



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

AMANDA SOARES DE SOUSA

**ESPINÉLIOS $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI-
MODIFICADO: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS NA
DESCOLORAÇÃO DE AZO CORANTE**

JOÃO PESSOA

2019

AMANDA SOARES DE SOUSA

**ESPINÉLIOS $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI-
MODIFICADO: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS NA
DESCOLORAÇÃO DE AZO CORANTE**

Monografia de graduação apresentada ao
Centro de Tecnologia, da Universidade Federal da
Paraíba, como requisito parcial para a obtenção de
título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos
Santos

Coorientadora: Dr^a Márcia Rejane Santos da Silva

JOÃO PESSOA

2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S725e Sousa, Amanda Soares de.

ESPINÉLIOS DE $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) OBTIDOS PELO MÉTODO
PECHINI-MODIFICADO: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS NA DESCOLORAÇÃO DE AZO CORANTE / Amanda
Soares de Sousa. - João Pessoa, 2019.

60 f. : il.

Orientação: Iêda Maria Garcia dos Santos.

Coorientação: Márcia Rejane Santos da Silva.

Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Espinélio. 2. Método Pechini modificado. 3.
Fotocatálise. I. Santos, Iêda Maria Garcia dos. II.
Silva, Márcia Rejane Santos da. III. Título.

UFPB/BC



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
Câmpus I – Cidade Universitária – João Pessoa/PB



ATA DE DEFESA PÚBLICA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 19 dias(s) do mês de setembro de 2019, às 15h30min foi realizada, no Auditório do LACOM, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza – CCEN, a defesa pública do TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO TCC, da discente AMANDA SOARES DE SOUSA, mat. nº 11415602, cujo projeto de pesquisa intitula-se: “ESPINÉLIOS $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI-MODIFICADO: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS NA DESCOLORAÇÃO DE AZO CORANTE”

A Banca Examinadora foi constituída pela orientadora, Prof^ª. Dr^ª. IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS, Prof. Dr. ARY DA SILVA MAIA e Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM, que emitiu o seguinte parecer:

Orientador (a): Prof ^ª . Dr ^ª . IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS	Nota: <u>10,0</u>
1º Avaliador (a): Prof. Dr. ARY DA SILVA MAIA	Nota: <u>10,0</u>
2º Avaliador (a): Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM	Nota: <u>10,0</u>
Foi aprovado com média GERAL <u>10,0</u>	

Eu, Prof^ª. Dr^ª. IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS, orientadora do TRABALHO FINAL DE CURSO, lavrei a presente ata que segue por mim assinada e pelos demais membros da Banca Examinadora.

Prof^ª. Dr^ª. IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS

Prof. Dr. ARY DA SILVA MAIA

Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM

De acordo:

Secretaria CCQI

Coordenação CCQI

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Flávia e Germanio, por terem me proporcionado a educação e o suporte necessário para que eu pudesse ingressar na universidade, sem eles nada seria possível.

À minha irmã Sabrina, pelo carinho e por todo seu amor.

Aos meus avós, pelo amor, incentivo e orações. Vocês são grandes responsáveis pela concretização deste trabalho.

A minha orientadora, professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos pela orientação, confiança, dedicação, paciência e por todo o apoio.

A minha co-orientadora, Dr^a Márcia Rejane, por ter me dado a oportunidade de ingressar na vida acadêmica, pelos incentivos e ensinamentos.

A meu companheiro de vida, Caio, pela cumplicidade, amor e apoio.

À coordenação de Química Industrial, Departamento de Engenharia Química e à UFPB pelo suporte ao aluno.

Aos meus amigos, em especial a Caio, Mel Gibson, Marcos Junior, Agnez, Marjorie e Silvia. Pela amizade, conversas, conselhos e por sempre acreditarem em mim, mesmo quando eu não acreditava.

Aos amigos verdadeiros do curso de Química Industrial e da UFPB: Pedro, Thaís, Fernanda, Laênia, Túlio, Carla, Dayvysson, Alexandra e Akasya.

Ao LACOM por servir de espaço físico para meus experimentos e por ter me proporcionado tantos ensinamentos profissionais e de vida.

Aos colegas e funcionários do LACOM pela convivência agradável e auxílio sempre que solicitado.

A todos que de maneira direta ou indireta fizeram esse trabalho acontecer.

RESUMO

O estanato (Zn_2SnO_4) e o titanato de zinco (Zn_2TiO_4) são óxidos do tipo espinélio inverso, e tem sido bastante estudados em função de suas variadas aplicações, inclusive como fotocatalisadores. Neste trabalho, os dois materiais foram combinados com a finalidade de obter uma solução sólida $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$, nas composições $x= 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$, 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 fotocatalisadores na descoloração do corante remazol vermelho 133%. Estas amostras foram obtidas por três metodologias, na primeira o material foi calcinado a $700^\circ C$; na segunda foi realizado um pré-tratamento térmico em atmosfera oxidante; e na terceira metodologia, as amostras foram tratadas com uma solução ácida. Os fotocatalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta visível e espectroscopia Raman. Os resultados de DRX mostraram para as amostras das três metodologias, óxidos organizados a longo alcance, mostrando que o tratamento térmico foi eficaz sobre as propriedades do material, porém foi observado ZnO, como fase secundária nas metodologias 1 e 2. A lavagem com solução ácida não alterou a fase cristalina do espinélio, mas produziu modificações nos fotocatalisadores. Os espectros de IV e Raman confirmaram a presença dos octaedros $[ZnO_6]$, $[TiO_6]$, $[SnO_6]$ e tetraedro (ZnO_4) nas três metodologias. Os parâmetros utilizados na descoloração do corante foram: massa fixa de catalisador e tempos de radiação. A capacidade de adsorção do corante nas amostras da metodologia 1 e 3 são insignificantes (1-3%). Por outro lado, eles tornam-se melhores adsorventes na metodologia 2, levando a 11% de remoção do corante por adsorção. A eficiência fotocatalítica após 5 horas de reação é maior quando as amostras lavadas são usadas, com destaque para o fotocatalisador $x = 75$, que na metodologia 1 degrada 70% do corante após 5 horas, enquanto que o mesmo, após o tratamento ácido, atinge essa mesma porcentagem de degradação após 1 hora de reação e 90% com 3 horas de radiação UV. No entanto, para os fotocatalisadores tratados, observou-se que a maior capacidade de adsorção não favorece a eficiência fotocatalítica, o que sugere que diferentes mecanismos fotocatalíticos podem estar presentes. Foi observado que à medida que o estanho foi substituído pelo titânio na estrutura do espinélio, a eficiência do catalisador foi decrescendo, independente da metodologia.

Palavras chave: Espinélio, método Pechini modificado, fotocatalise.

ABSTRACT

Zinc stannate (Zn_2SnO_4) and zinc titanate (Zn_2TiO_4) are inverse spinel oxides, and have been extensively studied due to their varied applications, including photocatalysis. In this work, the two materials were combined to obtain the $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ solid solution, with $x = 0; 0.25; 0.50; 0.75$ and 1.0 using the modified Pechini method to investigate the influence of replacing Sn^{4+} ions by Ti^{4+} ions in the spinel lattice for application as photocatalysts in the discoloration of remazol red 133%. These samples were obtained by three methodologies, in the first at $700\text{ }^\circ\text{C}$; in the second one, an oxidative heat pretreatment; was done and in the third methodology, the samples were treated with an acidic solution. The photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, (IR) visible-ultraviolet spectroscopy and Raman spectroscopy techniques. The XRD patterns showed for samples of the three methodologies, had high long range order, showing that the heat treatment was effective on the material properties, but ZnO was observed as a secondary phase in methodologies 1 and 2. Washing with acidic solution did not alter the spinel crystalline phase, but produced modifications in the photocatalysts. IR and Raman spectra confirmed the presence of $[\text{ZnO}_6]$, $[\text{TiO}_6]$, $[\text{SnO}_6]$ octahedra and (ZnO_4) tetrahedron in the three methodologies. The parameters used for dye discoloration were: fixed catalyst mass and radiation times. The adsorption capacity of the dye the samples obtained using methodology 2 is not meaning (1-3%). On the other hand, they become better adsorbents after the washing process, leading to 11% one, samples were calcined dye removal by adsorption. The photocatalytic efficiency after 5 hours of reaction is higher when the washed samples are used, especially the photocatalyst $x = 75$, which in methodology 1 degrades 70% of the dye after 5 hours, while the same sample after acid treatment achieves this same degradation percentage within 1 hour of reaction and 90% with 3 hours of UV irradiation. However, for treated photocatalysts, it was observed that higher adsorption capacity does not favor photocatalytic efficiency, suggesting that different photocatalytic mechanisms may be present. It was observed that as tin was replaced by titanium in the spinel structure, the catalyst efficiency decreased, regardless of the methodology.

Keywords: Spinel, modified-Pechini method, photocatalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura cristalina do Espinélio.	15
Figura 2: Esquema da síntese do método de Pechini.....	19
Figura 3: Estrutura molecular do corante Remazol Vermelho 133%	21
Figura 4: Mecanismo de excitação de um semiconductor, BV: banda de valência e BC: banda de condução.	22
Figura 5: 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.....	29
Figura 6: Representação esquemática do reator utilizado para os ensaios de fotocatalise.....	33
Figura 7: Curva de Calibração do Corante Remazol Vermelho 133%	34
Figura 8: Difratoogramas de raios-X dos pós de (a) $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ da metodologia 1 e (b) ampliação do pico principal situado na região de $2\theta = 33-36^\circ$	35
Figura 9: Difratoogramas de raios-X dos pós de (a) $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ da metodologia 2 e (b) ampliação do pico principal situado na região de $2\theta = 33-36^\circ$	36
Figura 10: Difratoogramas de raios-X dos pós de (a) $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ da metodologia 3 e (b) ampliação do pico principal situado na região de $2\theta = 33-36^\circ$	37
Figura 11: Espectros IV das amostras calcinadas a $700^\circ C$: (a) metodologia 1, (b) metodologia 2 (c) metodologia 3.	39
Figura 12: Espectros Raman das amostras calcinadas a $700^\circ C$: (a) metodologia 1, (b) metodologia 2 (c) metodologia 3.	41
Figura 13: Espectros de absorção UV-Vis das: (a) metodologia 1, (b) metodologia 2 e (c) metodologia 3.....	42
Figura 14: Medidas de pH de carga zero das amostras da (a) metodologia 1 e (b) metodologia 3.....	43
Figura 15: Espectro de UV-Vis da solução do corante em pH 6,5, após 5 horas de teste de fotólise.....	44
Figura 16: Resultado de descoloração referente à banda 520 nm para as soluções sólidas, após adsorção, diante da: (a) metodologia 1, (b) metodologia 2 e (c) metodologia 3	45
Figura 17: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 6,5, após 5 horas de ensaio fotocatalítico, empregando os fotocalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 1....	47
Figura 18: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 6,5, após 5 horas de ensaio fotocatalítico, empregando os fotocalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 3....	48
Figura 19: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 6,5, após 5 horas de ensaio fotocatalítico, empregando os fotocalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 2....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estanato e titanato de zinco aplicados na degradação de diversos corantes e poluentes orgânicos.....	25
Tabela 2: Reagentes utilizados no processo de síntese dos fotocatalisadores.	27
Tabela 3: Valores referentes às quantidades dos reagentes para a obtenção das soluções sólidas.....	28
Tabela 4: Informações sobre o corante.	33
Tabela 5: Parâmetro de rede, largura a meia altura (plano 3 1 1) e volume da célula unitária, das soluções sólidas.	37
Tabela 6: Valores de <i>band gap</i> da solução sólida obtidos a partir das curvas UV-vis.....	42
Tabela 7: Valores de pH de carga zero das amostras da metodologia 1 e metodologia 3.	44
Tabela 8: Percentuais de descoloração do corante Remazol vermelho 133% em pH 6,5, diante dos catalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 1.	47
Tabela 9: Percentuais de descoloração do corante Remazol vermelho 133% em pH 6,5, diante dos catalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 3.	49
Tabela 10: Percentuais de descoloração do corante Remazol vermelho 133% em pH 6,5, diante dos catalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 2	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å: Ångström (unidade de comprimento)

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

C_f : Concentração final

C_i : Concentração inicial

CONAMA: Conselho nacional do meio ambiente

DRX: Difração de raios-X

e^- : Elétron

E^0 : Potencial de redução

E_g : Energia Band gap

eV: Elétron-voltz

FWHM: Lagura a meia altura (do inglês *Full width at half maximum*)

h^+ : Buraco

IV: Infravermelho

ICDD: Centro internacional de dados de difração (do inglês *International Centre for Diffraction Data*)

LACOM: Laboratório de Combustíveis e Materiais

PCZ: Potencial de carga zero

POA's: Processos oxidativos avançados

R: Receptor

RB 133%: Remazol vermelho 133%

SC: Semicondutor

UV-Vis: Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	ESTRUTURA ESPINÉLIO.....	15
3.2	MÉTODOS DE OBTENÇÃO.....	17
3.2.1	MÉTODO PECHINI.....	19
3.3	FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS	20
3.3.1	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	22
3.4	PÓS DE Zn_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 COMO FOTOCATALISADORES	24
4	METODOLOGIA	27
4.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	27
4.1.1	Preparação do Citrato de Estanho	27
4.1.2	Preparação do Citrato de Titânio.....	27
4.1.3	Síntese de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x= 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$).....	28
4.1.4	TRATAMENTO TÉRMICO	28
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	30
4.2.1	Difratometria de raios X (DRX).....	30
4.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho	30
4.2.3	Espectroscopia Raman	31
4.2.4	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	31
4.2.5	Ponto de carga zero - pH_{PCZ}	32
4.3	TESTES FOTOCATÁLITICOS	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x= 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$).....	35
5.1.1	Avaliação da organização a longo alcance.....	35
5.1.2	Avaliação de ordem estrutural a curto alcance.....	38
5.1.3	Análise do ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	43
5.2	APLICAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES NA DESCOLORAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO AZO-CORANTE	44
6	CONCLUSÃO	52
7	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

A utilização de corantes sintéticos em diversos segmentos industriais, principalmente na indústria têxtil, contribui na geração de uma grande quantidade de efluentes líquidos, o que torna este tema preocupante para o gerenciamento ambiental. Quando lançados no meio ambiente de forma direta mesmo em pequenas quantidades, esses efluentes podem alterar a turbidez, pH e provocar a coloração parcial das águas, dificultando a penetração dos raios solares, prejudicando assim a atividade fotossintética (GUPTA et al., 2015).

Neste contexto enquadra-se o Remazol Vermelho 133%, utilizado como molécula modelo neste trabalho. Este corante é usualmente empregado na indústria têxtil e contém a função azo como grupo cromóforo, ou seja, possui ligação $N = N$ ligada a um anel aromático (REKHA; MURTHY, 2018). A biotransformação desta classe de corante pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica, além de apresentarem resistência a métodos tradicionais (coagulação/floculação, troca iônica, precipitação e biodegradação) (BRITO; SILVA, 2012).

No Brasil, a resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece padrões e parâmetros a serem cumpridos para o enquadramento do efluente industrial, entre eles estão: pH, temperatura, contaminantes orgânicos e inorgânicos e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO). É importante ressaltar que para os efluentes têxteis, não há um padrão estipulado para controle de cor, mas há uma determinação de que o efluente não pode alterar a coloração do corpo receptor após o lançamento (BRASIL, 2011).

Para o cumprimento da legislação vigente e adequação do efluente, um grande número de estudos tem sido dedicado ao desenvolvimento de novas tecnologias para a degradação desses poluentes, dentre eles os processos oxidativos avançados (POA's) merece destaque, pois apresenta a capacidade de mineralizar contaminantes orgânicos transformando-os em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos, através da geração do radical hidroxila HO^* , espécie altamente reativa ($E_0 = 2,80$ V) (BORA; MEWADA, 2017).

Esses radicais podem ser gerados a partir de vários processos como, por exemplo, a partir da fotocatalise heterogênea, que é um tipo de POA, e baseia-se na excitação de um semicondutor pela luz UV ou visível, com uma energia maior ou igual ao seu *band gap* ($h\nu > E_g$), levando à

formação do par elétron-buraco, responsável pelas propriedades oxi-redutoras (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Os radicais livres formados permitem a degradação de compostos adsorvidos na superfície desses semicondutores.

A maioria desses fotocatalisadores são à base de óxidos semicondutores, entre eles os óxidos de estrutura do tipo espinélio, vêm sendo muito empregados em sistemas fotocatalíticos (TATARCHUK et al., 2018), por possuir alta estabilidade de íons em coordenações octaédrica e tetraédrica, acomodando diferentes cátions. Modificar o método de síntese e relacionar as suas características físicas e químicas faz parte do processo de aperfeiçoamento e oferece alternativas para aplicações industriais.

