

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

WILLIAM FELIPE WOLF

**INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS ESTANHO E ZINCO NOS PROCESSOS DE
DEGRADAÇÃO EM UM SISTEMA FOTOCATALÍTICO**

PONTA GROSSA

2022

WILLIAM FELIPE WOLF

**INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS ESTANHO E ZINCO NOS PROCESSOS DE
DEGRADAÇÃO EM UM SISTEMA FOTOCATALÍTICO**

**Influence of Tin and Zinc Elements on Degradation Processes in a
Photocatalytic System**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia de Produção, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani.

PONTA GROSSA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



WILLIAM FELIPE WOLF

INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS ESTANHO E ZINCO NOS PROCESSOS DE
DEGRADAÇÃO EM UM SISTEMA FOTOCATALÍTICO

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia De Produção da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Gestão Industrial.

Data de aprovação: 25 de Fevereiro de 2022

Dr. Sergio Mazurek Tebcherani, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Antonio Carlos De Francisco, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Robson Couto Da Silva, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 28/04/2022.

DEDICO este trabalho a minha esposa
Suellen Weber Wolf, meu pai Rodolpho Wolf (in
memoriam) e mãe Antonieta Elisabete Mottim.

AGRADECIMENTOS

O caminho percorrido no mestrado foi um período de muito amadurecimento, dificuldades e desafios. A conclusão só foi possível devido a atuação de diversos participantes.

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por ter me guiado e iluminado em todo esse período de muitas dificuldades, sem Ele seria impossível.

Gostaria de agradecer a minha família, em especial minha esposa, meu pai Rodolpho Wolf (in memoriam) e minha mãe Antonieta Elisabete Mottim por todo apoio, dedicação e amor. Se essa etapa pode ser concluída, é porque eles acreditaram e fizeram o melhor para mim.

Ao Professor Sergio Mazurek Tebcherani, que tornou tudo isso possível, me direcionando com sua orientação, pela disposição em ajudar e esclarecer as dúvidas, pela amizade, mas principalmente pelo exemplo de profissional e pessoa.

Aos amigos que foram feitos nessa caminhada, aos suportes uns aos outros, as conversas e a evolução em conjunto.

A UTFPR de Ponta Grossa pela estrutura, professores e servidores.

A todos que de alguma forma auxiliaram este período.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, processos 304675/2016-4 e 425921/2016-6.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida, processo 23064.041073/2020-64.

RESUMO

Os semicondutores nanoestruturados ZnO e SnO₂ tem sido amplamente estudado devido suas características únicas que os tornam viáveis para diversas aplicações. O trabalho tem como objetivo verificar a evolução, contribuição das características, e a capacidade degradativa de produtos formados por nanocompósitos de ZnO/ Sn_xO_x, ZnO dopado com Sn e Sn_xO_x dopado com Zn. Foram analisadas propriedades estruturais, morfológicas, óticas, elétricas e eficiência degradativa. A fase ZnO apresenta estrutura de wurtzita hexagonal e a fase SnO_x (x=1,2) apresenta estrutura de rutilo tetragonal, e os valores de energia de *band gap* variam entre 2,98 e 3,79 eV para as amostras com formação de pares ou dopadas. A análise morfológica demonstrou a existência de estruturas de nanobastões, nanocintas, nanofibras, nanopregos, forma de placas, partículas esféricas e estrutura de flores. A formação de pares ou a dopagem aumenta a eficiência fotocatalítica, especialmente pela formação de heterojunção, aparecimento de novos estados de aprisionamento, geração de defeitos, aumento da condutividade e aumento de área superficial.

Palavras-chave: estanho; fotocatalítico; fotocatalise; zinco.

ABSTRACT

The nanostructured semiconductors ZnO and SnO₂ have been widely studied due to their unique characteristics that make them viable for several applications. The objective of this work is to verify the evolution, contribution of characteristics, and the degradative efficiency of products formed by nanocomposites of ZnO/Sn_xO_x, Sn-doped ZnO and Zn-doped Sn_xO_x. Structural, morphological, optical, electrical and degradative efficiency were analyzed. The ZnO phase has a hexagonal wurtzite structure and the SnO_x (x=1.2) phase has a tetragonal rutile structure, and the *band gap* energy values range from 2.98 to 3.79 eV for the couple or doped samples. The morphological analysis demonstrated the existence of structures of nanorods, nanobelts, nanofibers, nanonails, plate shape, spherical particles and flower structure. Couple or doping increases photocatalytic efficiency, especially through heterojunction formation, emergence of new entrapment states, generation of defects, increase in conductivity and increase in surface area.

