação parcial, fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras levando à formação de compostos muito mais tóxicos que os corantes originais^[91-93]. Sendo assim, os principais problemas ambientais das indústrias têxteis estão relacionados com a utilização desses corantes, os quais são resistentes à degradação.

Vários métodos estão sendo estudados para degradação desses corantes, entre eles, podem ser destacados: biodegradação, métodos eletroquímicos, processos físicos (adsorção com carvão ativado) e processos combinados^[9].

3.3.1 Processos oxidativos avançados

Várias tecnologias avançadas têm sido recentemente utilizadas no tratamento de efluentes. Dentre essas técnicas, os processos oxidativos avançados (POA's) têm recebido crescente atenção por serem mais sustentáveis a longo prazo, quando comparados ao tratamento biológico que requer longos tempos para degradação das substâncias orgânicas^[6].

Os POA's apresentam uma série de vantagens sobre outros métodos de tratamento de efluentes, sendo extremamente eficientes na degradação de diversos poluentes convertendo-os em vários intermediários e produtos finais menos tóxicos e muitas vezes em baixas concentrações^[92].

Os principais agentes oxidantes usados nos POAs são radicais hidroxila, superóxidos e oxigênio singleto que podem reagir com compostos orgânicos ou inorgânicos em taxas de reação muito elevadas. Em particular, os radicais hidroxila são um forte agente oxidante ($E^0 = 2,8 \text{ V}$)^[90], promovem a degradação de todos os compostos orgânicos, podem ser gerado facilmente a partir de semicondutores fotoativados^[1, 94-96].

Os POA's dividem-se em sistemas homogêneos, que envolvem reações usando H_2O_2 na presença de luz ultravioleta (UV); e heterogêneos, em que podem ser destacados os processos que envolvem a utilização de semicondutores^[3]. Existem mecanismos na forma direta e indireta, sempre com a produção de elétrons-buracos pela fotoexcitação do catalisador. No mecanismo direto, a molécula do corante adsorve diretamente sobre a superfície do catalisador, para formar um estado reativo onde ocorrerá a oxidação direta^[97,98]. Em contrapartida, o mecanismo indireto acontece pela reação do par e^-/h^+ com outras moléculas que por sua vez formam radicais hidroxila que degradam o corante^[99].

3.3.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise tem aplicações ambientais importantes, sendo uma tecnologia eficiente na degradação de poluentes em água, tanto orgânicos quanto inorgânicos^[100-103]. Além do mais, a fotocatálise tem se mostrado eficaz não somente na geração de gás hidrogênio^[104-106], mas também na destruição de micro-

organismos^[107,108], combate às células tumorais^[109,110], controle de odores e purificação do ar^[111].

O mecanismo de excitação de um semicondutor está representado na Figura 3, o qual envolve a ativação de um semicondutor (SC) por luz solar ou por luz artificial^[3]. A irradiação de fótons deverá ter energia igual ou superior ao *band gap* (E_g) do semicondutor, para que ocorra a excitação do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), tendo como resultado a formação de uma deficiência eletrônica (h^+) na BV, e um elétron (e^-) na BC. A absorção de fótons com energia menor que E_g ou de maior comprimento de onda geralmente causam a dissipação de energia na forma de calor^[112].

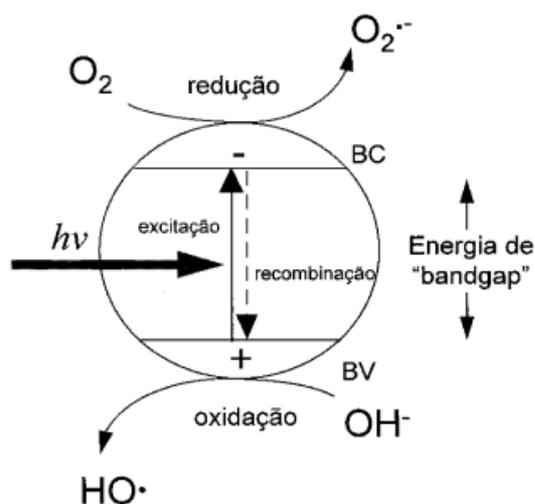


Figura 3: Mecanismo de excitação de um semicondutor, adaptado de NOGUEIRA e JARDIM, 1998^[6].

Os pares elétron-buraco (e^-/h^+) são as espécies químicas que iniciam as reações redox na superfície do semicondutor desde que não haja recombinação, pois, quando isso acontece, a eficiência da fotocatalise é reduzida^[113]. Por outro lado, se as cargas fotogeradas migrarem para a superfície e encontrarem um receptor (R) e um doador de elétrons (D) adsorvidos, uma transferência de cargas ocorre, conforme descrito nas equações (1) a (3) ^[6, 114].



Na presença de oxigênio e água, o receptor de elétrons é geralmente oxigênio. O O_2 é então reduzido a um radical aniônico superóxido $O_2^{\bullet-}$ (eq. 4) ou, dependendo do pH , em sua forma protonada, o radical hidropéroxido (HOO^\bullet) (eq. 5). Estes radicais podem reagir entre eles para formar o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 (eq. 6), e o radical hidroxila, HO^\bullet (eq. 7 e 8), que é extremamente reativo^[114].



Além do mais, as deficiências eletrônicas (h^+) também podem reagir com a água (eq. 9) adsorvidos na superfície do catalisador, para que ocorra a formação do radical hidroxila^[114].



Uma vez formado o radical hidroxila, este reage com moléculas e seu meio aquoso, oxidando-as. Isso faz com que se obtenha como produto final dióxido de carbono e água, no caso das moléculas orgânicas, processo este chamado de mineralização^[6].

Para que um semicondutor tenha características de um bom catalisador, deve apresentar as seguintes propriedades: elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula,

cristalinidade do material, natureza e quantidade de grupos ou espécies presentes na superfície do semicondutor^[115].

3.4 Zn₂SnO₄ e Zn₂TiO₄ COMO FOTOCATALISADOR

Muitos trabalhos reportam a degradação de diversos corantes e outros poluentes orgânicos, a partir do estanato de zinco e titanato de zinco, alguns deles estão representados na Tabela 1.

Tabela 1: Estanato e titanato de zinco aplicados na degradação de diversos corantes e poluentes orgânicos.

Material	Método de síntese	Poluente	Degradação (%)	Tempo (min)
Zn ₂ SnO ₄ ^[39]	Hidrotermal	Alaranjado de metila	70,3	100
Zn ₂ SnO ₄ ^[116]	Hidrotermal	Azul de metileno	70,0	60
Zn ₂ SnO ₄ ^[50]	Hidrotermal	Vermelho congo	85,0	245
Zn ₂ SnO ₄ ^[49]	Hidrotermal	Azul turquesa	91,0	120
		Preto reativo	95,0	
Zn ₂ SnO ₄ /SnO ₂ ^[117]	Hidrotermal	Azul de metileno	90,0	120
Zn ₂ TiO ₄ ^[78]	Comercial	Pirimicarbe	71,5	60
Zn ₂ TiO ₄ /ZnO ^[77]	Sol gel	Acetona	95,0	500
Zn ₂ TiO ₄ /ZnO ^[76]	Sol gel	Alaranjado de metila	90,0	180

Foletto *et al.*^[21] sintetizaram o Zn₂SnO₄ pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e avaliaram as propriedades fotocatalíticas frente à degradação do corante vermelho reativo 141 sob irradiação solar. Após um tempo de 270 min, a taxa de descoloração foi de 50% para o espinélio sintetizado em 10 min e de 38% para o de tempo de síntese de 5 min. Segundo os autores o melhor resultado de degradação pode ser atribuído a uma série de fatores, tais como: elevada área superficial e tamanho do poro.

Em estudo recente, Anchieta *et al.* [38] prepararam os espinélios Zn_2SnO_4 , $ZnAl_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$ pelos métodos hidrotermal e solvotermal com a finalidade de investigar suas propriedades fotocatalíticas frente à degradação do fenol. Sob irradiação solar o estanato teve melhor eficiência, com um percentual de 80% de degradação após 6 h.

Lou *et al.* [49] prepararam o Zn_2SnO_4 pelo método hidrotérmico e avaliaram a fotodegradação dos corantes azul reativo e preto reativo. Verificaram 90 e 100% de degradação variando com a quantidade de catalisador para azul reativo em tempo de irradiação de 2 h sob lâmpada de mercúrio.

Darzi *et al.* [47] sintetizaram um nanocompósito de ZnO/Zn_2TiO_4 com diferentes morfologias pelo método sol gel e avaliaram sua eficiência fotocatalítica na degradação do corante violeta cristal. Os autores verificaram que o uso concomitante dos dois semicondutores apresentou um melhor resultado em comparação ao TiO_2 comercial.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Para a preparação dos espinélios em estudo, foram utilizados os reagentes de partida listados na Tabela 2.

Tabela 2: Reagentes utilizados no processo de síntese do catalisador.

Reagentes	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor
Acetato de zinco	$Zn(C_2H_3O_2)_2$	98,0	Vetec
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	Cargil
Ácido nítrico	HNO_3	65,0	Vetec
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,0	Vetec
Estanho metálico	Sn	99,0	Vetec
Hidróxido de amônio	NH_4OH	P.A.	Vetec
Isopropóxido de titânio	$Ti[OH(CH_3)_2]_4$	97,0-98,0	Hulls-AG
Nitrato de zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98,0	Vetec
Óxido de zinco	ZnO	99,0	Vetec
Zinco metálico	Zn	P.A	Merck

Os pós de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ foram sintetizados pelo método Pechini modificado, seguindo quatro etapas sucessivas: síntese do citrato de estanho, síntese do citrato de titânio, síntese das resinas de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ e calcinação. Tais etapas serão descritas detalhadamente nos itens a seguir.

4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

4.2.1 Preparação do citrato de estanho

O citrato de estanho foi obtido, conforme metodologia descrita por Lucena et al.^[118]. Inicialmente, dissolveu-se sob agitação

constante, uma quantidade de estanho (Sn^0), que variou para cada composição, em um béquer contendo 100 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico diluído $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em banho de gelo. Após total dissolução por cerca de 2 horas, foi adicionado o ácido cítrico correspondente. O pH da solução foi ajustado para 3 pela adição de hidróxido de amônio (NH_4OH). O fluxograma ilustrativo desse procedimento está representado na Figura 4.

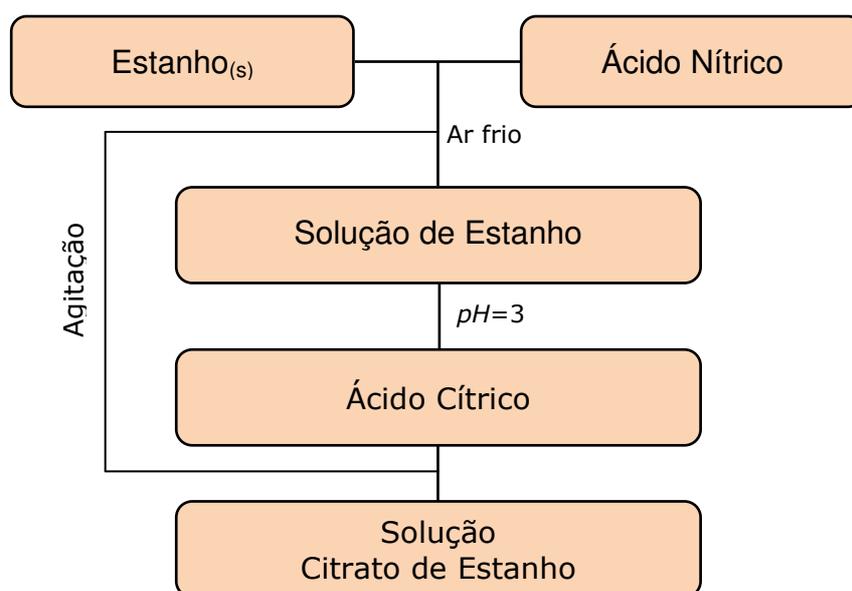


Figura 4: Fluxograma para a obtenção do citrato de estanho.

4.2.2 Preparação do citrato de titânio

Inicialmente 349,9100 g de ácido cítrico foram dissolvidos em um béquer contendo 300 mL de água destilada, sob uma agitação constante e aquecimento em uma temperatura de aproximadamente $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Após completa dissolução do ácido, foi adicionado, aos poucos com auxílio de uma bureta, 200 mL de isopropóxido de titânio. Uma vez adicionado todo o isopropóxido e mantendo-se o volume inicial da solução com adição de água destilada (sempre que necessário), obteve-se uma solução límpida de coloração amarelada, o citrato de titânio. Esta solução foi filtrada e armazenada em vidro âmbar para

posterior padronização por gravimetria,^[114] conforme ilustrado na Figura 5.

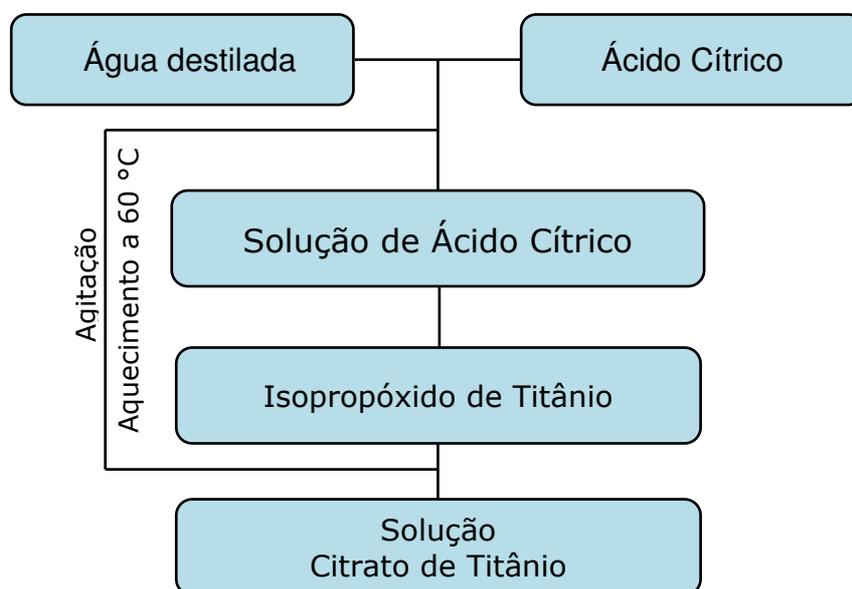


Figura 5: Fluxograma para a obtenção do citrato de titânio.