Alguns pesquisadores tendem a utilizar a combinação de dois ou mais semicondutores: ZnO/TiO_2 (KUBIAK et al., 2019), ZnO/Zn_2TiO_4 (MAYÉN-HERNÁNDEZ et al., 2007a), SnO_2/Zn_2SnO_4 (WON et al., 2019), como também a utilização de soluções sólidas, como Zn_2SnO_4/Zn_2TiO_4 (COSTA, 2015), com diferentes níveis de energia redox nas suas correspondentes bandas de valência (BV) e de condução (BC), com o intuito de atingir uma baixa recombinação de pares elétron/buraco, bem como uma elevada eficiência como fotocatalisadores. Diante disso, espinélios de estanho (Zn_2SnO_4) e titanato de zinco (Zn_2TiO_4) nesse trabalho foram combinados com a finalidade de obter uma solução sólida $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$), de modo a investigar suas propriedades fotocatalíticas frente à descoloração do corante remazol vermelho 133%.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar os pós cerâmicos de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x= 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) pelo método Pechini modificado e avaliar a eficiência fotocatalítica na descoloração de soluções aquosas do corante Remazol Vermelho 133%

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

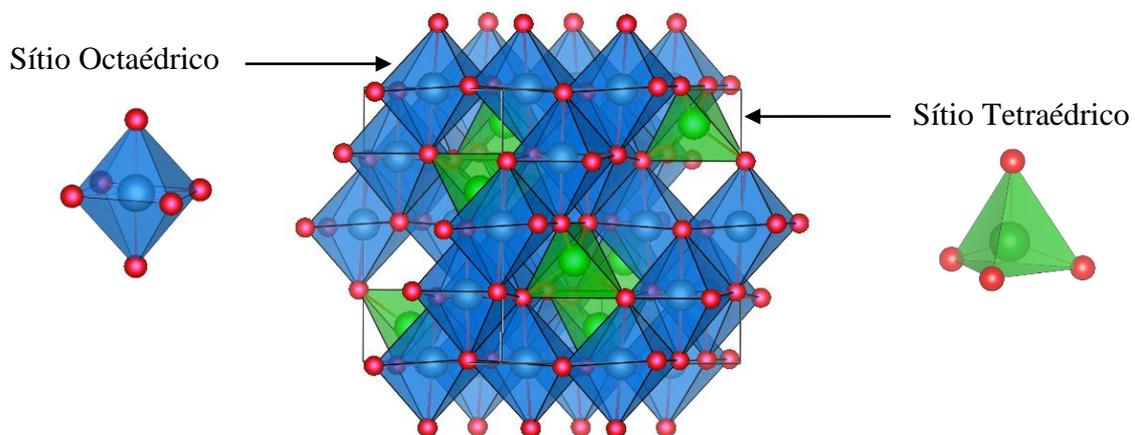
- ✓ Preparar os fotocatalisadores a base dos espinélios $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) pelo método Pechini modificado;
- ✓ Investigar a influência da substituição dos íons Sn^{4+} por íons Ti^{4+} na rede cristalina do espinélio;
- ✓ Comparar esses fotocatalisadores no processo fotocatalítico de descoloração.
- ✓ Avaliar a influência do tratamento térmico dos pós precursores em atmosfera de O_2 nas propriedades estruturais dos fotocatalisadores;
- ✓ Realizar experimentos de adsorção, para verificar a capacidade adsorvente dos fotocatalisadores;
- ✓ Realizar experimentos fotocatalíticos, verificando a influência do tempo de irradiação com luz UVC;
- ✓ Avaliar a influência do tratamento térmico em atmosfera de O_2 nas propriedades fotocatalíticas dos espinélios.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ESTRUTURA ESPINÉLIO

O espinélio é conhecido pela sua funcionalidade, apresentando uma lista de compostos reconhecidos por possuírem uma estrutura semelhante ao mineral natural $MgAl_2O_4$ (CHAVES et al., 2005). A capacidade de acomodar diferentes cátions em sua estrutura, permitindo diferentes tipos de dopagens e, conseqüentemente, a obtenção de diferentes propriedades é objeto de grande interesse científico e tecnológico (HOSSEINI, 2008). Essas propriedades são das mais variadas, desde óticas, elétricas, magnéticas, térmicas e catalíticas (COSTA, 2015), (KÖSEOGLU et al., 2012), que levam a aplicações de alta relevância industrial, como por exemplo, materiais semicondutores (FOLETTTO et al., 2013a), (SILVESTRI; OLIVEIRA; FOLETTTO, 2019).

Nesta estrutura de fórmula básica AB_2O_4 , (figura 1) íons de diferentes estados de oxidação estão presentes. Geralmente, o elemento A representa um íon de metal divalente e o elemento B representa um íon de metal trivalente ou tetravalente. Os átomos de oxigênio se empacotam num sistema cristalino cúbico de face centrada (CFC) cujo grupo espacial é $Fd3m$, onde os íons metálicos ocupam as posições intersticiais entre os átomos de oxigênio (SEKO; OBA; TANAKA, 2010). A posição dos interstícios no empacotamento constrói dois tipos de sítios diferentes na estrutura, os sítios A e B , com ambientes tetraédricos e octaédricos. Ao todo na estrutura, são 56 átomos sendo $8A$, $16B$ e $32O$ e 96 interstícios onde 64 são tetraédricos rodeados por 4 íons O^{2-} e 32 octaédricos rodeados por 6 íons O^{2-} , porém apenas 24 desses interstícios estão ocupados por cátions (PADMARAJ; VENKATESWARLU; SATYANARAYANA, 2015).



Fonte: Imagem obtida pela CIF ICSD 290114, utilizando o VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011).

Figura 1: Estrutura cristalina do Espinélio.

Existe uma classificação para esta estrutura que está relacionada com a distribuição catiônica. Verwey e Heilmann introduziram os termos espinélio normal $\{(A)[B_2]O_4\}$ e espinélio inverso $\{(A)[AB]O_4\}$ para tentar estabelecer as possíveis configurações de cátions da estrutura (VERWEY; HEILMANN, 1947). Os () denotam sítios tetraédricos e [] denotam sítios octaédricos. Um espinélio normal é aquele em que 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 bivalentes adentram tanto nos sítios tetraédricos quanto octaédricos (STEVANOVI; D'AVEZAC; ZUNGER, 2011). Exemplos de espinélios inversos são o titanato de zinco, Zn_2TiO_4 , e o estanato de zinco, Zn_2SnO_4 .

É importante ressaltar que cada composto espinélio possui pelo menos três graus de liberdade, que determinam o equilíbrio da estrutura: u , a e i .

- O parâmetro u varia, essencialmente, de acordo com a razão entre os raios dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. Ou seja, o comprimento das ligações dos sítios A e B se ajustam através da variação de u de forma que o volume dos sítios A e B se ajustem aos cátions;
- O parâmetro de rede a é dado de acordo com a média dos raios catiônicos. Dessa forma, a célula unitária se contrai ou se expande para acomodar os cátions;
- E o parâmetro de inversão i que especifica a fração de sítios A ocupados. Já que há uma terceira classe de espinélios, conhecida como arranjo intermediário ou aleatório, representada por: $[B_i A_{1-i}][A_{i/2} B_{(2-i)/2}]_2O_4$ (LIMA, 2016).

As propriedades físicas dos espinélios dependem não só da natureza dos íons metálicos, mas também da distribuição desses íons nos sítios tetraédricos e octaédricos. Os principais fatores que influenciam nessa distribuição de íons, incluem a temperatura, configuração eletrônica, energia eletrostática, efeitos do campo cristalino e a relação entre o tamanho do íon e o tamanho do interstício.

Em particular, o óxido ternário de zinco, Zn_2SnO_4 , possui simetria cúbica de notação $(Zn^{2+})[Sn^{4+}Zn^{2+}]O_4$, onde o zinco ocupa ambos os sítios e o estanho ocupa apenas sítios octaédricos, consequentemente a seguinte coordenação de poliedros está presente na estrutura: SnO_6 , ZnO_6 e ZnO_4 (DAS; ROY; DEVI, 2016). Esse material é um semicondutor transparente, com *band gap* direto e possui propriedades relevantes no campo da ciência dos materiais, como alta

resistência a ataques químicos, baixa constante dielétrica, excelentes propriedades ópticas, incluindo alta mobilidade eletrônica e baixa absorção no visível (SAAFI et al., 2019).

De maneira similar, no ortotitanato de zinco, Zn_2TiO_4 , o zinco também está coordenado a oxigênios em simetria tetraédrica e octaédrica enquanto que o titânio está coordenado apenas em simetria octaédrica. Esse óxido possui simetria cúbica representada por $[Zn(Zn,Ti)O_4]$, onde é possível observar as seguintes coordenações de poliedros: TiO_6 , ZnO_6 e ZnO_4 . É um semicondutor com um *band gap* direto e possui propriedades promissoras como alta estabilidade térmica (CHAVES et al., 2005).

Estes espinélios, Zn_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 , são utilizados em uma grande variedade de aplicações, incluindo células sensibilizadoras para detecção de corantes, material anódico para pilhas de lítio, catálise, pigmento cerâmico, material de detecção de gás e fotocatalise para degradação de vários compostos, como benzeno, acetona, fenol, pesticida, e corantes têxteis (LIU et al., 2019); (DOU et al., 2019); (KHATUA et al., 2018); (SOUZA et al., 2005a); (RONG et al., 2006); (CUN et al., 2002); (FENOLL et al., 2014); (ALI et al., 2015).

3.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO

Algumas características dos semicondutores podem ser controladas conforme a metodologia de síntese empregada, já que cada material apresenta propriedades diferentes de acordo com sua natureza química, *band gap*, área superficial, morfologia, tamanho de partícula e cristalinidade. A literatura apresenta vários trabalhos acerca da síntese do Zn_2SnO_4 e do Zn_2TiO_4 por diferentes métodos.

O primeiro método de obtenção do Zn_2SnO_4 foi o método úmido (COFFEEN, 1953). Geralmente esse óxido é preparado pela reação no estado sólido entre ZnO e SnO_2 em altas temperaturas (acima de 1000°C). Entretanto, a alta temperatura envolvida na síntese contribui para a perda de ZnO por evaporação e formação de SnO_2 que dificultam a obtenção de uma fase cristalina pura (FOLETTTO et al., 2013b). Muitos pesquisadores têm utilizado o método hidrotermal convencional, usando diferentes precursores, mineralisadores ou variando outras condições de reação, como temperatura, composição do solvente e duração da reação. Porém esse método requer longos tempos de reação, assim como o método de hidro/co-precipitação, que de acordo com o que

foi relatado favorece a formação de fases secundárias (BARUAH; DUTTA, 2011); (JOSEPH et al., 2016).

Bulut et al. (2019) sintetizaram o Zn_2SnO_4 pelo método hidrotérmico a 120°C por 24 h, utilizando acetato de zinco di-hidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) e cloreto de estanho pentahidratado ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) como reagentes de partida, com o intuito de avaliar suas propriedades fotocatalíticas. Uma desvantagem observada foi a necessidade de lavar a solução várias vezes para a eliminação de íons cloretos (BULUT; BAYTAR; HOROZ, 2019).

Já o Zn_2TiO_4 é obtido principalmente por reações convencionais de estado sólido e ativação mecânica, utilizando o sistema $ZnO-TiO_2$ (IORDANOVA et al., 2011). Esse óxido é estável até aproximadamente 1550°C e recentemente tem sido obtido dopado com outros materiais (PINTO; PERALTA-ZAMORA; WYPYCH, 2018); (BORSE et al., 2012); (ZHANG et al., 2017).

Mebrek et al. (2019) relataram a reação em estado sólido em dois estágios, para a formação do espinélio Zn_2TiO_4 . Primeiro, uma mistura de ZnO e TiO_2 (67% anatase + 33% rutilo) em uma razão molar de 2:1 mecanicamente moído por 6 e 18 h, em moinho planetário de bola sob atmosfera de argônio. Em seguida, os pós moídos foram calcinados a 900 °C e 1100 °C para a obtenção do óxido (MEBREK et al., 2018).

É importante ressaltar que nosso grupo de pesquisa obteve pós de Zn_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 pelo método Pechini modificado em uma temperatura inferior a 700°C (SOUZA et al., 2005a); (SOUZA et al., 2005b) e (COSTA, 2015). Esse método além de obter óxidos com elevada homogeneidade química e controle da estequiometria, apresenta baixo custo, uma vez que os reagentes usados em grandes quantidades são relativamente baratos, e o método apresenta uma boa reprodutibilidade, quando comparado a outros métodos de síntese química.

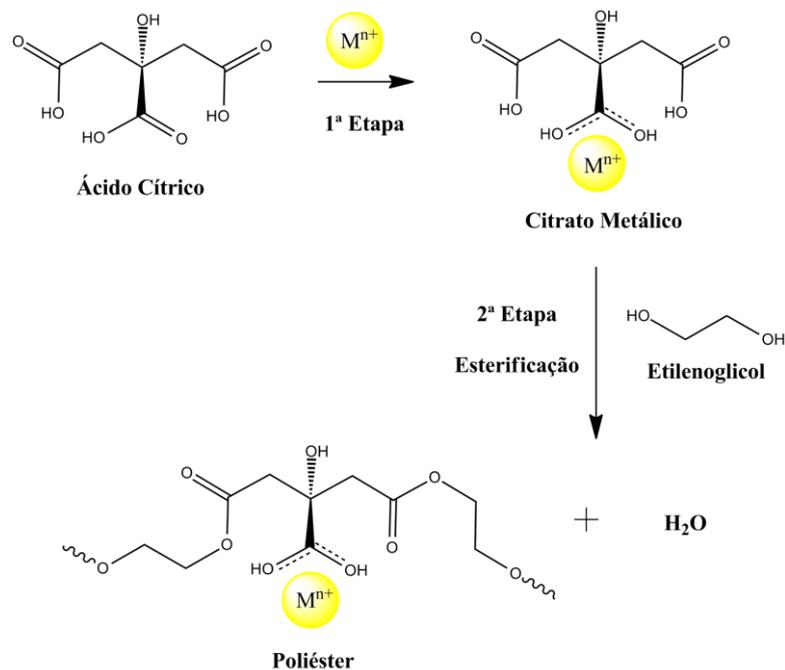
Diante dos espinélios apresentados, a síntese de sua solução sólida é uma das propostas deste trabalho. Os primeiros a relatarem a síntese do $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ com $0 \leq x \leq 1$ foram Wang e Xu, pela reação no estado sólido, da mistura estequiométrica do ZnO , SnO_2 e TiO_2 em temperaturas de 500 a 1300 °C em tempos que variaram de 2 a 42 h (WANG; XU, 2004). O método de co-precipitação também foi proposto para esses óxidos, o que levou a uma temperatura e tempo de síntese menores (1000 °C por 2 h) (WANG; XU, 2009).

Os trabalhos mais recentes publicados foram através do método hidrotermal (YUAN; TIAN; LIU, 2011) com um tempo reacional de 24 h e temperatura de 180 °C, em que verificaram a

eficiência da solução sólida como material anódico para bateria de lítio. E posteriormente Costa, (2015) relatou a síntese do $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) pelo método Pechini modificado com sucesso (COSTA, 2015).

3.2.1 MÉTODO PECHINI

O método Pechini é considerado um método *soft* por permitir a cristalização lenta e gradativa do material, obtendo assim um maior controle da organização dos elementos a curto e longo alcance, levando, desse modo, a uma melhor compreensão das propriedades dos materiais. Esse método consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos como sais em uma solução aquosa) com um ácido carboxílico (como por exemplo, o ácido cítrico). Estes por sua vez, são aquecidos na presença de um álcool polihidroxílico (etilenoglicol) promovendo a reação de poliesterificação, resultando na formação de um uma rede rígida de polímero orgânico. O aquecimento da resina, a aproximadamente $300^{\circ}\text{C}/350^{\circ}\text{C}$ provoca a ruptura do polímero (combustão de parte da matéria orgânica), resultando na formação de uma resina expandida, um material semicarbonizado e frágil. Em seguida, um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação do material orgânico remanescente e a obtenção da fase desejada (figura 2) (JANA et al., 2010); (LUCENA et al., 2013).



Fonte: Adaptado de (JANA et al., 2010)

Figura 2: Esquema da síntese do método de Pechini

Vários são os fatores que podem influenciar a síntese, tais como: proporção ácido cítrico/metálico ($AC:Mn^+$), ácido cítrico/etilenoglicol ($AC:EG$), pH, temperatura, quantidades em excesso dos reagentes, entre outros. Normalmente, o ácido cítrico e o etilenoglicol são os mais usados no método Pechini, pela facilidade de formar complexos com íons metálicos (exceto monovalentes), e por atuar como polimerizador devido à forte afinidade de complexação metal-ácido cítrico (HONORIO, 2018).

O método Pechini apresenta benefícios como: homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica, temperaturas de calcinação relativamente baixas em relação ao método da reação no estado sólido, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos, simplicidade de processamento, maior reprodutibilidade e flexibilidade. As desvantagens observadas são: perda de massa, formação de agregados durante a calcinação, fases intermediárias e secundárias (NASCIMENTO, 2007).