Keywords: tin; photocatalytic; photocatalysis; zinc.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do processo de separação de cargas da heteroestrutura do fotocatalisador	22
Figura 2 – a) DRX para ZnO puro, ZnO com 0,25%, 0,50%, 0,75% em peso do precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. b) ZnO com 1%, 3%, 5%, 10%, 15% em peso do precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	32
Figura 3 – Padrão DRX de filmes finos de nanocompósitos de óxidos de zinco e estanho, com diferentes proporções molares Zn/Sn	34
Figura 4 – Imagens de SEM de ZnO-SnO ₂ (0,10M) calcinadas (a) 400°C e (b) 1000°C	39
Figura 5– Imagens SEM de heterojunção ZnO/SnO ₂	39
Figura 6 – Imagens de SEM para mistura de óxidos ZnO-SnO ₂	40
Figura 7 – Micrografias de TEM de pares ZnO-SnO ₂ calcinados	40
Figura 8 – Imagens de TEM de nanocompósito de SnO ₂ /1,0 ZnO após recozimento a 600°C (a), 800 °C (b) e 900 °C (c) por 4 horas	41
Figura 9 – Micrografias de SEM do par ZnO-SnO ₂ (ZnSn0,05) calcinado a 600°C com morfologia de placas	42
Figura 10 – Imagens de SEM e TEM de pares ZnO-SnO ₂ com diferentes razões molares de Zn/Sn e de ZnO puro (C8: ZnO puro, C6:0,243, C7:0,122 e C11:0,015)	43
Figura 11 – imagens de FESEM de nanocintas híbridas de ZnO-SnO ₂ (a) baixa e (b) alta ampliação – imagens de FESEM de nanocintas híbridas de ZnO-SnO ₂ (a) baixa e (b) alta ampliação	43
Figura 12 – Imagem de SEM de heteroestruturas de nanobastões de ZnO e nanopartículas de SnO ₂	44
Figura 13 – imagens de FESEM a) para ZnO puro, b) para o par ZnO-SnO com 0,25%, c) 0,50%, d) 0,75%, e) 1%, f) 3%, g) 5%, h) 10%, i) 15% em peso do precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	45
Figura 14 – Os padrões SEM ramificados de nanocompósitos SnO ₂ -ZnO	46
Figura 15 – Imagens FESEM de mistura de óxidos metálicos em diversas proporções ZnO e SnO _x (x=1,2)	46
Figura 16 – Imagens HRTEM ZnO dopado com Sn^{4+}	47

Figura 17 – (a) Imagem de FESEM de ZnO dopado com Sn com morfologia de nanopregos, (b) imagem TEM	48
Figura 18 – Imagem SEM de ZnO dopado com Sn com morfologia de microbastões.....	48
Figura 19 – Imagens de (a) ZnO*ZnO ₂ dopado com Sn ²⁺ 0,0026 mol de SnCl ₂ , e (b) ZnO*ZnO ₂ dopado com Sn ⁴⁺ 0,0051 mol de SnCl ₄	49
Figura 20 – Imagem FESEM de ZnO dopado com Sn com morfologia de nanofios.....	49
Figura 21 – Imagens de FESEM nanobastões de SnO ₂ dopado com Zn (a) baixa ampliação de imagem SEM, (b) alta ampliação de imagem SEM, (c) imagem TEM	50
Figura 22 – Imagem de TEM de SnO ₂ dopado com Zn ²⁺ com morfologia esférica	51
Figura 23 – (a) Imagem de FESEM do Zn dopado com SnO ₂ com morfologia de ouriços, (b) Imagem de FESEM do SnO ₂ dopado com Zn com morfologia nanoflores, (c) Imagem TEM de SnO ₂ dopado com Zn com morfologia de nanopepinos-do-mar	51
Figura 24 – Imagem de SEM de SnO ₂ dopado com Zn, morfologia de nanoflores	52
Figura 25 – Gráfico de número de microrganismos vivos (<i>E. coli</i>), com diferentes catalisadores sobre iluminação UV	74
Figura 26 – Cinética da degradação fotocatalítica da amitriptilina (0,03 mmol/L), sob simulação de luz solar.....	75