4.2.3 Síntese de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x=0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$)

Para otimização da síntese de titanato de zinco, diferentes precursores de zinco foram utilizados: $Zn(NO_3)_2$, $Zn(C_2H_3O_2)_2$, ZnO e $Zn_{(s)}$ como listado na Tabela 3.

Tabela 3: Valores referentes às quantidades dos reagentes para a obtenção do titanato de zinco, variando precursor.

Material	Precursores* / Ácido Cítrico (g)		Citrato de Titânio (g)	Etilenoglicol (mL)
	Zn	m_2		
	Acetato de zinco: $m_1=3,5998$			
Zn_2TiO_4	Nitrato de zinco: $m_1=4,8686$		5,8280	8,50
		9,4524		
	Óxido de zinco: $m_1=1,3346$			
	Zinco metálico: $m_1=1,0732$			

* m_1 = massa em gramas do precursor do metal.

** m_2 = massa em gramas de ácido cítrico.

No entanto, as sínteses de todas as soluções sólidas foram realizadas utilizando acetato de zinco, sendo solubilizado em água sob agitação constante, seguido da adição do ácido cítrico, Tabela 4.

Tabela 4: Valores referentes às quantidades dos reagentes para a obtenção dos estannatos e titanatos de zinco.

Material	Precursores* / Ácido Cítrico**		Citrato de Titânio	Etilenoglicol (mL)
	Sn	Zn		
Zn ₂ SnO ₄	m ₁ =0,3787 m ₂ =1,8386	m ₁ =1,4004 m ₂ =3,6772	-	1,10
Zn ₂ Sn _{0,75} Ti _{0,25} O ₄	m ₁ =0,3204 m ₂ =1,5597	m ₁ =1,5800 m ₂ =4,1487	0,6395	3,73
Zn ₂ Sn _{0,50} Ti _{0,50} O ₄	m ₁ =0,2134 m ₂ =1,0363	m ₁ =1,5783 m ₂ =4,1452	1,2779	3,78
Zn ₂ Sn _{0,25} Ti _{0,75} O ₄	m ₁ =0,1224 m ₂ =0,5944	m ₁ =1,8104 m ₂ =4,7550	2,1988	4,27

*m₁= massa em gramas do precursor do metal.

**m₂=massa em gramas de ácido cítrico.

Sendo assim, o citrato de titânio foi adicionado lentamente à solução de citrato de estanho e por último foi adicionada a solução de citrato de zinco. O *pH* da solução foi ajustado para 1,0 pela adição de ácido nítrico. A solução foi aquecida e finalmente o etilenoglicol foi adicionado também sob agitação constante a uma temperatura de aproximadamente 70 °C.

A fim de eliminar a água e obter uma resina polimérica, a solução foi submetida a um aquecimento de 90 °C até reduzir a metade do volume inicial. A resina foi pré-calcinada a 300 °C por 2 h, para obtenção de um pó precursor, que em seguida foi desaglomerado. Após tratamento térmico, as amostras foram calcinadas a 700 °C por 2 h.

De acordo com os difratogramas de raios-X os pós referentes às misturas com x=0,25; 0,50 e 0,75 apresentaram uma pequena quantidade de ZnO como fase secundária. Sendo assim foram

lavados com uma solução de ácido cítrico $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ para total eliminação da espécie, confirmado pelo DRX, e em seguida foi feita outra calcinação de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por meia hora para eliminação da matéria orgânica na superfície. Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (UV), espectroscopia Raman e análise de área superficial.

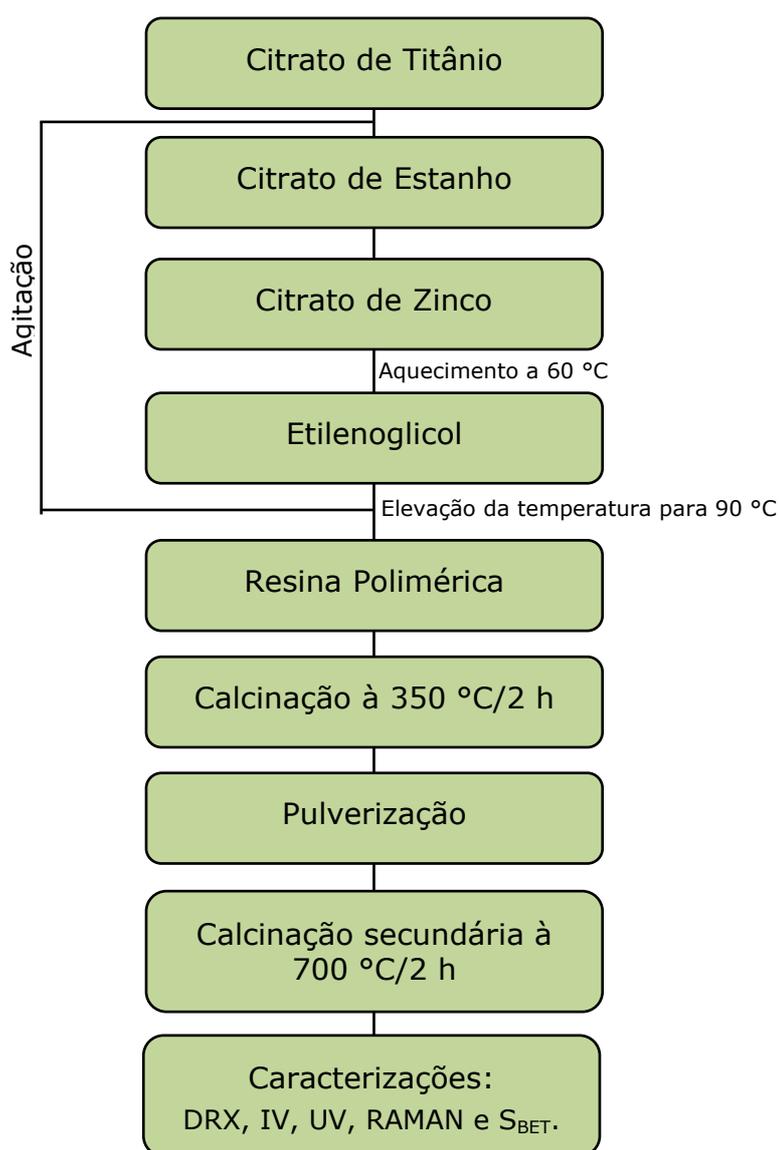


Figura 6: Fluxograma da síntese de $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$) pelo método dos precursores poliméricos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As técnicas de caracterização utilizadas tiveram como principal objetivo identificar a formação do material e as eventuais modificações ocorridas pelo método de síntese. As condições de análise estão descritas nos seus respectivos tópicos.

4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras foram analisadas em um difratômetro XRD-6000, da SHIMADZU, com radiação $K\alpha$ do Cu, potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram feitas varreduras no intervalo de 2θ entre 10 e 80°, com um passo de 0,02° e velocidade de 2°s⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais-LACOM na UFPB.

Os cálculos de parâmetro de rede foram realizados no programa Rede93^[119] utilizando os planos (1 1 1); (3 1 1); (4 4 0) e (5 1 1) da estrutura cúbica dos espinélio. Esses planos foram indexados de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS 24-1470 e 25-1164 referentes ao estanato de zinco e o titanato de zinco.

Os valores de largura a meia altura (FWHM) foram obtidos utilizando gaussianas dos picos dos difratogramas de raios-X, em especial o pico referente ao plano (311), que é o de maior intensidade da estrutura. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados empregando a equação de Scherrer (Eq. 10) e o volume da célula unitária cúbica foi determinado a partir equação 11.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \beta^2 = B^2 - b^2 \quad (10)$$

Em que:

- D: tamanho de cristalitos
 λ : comprimento de onda dos raios -X
 θ : ângulo de difração de Bragg
 β : valor da FWHM do pico mais intenso
 B: FWHM do pico 311
 B: FWHM do quartzo (padrão- SiO₂)

Em que:

$$V = a^3 \quad (11)$$

V: volume da célula (Å³)

"a" sendo o parâmetro de rede em (Å)

A cristalinidade relativa (CR) foi calculada a partir da relação entre as intensidades dos picos de difração de raios X, obtida para os difratogramas das amostras para todas as concentrações da fase espinélio. A evolução da cristalinidade relativa da solução sólida foi obtida considerando 100% cristalina, a amostra com maior intensidade do pico (311) - I₁₀₀, obtido a partir da equação 12.

$$CR = \frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} \times 100 \quad (12)$$

Em que:

I: intensidade relativa ao pico da amostra observada;

I₀: pico referente ao Background dentre as amostradas relacionadas;

I₁₀₀: pico de maior intensidade dentre as amostradas relacionadas.

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas, assim verificando os poliedros de coordenação através do sítio de ligação M–O presentes no material em estudo. As amostras foram analisadas em um equipamento IR PRESTIGE-21, da marca SHIMADZU, pelo método de pastilha de KBr. Foi mantida a mesma proporção KBr : Amostra (100 mg : 1 mg) para melhor comparação entre as intensidades das bandas. As amostras foram maceradas com KBr em um almofariz de ágata e prensadas a 80 kN/mm². A varredura foi feita no intervalo 2000-400 cm⁻¹ com 20 ciclos (scan) de aquisição de dados. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM na UFPB.

4.3.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para determinar modos vibracionais de ligação metal-ligante e avaliar a organização dos materiais a curto alcance. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro, marca RENISHAW, modelo InVia Raman microscope, com um laser de Ar⁺, potência de 100 mW e comprimento de onda de 514 nm. Foi utilizada a lente objetiva de 50x. As análises foram realizadas no laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM na UFPB.

4.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-2550 da SHIMADZU, no modo reflectância, utilizando para isso um

modo ISR (acessório de integração esférica). As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm.

O modelo de Wood e Tauc ^[120] foi utilizado para interpretar o espectro de UV-Vis. Esse modelo divide o espectro em três regiões em relação ao "gap".

- Região A: Região dos altos valores de E (energia do fóton).
- Região B: Região dos valores médios de E.
- Região C: Região dos baixos valores de E.

Normalmente apenas é calculado o valor de E_g , "Gap" Ótico expresso em eV, a partir de dados da Região A, conforme a equação 13.

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad (13)$$

Onde:

E : energia

α : absorvância

E_g : "Gap" Ótico (eV)

n : 2 (*band gap* direto)^[55,56,63,64,105]

Ao se traçar o gráfico de $(E\alpha)^n$ versus E é possível calcular o valor de E_g para encontrar o valor do *band gap*. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM na UFPB.

4.3.5 Área superficial (S_{BET})

As amostras foram tratadas a 523 K por 2 horas em um com fluxo de N_2 gasoso, para eliminação de gases adsorvidos na

superfície. As amostras foram, então, analisadas em um instrumento de adsorção volumétrica ASAP 2010, utilizando $N_{2(g)}$ e padrão de He, na temperatura de 77 K. O cálculo da área superficial (S_{BET}) foi realizado utilizando o método de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, e Edward Teller^[121], considerando os dados de fisissorção de nitrogênio, utilizando a regressão linear a partir do gráfico de $1/v[(p/p_0)-1]$ vs (p/p_0) , considerando a equação 14 descrita por BET.

$$\frac{1}{V[(P_0 - P) - 1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m C \cdot P_0} \quad (14)$$

Sendo:

P/P_0 = pressão de vapor relativa do adsorbato,

V = volume de gás adsorvido,

V_m = volume de gás adsorvido em uma monocamada,

C = constante relacionada à energia de adsorção.

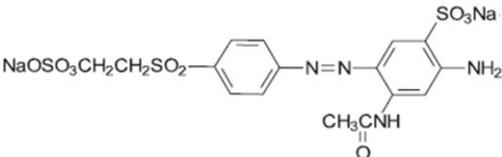
Todas as análises foram realizadas no Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP).

4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS

4.4.1 Características do corante

O corante azo utilizado na reação fotocatalítica foi o remazol amarelo ouro (RNL). Este corante foi cedido pela empresa Dystar sendo utilizado assim que recebido sem nenhum tipo de purificação. As características do corante são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Informações sobre o corante, adaptado de MOURA, 2012^[122].

Características	RNL
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}N_4O_{10}S_3 \cdot Na_2$
Peso molecular(g/mol)	568,5
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	411
pKa	3; 3,5 e 6
Fórmula estrutural	

4.4.2 Processo fotocatalítico

O fotoreator utilizado tem estrutura em madeira e com dimensões de: 10 cm (altura) x 20 cm (largura) x 100 cm (comprimento) com aberturas nas laterais para saída dos gases formados, como ozônio, e resfriamento do sistema reacional. A lâmpada é forrada com papel manteiga para diminuir a incidência luminosa, já o interior da caixa é envolvido com TNT preto para que não ocorra dispersão da radiação. As amostras foram irradiadas por uma lâmpada da marca Super Niko, modelo ZG-30T8, UVC (254 nm \approx 4,9 eV) localizada na tampa ou parte superior do reator. O esquema do fotoreator e o sistema experimental são apresentados na Figura 7.

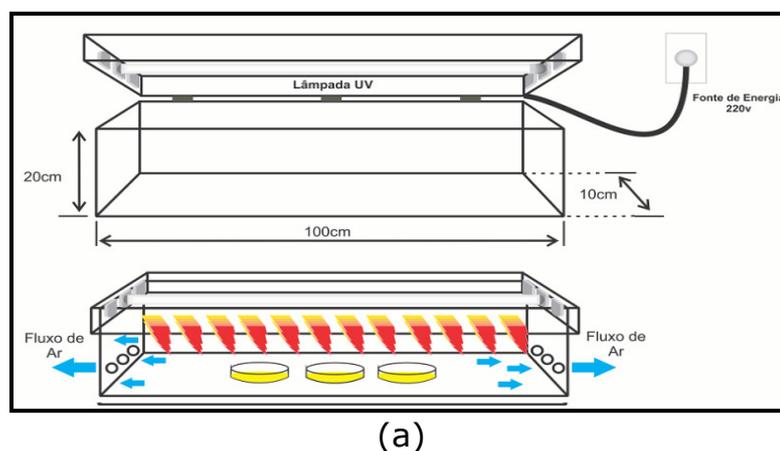




Figura 7: (a) Esquema do reator; (b) Imagem do interior do fotoreator; (c) Imagem das placas contendo o corante e o fotocatalisador, dentro do fotoreator.