Neste trabalho foi utilizado o método Pechini modificado, que difere do método original, por permitir a utilização de outros precursores de metais, que não somente os óxidos, hidróxidos, carbonatos citados no trabalho pioneiro de Magio Pechini (PECHINI, 1967). A rota de síntese consiste na obtenção do citrato de estanho a partir do estanho metálico (Sn_0), uma vez que, vários reportados na literatura obtêm este citrato a partir do cloreto de estanho. A principal vantagem da metodologia utilizada é obter uma solução livre de íons cloretos, pois, estes íons causam um impacto negativo na atividade fotocatalítica, além da relação tempo/custo do volume de água para total eliminação dos íons e obtenção do produto final. A nova rota de síntese foi desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa no LACOM – UFPB (LIMA, 2016); (LUCENA et al., 2017); (COSTA, 2015).

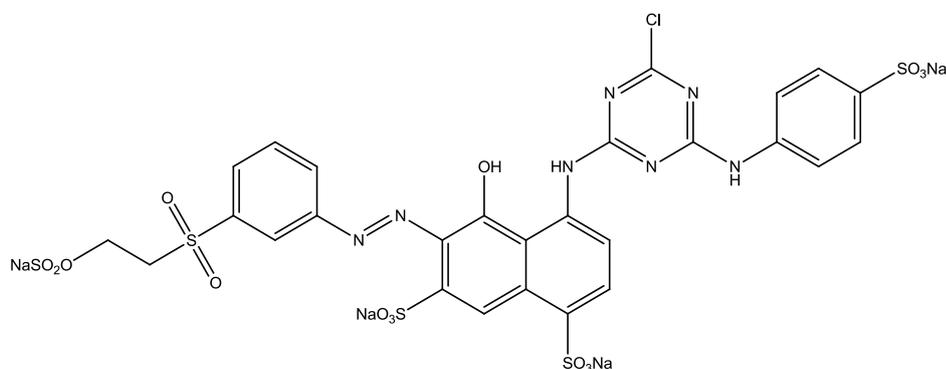
3.3 FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

A capacidade que os corantes têm de colorir os torna facilmente detectáveis a olho nu, podendo, em alguns casos, serem visíveis mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg.L^{-1}). Estes compostos orgânicos, que podem ser naturais ou sintéticos, são divididos em alguns grupos: ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos, sulforosos, pré-metálicos e azóicos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Cerca de 60% dos corantes utilizados em indústrias têxteis são corantes do tipo azo, $R - N = N - R'$, em que R e R' podem ser tanto uma arila ou alquila, sendo que a função azo inclui

os principais tipos de corantes reativos. É importante ressaltar que a quebra dessa ligação leva a descoloração do corante. Dependendo do número de grupos azo presentes na sua estrutura, os corantes podem ser chamados de monoazo, diazo, triazo, tetrazo e poliazo (KUNZ et al., 2002).

O Remazol Vermelho RB grau 133% (figura 3) é um exemplo de corante reativo, contendo um grupamento azo, empregado principalmente na indústria têxtil de algodão, em que seu grupo cromóforo está ligado ao grupo reativo vinilsulfona e o monoclorotriazina. A base para a seleção do corante RB 133 é o efeito de toxicidade desse corante no meio ambiente, este composto é estável, apresentando uma forte absorção na região do visível, possui alta solubilidade em água, e apresenta difícil descoloração por coagulação convencional/floculação e adsorção física (REKHA; MURTHY, 2018).



Fonte: (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009)

Figura 3: Estrutura molecular do corante Remazol Vermelho 133%

A maior parte dos corantes fabricados no Brasil é bifuncional de alto grau de fixação no substrato e as principais empresas desse setor são: BASF, CIBA, CLARIANT e DYSTAR. Devido às características climáticas, a indústria têxtil predominantemente é baseada no algodão (70%) e nos últimos anos, é possível observar uma grande demanda interna por corantes azo/ácidos (cerca de 8%) e corantes reativos (4%) (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Não existe um método universal para o tratamento de efluentes têxteis contendo corantes, provavelmente por suas estruturas químicas complexas e variados compostos existentes, mas alguns processos químicos tem tido bons resultados na degradação desses compostos, como os processos oxidativos avançados (POAs). A utilização dos POAs é baseada na geração de espécies altamente reativas (H_2O_2 , $\cdot OH$, $O_2^{\cdot -}$ e O_3). Por sua vez, os radicais gerados são oxidantes e podem quebrar

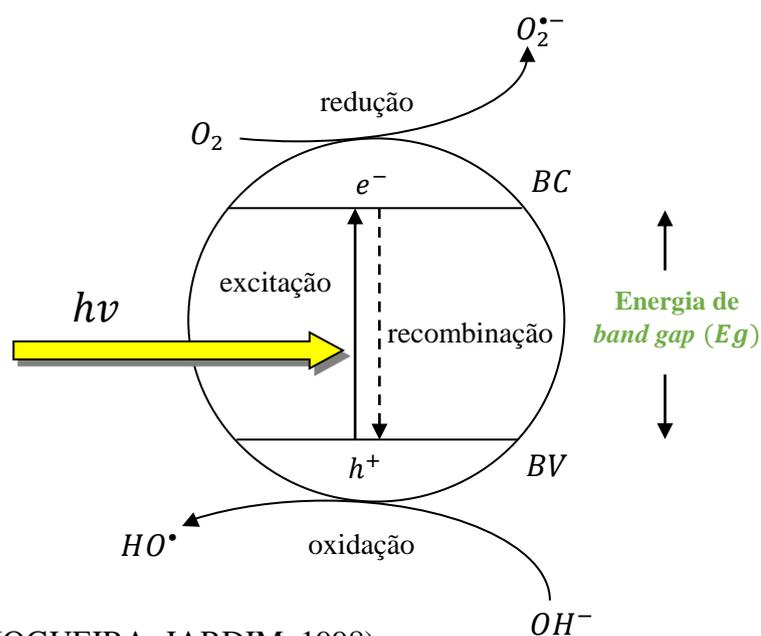
compostos (poluentes, pesticidas, herbicidas, corantes) facilmente a partir de semicondutores fotoativados, provocando a sua mineralização (YASMINA et al., 2014).

3.3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Quando a fotocatalise ocorre na interface entre duas fases (sólido/líquido, sólido/gás, líquido/gás) ela é chamada de fotocatalise heterogênea (BRASLAVSKY et al., 2011). Seu princípio envolve a ativação de um semicondutor (SC) por luz solar ou artificial. Os semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de baixa energia (banda de valência) e região de alta energia (banda de condução). Essas regiões são separadas pela energia de *band gap* (E_g), que é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da (BV) para (BC).

O comportamento fotocatalítico pode ser compreendido por dois possíveis mecanismos de fotodegradação, o direto e o indireto. No processo direto ocorre a transferência de elétron diretamente entre fotocatalisador e a molécula do poluente, em virtude de sua adsorção na superfície. Enquanto, no processo indireto, as cargas são transferidas para o meio, gerando espécies radicalares ($O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 e HO^{\bullet}) que reagem posteriormente com a molécula de interesse (HONORIO, 2018).

Desta forma, o processo fotocatalítico (fig. 4) tem início com a absorção de fótons de energia maior ou igual à energia de *band gap* (E_g), por um material semicondutor com a promoção de um elétron (e^-) para a banda de condução (BC) e a geração de um buraco (h^+) na banda de valência (BV) (HANDOKO; LI; TANG, 2013).



Fonte: Adaptado de (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 4: Mecanismo de excitação de um semicondutor, BV: banda de valência e BC: banda de condução.

Os pares elétron-buraco (e^-/h^+) são as espécies químicas que iniciam as reações redox na superfície do semiconductor. Estes pares podem se recombinar seja diretamente ou indiretamente via defeitos de superfícies, embora essa recombinação não seja desejável na fotocatalise. Por outro lado, se as cargas foto geradas migrarem para a superfície e encontrarem um receptor (R), essa espécie pode ser reduzida pelos elétrons na banda de condução (e^-), e uma espécie doadora de elétrons (D) pode ser oxidada pelos buracos (h^+), conforme descrito nas equações (1) a (3) (PARRINO et al., 2018).



Além dos radicais hidroxilas ($\bullet OH$), outros compostos intermediários reativos também são formados no processo fotocatalítico. Em meio aquoso e em presença de oxigênio dissolvido, o receptor de elétrons é geralmente o oxigênio molecular. O O_2 é capaz de capturar elétrons da BC e formar o radical aniônico superóxido $O_2^{\bullet-}$ ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, o radical hidroperóxido HO_2^\bullet (eq. 5). Estes radicais podem reagir entre eles para formar o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , ou ainda o radical hidroxila, $\bullet OH$, extremamente reativo.



A via mais direta da formação do radical HO^\bullet é a oxidação por um buraco (h^+), ao reagir com a H_2O . (eq. 9)



Vários fatores podem afetar o processo fotocatalítico de corantes por semicondutores. Entre esses, destacam-se:

- Propriedades físicas dos semicondutores (defeitos, *bandgap*, área superficial e cristalinidade) bem como pela incorporação de outros cátions em sua estrutura;
- O pH, pois sua variação altera as cargas superficiais e, conseqüentemente, a adsorção do corante;
- A concentração do semiconductor, pois o aumento da concentração do catalisador pode aumentar a taxa de degradação do corante. No entanto, o excesso de catalisador pode promover o bloqueio da radiação UV na solução, impedindo que a reação aconteça;
- A concentração inicial do corante;
- E a temperatura (BUENO et al., 2019).

3.4 PÓS DE Zn_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 COMO FOTOCATALISADORES

O estannato de zinco, Zn_2SnO_4 , possui um crescente número de aplicações voltadas à exploração do seu potencial catalítico, principalmente no âmbito dos processos da química verde. Em contrapartida, poucos trabalhos na literatura têm relatado estudos sobre as propriedades fotocatalíticas do titanato de zinco na remoção de corantes orgânicos da água. Na Tabela 1 pode-se observar alguns tipos de métodos utilizando os dois fotocatalisadores para degradação desses poluentes. Ambos possuem propriedades interessantes, e obter sua forma conjugada $Zn_2(Sn, Ti)O_4$, pode levar a melhorias no processo fotocatalítico (DAMMALA et al., 2019).

Foletto et al. (2019) sintetizaram o Zn_2SnO_4 por via hidrotérmica na presença de diferentes “templats” à base de carbono, para gerar uma superfície mais porosa. O catalisador produzido foi aplicado na degradação do corante azul de metileno, e o resultado mostrou a degradação de 96% do poluente em 25 min. Os autores relataram que o catalisador foi estável e eficiente até o quinto ciclo de reutilização (SILVESTRI; OLIVEIRA; FOLETTO, 2019).

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

Material	Método de síntese	Poluente	Degradação (%)	Tempo (min)	Referência
Zn_2SnO_4	Hidrotermal assistido por micro-ondas	Vermelho reativo 141	51,0	270	(FOLETTTO et al., 2013a)
Zn_2SnO_4	Hidrotermal	Vermelho congo	85,0	245	(ANARAKI et al., 2010)
Zn_2SnO_4	Hidrotermal	Rodamina B	83,0	120	(ALI et al., 2015)
Zn_2SnO_3 / Zn_2SnO_4	Co-precipitação	Intracon azul	71,0	120	(HABIBI; MARDANI, 2017)
Zn_2SnO_4	Co-precipitação/estado sólido	Basic Red 46	94,7	180	(RASOULIFARD; DORRAJI; TAHERKHANI, 2015)
Zn_2TiO_4	Comercial	Pirimicarbe	71,5	60	(FENOLL et al., 2014)
Zn_2TiO_4	Estado sólido	Azul de metileno	99	12	(KHATUA et al., 2018)
Zn_2TiO_4 / ZnO	Sol gel	acetona	95	500	(WAN et al., 2010)

Em estudo recente, Khatua et al. (2018) sintetizaram nanopartículas de Zn_2TiO_4 pelo estado sólido, com a finalidade de investigar suas propriedades fotocatalíticas frente à degradação do azul de metileno. Sob irradiação UV o titanato teve melhor eficiência, com um percentual de 99% de degradação após 12 min, que é muito maior que as nanopartículas de P25 (37,48%). Os autores verificaram que o melhor resultado pode estar relacionado com a maior absorção UV, já que o titanato de zinco tem um *band gap* direto, enquanto, o P25 consiste de 78% de fase anatase (*band gap* indireto) e 22% de fase rutilo (*band gap* direto) (KHATUA et al., 2018).

No primeiro estudo a explorar as propriedades fotocatalíticas das soluções sólidas $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$, ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), foi verificado que a atividade fotocatalítica da mistura frente à descoloração do alaranjado de metila, foi 16,4 vezes maior que a do SnO_2 , 2,0

vezes maior que a do TiO_2 , e 0,92 vezes maior que a do ZnO . Porém foi observada a inatividade fotocatalítica da solução sólida intermediária $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$ (WANG et al., 2005).

Por outro lado, Costa (2015) obteve as soluções sólidas de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$, ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) pelo método Pechini modificado e avaliou as propriedades fotocatalíticas frente à descoloração do corante remazol amarelo ouro. O melhor fotocatalisador foi o Zn_2SnO_4 que apresentou 81% de fotodescoloração do corante RNL sob radiação UVC. A autora também observou que em todos os tempos de exposição, foi observado que, quanto menor a quantidade de titânio no sistema espinélio, maior foi a eficiência fotocatalítica (COSTA, 2015).

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

Os fotocatalisadores foram sintetizados pelo método Pechini modificado. O processo de síntese ocorre em duas etapas: a preparação das resinas e o tratamento térmico. Para a primeira etapa, os reagentes utilizados estão listados na tabela 2.

Tabela 2: Reagentes utilizados no processo de síntese dos fotocatalisadores.

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	P. A.	Synth
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	Alfa Aesar

4.1.1 Preparação do Citrato de Estanho

O citrato de estanho foi obtido partindo-se da reação entre estanho metálico e ácido nítrico a frio. A quantidade estequiométrica de Sn foi adicionada a 100 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico diluído $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (previamente preparada), sob agitação constante, em um béquer mantido em banho de gelo. Após total dissolução (cerca de 2 horas), o ácido cítrico foi adicionado na proporção 3:1 em mol de ácido cítrico: estanho, para se obter o citrato de estanho. O pH da solução foi ajustado para 4 pela adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) (LUCENA et al., 2013).

4.1.2 Preparação do Citrato de Titânio

Para preparação do citrato de titânio, foi utilizada a proporção de 3:1 em mol (ácido cítrico:titânio). Inicialmente a quantidade estequiométrica de ácido cítrico foi dissolvida em um béquer contendo 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, o isopropóxido de titânio. Uma vez adicionado todo o isopropóxido, obteve-

se uma solução límpida de coloração amarelada, o citrato de titânio. Esta solução foi filtrada e armazenada em vidro âmbar para utilização posterior. (SOUZA et al., 2005a)

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

As resinas $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) foram preparadas a partir da mistura dos citratos. 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.

As sínteses de todas as soluções sólidas foram realizadas utilizando acetato de zinco, sendo solubilizada em água sob agitação constante, seguido da adição do ácido cítrico. Na tabela 3 tem-se as quantidades dos reagentes para obtenção dos espinélios.

Tabela 3: Valores referentes às quantidades dos reagentes para a obtenção das soluções sólidas.

Material	Precusores*/Ácido cítrico** Sn	Zn	Citrato de titânio (g)	Etilenoglicol (mL)
Zn_2SnO_4	$m_1 = 0,3787$ $m_2 = 1,8386$	$m_1 = 1,4004$ $m_2 = 3,6776$	-	3,31
$Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$	$m_1 = 0,3010$ $m_2 = 1,4614$	$m_1 = 1,4843$ $m_2 = 3,8973$	0,6007	3,50
$Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$	$m_1 = 0,2134$ $m_2 = 1,0363$	$m_1 = 1,5786$ $m_2 = 4,1452$	1,2779	3,78
$Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$	$m_1 = 0,1139$ $m_2 = 0,5534$	$m_1 = 1,6862$ $m_2 = 4,4276$	2,0476	3,98
Zn_2TiO_4	-	$m_1 = 3,5998$ $m_2 = 9,4524$	5,8280	8,50

* m_1 = massa em gramas do precursor do metal.

** m_2 =massa em gramas de ácido cítrico.

A fim de eliminar a água e obter uma resina polimérica, a solução foi submetida a um aquecimento de 90 °C até reduzir à metade do volume inicial.

4.1.4 TRATAMENTO TÉRMICO

Todas as resinas foram tratadas termicamente a 300 °C por 2 horas em forno tipo mufla, para obtenção de um pó precursor, que em seguida foi pulverizado e peneirado a fim de obter granulometria de 200 mesh. A partir deste ponto, duas metodologias foram seguidas: na metodologia 1, o pó precursor de cada composição foram tratados termicamente a 700 °C por 2 horas para obtenção dos óxidos espinélios; na metodologia 2 os pó precursor passaram por tratamento térmico a 300 °C por 7 horas em atmosfera de oxigênio para oxidação total da matéria orgânica. Só após este segundo tratamento térmico, os materiais foram calcinados a 700 °C para obtenção dos óxidos espinélios cristalinos.