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo dos principais dados estruturais	35
Quadro 2 - Resumo dos principais dados morfológicos para pares ZnO-SnO₂	54
Quadro 3 - Resumo de ordem de efetividade fotocatalíticos	74
Quadro 4 - Resumo dos principais dados de efetividade fotocatalítica	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BET	Método de adsorção isotérmica de Brunauer-Emmett-Teller
BV	Banda de valência
CJU	Comissão de Justiça e Urbanismo
DRX	Difração de raios X
EBC	Energia da banda de condução
EBV	Energia da banda de valência
EDA	Etilenodiamina
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EDX	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
eV	elétron-volt
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
IGP-M	Índice Geral de Preços de Mercado
ITO	Óxido de índio e estanho
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
ln	Logaritmo natural
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mmol	milimol
PEG	Polietilenoglicol
PL	Fotoluminescência
ROI	Retorno sobre Investimento
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
T	Transmitância
UV-Vis	Espectroscopia ultravioleta-visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

•OH	Radical hidroxila
A	Área do objeto em análise
C	Constante para uma transição direta
C ₀	Concentração tempo zero
CeO ₂	Óxido de cério IV
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
C _t	Concentração no tempo t
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre II
d	Espessura do filme
e ⁻ /h ⁺	Par buraco/elétron
E _g	Energia de <i>band-gap</i>
Fe	Ferro
h	Constante de Planck
H ₂ O	Água
HCl	Ácido clorídrico
Mn	Manganês
Mn ₃ O ₄	Óxido de manganês II, III
Na ₂ C ₂ O ₄	Acetato de sódio
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Citrato trissódico
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
NiO	Óxido de níquel II
O ₂ • ⁻	Superóxido
OH ⁻	Hidroxila
SiO ₂	Óxido de silício
Sn	Estanho
Sn(CH ₃ COO) ₂	Acetato de estanho IV
Sn ₃ O ₄	Óxido de estanho II e IV
SnCl ₄	Cloreto de estanho IV

SnO	Óxido de estanho II
SnO_2	Óxido de estanho IV
Sn_{Zn}	Estanho com zinco intersticial
TiO_2	Óxido de titânio
WO_3	Óxido de tungstênio VI
Zn	Zinco
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de zinco hexahidratado
Zn_2SnO_4	Estanito de zinco
Zn_i	Zinco intersticial
ZnO	Óxido de zinco
$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$	Hidróxido de estanho IV e zinco
ZnSnO_3	Estanato de zinco
α	Coeficiente de absorção
u	Frequência do fóton
ϵ_0	Constante dielétrica no vácuo
ϵ_r	Constante dielétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	JUSTIFICATIVA.....	17
4	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
5	METODOLOGIA.....	24
5.1	Síntese de nanopartículas	24
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
6.1	Estrutura	30
6.2	Morfologia	38
6.3	Propriedades óticas	58
6.4	Propriedades elétricas	62
6.5	Eficiência fotocatalítica	66
7	CONCLUSÃO	85
7.1	Considerações finais.....	85
8	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos houve um aumento e acumulação de grandes quantidades de resíduos no meio ambiente e essas substâncias que são descartadas como poluentes influenciam de maneira negativa a vida humana e o ecossistema como um todo, afetando as condições físicas, químicas e biológicas (Gunti *et al.*, 2018; Shannon *et al.*, 2010). Essas contaminações podem gerar os mais variados tipos de sintomas para a vida humana, dores de cabeça, disfunções no sistema digestivo, irritações dermatológicas, disfunções em órgãos, podem ser agentes carcinogênicos, infecciosos, entre outras opções que afetam negativamente a saúde e qualidade de vida (Gunti *et al.*, 2018).

Dentre essas substâncias que são geradas através de descartes domésticos, industriais e agrícolas, os poluentes orgânicos tomam grande parte na contaminação de água e ar, e há um constante aumento da preocupação e busca por tecnologias que auxiliem na degradação dessas substâncias nocivas ao meio ambiente e aos seres vivos.

Devido os bons resultados que vêm sendo apresentados, destacam-se as técnicas degradativas que utilizam como base os processos oxidativos avançados. Dentre as vantagens na utilização dos processos oxidativos avançados, tem-se o alto poder oxidante, a oxidação das espécies orgânicas e a mineralização dos poluentes ocorre em totalidade, a alta eficiência, a alta versatilidade e ainda que os processos não necessitam de condições complexas para ocorrerem, como por exemplo, não necessitam de condições críticas de temperatura e pressão. Os reagentes utilizados em geral são decompostos em produtos de baixo impacto. (Mendoza-Damián *et al.*, 2007; Bolong *et al.*, 2009; Rosal *et al.*, 2010; Lapworth *et al.*, 2012; Ratola *et al.*, 2012)