4.4.3 Ensaio fotocatalítico

Para os ensaios fotocatalíticos, a concentração do corante na solução foi fixada em 10 mg L^{-1} , a qual foi obtida a partir da diluição da solução estoque de 100 mg L^{-1} , guardada ao abrigo da luz. Para os testes, 15 mL de solução do corante foram colocados em placas de Petri, juntamente com 10 mg do fotocatalisador: Zn_2SnO_4 , $\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$, $\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$ e Zn_2TiO_4 .

As soluções foram submetidas à radiação em tempos de (1, 2 ou 4 h) com *pH* 6. Após a reação, realizou-se a centrifugação das amostras durante 10 minutos a 5000 rpm em temperatura ambiente, seguida da filtração em papel de filtro quantitativo de faixa azul (1-2 μm) para separação do fotocatalisador do meio reacional. Todos os testes foram realizados em triplicata visando melhor confiabilidade.

Para análise das soluções do corante, foi utilizado o modo de transmitância, com acessório para líquido, tubos de quartzo e água como padrão. O progresso da descoloração fotocatalítica das soluções foi monitorado através da medida da absorbância a 411 nm, que é o comprimento de onda que corresponde ao máximo de absorção do

remazol na região do visível. O percentual de descoloração da solução do RNL foi calculado usando a equação (15).

$$Descoloração(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (15)$$

Em que:

C_i : concentração inicial do corante (mg L^{-1})

C_f : concentração final do corante (mg L^{-1})

Essas análises, assim como os ensaios fotocatalíticos, foram realizadas no laboratório de combustíveis e materiais – LACOM/UFPB.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados provenientes da obtenção e caracterizações dos espinélios Zn_2SnO_4 , Zn_2TiO_4 e seus intermediários, bem como sua avaliação fotocatalítica na degradação do corante amarelo ouro remazol.

5.1 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE

Inicialmente, foi realizado estudo para acompanhar a cristalização e obtenção dos materiais puros monofásicos. Para isso, foram otimizados alguns parâmetros, buscando condições experimentais que levassem aos melhores resultados. Os difratogramas de raios-X estão representados nas Figura 8, 9 e 10.

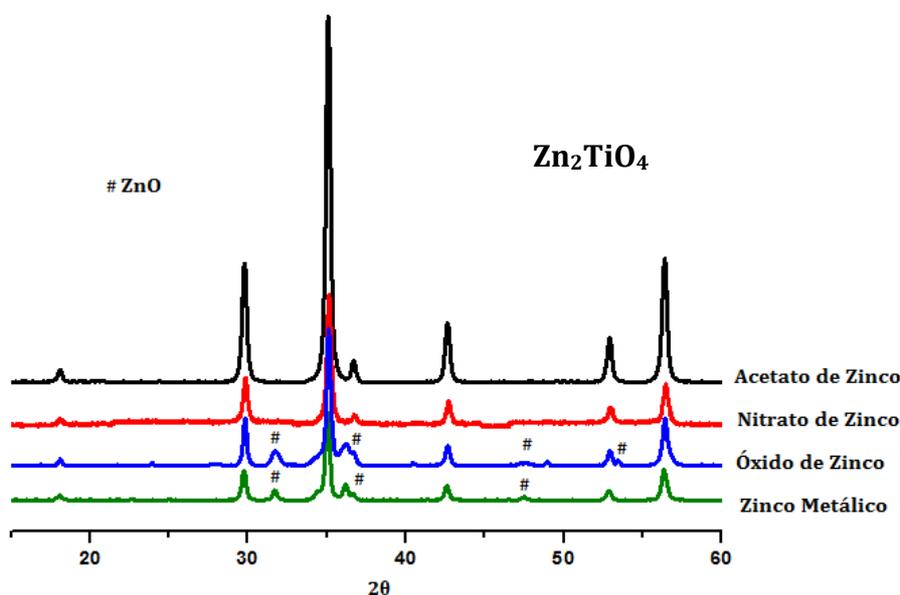


Figura 8: Difratogramas de raios-X para o Zn_2TiO_4 variando o precursor de zinco, calcinados a 700 °C.

A partir da análise dos padrões de DRX Figura 8, verificou-se que a estrutura de espinélio foi obtida para todas as amostras a 700 °C. No entanto, as sínteses realizadas usando óxido de zinco e zinco

metálico levaram à formação de pequenas quantidades de ZnO como fase secundária com picos em 31,7°; 36,6°; 47,2° e 54,3°, indexados de acordo com a carta JCPDS 79-0206. A síntese com o acetato de zinco forneceu um material com uma elevada ordem a longo alcance, seguido de óxido de zinco, nitrato de zinco e de zinco metálico. Sendo assim o acetato de zinco foi o melhor precursor.

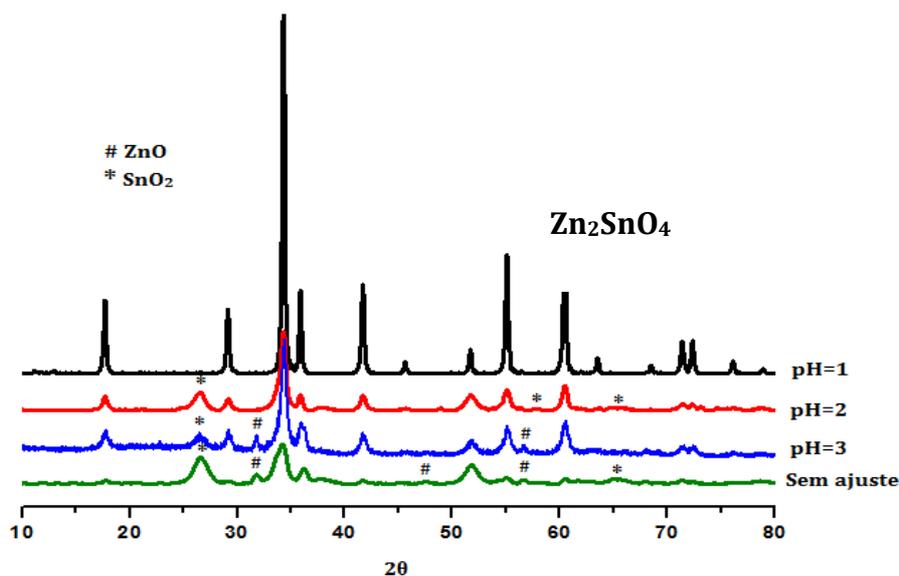


Figura 9: Difratoogramas de raios-X para o Zn₂SnO₄ variando o pH, calcinados a 700 °C.

A síntese do estanato de zinco foi realizada com o acetato de zinco. De acordo com as análises dos padrões de DRX (Figura 9) pequenas quantidades de ZnO (31,6°; 47,5° e 56,4°) e SnO₂ (em picos 26,5°; 57,8° e 65,7°, indexados de acordo com a carta JCPDS 71-5327), foram obtidas como fase secundária. A obtenção da fase desejada ocorreu quando as variações de pH foram feitas. A melhor condição de síntese para o estanato de zinco foi obtida com pH reacional ajustado para 1, evitando assim a formação das fases não desejadas.

Com a finalidade de acompanhar a cristalização das amostras de Zn₂SnO₄ e Zn₂TiO₄, os difratogramas de raios-X dos sólidos calcinados a diferentes temperaturas foram obtidos, conforme Figura 10.

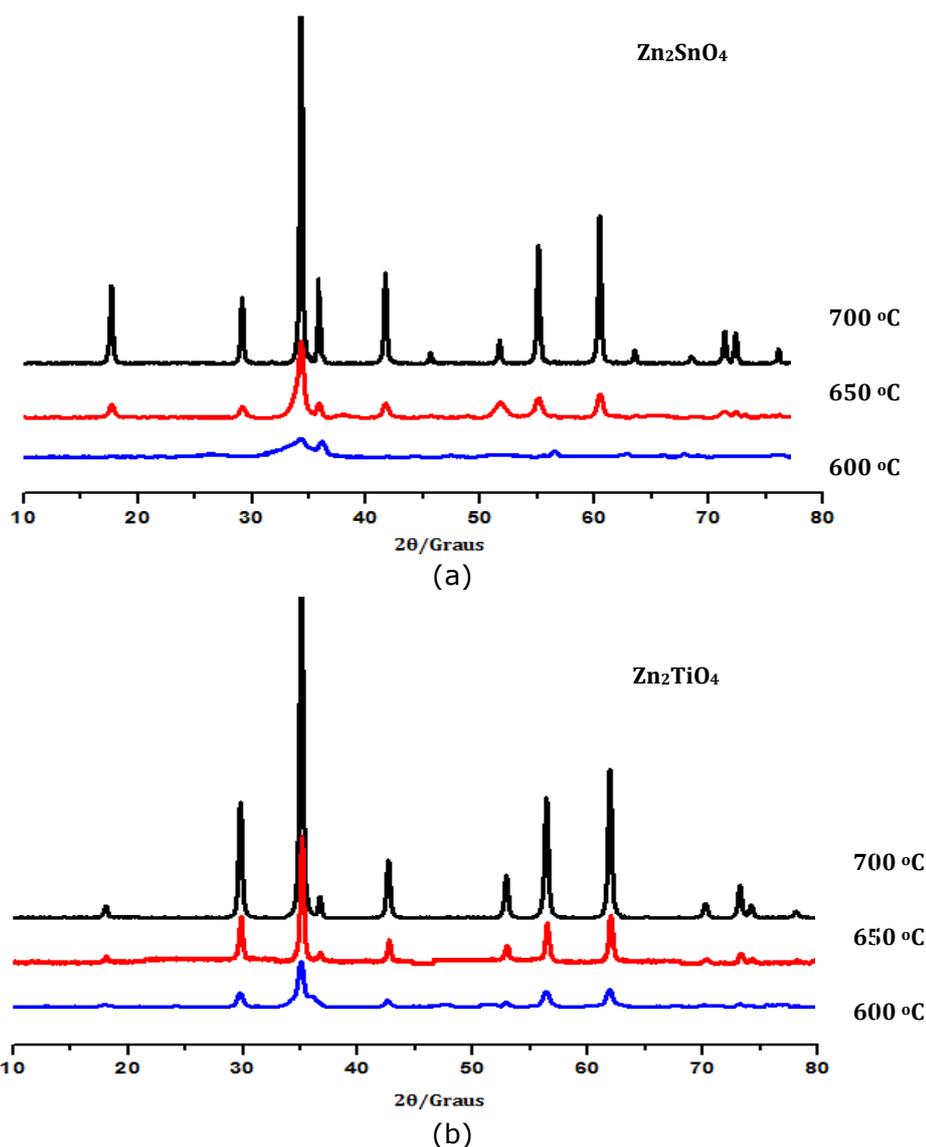


Figura 10: Difratomogramas de raio-X do Zn_2SnO_4 (a) e do Zn_2TiO_4 (b) calcinados a 600, 650 e 700 °C.

A análise dos difratogramas de raios-X Figura 10a mostrou que o Zn_2SnO_4 em 600 °C apresentou uma menor organização a longo alcance, ou seja, os picos referentes à fase espinélio estão com baixa cristalinidade. A cristalização teve início em 600 °C, porém em 650 °C e 700 °C os picos tornaram-se mais definidos indicando um material mais cristalino. Em contrapartida, de acordo com os difratogramas de raios-x Figura 10b, o Zn_2TiO_4 apresentou, em 600 °C, picos já definidos e em 650 °C e 700 °C mostrou uma maior organização a longo alcance.

As sínteses com calcinação a 700 °C, acetato de zinco com precursor e pH 1 representa as melhores condições para obtenção do Zn_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 , sendo estas condições utilizadas para as sínteses das fases intermediárias.

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$

5.2.1 Avaliação da estrutura da solução sólida

Os difratogramas de raios-X para as composições intermediárias, calcinadas a 700 °C, estão apresentados na Figura 11.

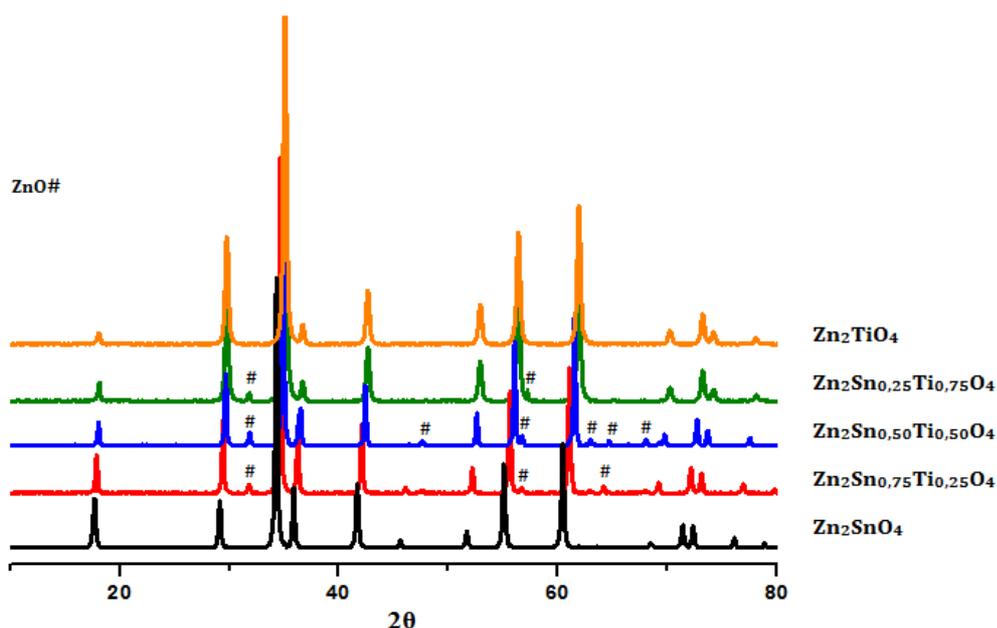


Figura 11: Difratogramas de raio-X das amostras calcinadas a 700 °C.