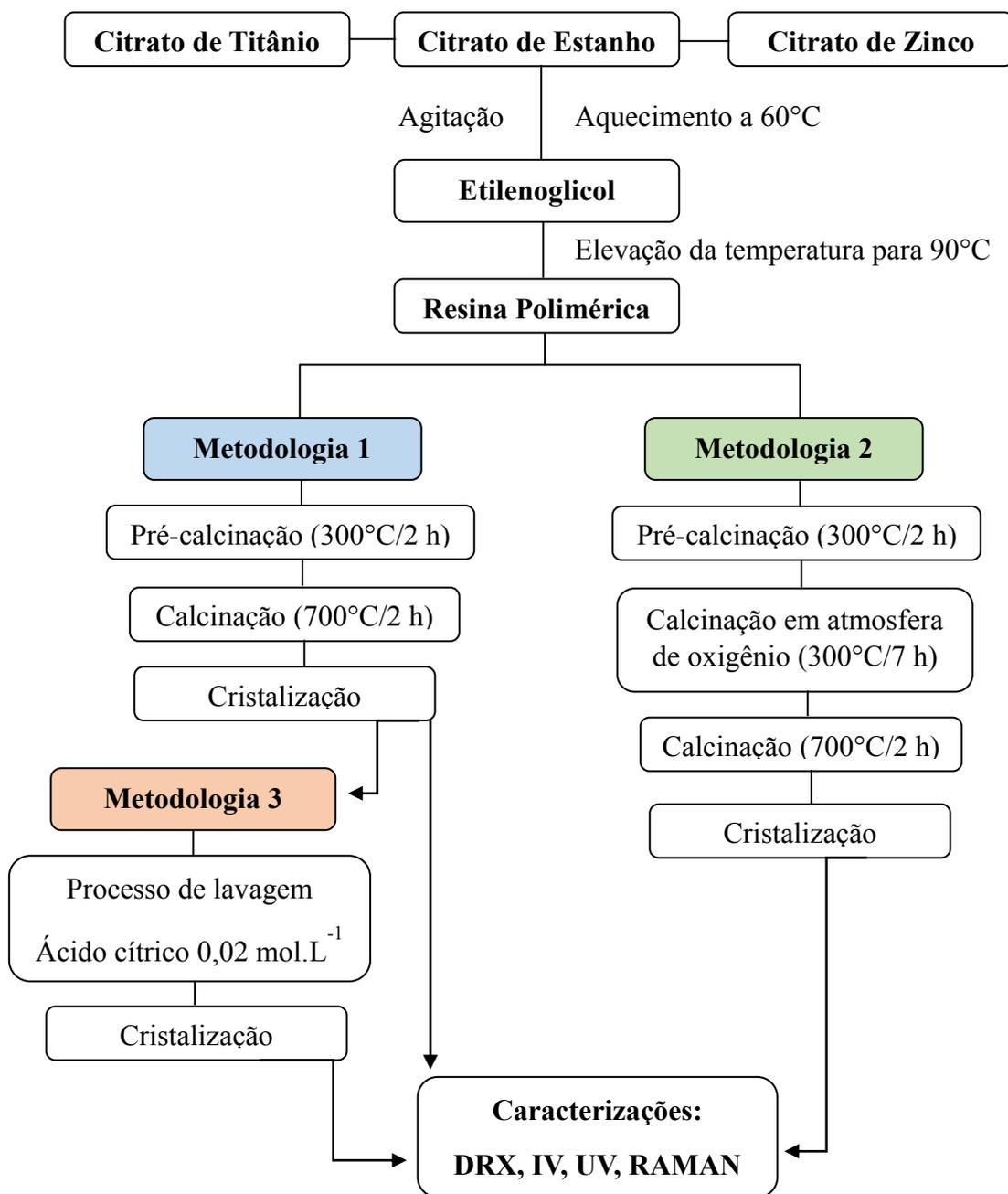


Figura 5: Fluxograma da síntese de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) pelo método dos precursores poliméricos.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Todas as análises para caracterizações dos sólidos foram realizadas no Núcleo de Pesquisa Extensão-Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM da UFPB.

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro modelo Lab X/XRD-6000, da marca SHIMADZU, com radiação $K\alpha$ do Cobre com fonte monocromática, potência de 2 KVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram realizadas varreduras no intervalo 2θ entre 10 e 80°, com um passo de 0,02° e velocidade de 2° min⁻¹. Os cálculos de parâmetro de rede foram realizados no programa Rede93, utilizando os planos (1 1 1); (3 1 1); (4 4 0) e (5 1 1) da estrutura cúbica dos espinélios. A indexação dos planos foi feita com base nas fichas cristalográficas ICDD 24-1470 e 25-1164 referentes ao estanato de zinco e titanato de zinco, respectivamente.

Os valores de largura a meia altura (FWHM) foram obtidos a partir das gaussianas dos picos dos difratogramas de raios-X (eq. 11), em destaque ao pico referente ao plano (3 1 1), que é o de maior intensidade nas estruturas dos espinélios cúbicos.

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (11)$$

Onde:

β = valor da FWHM do pico de difração; B = FWHM relacionada ao pico (3 1 1) e b = FWHM do padrão do silício.

O volume da célula unitária cúbica (V) foi calculado a partir da equação 12, em que a é o parâmetro de rede em (Å).

$$V = a^3 \quad (12)$$

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

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. A varredura foi feita no intervalo 2000-400 cm⁻¹.

4.2.3 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 200 mW e comprimento de onda de 514 nm. Foi utilizada a lente objetiva de 50x.

4.2.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (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. Os valores do *gap* de energia foram obtidos a partir dos espectros de absorvância, de acordo com o método de Wood e Tauc (1972), em que o “gap” ótico é calculado a partir dos dados da região de maior energia. Esse modelo divide o espectro em três regiões em relação ao *gap* (WOOD; TAUC, 1972). Como o Zn_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 são espinélios que apresentam um *band gap* direto, o mínimo da banda de condução ocorre juntamente com o máximo da banda de valência, o que promove uma recombinação mais fácil dos pares elétron-buraco.

Geralmente, apenas é calculado o valor de E_g , “Gap” Óptico expresso em eV, a partir dos dados da Região de maior energia, conforme a equação a seguir.

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad (10)$$

Onde:

E = energia;

α = absorvância;

E_g = “Gap” óptico (eV);

$n = 2$ (*band gap* direto).

4.2.5 Ponto de carga zero - pH_{PCZ}

A análise do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada para a solução sólida $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) com a finalidade de verificar quão favorável deverá ser a interação desses catalisadores com as moléculas do corante remazol vermelho 133%, através das densidades de carga na superfície do material. O método de adição de pó foi utilizado para determinação do ponto de carga zero (CRISTIANO et al., 2011).

Soluções de NaNO_3 ($0,1\text{mmol.L}^{-1}$) foram preparadas, posteriormente 10 mL da solução foi transferida para diferentes erlenmeyers previamente identificados, sendo adicionado 10 mg dos sólidos. Em seguida, os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora à temperatura ambiente por um tempo de 24 h. Após o término as suspensões foram ajustadas em diferentes valores de pH (1 a 13), a partir das soluções de HNO_3 ($0,1\text{mol.L}^{-1}$) e NaOH ($0,1\text{mol.L}^{-1}$).

O valor de PCZ é representado na forma gráfica, a partir da variação de pH que estará locado no eixo Y em função do pH inicial situado no eixo X. O ponto no qual ΔpH for zero, corresponde ao potencial de carga zero (pH_{PCZ}), indicando quão positiva ou negativa encontra-se a superfície de cada material.

4.3 TESTES FOTOCATÁLITICOS

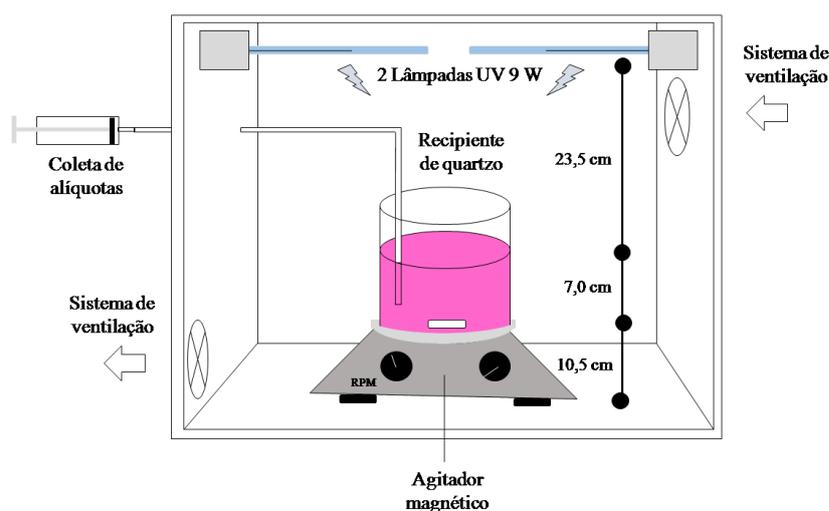
O desenvolvimento desse trabalho teve como interesse a descoloração/degradação de soluções aquosas do azo-corante remazol vermelho 133%, utilizando os pós cerâmicos de $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) como fotocatalisadores. A tabela 4 apresenta informações acerca do corante estudado.

Tabela 4: Informações sobre o corante.

Características	Dados
Nome no “Colour Index”	Reactive Red 198
Fórmula molecular	$C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{15}S_5$
Peso molecular (g/mol)	968,21
Solubilidade em água a 20°C (g/L)	70
Toxicidade oral aguda LD ₅₀ (mg/kg)	2000
Toxicidade para peixes LC ₀ (mg/l)	>500
Valor do pH (10 g/L de água)	7
DQO de 1g/L do corante (mg O ₂ /L)	2381,30

Fonte: (DIZGE et al., 2008)

As reações foram realizadas em um reator confeccionado em madeira com as dimensões 50 cm (comprimento) x 50 cm (largura) x 50 cm (altura) e revestido internamente com folhas de alumínio. O reator é equipado com ventoinhas para circulação de ar e com lâmpadas com irradiação na região do ultravioleta-C ($\lambda = 254 \text{ nm}$), potência de 9 W cada, da marca OSRAM, modelo Puritec HNS S 9W (Referência GCF9DS/G23/SE/OF) fixadas nas laterais do reator.



Fonte: adaptado de (TEIXEIRA, 2015)

Figura 6: Representação esquemática do reator utilizado para os ensaios de fotocatalise.

O corante RB 133 foi utilizado como recebido sem purificação, pela empresa DyStar. Para os ensaios fotocatalíticos, cada reação foi preparada utilizando 100 mL da solução previamente preparada do corante RB 133% na concentração de 10 mg L^{-1} em seu pH natural (pH 6,5). Como fotocatalisador, foi utilizado 66,7 mg dos materiais puros de Zn_2SnO_4 , Zn_2TiO_4 e suas respectivas misturas $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$), assim como o P25 comercial. Inicialmente, foi realizado um ensaio, denominado fotólise, o qual consiste em irradiar a solução sem a presença do fotocatalisador. Além disso, testes de adsorção (sem irradiação) também foram realizados.

Com o auxílio de uma seringa, foram retiradas alíquotas de 10 mL a cada 1 hora, até completar 5 horas de irradiação, as quais foram centrifugadas por 10 min a 5000 rpm e armazenadas em frascos âmbar para serem analisadas em um espectrofotômetro UV-vis, no modo absorvância, com varredura de comprimento de onda de 190 a 900 nm. Foram analisadas as duas bandas de absorção do corante, com máximos em 520 e 287 nm. A descoloração está associada a diminuição da intensidade da banda em 520 nm, referente a ligação do grupo azo (N=N), e a degradação está relacionada com a diminuição da intensidade na banda de absorção em 287 nm referente ao grupo aromático da molécula, não tão reportados.

O percentual de descoloração foi calculado usando a equação 13, onde C_i é a concentração inicial e C_f é a concentração final do corante, todos em (mg L^{-1}). Dados quantitativos de concentração do corante foram obtidos a partir da curva de calibração (figura 7).

$$\text{Descoloração}(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (13)$$

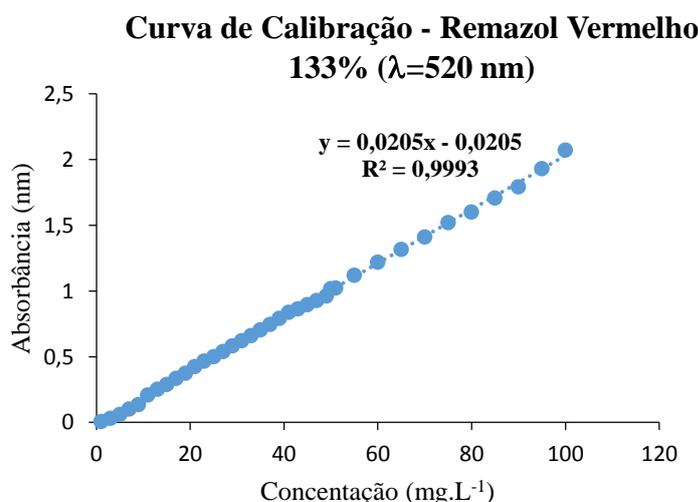


Figura 7: Curva de Calibração do Corante Remazol Vermelho 133%

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ ($x=0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$)

5.1.1 Avaliação da organização a longo alcance

Os materiais obtidos tiveram sua estrutura cristalina determinada por difração de raios-X. Esta técnica permite a identificação das fases presentes nos materiais com o auxílio da indexação dos planos a partir das suas fichas cristalográficas. As fases Zn_2SnO_4 e Zn_2TiO_4 foram indexadas de acordo com as fichas ICDD 24-1470 e 25-1164, respectivamente, indicando a simetria cúbica para ambos. Nenhum padrão ICDD para as composições intermediárias foi encontrado, mas observa-se que seus padrões de DRX são similares uns aos outros, portanto estes podem ser indexados assumindo uma estrutura cúbica de face centrada, e cada uma das composições intermediárias pode ser expressa como uma estrutura do tipo espinélio inverso. Os difratogramas de raios-X das amostras que seguiram a metodologia 1 mostraram um perfil alongado e estreito dos picos que confirma a boa cristalinidade dos materiais (Fig. 8). Porém, nas amostras em que $x = 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$ foram observados a presença dos picos em $31,8^\circ; 36,2^\circ; 47,6^\circ; 56,7^\circ; 62,9^\circ; 65,01^\circ; 67,9^\circ$ e $69,1^\circ$ correspondentes ao ZnO , (ICDD 00-036-1451). O deslocamento dos ângulos de Bragg observado para maiores valores de 2θ nos difratogramas, evidencia a substituição de Sn^{4+} por Ti^{4+} na rede cristalina do espinélio. Este mesmo fenômeno foi observado por outros autores (WANG; XU, 2004); (COSTA, 2015).

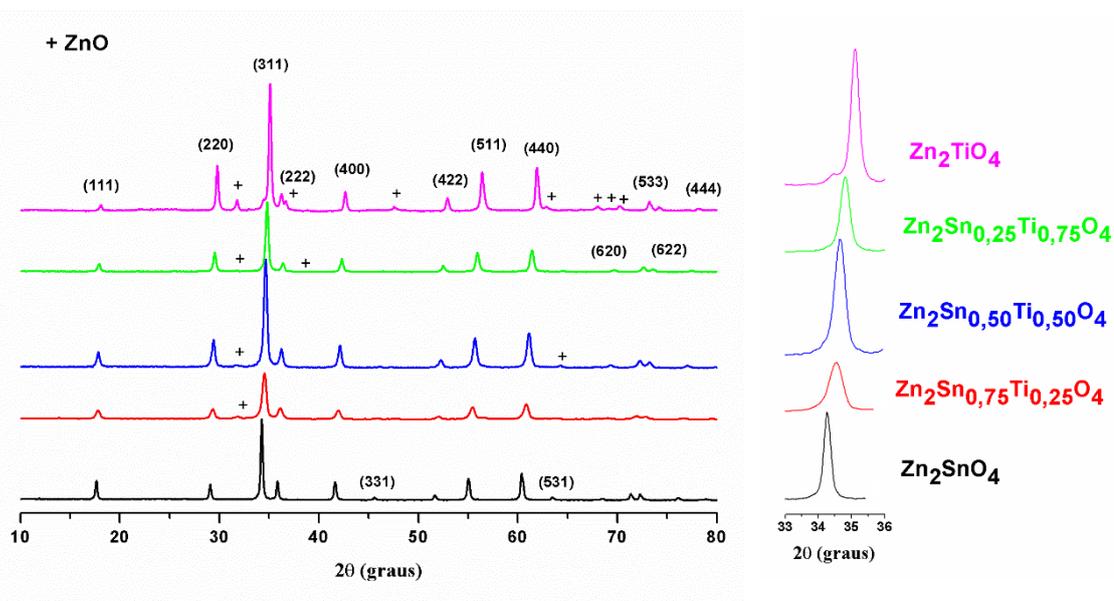


Figura 8: Difratogramas de raios-X dos pós de (a) $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ da metodologia 1 e (b) ampliação do pico principal situado na região de $2\theta = 33-36^\circ$.