Dentre os processos oxidativos avançados estudados, destacam-se os processos fotocatalíticos, onde há a utilização de um material catalítico para aceleração de uma reação, no qual necessita de luz para ocorrer. Nesses processos os poluentes são decompostos em dióxido de carbono, água, inorgânicos e produtos inofensivos através da oxidação e mineralização dos poluentes. Isso pode ocorrer porque os óxidos metálicos apresentam propriedades de absorção da luz, estrutura eletrônica, transporte de carga, tempo de vida da atividade de excitação do elétron adequadas para uma fotodegradação. Essa degradação se inicia pela formação de um par buraco-elétron com a absorção do fóton, o que provoca a formação de agentes

degradativos como radicais hidroxila e superóxidos, a partir disso. (Mendoza-Damián, G *et al.*, 2016; Andreozzi *et al.*, 1999)

As características fotocatalíticas podem ser encontradas em óxidos metálicos como TiO_2 , SnO_2 , SiO_2 , ZnO , WO_3 , CeO_2 , CuO , NiO , Mn_3O_4 . (Talebian *et al.*, 2011; Gunti *et al.*, 2018; Sinha *et al.*, 2012) A atividade fotocatalítica do óxido metálico está diretamente relacionada as suas propriedades físico-químicas, e são influenciadas por diversos fatores como por exemplo estrutura cristalina, distribuição de tamanho, forma, modificações na composição. Com o processamento empregado, pode-se controlar parâmetros em busca de obter as propriedades mais adequadas e uma melhor eficiência fotocatalítica de acordo com a aplicação requerida. Óxidos semicondutores que possuem capacidades fotocatalíticas podem ser utilizados de diversas formas, como materiais antiembaçantes, antimicrobianos (Talebian *et al.*, 2011; Erkan *et al.*, 2006), autolimpantes (Bräuer *et al.*, 2009), para purificação de água e ar (Chong *et al.*, 2010; Paz *et al.*, 2010), produção de energia solar (Das *et al.*, 2018; Kudo *et al.*, 2009) e produção de hidrogênio (Kudo *et al.*, 2009).

As pesquisas envolvendo óxidos de estanho e zinco em processos fotocatalíticos se intensificaram nas últimas duas décadas, no decorrer dos anos os estudos buscaram maiores complexidades dos sistemas, como novos precursores e misturas de substâncias, variações de processos de síntese e variações estruturais e morfológicas. Em geral a estrutura dos estudos segue de forma a buscar a síntese do material, aplicação de alguns testes e análise degradativa de poluentes orgânicos, microrganismos ou resíduos medicamentosos. As caracterizações envolvem testes como: difração de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), microscopia de transmissão eletrônica (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de impedância de estado sólido, espectro de refletância difusa (ERD), fotoluminescência (PL), espectroscopia UV-Vis, método de adsorção isotérmica Brunauer-Emmett-Teller (BET), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e eficiência fotocatalítica.

Neste contexto, a presente pesquisa pretende responder a seguinte pergunta: Como os produtos fotocatalíticos envolvendo ZnO e SnO_2 e seus elementos se comportaram e evoluíram com o passar do tempo?

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar os estudos sobre o comportamento e características da degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos através da ação de nanopartículas de nanocompósitos de ZnO-SnO₂ e dopados (um elemento no óxido do outro).

2.2 Objetivos Específicos

Apresentar o estado da arte de material nanoparticulado de ZnO-SnO₂ e quando há dopagem de um elemento no óxido do outro.

Analisar as características e propriedades dos nanocompósitos.

Apontar variações de produtos mais interessantes.

Identificar a eficiência fotocatalítica dos produtos.

Avaliar a eficiência de produtos e suas viabilizações de mercado.

3 JUSTIFICATIVA

Os processos oxidativos avançados podem ser realizados por diferentes agentes, mas todos eles utilizam como base a produção de radicais hidroxilas ($\text{OH}^\bullet$), por reagirem com uma grande variedade de moléculas orgânicas. As maiores dos processos catalíticos estão voltadas para a conversão de químicos tóxicos em compostos simples que sejam compostos menos nocivos, como dióxido de carbono (CO_2), água e íons minerais, comprovando assim, que os óxidos metálicos são efetivos na degradação de poluentes ambientais. (Djurišić *et al.*, 2014; Hisatomi *et al.*, 2014; Hoffmann *et al.*, 1995) A fotocatalise é um processo de purificação de água e ar de maior refinamento, ou seja, através desses sistemas, não haverá a remoção de grandes partículas ou grandes volumes de poluentes, mas há a fotodegradação das moléculas de contaminantes. Os processos fotocatalíticos dão sequência com a produção de radicais hidroxila e superóxidos, os quais geram uma sequência de reações de degradação de moléculas. Os radicais hidroxila por exemplo são altamente reativos e poucos seletivos, o que permite que eles possam se ligar facilmente outras moléculas. Os radicais hidroxilas apresentam potenciais de redox em $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ e, por isso, são capazes de decompor as moléculas e não apenas convertê-las para outra fase. Desta forma, esses processos são considerados muitos eficientes na degradação de moléculas. (Andreozzi *et al.*, 1999)