Para as concentrações de $x=0,25$; $0,50$ e $0,75$, pequenos picos em $31,8^\circ$; $47,6^\circ$; $56,7^\circ$; $62,9^\circ$; $65,01^\circ$ e $68,1^\circ$ foram observados e atribuídos ao ZnO, presente como fase secundária (JCPDS 79-0206). Após lavagem com ácido cítrico o ZnO foi removido e majoritariamente a fase desejada foi obtida, confirmadas pelo DRX.

Todas as amostras calcinadas a 700 °C, após a lavagem, estão representadas nos difratogramas na Figura 12. O perfil alongado e estreito dos picos confirma a boa cristalinidade dos materiais, sem a presença de ZnO. A indexação foi feita de acordo com a célula unitária cúbica (JCPDS 24-1470) para o Zn_2SnO_4 e (JCPDS 25-1164) para Zn_2TiO_4 . Nenhum padrão JCPDS foi encontrado para as soluções sólidas.

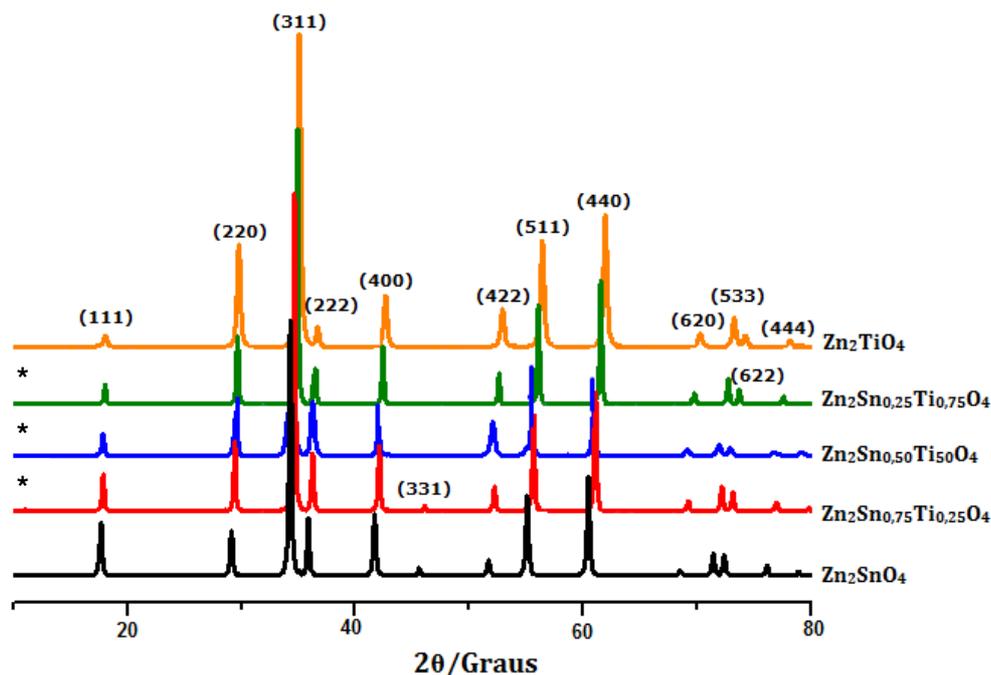


Figura 12: Difratogramas de raio-X dos pós de $Zn_2Sn_{1-x}TiO_4$ calcinados a 700 °C, *após lavagem com ácido cítrico.

Todos os padrões de DRX podem ser indexados assumindo uma estrutura cúbica de face centrada, cada uma das fases intermediárias pode ser expressa como uma estrutura do tipo espinélio inverso^[79].

Observaram alterações nos resultados dos difratogramas desde o primeiro pico referente ao plano (111) evidenciando a entrada do titânio na rede cristalina do espinélio. Foi verificado um deslocamento dos ângulos de Bragg para maiores valores de 2θ quando o Sn^{4+} foi substituído por Ti^{4+} na solução sólida, $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$, o que leva a uma diminuição do parâmetro de rede a e compressão da célula unitária, cuja variação é mostrada na Tabela 6. Tal comportamento pode ser atribuído ao maior caráter iônico do Ti^{4+} , que facilita a

acomodação deste na célula unitária, levando a um maior empacotamento da rede como previsto pela Lei de Vegard^[123,124]. Esta lei estabelece que a substituição de íons/átomos na rede leva a uma alteração proporcional no parâmetro de rede.

Com auxílio da ficha cristalográfica, foram calculados os parâmetros de rede (a) e volume da célula unitária (V) e largura a meia altura (FWHM) para todas as amostras de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$, lavado e não lavado, conforme apresentada na Tabela 6.

Pode ser claramente observado que os parâmetros de rede bem como o volume da célula unitária diminuem com o aumento da concentração de Ti^{4+} , devido a $rTi^{4+} < rSn^{4+}$ ($rSn^{4+} = 0,69 \text{ \AA}$; $rTi^{4+} = 0,61 \text{ \AA}$, ambos em coordenação octaédrica) e ao caráter da ligação de $Ti^{4+}-O^{2-}$ que é mais iônico em comparação com $Sn^{4+}-O^{2-}$, que induz uma maior compressão da célula unitária^[81,114]. Em contrapartida a largura a meia altura diminuem com o aumento de Ti^{4+} .

Tabela 6: Parâmetros de rede, largura a meia altura e volume da célula unitária das amostras.

Sistemas	(Lavado)			(Não lavado)		
	Parâmetros de rede	FWHM	Volume de célula unitária	Parâmetros de rede	FWHM	Volume de célula unitária
	(\AA)	(graus)	(\AA ³)	(\AA)	(graus)	(\AA ³)
Zn_2SnO_4	-	-	-	8,62	0,41	640
$Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$	8,57	0,38	629	8,54	0,41	623
$Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$	8,53	0,38	620	8,50	0,38	614
$Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$	8,48	0,35	610	8,45	0,37	603
Zn_2TiO_4	-	-	-	8,44	0,34	601

Ficha Cristalográfica: Zn_2SnO_4 parâmetro de rede= $8,65\text{\AA}$ e volume da célula unitária $649(\text{\AA})^3$; Zn_2TiO_4 parâmetro de rede= $8,46\text{\AA}$ e volume da célula unitária $606(\text{\AA})^3$.

Na Figura 13a, pode-se observar a linearidade dos parâmetros de rede das fases intermediárias, em combinação com seus extremos, após lavagem. Esse resultado indica que, além de remover o ZnO, o processo de lavagem e calcinação levaram a um ligeiro

rearranjo dos íons na célula unitária. Observa-se, ainda, uma maior ordem a longo alcance, com a redução nos valores de largura a meia altura.

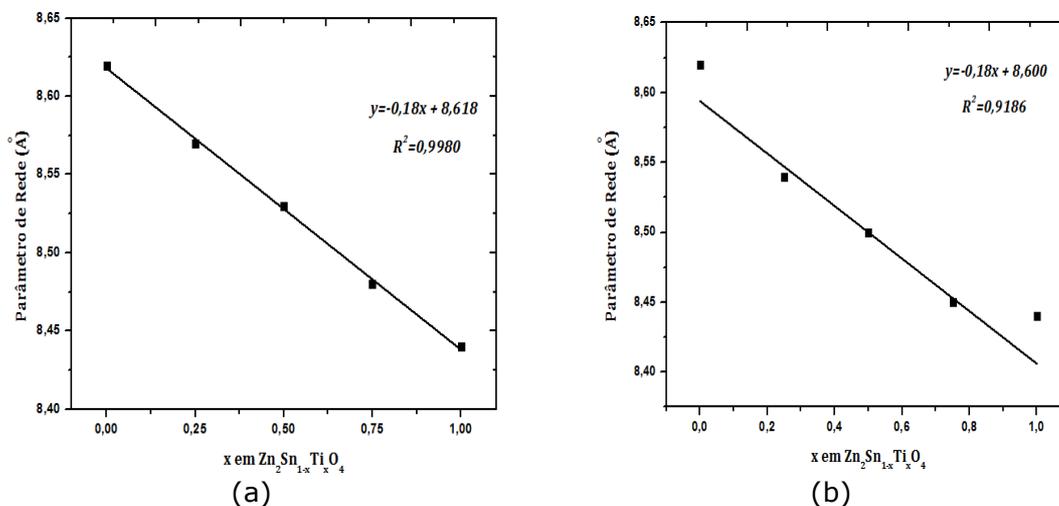


Figura 13: Parâmetros de rede do $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ lavado (a); não lavado (b).

Na Figura 14, pode-se observar que o Zn_2TiO_4 apresenta uma maior cristalinidade relativa, e à medida que a concentração de Ti^{4+} diminui no sistema essa cristalinidade decresce, estando coerentes com os valores de FWHM. Observa-se, portanto, que a cristalização do Zn_2TiO_4 ocorre de forma mais fácil, levando, a um sistema mais organizado a longo alcance.

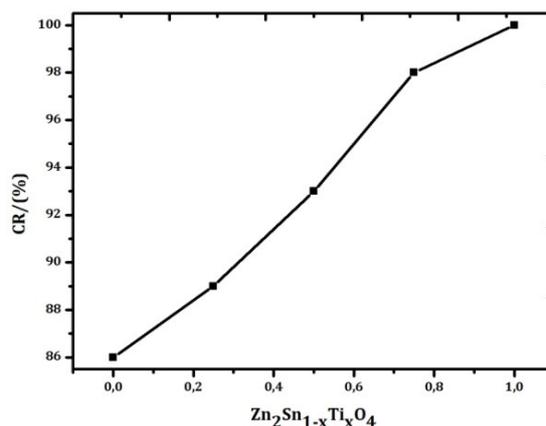


Figura 14: Cristalinidade relativa do $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$.

Todas as outras caracterizações, inclusive os testes fotocatalíticos e adsorção, foram realizadas com as composições $Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$, $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$ e $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ após a lavagem.

5.2.2 Avaliação da ordem estrutural a curto alcance.

Os modos vibracionais do estannato de zinco podem ser representados por $\Gamma = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 7F_{1u}$ ^[125], sendo que, cinco são ativos na espectroscopia Raman: o estiramento simétrico (A_{1g}), a deformação simétrica (E_g) e os três modos F_{2g} ; dos outros sete F_{1u} , apenas um não é ativo no infravermelho.

Já para o titanato de zinco os modos podem ser representados por $\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + 3F_{2g}(R) + 4F_{1u}(IV) + F_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u} + 2F_{2u}$ em que R denota ativo no Raman e IV ativo no infravermelho, os demais modos são inativos^[126].

Se um espectro Raman ou infravermelho apresenta mais que esse número de bandas ativas, provavelmente existe uma distorção na simetria $Fd3m$ ^[127]. Em muitos casos nem todos são observados, isso ocorre devido à sobreposição e à polarizabilidade muito baixa de alguns modos, ou até mesmo devido ao mascaramento de bandas fracas por outras mais intensa^[128].

A Figura 15 mostra os espectros de IV de todas as amostras.

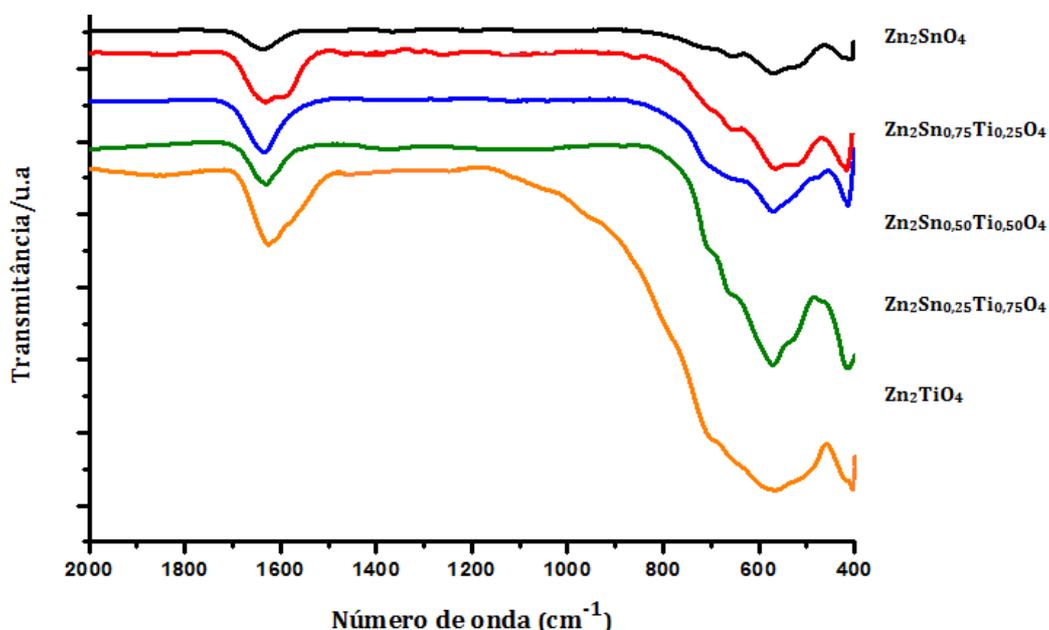


Figura 15: Espectros na região do infravermelho das soluções sólidas.

Os espinélios de zinco apresentam duas bandas bem distintas no intervalo de 375-750 cm^{-1} . A banda em cerca de 375-500 cm^{-1} corresponde à interação entre o metal e o oxigênio no sítio tetraédrico e a banda larga em torno de 550-750 cm^{-1} corresponde à interação entre o metal e o oxigênio no sítio octaédrico. O menor valor de energia vibracional dos íons localizados nos sítios tetraédricos está relacionado ao maior caráter covalente e menor comprimento das ligações nesses sítios^[29].