Os difratogramas das amostras que seguiram a metodologia 2 são apresentados na Figura 9. Os resultados indicam que o pré-tratamento térmico em atmosfera oxidante levou a uma boa cristalinidade dos materiais, porém, não evitou a formação da fase secundária nas mesmas amostras citadas anteriormente.

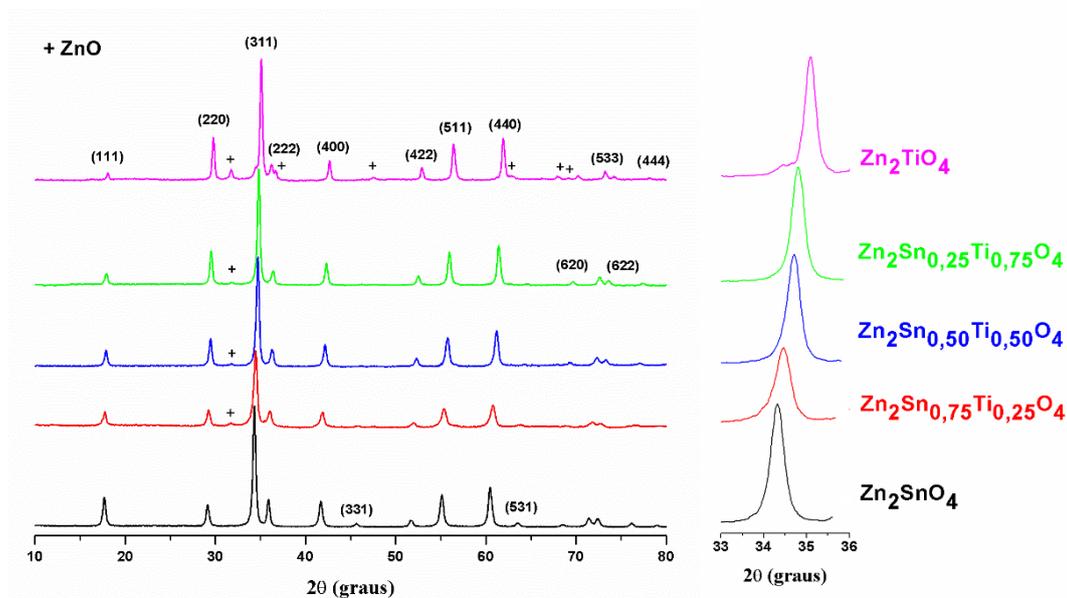


Figura 9: Difratogramas de raios-X dos pós de (a) $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ da metodologia 2 e (b) ampliação do pico principal situado na região de $2\theta = 33-36^\circ$.

O óxido de zinco é conhecido como um material de alto desempenho fotocatalítico (HOSSAIN; KU; HAHN, 2015) e tê-lo na composição das amostras aqui sintetizadas poderia dificultar a avaliação dos resultados de fotocatalise. Assim, as amostras da metodologia 1 contendo *ZnO* foram lavadas com uma solução de ácido cítrico de concentração $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ a fim de retirar o óxido da composição dos materiais. As amostras lavadas têm a denominação de metodologia 3. A diminuição da intensidade dos picos relacionados à fase *ZnO* para as composições em que $x = 0,25$; $0,50$ e $0,75$ foi observado no difratograma de raios-x (Figura 10). O mesmo resultado não foi obtido para a amostra de Zn_2TiO_4 .

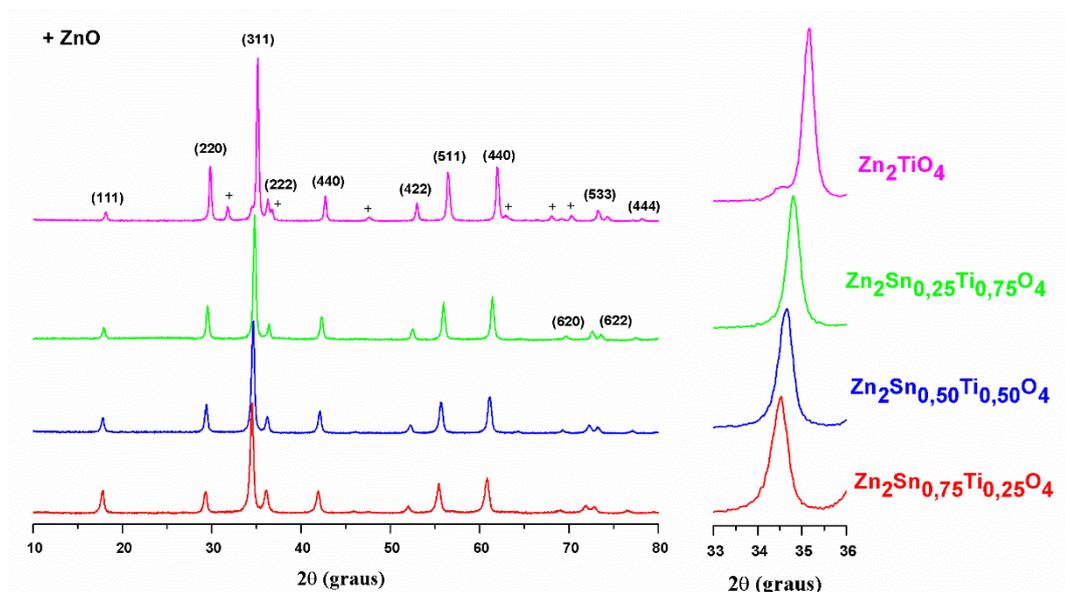


Figura 10: Difractogramas de raios-X dos pós de (a) $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ da metodologia 3 e (b) ampliação do pico principal situado na região de $2\theta = 33-36^\circ$.

Os parâmetros de rede (a), volume da célula unitária (V) e largura a meia altura (FWHM) foram calculados para todas as amostras das metodologias empregadas, com auxílio da ficha cristalográfica. Esses dados são mostrados na Tabela 5. Pode ser observado que os parâmetros de rede bem como o volume da célula unitária diminuem com o aumento da concentração de Ti^{4+} , e este comportamento pode ser explicado devido o raio iônico do Ti^{4+} (0,061 nm, NC=6) ser menor que o Sn^{4+} (0,069 nm, NC=6), então o caráter da ligação $Ti^{4+} - O^{2-}$, induz uma maior compressão da célula unitária. Além disso, ambos tendem a uma coordenação octaédrica (WANG; XU, 2009).

Tabela 5: Parâmetro de rede, largura a meia altura (plano 3 1 1) e volume da célula unitária, das soluções sólidas.

	Sistemas	Parâmetro de rede (Å)	FWHM (graus)	Volume de célula unitária (Å ³)
Metodologia 1	Zn_2SnO_4	8,66	0,27	649
	$Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$	8,60	0,50	636
	$Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$	8,57	0,42	629
	$Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$	8,53	0,37	621
	Zn_2TiO_4	8,47	0,32	608

Metodologia 2	Zn_2SnO_4	8,65	0,27	647
	$Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$	8,61	0,49	638
	$Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$	8,56	0,42	627
	$Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$	8,53	0,37	621
	Zn_2TiO_4	8,46	0,32	606
Metodologia 3	$Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$	8,61	0,51	638
	$Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$	8,57	0,41	629
	$Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$	8,53	0,38	621
	Zn_2TiO_4	8,47	0,34	608

Ficha Cristalográfica: Zn_2SnO_4 parâmetro de rede= 8,65Å e volume da célula unitária 649(Å)³;
 Zn_2TiO_4 parâmetro de rede= 8,46Å e volume da célula unitária 606(Å)³.

5.1.2 Avaliação de ordem estrutural a curto alcance

As técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman foram utilizadas na caracterização estrutural dos materiais a curto alcance, para identificar frequências vibracionais dos poliedros de coordenação através da ligação metal-oxigênio. Já a espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível, identifica as bandas eletrônicas dos materiais, possibilitando efetuar o cálculo do *bandgap*.

De acordo com Nikolic et al., (2007) os modos vibracionais do estanato de zinco podem ser representados por $\Gamma = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 7F_{1u}$, sendo que, o estiramento simétrico (A_{1g}), a deformação simétrica (E_g) e os três modos F_{2g} são ativos no Raman, enquanto que seis dos sete modos F_{1u} , são ativos no infravermelho (NIKOLIC et al., 2007).

Com base na teoria de grupo, o total de modos no infravermelho e Raman (ativos e inativos) para o titanato de zinco a pressão ambiente podem ser expressos por:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 4F_{1u} + F_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u} + 2F_{2u}$$

Onde: A_{1g} , E_g , $3F_{2g}$ são ativos no Raman e $4F_{1u}$ é ativo no infravermelho, os demais modos são inativos (LI et al., 2017) .

Os resultados da espectroscopia vibracional na região do infravermelho são apresentados na Figura 11. Observa-se uma similaridade nos perfis dos espectros de todas as amostras. Os espínélios

de zinco apresentam duas bandas bem distintas centradas em 400 cm^{-1} e 580 cm^{-1} . As bandas largas na região de frequência mais alta estão relacionadas à vibração metal oxigênio (SnO_6 e/ou TiO_6 e ZnO_6). As bandas abaixo de 450 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações das ligações $\text{Zn} - \text{O}$ no sítio tetraédrico. A presença de Ti^{4+} na estrutura dos espinélios provoca um alargamento das bandas referentes às vibrações nos octaedros. Por outro lado, uma comparação entre os espectros das amostras das metodologias 1 e 3 revela um estreitamento dessas bandas, além de uma melhor definição das mesmas, exceto para a amostra de Zn_2TiO_4 . Este comportamento pode estar relacionado à ausência da fase de ZnO nas amostras de composição $x = 0,25; 0,50$ e $0,75$. Ainda pode-se observar uma banda em 1630 cm^{-1} atribuída à água adsorvida na superfície dos pós.

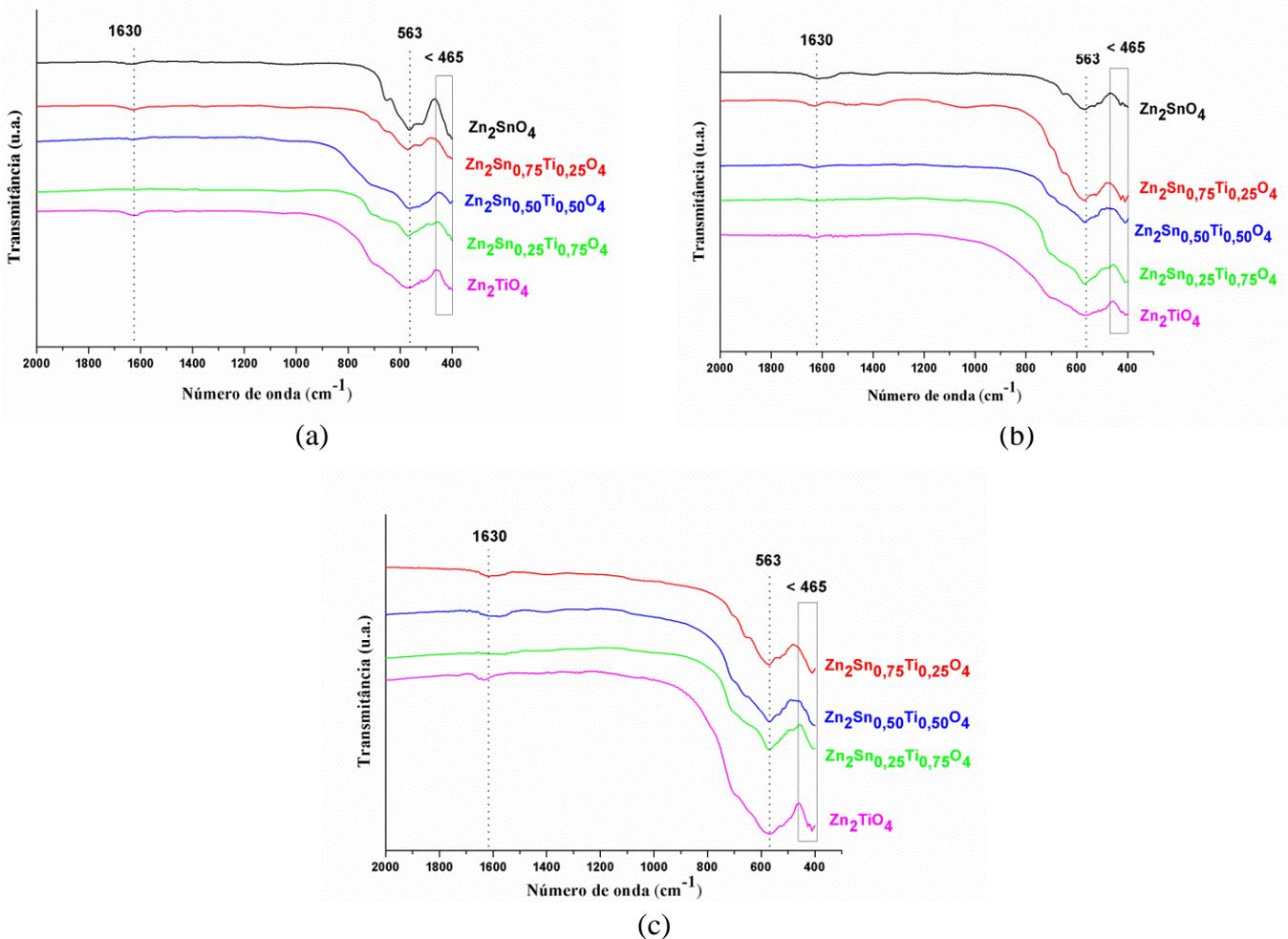


Figura 11: Espectros IV das amostras calcinadas a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) metodologia 1, (b) metodologia 2 (c) metodologia 3.

Os espectros Raman das soluções sólidas são apresentados na figura 12. Foi possível observar uma similaridade entre os espectros das 3 metodologias. Para o estanato de zinco 3 picos

em 439, 527 e 670 cm^{-1} foram observados. Já para o titanato de zinco foram observados 8 picos em 118, 160, 249, 308, 357, 479, 584 e 719 cm^{-1} .

Jayabal et al. (2014) 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} , respectivamente. 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 $Zn - O$ (JAYABAL et al., 2014).

Wang et al. (2002) estudaram o espectro raman do titanato de zinco em várias pressões e relataram apenas seis modos vibracionais em 722 (A_{1g}), 579, 477 (F_{2g}), 350 (F_{2g}), 309 (E_g) e 258 (F_{2g}) cm^{-1} a pressão ambiente. No entanto, eles não mencionaram os modos adicionais ou ombros em torno de 135 e 116 cm^{-1} , que também são visível em seus espectros. Além disso, eles relacionaram o modo raman a 580 cm^{-1} a vibrações causadas por um efeito de desordem de íons Zn^{2+} e íons de Ti^{4+} entre os sítio octaédrico e tetraédrico (WANG et al., 2002).

Em estudo recente, Perfler et al., (2017) constatou que na região de baixo número de ondas ($< 200 \text{ cm}^{-1}$), são visíveis modos vibracionais a 158, 138 e 111 cm^{-1} e estes podem ser provavelmente atribuídos ao modo F_{2g} ou a um modo vibracional, que é silencioso, mas torna-se visível devido à presença de defeitos (PERFLER et al., 2017)

Sendo assim, de acordo com os dados da literatura, pode-se atribuir para as soluções sólidas no presente trabalho, as bandas em 540 cm^{-1} à vibração $O - Zn$ em ZnO_4 ; em 673 cm^{-1} à vibração $O - Me$ em SnO_6 e ZnO_6 e 713 cm^{-1} à vibração $Ti - O$ em TiO_6 . A diferença dos espectros com a adição do Ti^{4+} na estrutura do Zn_2SnO_4 é perceptível. Essas alterações podem ser associadas à substituição do íon Sn^{4+} pelo Ti^{4+} no sítio octaédrico, uma vez que a ligação $Ti - O$ é mais forte do que a ligação $Sn - O$. Sendo assim, 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 719 cm^{-1} referente à ligação $Ti - O$ nos sítios octaédricos (WANG; XU, 2009)

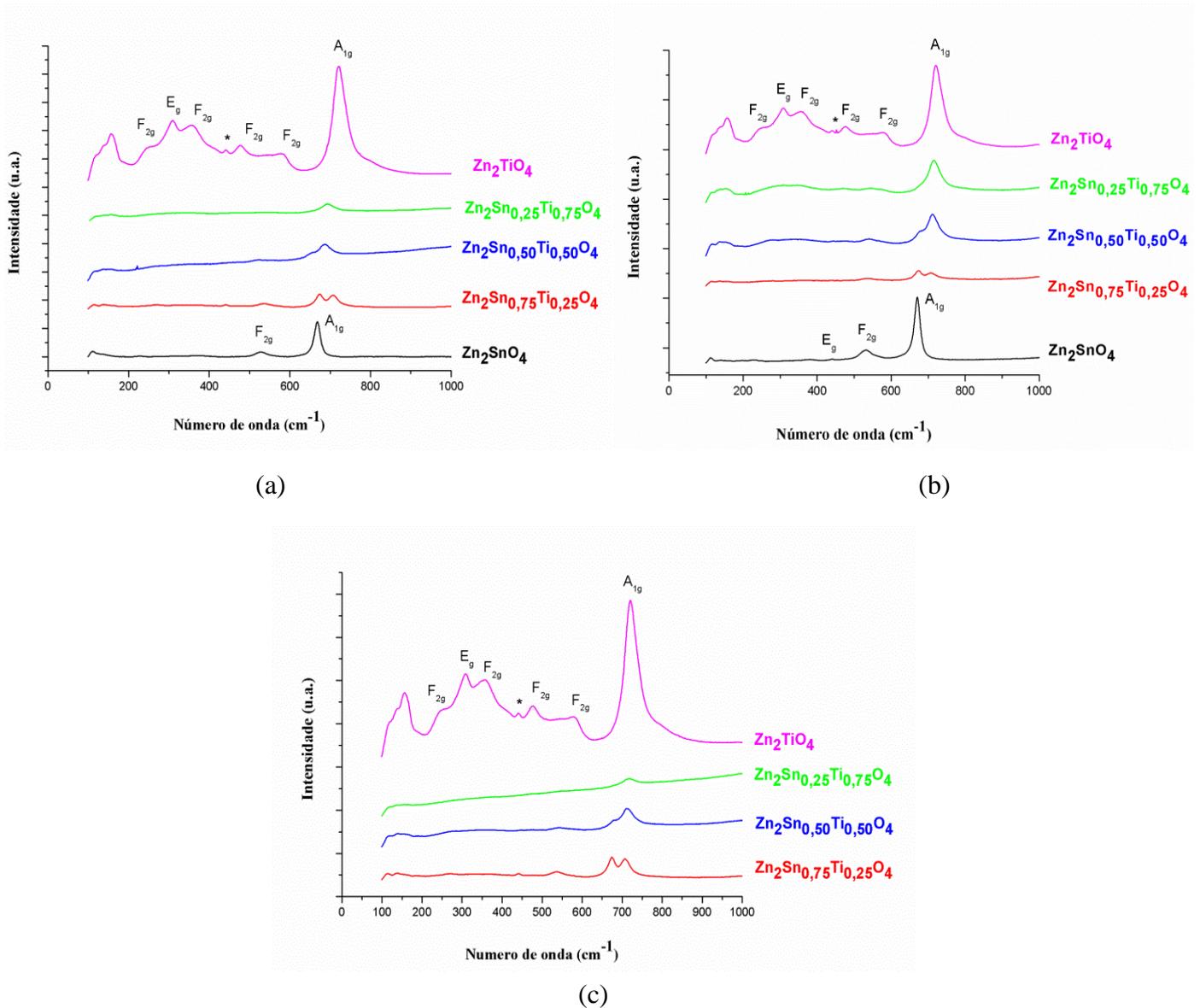


Figura 12: Espectros Raman das amostras calcinadas a 700 °C: (a) metodologia 1, (b) metodologia 2 (c) metodologia 3.

A Figura 13 apresenta os espectros UV-vis 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 , sintetizadas pelas 3 metodologias. O valores de *band gap* foram estimados a partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis das respectivas amostras. Não há uma variação significativa dos valores com relação às metodologias empregadas, é observado que a energia de *band gap* das amostras em que $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$, têm valores similares aos dos espinélios Zn_2SnO_4 (3,1 eV) e Zn_2TiO_4 (3,0 eV) (tabela 6). Tal comportamento não deve estar correlacionado à presença da fase secundária de ZnO , mas deve refletir nas diferentes razões Sn^{4+}/Ti^{4+} na estrutura dos espinélios.

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 (FU et al., 2009); (MAYÉN-HERNÁNDEZ et al., 2007b)

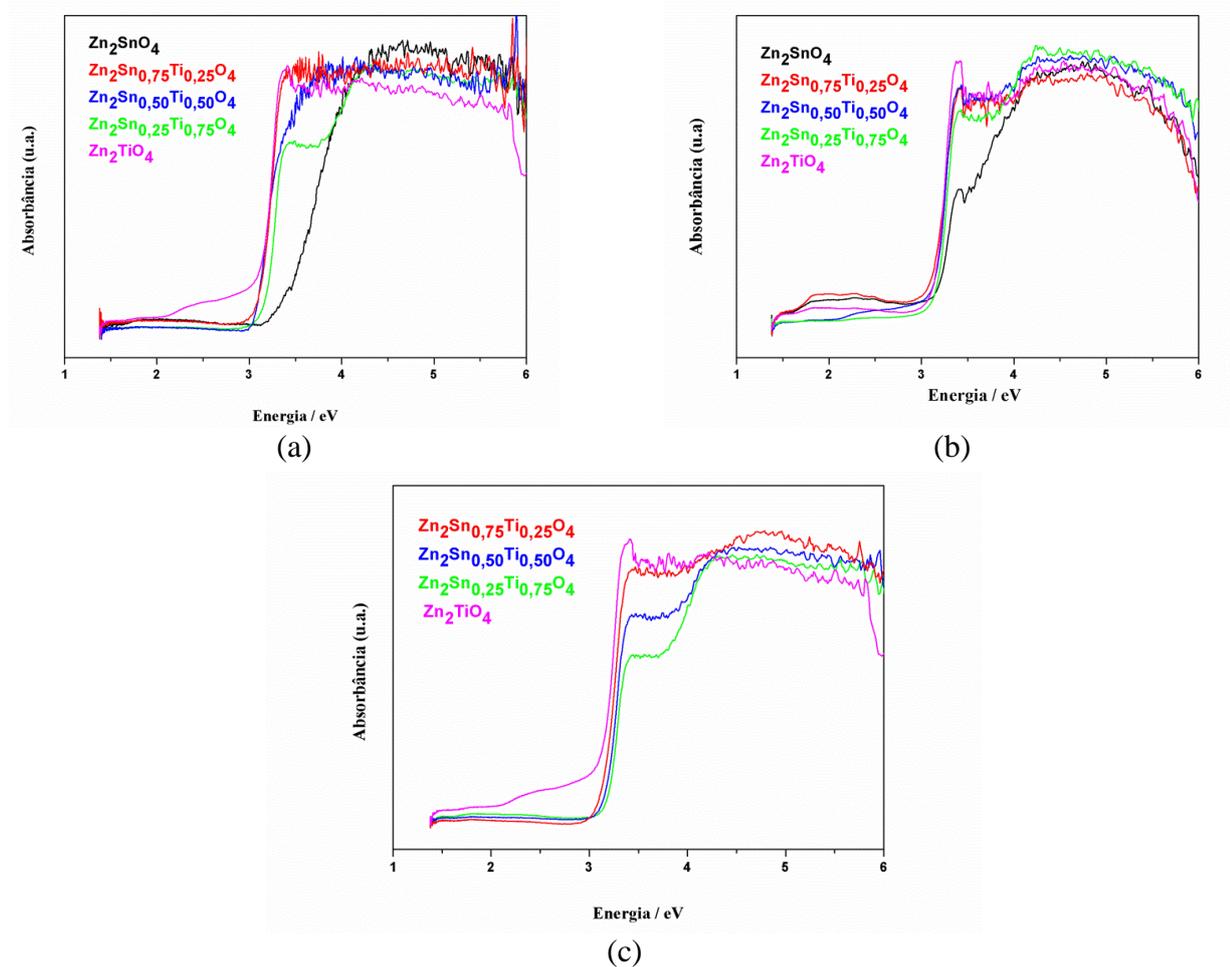


Figura 13: Espectros de absorção UV-Vis das: (a) metodologia 1, (b) metodologia 2 e (c) metodologia 3.

Tabela 6: Valores de *band gap* da solução sólida obtidos a partir das curvas UV-vis

Sistema	Gap (eV)		
	Metodologia 1	Metodologia 2	Metodologia 3
Zn_2SnO_4	3,1	3,0	-
$Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$	3,1	3,0	3,1
$Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$	3,0	3,1	3,0
$Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$	3,1	3,1	3,1
Zn_2TiO_4	3,0	3,1	3,0

5.1.3 Análise do ponto de carga zero (pH_{pcz})

Na Figura 14, são apresentados os gráficos referentes a determinação do pH do PCZ da solução sólida de $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) correspondentes as metodologias 1 e 3. Não foram encontradas referências na literatura acerca do potencial de carga zero dos materiais em estudo. Por esse motivo a interpretação do efeito do PCZ para cada espinélio foi realizada com base na literatura acerca do TiO_2 (P25). O potencial de carga zero para o P25 e de ~ 6 , assim em condições de pH maiores que o PCZ, apresenta-se carregada negativamente (TiO^-), favorecendo o processo de adsorção para espécies catiônicas, já para valores de pH menores que o PCZ, as cargas positivas são geradas na superfície do material devido à protonação (TiO_2H^+) e o processo para espécies aniônicas é favorecido (TEIXEIRA, 2015).

Desta forma, como os valores de pH para as soluções de RB 133% empregadas nesse estudo estavam na faixa acima do PCZ das soluções sólidas, a interação eletrostática não será favorecida para o sistema adsorvente, uma vez que o corante RB 133% contém grupos sulfonatos em sua molécula ($-\text{SO}_3^-$) e, portanto, é um corante aniônico em solução aquosa. Pode-se observar que ambas metodologias possuem baixos valores de pH de PCZ para todos fotocatalisadores, porém as soluções sólidas da metodologia 3 apresentam valores ainda mais baixos, conforme representados na Tabela 7, que pode estar relacionado ao aumento da acidez da superfície dos mesmos, uma vez que estes óxidos passaram por um tratamento ácido.

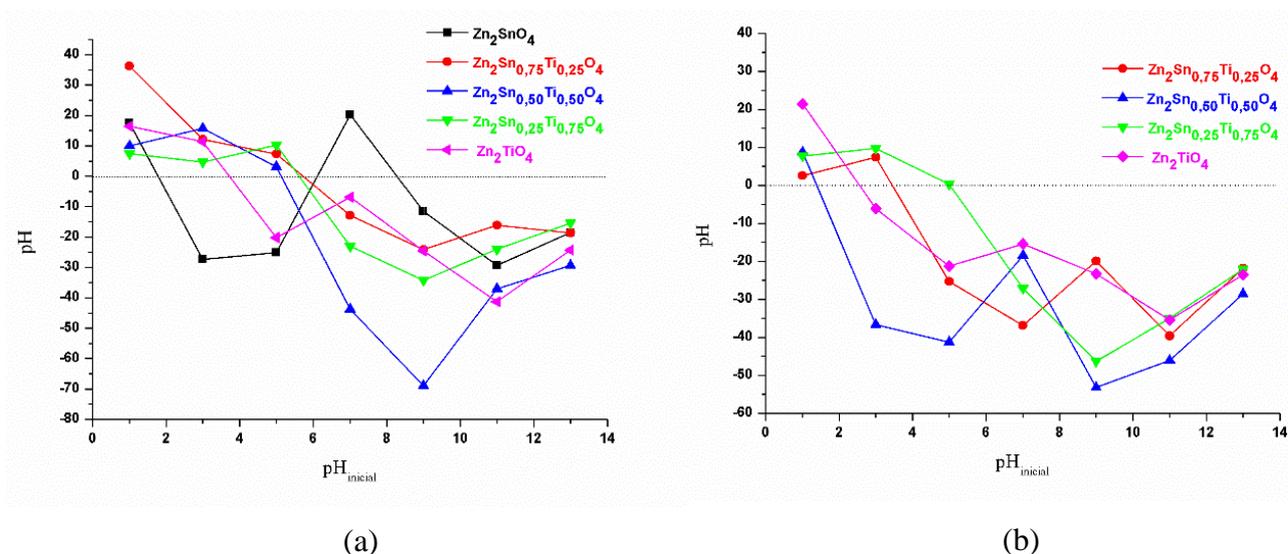


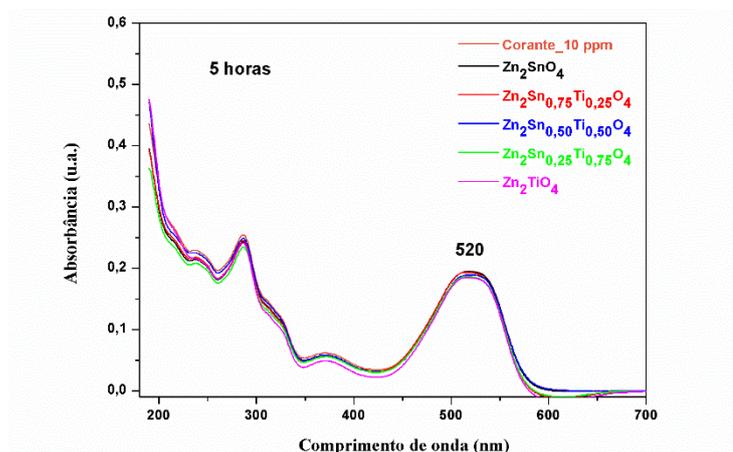
Figura 14: Medidas de pH de carga zero das amostras da (a) metodologia 1 e (b) metodologia 3.

Tabela 7: Valores de pH de carga zero das amostras da metodologia 1 e metodologia 3.

Composições	Valores de pH _{pcz}	
	Metodologia 1	Metodologia 3
Zn_2SnO_4	1,77	-
$Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$	5,73	3,46
$Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$	5,07	1,37
$Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$	5,62	5,03
Zn_2TiO_4	3,71	2,54

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

Para o espectro do corante Remazol Vermelho 133% foi observado que antes da fotodegradação o corante apresentou o máximo de absorção em 287 nm, atribuída ao grupo aromático e outra banda na região de 520 nm, característica do grupo azo conjugado à parte cromófora do azocorante por transferência de carga (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009). Nos testes de fotólise, foi possível observar que não ocorreu uma diminuição significativa nas bandas de absorção características do corante, chegando a 3% de descoloração após tempo máximo de reação, de 5 horas (Figura 15).

**Figura 15:** Espectro de UV-Vis da solução do corante em pH 6,5, após 5 horas de teste de fotólise

A adsorção de poluente sobre a superfície do catalisador é um parâmetro importante na fotocatalise heterogênea. Assim, teste de adsorção (sem irradiação UVC) foram realizados para auxiliar na interpretação dos resultados fotocatalíticos, nos quais também foram utilizadas as mesmas condições dos testes de fotocatalise. A adsorção não leva à quebra da ligação $N = N$, sendo a descoloração da solução, quando observada, resultado da diminuição da concentração do corante adsorvido no catalisador. Os resultados obtidos para as amostras sintetizadas utilizando as 3 metodologias são apresentados na Fig 16.

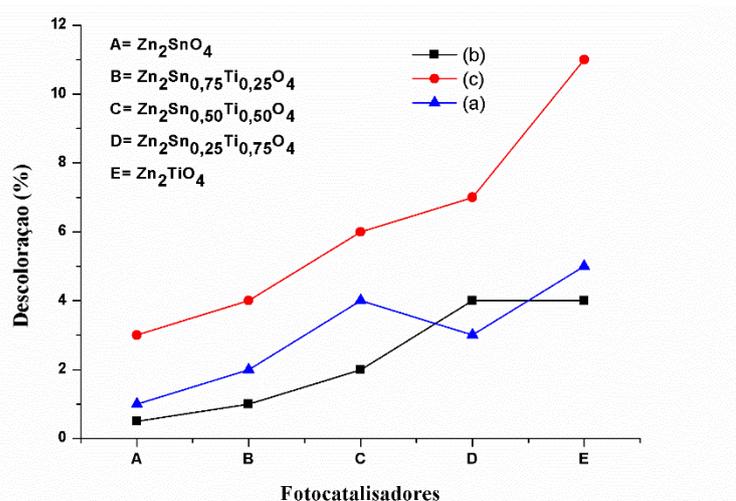


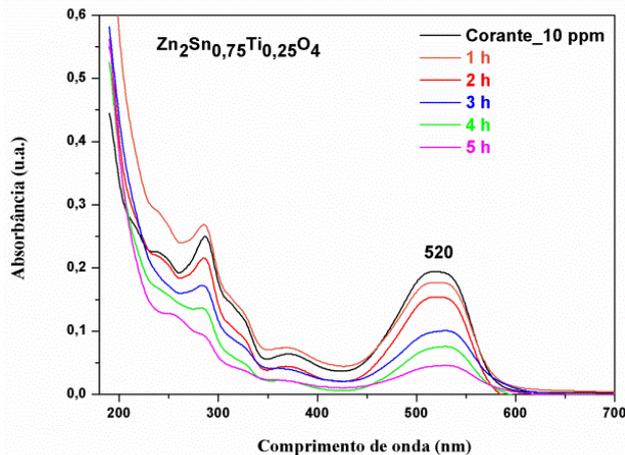
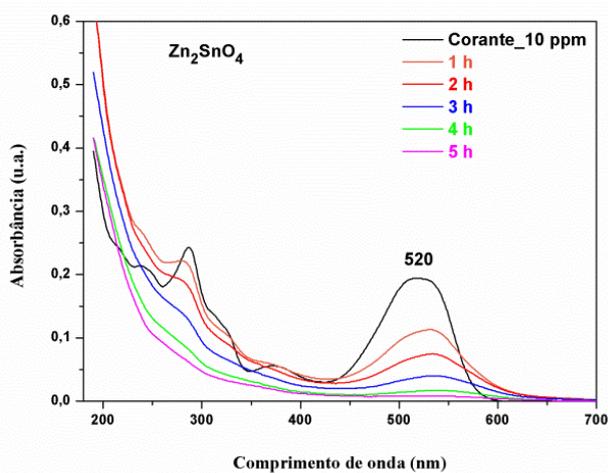
Figura 16: Resultado de descoloração referente à banda 520 nm para as soluções sólidas, após adsorção, diante da: (a) metodologia 1, (b) metodologia 2 e (c) metodologia 3

De maneira geral, os percentuais de descoloração são maiores para as amostras mais ricas em Ti^{4+} , indicando que o Zn_2SnO_4 é um adsorvente pobre, como já observado na literatura (COSTA, 2015). Para os fotocatalisadores da metodologia 3, um percentual máximo de 11% foi obtido para as amostras após 5 horas de contato no escuro com a solução do corante. Para os fotocatalisadores da metodologia 2, foram apenas 4% de máximo de descoloração. Uma comparação da descoloração devido à adsorção/fotocatalise revela que a adsorção não favorece o processo fotocatalítico em nenhum dos casos, pois mesmo para o Zn_2TiO_4 , o qual tem percentual de descoloração por adsorção cerca de 4 vezes maior que o Zn_2SnO_4 , a descoloração fotocatalítica é inferior.