No presente caso os materiais apresentaram bandas próximas a 411 cm^{-1} relacionadas ao estiramento metal-oxigênio nos sítios tetraédricos, atribuídas a vibração Zn–O. Bandas largas na região entre (575-611) cm^{-1} nos sítios octaédricos, estão relacionadas a vibração metal oxigênio (SnO_6 e/ou TiO_6 e ZnO_6). Pode-se observar que houve alterações em termos de intensidade e definição e pequenos deslocamento causados pela substituição do Sn^{4+} pelo Ti^{4+} , nos sítios octaédricos o que pode estar relacionados ao tamanho dos seus raios. A entrada de titânio no sistema espinélio causa uma desorganização a curto alcance. Ainda pode-se observar uma banda em 1650 cm^{-1} atribuída a água adsorvida na superfície dos pós.

A Figura 16 mostra os espectros Raman para todas as amostras.

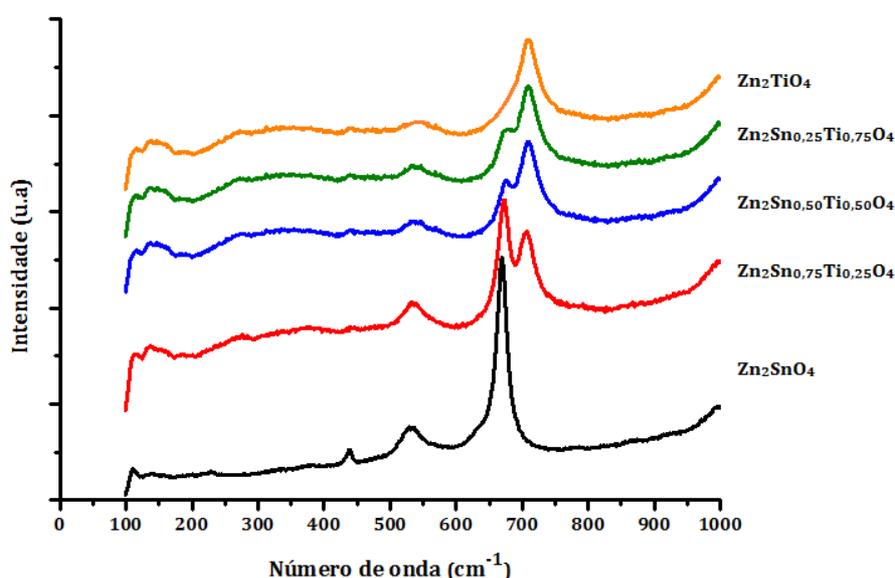


Figura 16: Espectros Raman das amostras das soluções sólidas.

No presente trabalho, os espectros Raman para o estannato de zinco apresentaram 4 picos em 229, 438, 532 e 670 cm^{-1} . Já para o titanato de zinco foram observados 6 picos em 138, 275, 439, 540, ~ 690 e 711 cm^{-1} .

Em recente estudo, Nikolic *et al.*^[53], observaram 4 modos ativos para o Zn_2SnO_4 em picos com 351, 462, 527 e 603 cm^{-1} que foram atribuídos aos modos $F_{2g}(1)$, E_g , $F_{2g}(2)$ e $F_{2g}(3)$, respectivamente, correspondentes às flexões simétricas e assimétricas de átomos de oxigênio nas ligações Zn–O e/ou Sn–O nos sítios octaédricos ($\text{ZnO}_6/\text{SnO}_6$). Esses resultados são bem distintos dos apresentados por outros autores descritos a seguir. Jayabal *et al.*^[129], observaram 4 modos ativos para o estannato de zinco em 229, 437, 528 e 667 cm^{-1} , sendo atribuídos aos modos simétricos $F_{2g}(1)$, E_g , $F_{2g}(2,3)$ e A_{1g} . O pico em 667 cm^{-1} corresponde à vibração Sn–O no octaedro. Em 528 cm^{-1} é referente à vibração interna do oxigênio no sítio tetraédrico, sendo uma combinação dos modos $2F_{2g}$ (526 e 555 cm^{-1}). Outras bandas abaixo de 500 cm^{-1} são atribuídas à vibração das ligações Zn–O. Huang *et al.*^[130] fizeram observações semelhantes em relação aos últimos picos citados tendo, no entanto, reportado a sua presença em 558 cm^{-1} e 674 cm^{-1} . Além dos picos reportados anteriormente, Porotnikov *et al.*^[131] verificaram modos ativos 148 cm^{-1} e 375 cm^{-1} .

Santhaveesuk^[132] *et al.* observaram picos em 229, 265, 307, e 343 cm^{-1} referentes aos modos $F_{2g}(1)$, $F_{2g}(2)$, E_g e $F_{2g}(3)$ para o Zn_2TiO_4 . Figueiredo^[133] *et al.* relataram que os picos em 224 e 282 cm^{-1} são referentes à vibração O–Ti–O.

Sendo assim, de acordo com os dados da literatura e com observações relativas às mudanças nos espectros nas soluções sólidas, pode-se atribuir as bandas em 439 cm^{-1} e 540 cm^{-1} à vibração O–Zn em ZnO_4 ; em 670 cm^{-1} à vibração O–Me em SnO_6 e

ZnO_6 e 711 cm^{-1} à vibração Ti–O em TiO_6 , conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Atribuições dos deslocamentos das bandas do espectro Raman (em cm^{-1}) para a solução sólida.

Atribuições	Zn_2TiO_4	$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$	$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_4$	$\text{Zn}_2\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$	Zn_2SnO_4
ZnO₄	439	438	439	439	438
	540	538	537	534	532
SnO₆/ZnO₆	~690	676	675	671	670
TiO₆	711	709	709	705	-

É importante observar a diferença dos espectros, com a adição do Ti^{4+} na estrutura do Zn_2SnO_4 . Essas alterações podem ser associadas à substituição do Sn^{4+} pelo Ti^{4+} no sítio octaédrico, uma vez que a ligação Ti–O é mais forte do que a ligação Sn–O e o titânio é mais leve que o estanho. Sendo assim, a banda associada à ligação Ti–O surge em maior número de onda do que a associada à ligação Sn–O. À medida que aumenta a concentração de titânio no sistema, a banda referente a 670 cm^{-1} vai perdendo intensidade e surge a banda em 711 cm^{-1} referente à ligação Ti–O nos sítios octaédricos^[81]. Vale ressaltar que a banda em 711 cm^{-1} está associada exclusivamente a ligação Ti–O, já que a mesma não surge no espectro do estanato de zinco. No entanto a banda em 670 cm^{-1} também está presente no espectro do titanato de zinco, em pequena intensidade, indicando que ocorre uma sobreposição das bandas do SnO_6 e do ZnO_6 .

A análise de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) permite avaliar a organização do sistema a curto alcance como também a partir das curvas de absorção efetuar o cálculo do gap.

Lou^[49], Lehnen^[134] e Fu^[39] sintetizaram o estanato de zinco pelo método hidrotérmico convencional e obtiveram um gap de 3,2; 3,6 e 3,7 eV, respectivamente. Pelo método sol gel, Annamalai^[135]

conseguiram um gap entre 2,96-3,36 eV verificando a influência do tamanho da partícula no valor do gap. Já pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas Jayanabal^[129] obtiveram um gap de 3,2 eV. Parthibavarman^[136] sintetizaram o Zn_2SnO_4 através de um micro-ondas convencional e conseguiram um gap de 3,4 eV.

Wang^[80,81] *et al.* sintetizaram o titanato de zinco pelo método cerâmico e pelo método de co-precipitação e obtiveram um gap de 3,49 eV. Já pelo método de polimerização de complexos Janz *et al.*^[48] conseguiram um gap de 3,1 eV. Hernandez^[75] *et al.*, a partir do método sol gel, obtiveram um gap de 3,7 eV.

Os valores do gap para as amostras de Zn_2SnO_4 , $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$, $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$, $Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$ e Zn_2TiO_4 foram calculados utilizando o método descrito por WOOD e TAUC^[120]. Os espectros de UV-Vis estão apresentados na Figura 17.

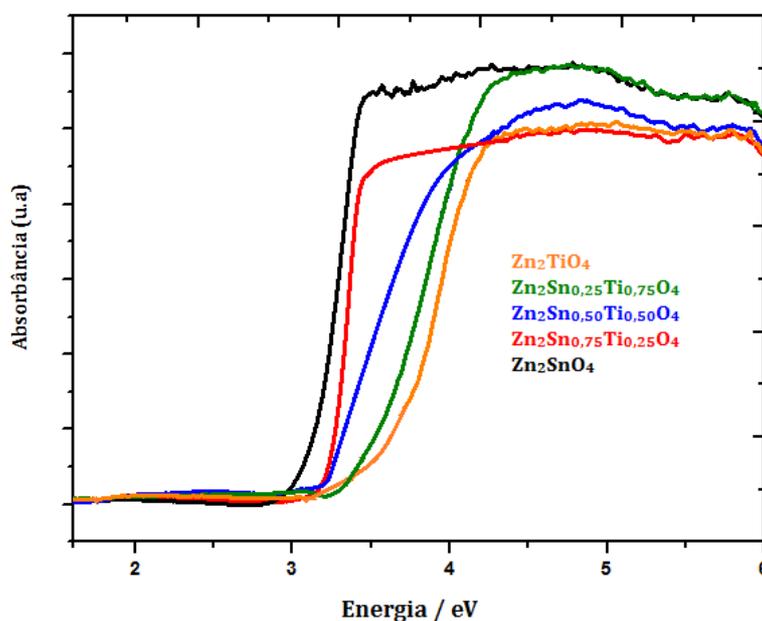


Figura 17: Espectros de absorção na região do ultravioleta das amostras de Zn_2SnO_4 , $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$, $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$, $Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$ e Zn_2TiO_4 .

Pode-se notar, nos espectros, que o aumento de Ti^{4+} na rede provoca um deslocamento do espectro para regiões de maior energia com um pequeno aumento nos valores do gap. Para os sistemas $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ e $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$ ocorreu uma inversão, os gap não

seguiram a mesma tendência. Na Tabela 8 estão representados os valores do gap experimental.

Tabela 8: Valores de *band gap* da solução sólida obtidos a partir das curvas UV-vis.

SISTEMA	Gap (eV)
Zn ₂ SnO ₄	3,2
Zn ₂ Sn _{0,75} Ti _{0,25} O ₄	3,3
Zn ₂ Sn _{0,50} Ti _{0,50} O ₄	3,2
Zn ₂ Sn _{0,25} Ti _{0,75} O ₄	3,5
Zn ₂ TiO ₄	3,6

Comparado com a literatura, pode ser observado que os métodos de síntese influenciam na obtenção de diferentes valores do gap, devido a diferentes graus de desordem a curto alcance.

O Zn₂SnO₄ e Zn₂TiO₄ são semicondutores que apresentam um *band gap* direto^[55,62]. Diante disso, os gap das fases intermediárias podem ser considerados como direto já que estão entre seus extremos.

5.2.3 Área superficial específica (S_{BET})

Os resultados da área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (P_{BET}), tamanho de cristalito (TC) obtido pelo DRX, das amostras de Zn₂SnO₄, Zn₂Sn_{0,75}Ti_{0,25}O₄, Zn₂Sn_{0,50}Ti_{0,50}O₄, Zn₂Sn_{0,25}Ti_{0,75}O₄ e Zn₂TiO₄ são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores da área superficial (S_{BET}) tamanho de partícula (P_{BET}) e tamanho de cristalito (TC) da solução sólida.

SISTEMA	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	P_{BET} (nm)	TC (nm)	$P_{\text{BET}}/ \text{TC}$
Zn ₂ SnO ₄	10	187	77,9	2,3
Zn ₂ Sn _{0,75} Ti _{0,25} O ₄	11	173	96,1	1,8
Zn ₂ Sn _{0,50} Ti _{0,50} O ₄	11	182	86,7	2,1
Zn ₂ Sn _{0,25} Ti _{0,75} O ₄	11	190	82,6	2,3
Zn ₂ TiO ₄	10	183	91,5	2,0

A área superficial dos materiais depende, essencialmente, do método de síntese. Os processos que necessitam de elevadas temperaturas de calcinação apresentam, na maioria dos casos, materiais com baixas áreas superficiais. Os valores obtidos estão de acordo com o método, baixa área obtida e elevado tamanho da partícula já que o método de Pechini modificado favorece a formação de agregados.

A relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito indica quantos cristalitos há por partícula, que de acordo com os resultados não houve variação significativa.

Vários autores avaliaram a área superficial do Zn_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 sintetizados por outras rotas, encontrando valores bem superiores; $60-122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (hidrotermal assistido por micro-ondas^[21]), $63-93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (hidrotermal convencional^[39,72]), e outros inferiores $0,23-6,67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (estado sólido^[80]), quando comparado com os materiais em estudo. A literatura não reporta valores para o método Pechini modificado.

5.3 APLICAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES NA DESCOLORAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO AZO-CORANTE

A cor de um azocorante é o resultado da interação entre um grupo azo ($-N=N-$) e espécies aromáticas: o corante transporta um grupo aceitador que é um aromático frequentemente contendo um grupo cromóforo, e um grupo doador que pode ser cadeias alquilas ou grupos OH^[122]. A diminuição na intensidade da banda em 411 nm em uma solução do azocorante indica uma descoloração do corante azo que é o local mais propício à oxidação^[137]. A banda em 292 nm pode ser atribuída à transição $\pi-\pi^*$ relacionada com o anel aromático ligado ao grupo $-N=N-$ ^[92,122]. A diminuição da absorbância nessa região e em 238 nm indica uma degradação por parte dos grupos aromáticos do corante ^[138]

A eficiência fotocatalítica dos pós de Zn_2SnO_4 , $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$, $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$, $Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$ e Zn_2TiO_4 foi avaliada frente à descoloração do corante RNL em solução e quantificada a partir do espectro de absorção da solução deste corante. O processo da descoloração fotocatalítica das soluções foi monitorado através da medida da absorbância a 411 nm.