A influência das metodologias empregadas para a síntese dos espinélios no desempenho fotocatalítico dos mesmos foi avaliada. Os percentuais de descoloração do corante Remazol Vermelho 133% em pH 6,5 são apresentados nas tabelas 8, 9 e 10.

Foi observado que, de uma maneira geral, um maior tempo de irradiação proporciona uma melhor eficiência fotocatalítica para todos os fotocatalisadores. O processo da descoloração fotocatalítica das soluções foi monitorado através da medida da absorbância a 520 nm , atribuída à cisão da ligação dupla entre os átomos de nitrogênio do azo corante, que funciona como sítio ativo para o ataque oxidativo. Os resultados de fotocatalise estão expostos nas Figuras 17,18 e 19.

Para os fotocatalisadores sintetizados via metodologia 1, os resultados estão apresentados na Fig. 17 e tabela 8. A utilização do Zn_2SnO_4 como fotocatalisador proporcionou um maior percentual de descoloração em todos os tempos de reação, alcançando 39% já na primeira hora de exposição à luz. Após 5 horas de irradiação a porcentagem da degradação foi a 87%. Outra observação é que a eficiência fotocatalítica das amostras que apresentam tanto Sn^{4+} quanto Ti^{4+} na sua composição diminui à medida que se aumenta a concentração de Ti^{4+} . Entretanto, o espinélio Zn_2TiO_4 proporcionou percentual de descoloração semelhante, ou até maior, que a maioria das soluções sólidas. De fato, a presença de ZnO nessas amostras dificulta a avaliação da influência da razão Sn/Ti na eficiência fotocatalítica desses materiais.



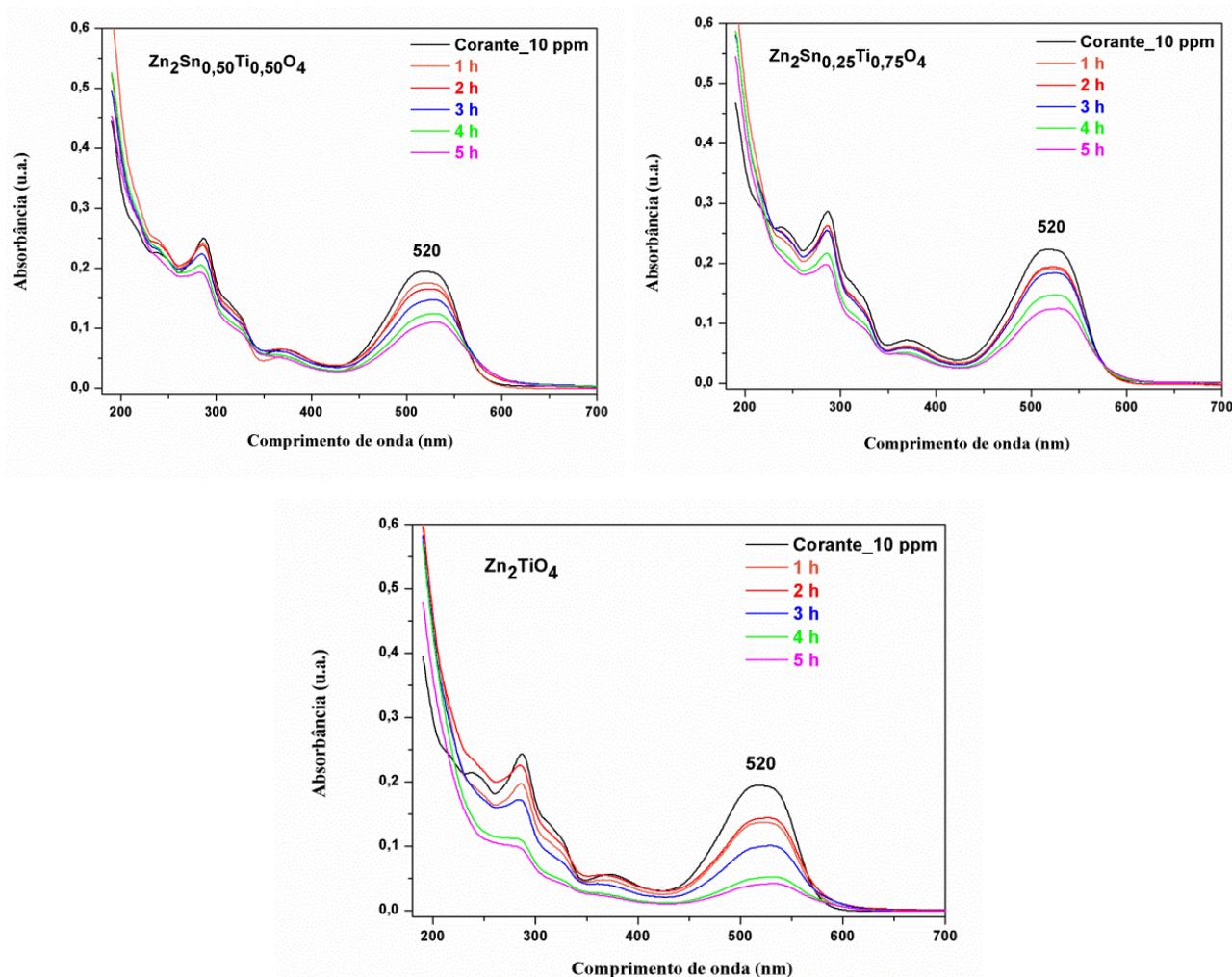


Figura 17: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 6,5, após 5 horas de ensaio fotocatalítico, empregando os fotocatalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 1.

Tabela 8: Percentuais de descoloração do corante Remazol vermelho 133% em pH 6,5, diante dos catalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 1.

Catalisadores	Descoloração (%)				
	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas
Zn_2SnO_4	39	57	73	83	87
$Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$	15	25	49	60	72
$Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$	9	14	23	34	41
$Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$	8	9	13	29	39
Zn_2TiO_4	22	39	41	59	63

A eficiência fotocatalítica das amostras sintetizadas via metodologia 3 também foi avaliada nas mesmas condições das amostras sintetizadas via metodologia 1, na tentativa de uma

comparação da influência razão Sn/Ti . Após a lavagem com ácido cítrico, apenas a amostra de Zn_2TiO_4 permaneceu com a fase secundária de ZnO , de acordo com os resultados de difração de raios-X. O desempenho fotocatalítico destes materiais é apresentado na Fig. 18 e na Tabela 9.

Os resultados mostram que o percentual de descoloração diminui para as soluções sólidas mais ricas em Ti^{4+} assim como observado anteriormente. Este comportamento parece indicar que uma maior quantidade de Ti^{4+} na composição das amostras realmente leva a um menor desempenho fotocatalítico, independente da presença da fase secundária. O espinelio $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ apresentou o melhor desempenho, com 70% de descoloração já na primeira hora de irradiação e alcançando 91% no tempo total de 5 horas. Esse desempenho, assim como o da amostra $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$, foi superior ao do fotocatalisador Zn_2TiO_4 o qual ainda contém a fase de ZnO .

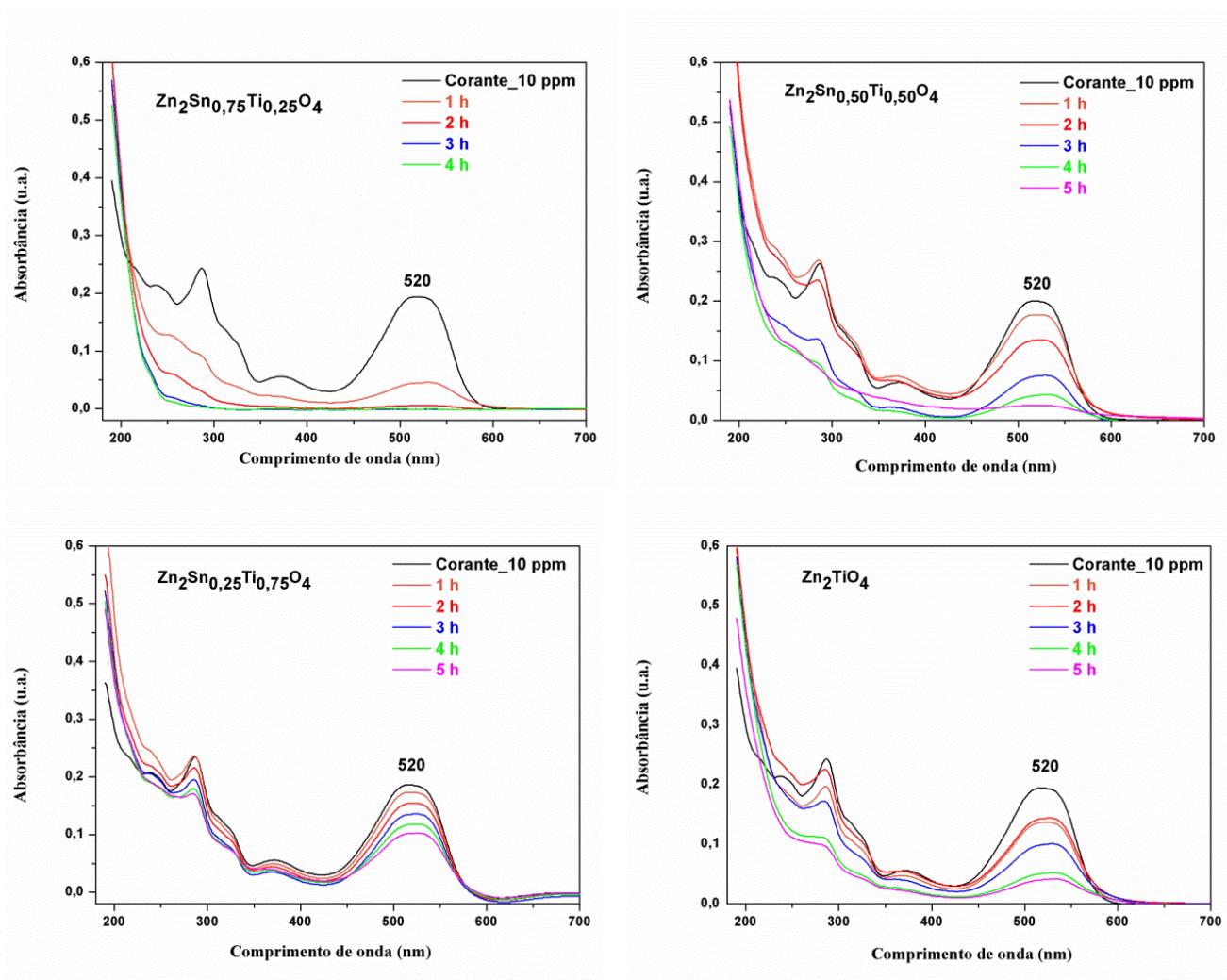


Figura 18: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 6,5, após 5 horas de ensaio fotocatalítico, empregando os fotocatalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 3.

Tabela 9: Percentuais de descoloração do corante Remazol vermelho 133% em pH 6,5, diante dos catalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 3.

Catalisadores	Descoloração (%)				
	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas
$Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$	70	88	90	91	91
$Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$	11	30	57	72	79
$Zn_2Sn_{0,25}Ti_{0,75}O_4$	6	16	24	33	41
Zn_2TiO_4	24	27	44	67	71

Uma comparação da eficiência das amostras das metodologias 1 e 3, em especial para as composições em que $x = 0,25$ e $0,50$, revela que após o processo de lavagem, os fotocatalisadores demonstraram melhor desempenho, o $Zn_2Sn_{0,50}Ti_{0,50}O_4$ praticamente dobrou o percentual de descoloração (de 41 para 79 %). Este comportamento sugere que o melhor desempenho pode estar relacionado a modificações geradas na superfície destes materiais, provocadas pela lavagem dessas amostras, uma vez que a estrutura cristalina não foi alterada e os valores de energia de *band gap* são bastante similares.

Na fotocatalise heterogênea utilizando um semicondutor, a eficiência depende da competição existente entre os processos de recombinação e separação dos portadores de carga foto gerados. Com relação a isso, a literatura reporta que o aumento da acidez da superfície dos fotocatalisadores favorece a adsorção de O_2 , o que pode inibir a recombinação das cargas por capturar os elétrons foto induzidos, consequentemente, aumentando a eficiência de vários fotocatalisadores, como o TiO_2 e Fe_2O_3 (LI et al., 2015).

Os resultados fotocatalíticos das amostras sintetizadas via metodologia 2 são apresentados na Fig. 19 e Tabela 10. Assim como observado para as outras metodologias, a eficiência fotocatalítica é muito superior para as amostras mais ricas em Sn^{4+} . Em comparação com a metodologia 1, Zn_2TiO_4 obteve praticamente os mesmos percentuais de descoloração em função do tempo de irradiação mas, para as outras amostras, especialmente as de composição $x = 0,25$ e $0,50$, a eficiência foi aumentada desde a primeira hora de irradiação. O fotocatalisador de $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ elevou em 5 vezes a sua eficiência, passando de 15 para 83% em apenas 1 hora.

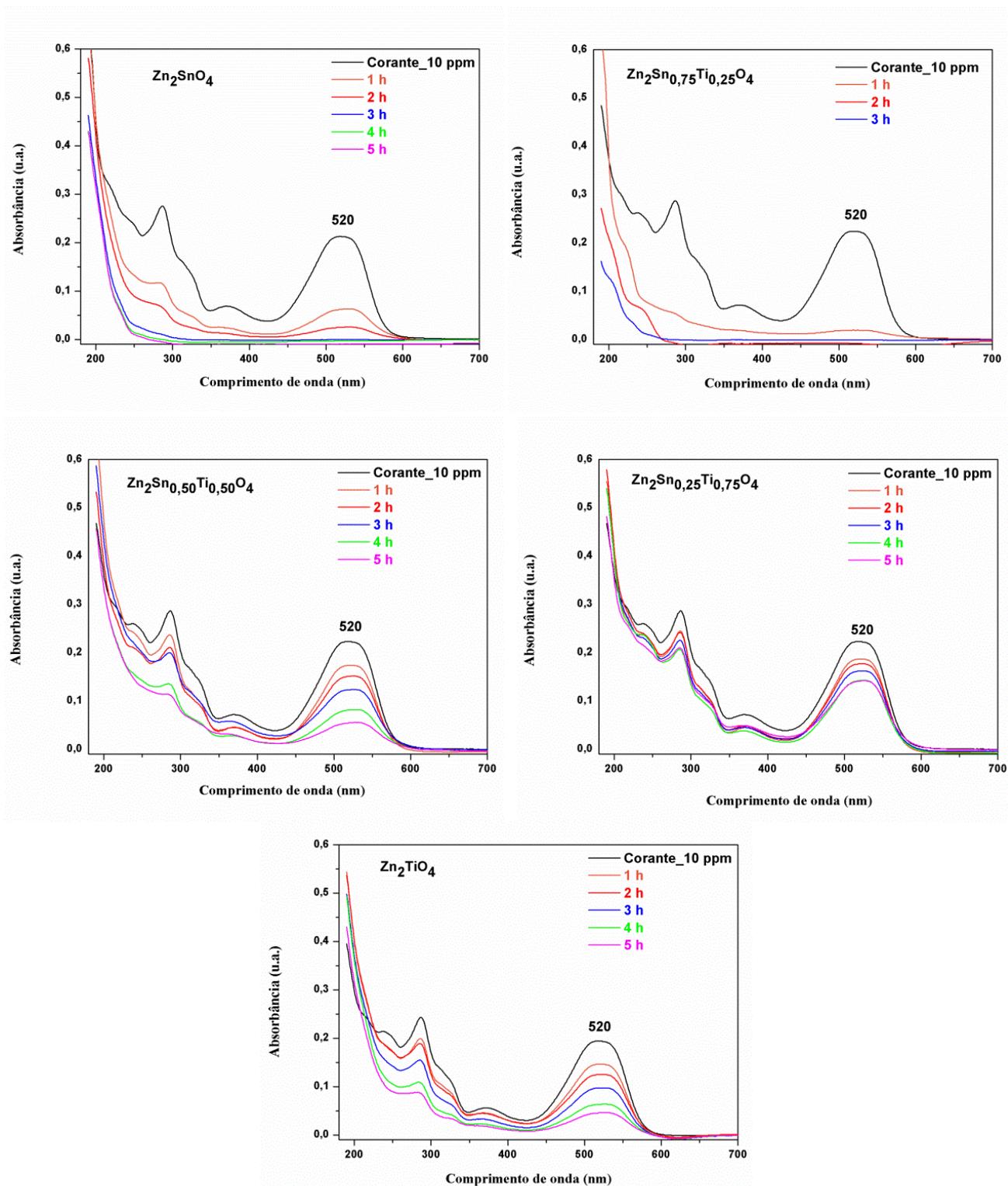


Figura 19: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 6,5, após 5 horas de ensaio fotocatalítico, empregando os fotocatalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 2