As análises espectroscópicas demonstraram que o procedimento de fotodegradação na presença dos fotocatalisadores promove diminuição significativa nas bandas de absorção do RNL, quando alguns parâmetros foram modificados (tipo de catalisador e tempo de fotodegradação). A descoloração do corante em função da irradiação (fotólise), sem uso do catalisador, foi quantificada e observou-se que não houve diminuição na banda de absorção e nas demais bandas de degradação, sendo assim este resultado foi desconsiderado. Os resultados de fotocatalise estão expostos nas Figuras 18 a 22.

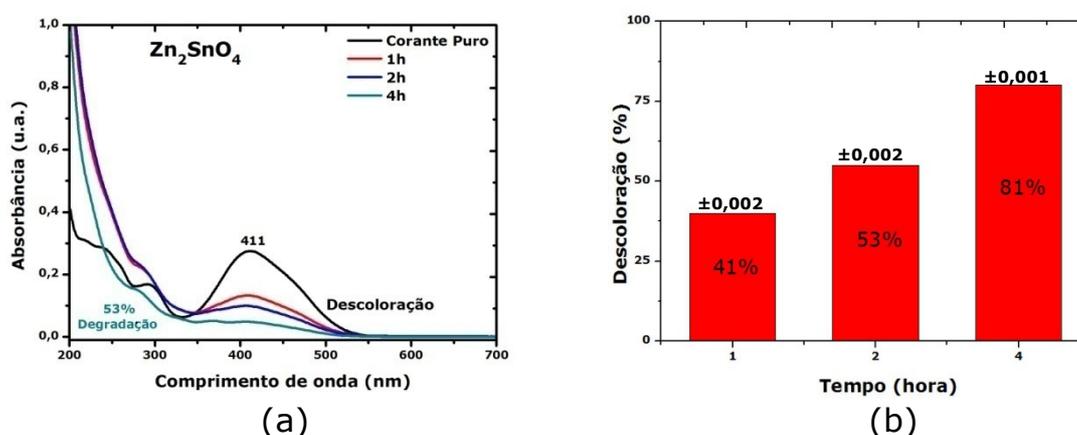
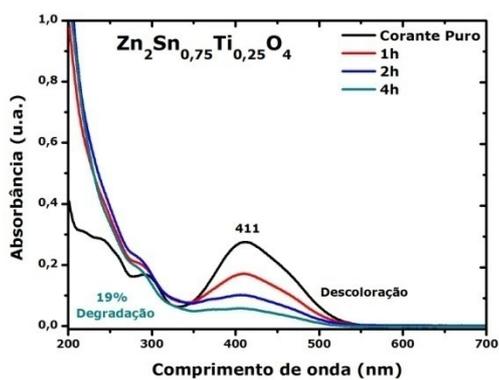
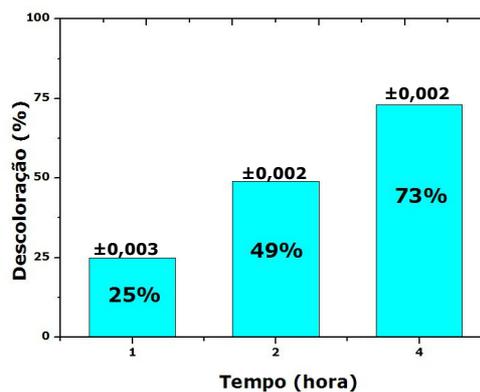


Figura 18: Espectros de UV-Vis das soluções do corante após fotocatalise (a) e resultados de descoloração referente à banda em 411 para o Zn_2SnO_4 (b).

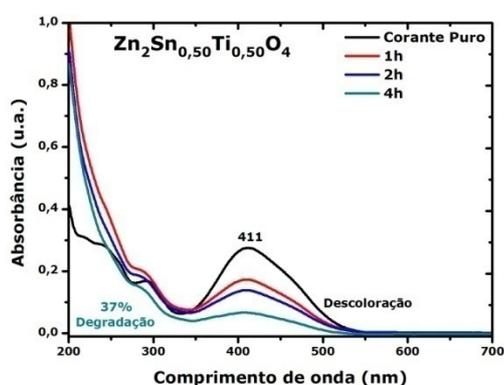


(a)

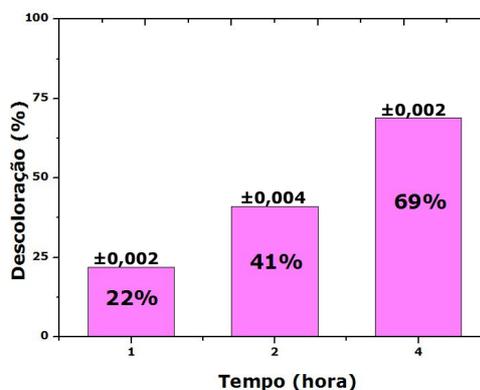


(b)

Figura 19: Espectros de UV-Vis das soluções do corante após fotocatalise (a) e resultados de descoloração referente à banda em 411 para o $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ (b).

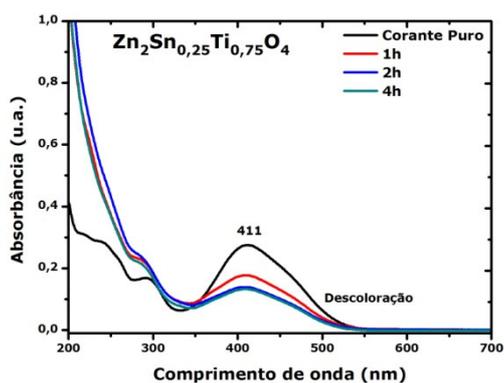


(a)

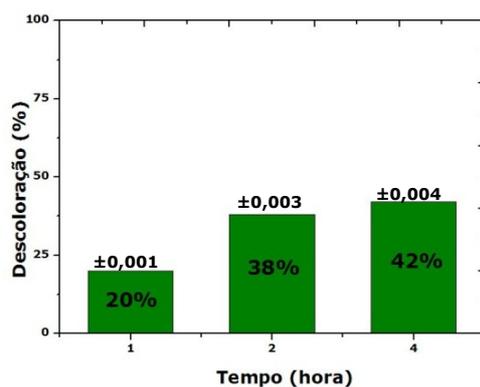


(b)

Figura 20: Espectros de UV-Vis das soluções do corante após fotocatalise (a) e resultados de descoloração referente à banda em 411 para o $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$ (b).



(a)



(b)

Figura 21: Espectros de UV-Vis das soluções do corante após fotocatalise (a) e resultados de descoloração referente à banda em 411 para o $Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$ (b).

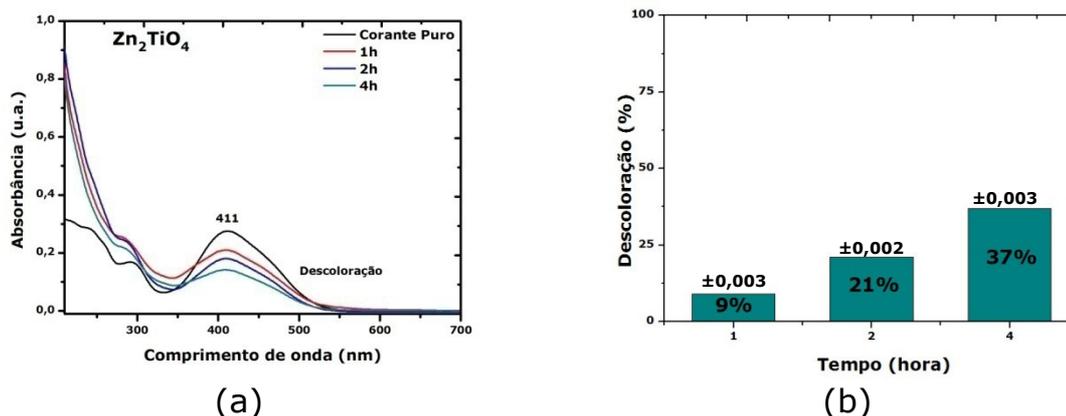


Figura 22: Espectros de UV-Vis das soluções do corante após fotocatalise (a) e resultados de descoloração referente à banda em 411 para o Zn₂TiO₄ (b).

A Figura 18 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos para a descoloração do corante RNL, utilizando o Zn₂SnO₄ como catalisador e diferentes tempos (1, 2 e 4 h). Os resultados mostraram que um maior tempo de irradiação proporciona uma melhor eficiência fotocatalítica e, conseqüentemente, uma diminuição nos valores de absorbância.

Os resultados indicam uma eficiência de 81% de descoloração do corante RNL quando em contato com o Zn₂SnO₄, levando a uma solução praticamente incolor ao final do teste fotocatalítico. Em estudo recente, Neris^[139] avaliou a descoloração da solução de RNL, utilizando o TiO₂ comercial P25 Degussa sob as mesmas condições citadas nesse trabalho e obteve uma eficiência de 95%. Para efeito comparativo devem ser levadas em consideração as áreas superficiais. O TiO₂ comercial apresenta uma área superficial (50 m² g⁻¹), cinco vezes maior que a obtida para o Zn₂SnO₄ (10 m² g⁻¹).

Diante dos resultados, conclui-se que o Zn₂SnO₄ é bastante eficiente na fotodegradação do corante RNL, sendo considerado um material promissor no processo fotocatalítico. Esta eficiência também foi comprovada por Lou *et al.*^[49] que observaram uma boa eficiência fotocatalítica de partículas de Zn₂SnO₄ na fotodegradação do corante azul reativo, mostrando uma descoloração do corante acima de 90% após exposição à luz UV.

As Figura 19 a 22 apresentam os espectros de UV-Vis obtidos para a descoloração do corante RNL, utilizando $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$, $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$ e $Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$ nas mesmas condições. Em linhas gerais, os catalisadores mostraram resultados de fotocatalise mais eficientes quando utilizam tempo máximo de radiação já que há uma diminuição significativa na banda de descoloração em 411 nm do corante RNL. Pode-se observar que a amostra $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ apresentou um menor grau de descoloração (73%) quando comparado ao Zn_2SnO_4 , seguido por $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$ (68%) e $Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$ (42%). Estes menores percentuais de descoloração estão sendo influenciados pela substituição do Sn^{4+} pelo Ti^{4+} .

A Figura 22 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos para a descoloração do corante RNL, nas condições citadas anteriormente. Pode-se observar que a amostra Zn_2TiO_4 apresentou menor grau de descoloração (37%) para o tempo máximo, quando comparado aos demais fotocatalisadores já mencionados. Seguindo a mesma tendência, a eficiência fotocatalítica diminui a medida com que se aumenta a concentração de titânio na solução sólida.

As outras duas bandas de absorção em 238 e 292 nm, mudam de perfil quando em contato com o catalisador, indicando uma possível degradação do corante. Para o Zn_2SnO_4 , $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ e $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$, apresentaram valores de degradação 53%, 19% e 37%, respectivamente, para a banda em 292 nm.

Foram realizados testes de adsorção (sem irradiação) com o intuito de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nos testes de fotocatalise. Para isso, a suspensão contendo o fotocatalisador e a solução do corante foi deixada no escuro durante 4 h e, após isso, a concentração do corante na solução foi verificada. A massa do fotocatalisador e o volume da solução foram os mesmos utilizados nos testes fotocatalíticos. A Figura 23 apresenta os resultados obtidos.

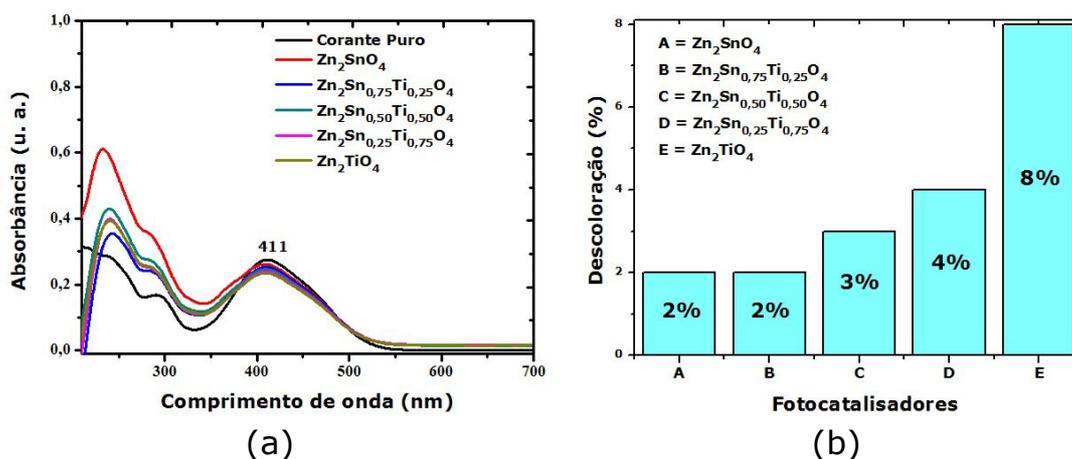


Figura 23: Espectros de UV-vis das soluções após adsorção (a) e resultados de descoloração referente à banda 411 nm para a solução sólida.

A Figura 23 revela que houve uma adsorção que levou a uma descoloração de 2-8%. Sendo assim acredita-se que não há uma interação tão significativa do corante com o catalisador Zn_2SnO_4 , o qual alcançou 85% de descoloração da solução neste tempo quando a radiação foi utilizada. Uma comparação desses dados indicam que os 2% de descoloração por adsorção para o Zn_2SnO_4 correspondem a apenas 2,5% do valor total de descoloração quando a amostra foi irradiada, o que revela que não há tantas moléculas sendo adsorvidas na superfície. Para o Zn_2TiO_4 a adsorção de 8% corresponde a 22% do valor total de descoloração, que é um valor relativamente alto. Caso não ocorra a transferência de carga diretamente do catalisador para o corante, esse processo de adsorção pode gerar uma menor eficiência fotocatalítica do titanato de zinco, uma vez que pode ocorrer a contaminação da superfície do catalisador por meio das moléculas adsorvidas do corante o que dificultaria a adsorção das moléculas de H_2O e O_2 e, conseqüentemente, a formação dos radicais HO^\bullet .