Tabela 10: Percentuais de descoloração do corante Remazol vermelho 133% em pH 6,5, diante dos catalisadores sintetizados de acordo com a metodologia 2

Catalisadores	Descoloração (%)				
	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas
<i>Zn₂SnO₄</i>	65	81	91	93	93
<i>Zn₂Sn_{0,75}Ti_{0,25}O₄</i>	83	92	92	92	92
<i>Zn₂Sn_{0,50}Ti_{0,50}O₄</i>	20	30	41	58	69
<i>Zn₂Sn_{0,25}Ti_{0,75}O₄</i>	15	19	25	33	34
<i>Zn₂TiO₄</i>	22	32	45	61	69

As eficiências dos fotocatalisadores estudados neste trabalho foram comparadas com a do TiO_2 comercial P25 (amplamente utilizado na literatura como parâmetro para os fotocatalisadores propostos), utilizando as mesmas condições dos testes fotocatalíticos, isto é, mesma quantidade de fotocatalisador, concentração inicial do corante e tempo de irradiação. O P25 descoloriu cerca de 88% da solução do corante remazol vermelho em apenas 1 hora de irradiação. Resultado semelhante foi alcançado por três dos espínélios sintetizados. O Zn_2SnO_4 obtido de acordo com a metodologia 1, levou a 87% de descoloração do corante, porém com o tempo de 5 horas de exposição. Já o $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ quando sintetizados pela metodologia 3, alcançou 83% (com 1 hora de irradiação). Estes resultados são bastante significativos se forem correlacionados em termo de área superficial destes materiais. O P25 apresenta uma área superficial de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que os materiais obtidos pelo método Pechini modificado, geralmente, possuem valores bem menores ($\sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (COSTA, 2015). Entretanto, as medidas de área superficial dos óxidos obtidos neste trabalho ainda precisam ser avaliadas.

6 CONCLUSÃO

A síntese das soluções sólidas de $Zn_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ com $0 \leq x \leq 1$ realizadas pelo método Pechini modificado foi satisfatória, com a obtenção da estrutura do tipo espinélio. As análises de espectroscópica de infravermelho, Raman e DRX confirmaram a estrutura obtida. Para as soluções sólidas de concentrações $x = (0,75; 0,50; 0,25)$, houve a eliminação da fase secundária com a lavagem utilizando solução de ácido cítrico, apresentando um perfil alongado e estreito confirmando uma boa cristalinidade do espinélio. Para o Zn_2TiO_4 o mesmo processo de lavagem foi realizado, mas não foi possível a remoção da fase secundária.

A comparação feita entre as misturas assim como obtidas, lavadas e calcinadas em oxigênio, mostrou que após a lavagem as soluções sólidas apresentaram uma maior cristalinidade e um maior desempenho fotocatalítico, e esse desempenho pode estar associado ao aumento da acidez da superfície dos fotocatalisadores que favorece a adsorção de O_2 , o que pode inibir a recombinação das cargas por capturar os elétrons fotoinduzidos, aumentando assim a eficiência dos fotocatalisadores. O espinélio $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ da metodologia 3 apresentou o melhor desempenho em comparação aos outros catalisadores, com 70% de descoloração já na primeira hora de irradiação e alcançando 91% no tempo total de 5 horas. Para as amostras após tratamento térmico em atmosfera de oxigênio um maior desempenho fotocatalítico foi observado, se comparado com a metodologia 1, sendo que o fotocatalisador $Zn_2Sn_{0,75}Ti_{0,25}O_4$ elevou em 5 vezes a sua eficiência, passando de 15 para 83% em apenas 1 hora, mostrando que o tratamento térmico foi eficaz sobre as propriedades do material. Foi observado que, quanto menor a quantidade de titânio na solução sólida, maior foi a eficiência fotocatalítica. Os resultados dos testes corroboram com resultados obtidos na literatura. Estes resultados são bastante significativos se forem correlacionados em termos de área superficial destes materiais. Entretanto, as medidas de área superficial dos óxidos obtidos neste trabalho ainda precisam ser realizadas.

Na análise frente à adsorção para a metodologia 2 e 3, mostrou que os percentuais de descoloração são maiores para as amostras ricas em Ti^{4+} , um percentual máximo de 11% foi obtido para o Zn_2TiO_4 calcinado em oxigênio após 5 horas de contato com o corante.

7 REFERÊNCIAS

ALI, M. et al. Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457 p. 1–31, 2015.

ANARAKI, 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**, v. 165, p. 735–739, 2010.

BARUAH, S.; DUTTA, J. Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis. **Science and Technology of advanced Materials**, v. 12, p. 1–18, 2011.

BORA, L. V; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1393–1421, 2017.

BORSE, P. H. et al. Processing Research Comparision 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**, v. 13, p. 42–46, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, Complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília, 16 de Maio. 2011.

BRASLAVSKY, S. E. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, p. 931–1014, 2011.

BRITO, N. N. DE; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, p. 36–47, 2012.

BUENO, R. T. et al. Semicondutores Heteroestruturados: Uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, p. 1–15, 2019.

BULUT, N.; BAYTAR, O.; HOROZ, S. Synthesis ZTO nanoparticles and study of their

photocatalytic properties. **Journal of Ovonic Research**, v. 15, p. 143–150, 2019.

CHAVES, A. C. et al. Influência do vanádio nas propriedades morfológicas estruturais e fotoluminescentes do titanato de zinco (Zn_2TiO_4). **Cerâmica**, v. 51, p. 296–301, 2005.

COFFEEN, W. W. Ceramic and Dielectric Properties of the Stannates. **Jour of the American Ceramic Society**, v. 36, p. 207–214, 1953.

COSTA, J. M. **Espinélios Zn_2SnO_4 – Zn_2TiO_4 obtidos pelo método Pechini modificado, aplicados na descoloração de azo corante**. 64f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

CUN, W. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn_2SnO_4 . **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 2989–2996, 2002.

CRISTIANO, E. et al. Comparison of point of zero charge measurement methodology. **Clays and Clay Minerals**, v. 59, p. 107–115, 2011

DAMMALA, P. et al. Synthesis of biphasic nanomaterials based on ZnO and SnO_2 : Application towards photocatalytic degradation of acid red dye. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 18, p. 1–9, 2019.

DAS, P. P.; ROY, A.; DEVI, P. S. Zn_2SnO_4 as an Alternative Photoanode for Dye Sensitized Solar Cells: Current Status and Future Scope. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 75, p. 1–8, 2016.

DIZGE, N. et al. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 737–746, 2008.

DOU, J. et al. Fabrication of Zn_2SnO_4 microspheres with controllable shell numbers for highly efficient dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 181, p. 424–429, 2019.

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**, v. 298, p. 24–32, 2014.

FOLETTTO, E. L. et al. Application of Zn_2SnO_4 photocatalyst prepared by microwave-assisted

hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. **Ceramics International**, v. 39, p. 4569–4574, 2013a.

FOLETTTO, E. L. et al. Influence of reaction time on the properties os Zn_2SnO_4 nanoparticles obtained by hydrothermal method. **Latin American Applied Research**, v. 43, p. 23–27, 2013b.

FU, X. et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 517–524, 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71–78, 2000.

GUPTA, V. K. . et al. Decolorization of mixture of dyes: A critical review. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 1, p. 71–94, 2015.

HABIBI, M. H.; MARDANI, M. Synthesis and characterization of bi-component $ZnSnO_3/Zn_2SnO_4$ (perovskite /spinel) nano-composites for photocatalytic degradation of Intracron Blue: Structural , opto-electronic and morphology study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 397–401, 2017.

HANDOKO, A. D.; LI, K.; TANG, J. Recent progress in artificial photosynthesis: CO_2 photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2 , p. 200–206, 2013.

HONORIO, L. M. C. **Propriedade fotocatalítica de $SrSnO_3$ e derivados: Eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica**. 170 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

HOSSAIN, M. M.; KU, B.; HAHN, J. R. Synthesis of an efficient white-light photocatalyst composite of graphene and ZnO nanoparticles: Application to methylene blue dye decomposition. **Applied Surface Science**, v. 354, p. 55-65, 2015.

HOSSEINI, S. M. Structural, electronic and optical properties of spinel $MgAl_2O_4$ oxide. **Physica status solidis b**, v. 245, p. 2800–2807, 2008.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, p. 189–218, 2013.

IORDANOVA, R. et al. Mechanochemical synthesis and photocatalytic properties of zinc titanates.

Bulgarian Chemical Communications, v. 43, p. 378–382, 2011.

JANA, P. et al. Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO₂-free hydrogen production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 10285–10294, 2010.

JAYABAL, P. et al. Microwave assisted synthesis of zinc stannate nanocubes for dye sensitized solar cell application. **Superlattices and Microstructures**, v. 75, p. 775–784, 2014.

JOSEPH, L. A. et al. Investigations on Structural and Optical Properties of Hydrothermally Synthesized Zn₂SnO₄ Nanoparticles. **Physics Research International**, v. 2016, p. 1–6, 2016.

KHATUA, L. et al. Efficient UV photocatalytic dye decomposition activity with cost effective solid state reaction grown Zinc Orthotitanate (Zn₂TiO₄) nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 764, p. 895–900, 2018.

KÖSEOGLU, Y. et al. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, v. 38, p. 3625–3634, 2012.

KUBIAK, A. et al. Synthesis of highly crystalline photocatalysts based on -TiO₂ and ZnO for the degradation of organic impurities under visible-light irradiation. **Adsorption**, v. 25, p. 309–325, 2019.

KUNZ, A. et al. Novas Tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78–82, 2002.

LI, L. et al. Temperature-dependent optical phonon behaviour of a spinel Zn₂TiO₄ single crystal grown by the optical floating zone method in argon atmosphere. **The Royal Society of Chemistry**, v. 7, p. 35477–35481, 2017.

LI, Z. et al. Modification Strategies with Inorganic Acids for Efficient Photocatalysts by Promoting the Adsorption of O₂. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, p. 22727–22740, 2015.

LIMA, L. C. **Espinélios do sistema Mg₂TiO₄-Mg₂SnO₄ obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana**. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

- LIU, F. et al. Fabrication of 1D Zn_2SnO_4 nanowire and 2D ZnO nanosheet hybrid hierarchical structures for use in triethylamine gas sensors. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 291, p. 155–163, 2019.
- LUCENA, G. L. et al. New methodology for a faster synthesis of SrSnO_3 by the modified Pechini method. **Cerâmica**, v. 59, p. 249–253, 2013.
- LUCENA, G. L. et al. CaSnO_3 obtained by modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye. **Cerâmica**, v. 63, p. 536–541, 2017.
- MAYÉN-HERNÁNDEZ, S. A. et al. Photocatalytic Activity in $\text{Zn}_2\text{TiO}_4+\text{ZnO}$ Thin Films Obtained by the Sol-gel Process. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 10, p. 90–93, 2007a.
- MAYÉN-HERNÁNDEZ, S. A. et al. Effect of the sintering temperature on the photocatalytic activity of $\text{ZnO}+\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ thin films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 91, p. 1454–1457, 2007b.
- MEBREK, A. et al. Preparation and characterization of spinel type Zn_2TiO_4 nanocomposite. **Ceramics International**, v. 44, p. 10921-10928, 2018.
- MOMMA K.; IZUMI F. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272-1276, 2011.
- NASCIMENTO, M. R. **Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_3$** . 178 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- NIKOLIC, M. V. et al. Far infrared reflection spectroscopy of Zn_2SnO_4 ceramics obtained by sintering mechanically activated $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ powder mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3727–3730, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69–72, 1998.
- PADMARAJ, O.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Structural , electrical and dielectric properties of spinel type MgAl_2O_4 nanocrystalline ceramic particles synthesized by the gel-combustion method. **Ceramics International**, v. 41, p. 3178–3185, 2015.

PARRINO, F. et al. Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity. **Catalysis Reviews**, v. 61 p. 163-213, 2018.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, U. S. Patent N°. 3.330.697, 1967.

PERFLER, L. et al. Thermal expansion, and optical properties of gallium and aluminum substituted Zn_2TiO_4 spinels. **Materials Research Bulletin**, v. 95, p. 367-379, 2017.

PINTO, R. B.; PERALTA-ZAMORA, P.; WYPYCH, F. Fabrication of $ZnO-Zn_2TiO_4$ nanocomposite from zinc hydroxide nitrate and its photocatalytic efficiency. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 46–52, 2018.

RASOULIFARD, M. H.; DORRAJI, M. S. S.; TAHERKHANI, S. Photocatalytic activity of zinc stannate: Preparation and modeling. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 324-332, 2015.

REKHA, H. B.; MURTHY, U. N. Electrochemical Degradation of Remazol Red RB 133 Using Sacrificial Electrodes. **International Journal of Science and Technology**, v. 4, p. 106–128, 2018.

RONG, A. et al. Hydrothermal Synthesis of Zn_2SnO_4 as Anode Materials for Li-Ion Battery. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 14754–14760, 2006.

SAAFI, I. et al. Physical investigations and DFT model calculation on Zn_2SnO_4-ZnO (ZTO-ZO) alloy thin films for wettability and photocatalysis purposes. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 187, p. 49-64, 2019.

SEKO, A.; OBA, F.; TANAKA, I. Classification of spinel structures based on first-principles cluster expansion analysis. **Physical Review B**, v. 81, p. 054114, 2010.

SILVESTRI, S.; OLIVEIRA, J. F. DE; FOLETTTO, E. L. Degradation of methylene blue using Zn_2SnO_4 catalysts prepared with pore-forming agents. **Materials Research Bulletin**, v. 117, p. 56–62, 2019.

SOUZA, S. C. et al. Influence of pH on iron doped Zn_2TiO_4 pigments. **Journal of Thermal**

Analysis and Calorimetry, v. 79, p. 451–454, 2005a.

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**, v. 79, p. 455–459, 2005b.

STEVANOVI, V.; D'AVEZAC, M.; ZUNGER, A. Universal Electrostatic Origin of Cation Ordering in A_2BO_4 Spinel Oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 11649–11654, 2011.

CERVANTES, T.; ZAIA, D.; SANTANA, H. Estudo da Fotocatálise Heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, p. S1, 2009.

TATARCHUK, T. et al. **Handbook of Ecomaterials: Catalytic and Photocatalytic Properties of Oxide Spinel**s. 1 ed. Springer International Publishing, 2019.

TEIXEIRA, A. R. F. A. **Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO₃ ou TiO₂ como catalisador**. 95f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 15, p. 174–180, 1947.

WAN, L. et al. Facile synthesis of ZnO/Zn₂TiO₄ core / shell nanowires for photocatalytic oxidation of acetone. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 864–868, 2010.

WANG, C. et al. Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 3500–3506, 2005.

WANG, C.; XU, B.Q. Coprecipitation synthesis and optical absorption property of $Zn_2Ti_xSn_{1-x}O_4$ ($0 < x < 1$) solid solutions. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 919–925, 2009.

WANG, C.; XU, B. Synthesis and optical absorption property of the $Zn_2Ti_xSn_{1-x}O_4$ ($0 < x < 1$) solid solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 3448–3453, 2004.

WANG, Z. et al. In situ x-ray diffraction and Raman spectroscopy of pressure-induced phase transformation in spinel Zn_2TiO_4 . **Physical Review B**, v. 66, p. 024103, 2002.

WON, J. et al. Applied Surface Science Morphological modulation of urchin-like $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ hollow spheres and their applications as photocatalysts and quartz crystal microbalance measurements. **Applied Surface Science**, v. 474, p. 78-84, 2019.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, p. 3144, 1972.

YASMINA, M. et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO_2 . **Energy Procedia**, v. 50, p. 559–566, 2014.

YUAN, W. S.; TIAN, Y. W.; LIU, G. Q. Hydrothermal Synthesis of $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ as Anode Material for Lithium Ion Batteries. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 47, p. 170–171, 2011.

ZHANG, Y. et al. Spinel and post-spinel phase assemblages in Zn_2TiO_4 : an experimental and theoretical study. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 44, p. 109–123 2017.