Considerando o mecanismo indireto, o Zn_2TiO_4 apresenta um de *band gap* de maior valor que o Zn_2SnO_4 . Como foi utilizada uma radiação de 4,9 eV, esse maior *band gap*, em teoria, deveria

apresentar uma melhor eficiência fotocatalítica devido à dificuldade de recombinação elétron/buraco. Além disso, dados da literatura indicam que o Zn_2TiO_4 é ativo sob irradiação UV para o *splitting* da molécula de água para geração de H_2 [140]. Em relação aos corantes, foram publicados estudos que visam modificações estruturais a partir de dopagem^[48], core@shell^[72,77], misturas^[80] e suportados a fim de melhorar sua atividade.

Além do processo de adsorção, os processos de transferência de carga também devem ser considerados na avaliação dos resultados catalíticos. A literatura reporta que uma maior mobilidade eletrônica pode aumentar a taxa de transferência dos elétrons fotogerados no semicondutor, evitando a recombinação elétron-buraco e aumentando a meia vida dos carregadores de cargas fotogerados^[141]. De acordo com Jeyadheepan e Sanjeeviraja^[142], uma desordem local nos sítios de Zn^{2+} e Sn^{4+} na estrutura espinélio limita significativamente a mobilidade dos carregadores de cargas. Isso ocorre porque, no espinélio, há a formação de uma cadeia tipo rutilo, com octaedros compartilhando arestas. A elevada proximidade cátion-cátion aumenta a mobilidade eletrônica. Quando os octaedros são deformados, pode ocorrer uma mudança nesse compartilhamento de arestas, reduzindo a mobilidade. No nosso trabalho, os resultados da espectroscopia Raman indicaram que Zn_2SnO_4 é um material com maior organização a curto alcance e, conseqüentemente, tem uma mobilidade eletrônica maior que a do Zn_2TiO_4 , que apresenta uma estrutura mais distorcida. Essas observações podem explicar a melhor eficiência fotocatalítica do Zn_2SnO_4 , pois sendo este um material menos distorcido estruturalmente e a recombinação elétron-buraco é dificultada.

6 CONCLUSÕES

O $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x= 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) foi obtido pelo método Pechini modificado. De acordo com os difratogramas de raios-X, os materiais obtidos apresentaram uma elevada organização a longo alcance quando calcinados a 700 °C, sintetizados a partir do acetato de zinco e pH do meio reacional ajustado para 1. Para as soluções sólidas, as fases intermediárias foram eliminadas com a lavagem utilizando solução de ácido cítrico, sendo que os difratogramas apresentaram um perfil alongado e estreito confirmando uma boa cristalinidade do espinélio, sem a presença de ZnO. A partir da espectroscopia Raman pode-se observar que o Zn_2SnO_4 é mais organizado estruturalmente a curto alcance que o Zn_2TiO_4 .

O Zn_2SnO_4 apresentou 81% de fotodescoloração do corante RNL sob radiação UVC. Em todos os tempos de exposição, foi observado que, quanto menor a quantidade de titânio no sistema espinélio, maior foi a eficiência fotocatalítica. Esse comportamento pode estar relacionado à menor distorção do Zn_2SnO_4 o que faz com que a recombinação elétron-buraco seja dificultada.

Para os testes de adsorção, o Zn_2SnO_4 apresentou 2,5% do valor de descoloração obtido no teste com irradiação, enquanto que para o Zn_2TiO_4 , 22% da descoloração foi devido à adsorção. Isso revela uma quantidade maior de moléculas do corante sendo adsorvidas na superfície do Zn_2TiO_4 , dificultando a adsorção das moléculas de H_2O e O_2 e, conseqüentemente, a formação dos radicais HO^\bullet .

7 TRABALHOS FUTUROS

Partindo dos resultados deste trabalho, sugere-se como estudos futuros:

- ✓ Realizar refinamento Rietveld, para melhor interpretação dos resultados em relação à ocupação dos íons metálicos nos sítios tetraédricos e octaédricos;
- ✓ Realizar testes fotocatalíticos com outros poluentes orgânicos e efluentes reais;
- ✓ Determinar os subprodutos da reação de fotodescoloração do remazol amarelo ouro.

REFERÊNCIAS

- [1] MOURÃO, H. A. J. L.; DE MENDONÇA, V. R. Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. **Química Nova**. 32, 2181-2190, 2009.
- [2] MEHTA, P.; MEHTA, R.; SURANA, M.; KABRA, B. V. Influence of operational parameters on degradation of commercial textile azo dye acid blue 113 (cyanine 5r) by advanced oxidation technology. **Journal Current Chemical Pharmaceutical Sciences**. 1, 28-36, 2011.
- [3] CERVANTES, T.N.M.; ZAIA, D.A.M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**. 32, 2423-2428, 2009.
- [4] LUCILHA, A. C.; TAKASHIMA, K. Efeitos de agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração do azo corante acid orange 7 por fotólise e fotocatalise. **Química Nova**. 32, 1399-1404, 2009.
- [5] BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in Waters by UV photoelectron-fenton and solar photoelectron-fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 25, 393-417, 2014.
- [6] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental. **Química Nova**. 21, 69-72, 1998.
- [7] PERA- TITUS, M. *et al* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B**. 47, 219-256, 2004.
- [8] MELO, M. O.; SILVA, L. A. Photocatalytic production of hydrogen: na innovative use for biomass derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 22, 1399-1406, 2011.
- [9] KUNZ, A. *et al*. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. 25, 78-82, 2002.
- [10] ASGHAR, A.; ABDUL, A. R.; DAUD, W. M. A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**. 87, 826-838, 2015.
- [11] BORHAN, A. L. *et al*. Photocatalytic activity of spinel ZnFe_{2-x}Cr_xO₄ nanoparticles on removal orange azo dye from aqueous solution. **Applied Surface Science**. 45, 1655-1660, 2014.

- [12] XU, X *et al.* Photocatalytic H₂ generation from spinels ZnFe₂O₄, ZnFeGaO₄ and ZnGa₂O₄. **Journal the Institute of Chemical Engineers**. 199, 22-26, 2013.
- [13] MASINA, P. *et al.* Synthesis, structural and magnetic properties of Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ nanoferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 381, 41-49, 2015.
- [14] KURT, E. S.; WILLS, J. M. Structure of Spinel. **Journal of American Ceramic Society**. 82, 3279-3292, 1999.
- [15] BRAGG, W. H. The structure of the spinel group of crystals. **Philosophical Magazine**. 30, 305-15, 1915.
- [16] NISHIKAWA, S. Structure of some crystals of the spinel group," **Mathematical Physico Society Tokyo**. 8, 199-209, 1915.
- [17] JOB. A. E. *et al.* Utilization of composites and Nanocomposites on natural rubber and ceramic nanoparticles as control agents for leishmania. **Interch Open Science**. 414-440, 2014.
- [18] KEMEI, M.C.,*et al.* Evolution of magnetic properties in the normal spinel solid solution Mg_{1-x}Cu_xCr₂O₄. **Journal of Physics Condensed Matter**. 24, 1-8, 2012.
- [19] KOSEOGLU, Y., *et al.* Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles. **Ceramics International**. 38, 3625-3634, 2012.
- [20] BHOL, B. Study os structural and electrical transport property of YBCO+BaTiO₃-CoFe₂O₄ superconductor. **Tese Doutorado, 2012**
- [21] FOLETTO, E. L. *et al.* Application of Zn₂SnO₄ photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. **Ceramics International** 39, 4569-4574, 2013.
- [22] FOLETTO, E.L; JAHN, S.L.; MOREIRA, R.F.P.M. Hydrothermal preparation of Zn₂SnO₄ nanocrystals and photocatalytic degradation of a leather dye. **Journal Applied Electrochemistry**. 40, 59-63, 2010
- [23] COSTA, A.F.; Sintese e caracterização de espinelios a base de Cu, Fe e Cr para pigmentos cerâmicos. **Dissertação de Mestrado, 2010.**
- [24] CULLITY B. D. e GRAHAM C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p. 2009.

- [25] KOMEILI, A. *et al.* Magnetosomes Are Cell Membrane Invaginations Organized by the Actin-Like Protein MamK. **Science**. 311, 242-245, 2006.
- [26] XIONG, A. L. *et al.* Synthesis of size-controllable monodispersed ferrite nanosphere. **Journal of Materials Chemistry**. 20, 5086-5094, 2010.
- [27] FRITSCH, D., EDERER, C.; Effect of epitaxial strain on the cation distribution in spinel ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : A density functional theory study. **Applied Physics Letter**. 99, 81-91, 2011.
- [28] VALENZUELA, R., Novel Applications of Ferrites: Review Article. **Physics Research International**. 1-9, 2012
- [29] NOGUEIRA, A. S. Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de NiFe_2O_4 produzidas via método sol-gel protéico. **Tese Doutorado, 2013.**
- [30] HOSSEINI, S. M. Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl_2O_4 oxide. **Physical Status Solidi (b)**. 245, 2800-2807, 2008.
- [31] FU, G. *et al.* Humidity sensitive characteristic of Zn_2SnO_4 - LiZnVO_4 thick films prepared by the sol-gel method. **Sensors and Actuators B**. 81 308-312, 2002.
- [32] YU, J.H; CHOI, G.M.J. Selective CO gas detection of Zn_2SnO_4 . **Journal of Electroceramics**. 8, 249-255, 2002.
- [33] BELLIARD, P.A *et al.* Novel tin oxide based anodes for lithium batteries. **Solid State Ionics**. 135, 163-167, 2002.
- [34] SANTOS, C. C. L. Efeito do teor de cobalto na cor de espinélios $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$. **Dissertação de Mestrado 2008.**
- [35] SOUZA, S.C.*et al* Influence of ph on iron doped Zn_2TiO_4 pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 79, 451-454, 2005.
- [36] SOUZA, S.C.*et al* The effects of Co, Ni and Mn on the thermal processing of Zn_2TiO_4 pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 79, 455-459, 2005.
- [37] CUN, W. *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn_2SnO_4 . **Journal of Materials Science**. 37, 2989-2996, 2002.

- [38] ANCHIETA, C.G. Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant. **Ceramics International**. 40, 4173-4178, 2014.
- [39] FU, X. *et al.* Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 . **Journal of Solid State Chemistry**. 182, 517-524, 2009.
- [40] ZHANG, M. *et al.* Preparation and photocatalytic properties of a nanometer $ZnO-SnO_2$ coupled oxide. **Applied Catalysis A: General** 260, 215-222, 2004.
- [41] IORDANOVA, R. *et al.* Mechanochemical synthesis and photocatalytic properties of zinc titanates. **Bulgarian Chemical Communications**. 43, 378 - 382 2011.
- [42] Z.X. Chen, *et al.* Dehydrogenation of isobutene over zinc titanate thin film catalysts. **Journal of Catalysis**. 161, 730-741, 1996.
- [43] CHAVES, A.C. *et al.* Photoluminescence in disordered Zn_2TiO_4 . **Journal of Solid Chemistry**. 179, 985-992, 2006.
- [44] HASHEMI, T. *et al.* Sintering behavior of zinc stannate. **Journal of Materials Science Letters**. 9, 776-778 1990.
- [45] BORSE, P. H. *et al.* Comparison of Zn_2TiO_4 and rutile TiO_2 photocatalysts for H_2 production under UV and near-visible light irradiation. **Journal of Ceramic Processing Research**. 13, 42-46, 2012.
- [46] LIU, X.; GAO, F.; TIAN, C. Synthesis, low-temperature sintering and the dielectric properties of the $ZnO(1-x)TiO_2-xSnO_2$ ($x = 0,04-0,2$). **Materials research bulletin**. 43, 693-699, 2008.
- [47] DARZI, S. J. *et al.* Sol-Gel Preparation of ZnO/Zn_2TiO_4 Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Crystalviolet. **World Academy of Science, Engineering and Technology**. 5, 471-472, 2011.
- [48] JANG, J. S. *et al.* Energy Band Structure and Photocatalytic Property of Fe-doped Zn_2TiO_4 Material. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. 30, 3021-3024 2009.
- [49] LOU, X. *et al.* Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 nanocrystal. **Materials Science and Engineering A**. 432, 221-225, 2006.
- [50] FIROO, A. A. *et al.* High photocatalytic activity of Zn_2SnO_4 among various nanostructures of $Zn_{2x}Sn_{1-x}O_2$ prepared by a

hydrothermal method. **Chemical Engineering Journal**. 165, 735-739, 2010.

[51] JIE, G. Z. *et al.* Growth of Ternary Oxide Nanowires by Gold-Catalyzed Vapor-Phase Evaporation. **Journal Physical Chemistry B**. 108, 8249-8253, 2004.

[52] DU, Y.; DING P. Thermal evaporation route to zinc stannate nanowires and the cathode luminescence of the individual nanowires. **Journal of Alloys and Compounds**. 16, 14-16, 2010.

[53] NIKOLIC, N. *et al.* The influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation. **Journal of the European Ceramic Society**. 21, 2071-2074, 2001.

[54] COFFEN, W. W. Ceramic and dielectric properties of the stannates. **Journal of the American Ceramic Society** 36, 207-214, 1953.

[55] JACULINE, M. M. RAJ, C. J. DAS, J. Hydrothermal synthesis of highly crystalline Zn_2SnO_4 nanoflowers and their optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**. 577, 131-137, 2013.

[56] ALPUCHE-AVILLES, M. A.; WU, Y. Photoelectrochemical Study of the Band Structure of Zn_2SnO_4 Prepared by the Hydrothermal Method. **Journal of the American Chemical Society**. 131, 3216-3224, 2009.

[57] LI, L.B. *et al.* Hierarchical macroporous Zn_2SnO_4 -ZnO nanorod composite photoelectrodes for efficient CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells. **Applied Materials & Interfaces**. 5, 11865-11871, 2013.

[58] LANA-VILLARREAL, T.; BOSCHLOO, G.; A. HAGFELDT. Nanostructured zinc stannate as semiconductor working electrodes for dye-sensitized solar cells. **Journal Physical Chemistry C**. 111, 5549-5556, 2007.

[59] LI, Y. *et al.* CdS quantum-dot-sensitized Zn_2SnO_4 solar cell. **Electrochimica Acta**. 56, 4902, 2011.

[60] FOLLETO, E.L. *et al.* Adsorption of textile dye on zinc stannate oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. **Separation Science and Technology**. 46, 2510-2516, 2011.

[61] ZHAO, J. *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Zn-doped SnO_2/Zn_2SnO_4 coupled nanocomposites. **International Journal of Photoenergy**. 7, 2014.

- [62] CONESA, J. C. Band structures and nitrogen doping effects in zinc titanate photocatalysts. **Catalysis Today**. 208, 11-18, 2013.
- [63] ALI, Z. *et al.* Structural and optoelectronic properties of the zinc titanate perovskite and spinel by modified Becke–Johnson potential. **Physica B: Condensed Matter**. 420, 54-57, 2013.
- [64] SARKAR, K. *et al.* Spray-deposited zinc titanate films obtained via sol–gel synthesis for application in dye-sensitized solar cells **Journal of Materials Chemistry A**. 2, 15008-15014, 2014.
- [65] HISATOMI, T. *et al.* XAFS study of spinel zinc titanium oxynitride as a photocatalyst with visible light activity. **Journal materials science**. 25, 166, 2008.
- [66] MILLARD, R.L.; PETERSON, R.C. Study of the cubic to tetragonal transition in Mg_2TiO_4 and Zn_2TiO_4 spinels by 170 MAS NMR and Rietveld refinement of X-ray diffraction data. **American Mineralogist**. 80, 885-896, 1995.
- [67] LI, C. *et al.* Precipitate within the spinel-type Zn_2TiO_4 matrix studied by high-resolution analytical transmission electron microscopy. **Materials Research Bulletin**. 35, 351, 2000.
- [68] LUO. A. *et al.* Synthesis and characterization of $(Zn,Co)TiO_3$ by modified low temperature preparing route. **Journal of Alloys and Compounds**. 402, 263, 2005.
- [69] DULIN, F.H., RASE, D. E., Phase Equilibria in the System $ZnO-TiO_2$. **Journal. American Ceramic Society**. 43, 125, 1960.
- [70] CHAI ,Y. L., *et al.*, Synthesis, formation and characterization of $ZnTiO_3$. **Ceramics International**. 30, 2183, 2004.
- [71] KIM, H.T.; KIM, Y. Titanium incorporation in Zn_2TiO_4 spinel ceramics. **Journal American Ceramic Society**. 84, 1081-1086, 2001.
- [72] ZHANG, P. *et al.* Controllable synthesis of Zn_2TiO_4 @carbon core/shell nanofibers with high photocatalytic performance. **Journal of Hazardous Materials**. 229, 265– 272. 2012.
- [73] BARTRAM, S.F.; LEPETYS, R.A. Compound formation and crystal structure in the system $ZnO-TiO_2$. **Journal of the American Ceramic Society**. 44, 493–499, 1961.
- [74] M. Pineda, *et al.* Characterization of zinc oxide and zinc ferrite doped with Ti or Cu as sorbents for hot gas desulphurization. **Applied Surface Science**. 119, 1–2, 1997.

- [75] HERMANDEZ, S. A. M. *et al.* Effect of the sintering temperature on the photocatalytic activity of ZnO+Zn₂TiO₄ thin films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. 91, 1454-1457, 2007.
- [76] QIN, X.; CUI, L. SHAO, G. Preparation of ZnO–Zn₂TiO₄ sol composite films and Its photocatalytic activities. **Journal of Nanomaterials**. 1-5 2013.
- [77] WAN, L. *et al* Facile synthesis of ZnO/Zn₂TiO₄ core/shell nanowires for photocatalytic oxidation of acetone. **Journal of Hazardous Materials**. 184, 864–868, 2010.
- [78] FENOLL, J. *et al.* Photocatalytic oxidation of pirimicarb in aqueous slurries containing binary and ternary oxides of zinc and titanium. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 298, 24–32, 2014.
- [79] WANG, C. XU, B. Synthesis and optical absorption property of the Zn₂Ti_xSn_{1-x}O₄ (0<x<1) solid solutions. **Journal of Solid State Chemistry**. 177, 3448-3453, 2004.
- [80] WANG, C. *et al.* Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture. **Journal of Solid State Chemistry**. 178, 3500-3506, 2005.
- [81] WANG, C. XU, B. Coprecipitation synthesis and optical absorption property of Zn₂Ti_xSn_{1-x}O₄ (0 < x < 1) solid solutions. **Journal Materials Science**. 49, 919-925, 2009.
- [82] YUAN, W.S. TIAN, Y.W. LIU, G.Q. Hydrothermal Synthesis of Zn₂Sn_{1-x}Ti_xO₄ as Anode Material for Lithium_Ion Batteries. **Russian Journal of Electrochemistry**. 47, 170-174, 2011.
- [83] CHEN. Y. *et al.* Improvement microwave dielectric properties of Zn₂SnO₄ ceramics by substituting Sn⁴⁺ with Ti⁴⁺. **Ceramics International**. 40, 10337-10342, 2014.
- [84] Maggio P Pechini. U. S. Patent N^o. 3.330.697, 1967.
- [85] LAZAREVIC, Z. Z. *et al.* The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, 30, 623-628. 2009.
- [86] JANA, P., O'SHEA, V. A. P., CORONADO, J. M., SERRANO, D.P. Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO₂-free hydrogen production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**., 35, 10285-10294, 2010.

[87] SILVA, A. S. B. Síntese e caracterização de KNbO_3 aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa. **Dissertação de Mestrado**, 2014.

[88] LEAL, S. H. B. S. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico. **Tese de Doutorado**, 2006.

[89] CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**. 29, 983-989, 2006.

[90] ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio, **Química Nova**. 27, 818-824, 2004.

[91] WANG, C. C., LEE, C. K., LYU, M. D., JUANG, L. C. ; Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO_2 catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters. **Dyes and Pigments**. 76, 817-824, 2008.

[92] HONORIO, L. M. C. $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. **Dissertação de Mestrado**, 2014.

[93] SILVA, M. R. S. Obtenção de pós e filmes do sistema $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$. **Tese de doutorado**, 2010.

[94] HAMOUDI, S., SAYARI, A., BELKACEMI, K., BONNEVIOT, L., LARACHI, F.; Catalytic wet oxidation of phenol over $\text{Pt}_x\text{Ag}_{1-x}\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ catalysts. **Catalysis Today**. 62, 379-388, 2000.

[95] GRZECHULSKA, J., HAMERSKI, M., MORAWSKI, A. W.; Photocatalytic decomposition of oil in water. **Water Research**. 34, 1638-1644, 2000.

[96] MALATO, S. *et al* Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. **Applied Catalysis B: Environmental**. 42, 349-357, 2003.

[97] SERPONE, N; EMELINE, A. V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. **Journal of Photoenergy**. 4, 91-131, 2002.

[98] DA SILVA, C.G; FARIA, J. L. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 155 133 - 143, 2003.

- [99] YUE, B. *et al.* Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by silica-immobilized polyoxometalates. **Environmental Science and Technology**. 36, 1325 – 1329, 2002.
- [100] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T.; TRYK, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**. 63, 515, 2008
- [101] FOX, M. A; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**. 93, 341, 1993.
- [102] SERPONE, N. *et al.* On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid 1980s. **Photochemical Photobiological Sciences**. 11, 1121, 2012.
- [103] HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. **Journal Applied Physics**. 44, 8269, 2005.
- [104] XING, J. *et al.* Inorganic photocatalysis for overall water splitting. **Chemical Asian**. 7, 642, 2012.
- [105] KUDO, A. Photocatalysis and solar hydrogen production. **Pure and Applied Chemistry**. 79, 1917, 2007.
- [106] RAVELLI, D. *et al.* Photocatalysis a multi-faceted concept for green chemistry. **Chemical Society Review**. 38, 1999, 2009.
- [107] KIKUCHI, Y. *et al.* Photocatalysis bactericidal effect of TiO₂ thin films: Dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. **Journal Photochemical Photobiological**. 106, 51, 1997.
- [108] SUNADA, K. *et al.* Bactericidal and detoxifications effects of TiO₂ thin film photocatalysts. **Environmental Science Technology**. 32, 726, 1998.
- [109] FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal Photochemical Photobiological Review**. 1, 1, 2000.
- [110] CAI, R. *et al.* Increment of photocatalytic killing of cancer-cells using TiO₂ with the aid of superoxide dismutase. **Chemical Letters**. 427, 1992.
- [111] HUSKEN, G.; HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification. **Building Environment**. 44, 2463, 2009.

- [112] NEELAVANNAN, M.G.; REVATHI, M.; AHMED BASHA, C. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. **Journal of Hazardous Materials**. 149, 371 – 378, 2007.
- [113] TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F., **Processos Oxidativos Avançados**. Caderno Temático Volume 3, Campinas, Agosto – 2004.
- [114] OLIVEIRA, A. L. M. Síntese e caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Tese de Doutorado**, 2013.
- [115] LOPES, O. F. Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb_2O_5 e estudo de suas propriedades fotocatalíticas. **Dissertação de Mestrado**, 2013.
- [116] ZENG, J. et al Transformation Process and Photocatalytic Activities of Hydrothermally Synthesized Zn_2SnO_4 Nanocrystals. **Journal Physical Chemistry C**. 112, 4159-4167. 2008.
- [117] JIA, T. et al. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Zn-Doped $\text{SnO}_2/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ Coupled Nanocomposites. **International Journal of Photoenergy**. 1-7 2014.
- [118] LUCENA, G. L. *et al.* New methodology for a faster synthesis of SrSnO_3 by the modified Pechini method. **Cerâmica**. 59, 350, 2013.
- [119] PAIVA-SANTOS, C. O. et al. Influência da adição de La e Sr nos parâmetros estruturais do PbTiO_3 , **Cerâmica**. 35, 153, 1989.
- [120] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**. 5, 3144, 1972.
- [121] BRUNAUER, S., EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**. 60, 309-319, 1938.
- [122] MOURA, K. F. TiO_2 obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante. **Dissertação de Mestrado**, 2012.
- [123] Ganguly, P.; Shah, N.; Phadke, M.; Ramaswamy, V.; Mulla, I, S. Deviation from Vegard's law: Changes in the c-axis parameter in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ in relation to the insulator-superconductor-metal transition; **Physical Review B**. 47, 991, 1993.
- [124] Fong, C. Y.; Weber, W.; Phillips, J. C.; Violation of Vegard's law in covalent semiconductor alloys; **Physical Review B**. 14, 5387. 1676.

- [125] NIKOLIC, M. V. *et al.* Far infrared reflection spectroscopy of Zn_2SnO_4 ceramics obtained by sintering mechanically activated ZnO-SnO_2 powder mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**. 27, 3727-3730, 2004.
- [126] NIKOLIC, M. V. *et al.* Far infrared reflectance of sintered Zn_2TiO_4 . **Journal of Materials Science**. 43, 5564-5568, 2008.
- [127] MUKAI, k.; ARIYOSHI K.; OHZUKU T. Comparative study of $\text{Li}[\text{CrTi}]\text{O}_4$, $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}[\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{Ti}]\text{O}_4$ in non-aqueous lithium cells. **Journal of Power Sources**. 146, 213, 2005.
- [128] ZHENG, H. Raman spectroscopy of CaTiO_3 -based perovskite solid solutions. **Journal of Materials Research**. 19, 488, 2004.
- [129] JAYABAL, P. Microwave assisted synthesis of zinc stannate nanocubes for dye sensitized solar cell application. **Superlattices and Microstructures**. 75, 775-784 2014.
- [130] HUANG, H. *et al.* Preparation of hollow Zn_2SnO_4 boxes@C/grapheme ternary composites with a triple buffering structure and their electrochemical performance for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**. 147, 201-208, 2014.
- [131] POROTNIKOV, N.V. **Russal Journal Inorganic Chemistry**. 28, 1653-1655, 1983.
- [132] SANTHAVEESUKA, T. *et al.* Zn_2TiO_4 Nanostructures Prepared by Thermal Oxidation Method. **Advanced Materials Research**. 57, 641-644 2008.
- [133] FIGUEIREDO *et al.*, Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT:Sm, **Chemical Materials**. 18, 2904, 2006.
- [134] LEHNEN, T.; ZOPES, D; MATHUR, S. Phase-selective microwave synthesis and inkjet printing applications of Zn_2SnO_4 (ZTO) quantum dots. **Journal Materials Chemical**. 22, 17732, 2012.
- [135] ANNAMALAI, A. *et al.* Properties of hydrothermally synthesized Zn_2SnO_4 nanoparticles using Na_2CO_3 as a novel mineralizer. **Materials Characterization**. 61, 873-881, 2010.
- [136] PARTHIBAVARMAN, M. *et al.* Microwave synthesis, characterization and humidity sensing properties of single crystalline Zn_2SnO_4 nanorods. **Vacuum**. 86, 1488-1493, 2012.
- [137] RAUF, M. A.; ASHRAF, S. SALMAN. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**. 151, 10-18, 2009.

[138] N.H. INCE, M.I. STEFAN, J.R. BOLTON, UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile dyes: remazol black-B, a case study, **Journal of Advanced Oxidation Technologies**. 2, 442–448, 1997.

[139] NERIS, A. M. Atividade fotocatalítica do TiO₂ do sistema core-shell CoFeO₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado. **Dissertação de Mestrado**, 2014.

[140] BORSE, P. H. *et al.* Ratio dependence of the visible light photocatalytic efficiency for Zn₂Ti_{0.9}Cr_γFe_[0.1-γ]O₄:Cr/Fe (0.02<γ<0.08) photocatalyst synthesized by using a solid state reaction method. **Journal of the Korean Physical Society**. 59, 65-70, 2011.

[141] HOSSAIN, M. M. KU, B.C.; HALN, J.R. Synthesis of an efficient white-light photocatalyst composite of graphene and ZnO nanoparticles: application to methylene blue dye decomposition. **Applied Surface Science**. 2015

[142] JEYADHEEPAN, K.; SANJEEVIRAJA, C. Preparation and crystal structures of some A^{IV}B₂^{II}O₄ compounds: powder X-ray diffraction and rietveld analysis. **Journal of chemistry**, 2014, 245918-1 245918-6, 2014.