O óxido de zinco possui melhores características fotocatalíticas do que óxido de estanho, e se assemelha em efetividade ao óxido de titânio, os ZnO e TiO_2 são os principais agentes fotocatalisadores. A mistura de ZnO e SnO_2 formam pares que geram um aumento da efetividade catalítica quando comparados com os óxidos puros, ou até mesmo quando comparado com o TiO_2 , característica esta, que também pode ser observada em muitos casos de dopagem, quando há a dopagem de Sn em ZnO e dopagem de Zn em SnO_2 .

O aumento da eficiência fotocatalítica com a formação dos pares, ou com a dopagem de íons de um elemento no óxido do outro, deve-se a formação de uma heterojunção e a introdução de novos estados de aprisionamento na energia de *band gap*, isso faz com que haja uma maior taxa de geração de transportadores de carga, e principalmente porque há uma redução na taxa de recombinação de buracos-elétrons, desta forma, há maior tempo para que as moléculas de poluentes sejam capturadas pelos pares.

A alta taxa de recombinação é um dos principais fatores que restringem a utilização dos óxidos metálicos para aplicações de fotodegradação, pois uma alta taxa de recombinação, não permite que haja tempo para que os pares buracos-elétrons interajam com as moléculas do poluente orgânico, as quais acabam se religando antes que um processo de mineralização comece a ocorrer. (Talebian *et al.*, 2011; Hamrouni *et al.*, 2013; Pascariu *et al.*, 2016; Ivetić *et al.*, 2016; Verma *et al.*, 2018) As características do sistema como um todo, são muito importantes para a obtenção dos resultados de degradação. O sistema é fortemente influenciado pelas características de síntese, sistema fotocatalítico e propriedades do material (como a morfologia, formação de fases, impurezas, estruturas, tamanho do cristalito, quantidades de cada óxido, precursores, concentração de produto envolvido da fotocatalise, região do espectro da luz incidida). Também é conhecido que a área de contato entre os reagentes aumenta a velocidade de uma reação.

O controle dos parâmetros tem elevada importância, pois devido as características dos sistemas, é possível encontrar alguns trabalhos que apresentam resultados que mostram que ZnO ou SnO₂ quando utilizados individualmente podem ser mais eficientes que a mistura, embora seja muito incomum.

A proposta deste trabalho é desenvolver um levantamento e análise dos nanocompósitos particulados de ZnO-SnO₂, e suas variações com a dopagem de um elemento no óxido do outro e avaliar suas capacidades de degradação fotocatalítica em poluentes orgânicos como resíduos medicamentosos, microrganismos e corantes. Pretende-se identificar as características das fases, evitando a formação de impurezas como SnO, Sn₃O₄, hidróxidos (como ZnSn(OH)₆) e impurezas ternárias como ZnSnO₃ e Zn₂SnO₄. A identificação de fases, concentrações, e propriedades resultantes, bem como métodos de síntese são essenciais para apontar os melhores resultados encontrados com os devidos produtos, bem como suas efetividades na degradação de poluentes. A formação de novos produtos está diretamente ligada a engenharia de produção, onde-se busca levantar todos os pontos principais já encontrados na literatura, para um direcionamento futuro no desenvolvimento de materiais aplicáveis a sociedade com viabilidade econômica.

4 REVISÃO DA LITERATURA

A fotocatalise é um tipo de processo oxidativo avançado, e quando um semicondutor é irradiado com a incidência de luz, a qual pode estar no espectro visível ou na região ultravioleta, há a formação de portadores de carga. Ao absorver o fóton, os elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para saltarem para a banda de condução, formando assim o par buraco-elétron (e^-/h^+). Devido a essa mudança do nível de energia do elétron, o material fotocatalítico é capaz de oxidar e reduzir compostos adsorvidos na superfície, com a falta de elétron na banda de valência, o “buraco” se torna um agente oxidante, e os elétrons em excesso na banda de valência se tornam agentes redutores. Nas moléculas orgânicas, inúmeras possibilidades de reações podem ocorrer, mas normalmente essas reações de degradação ocorrem com o envolvimento de radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) e radicais hidroxila ($\bullet OH$). Os radicais de superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) surgem da redução de moléculas de oxigênio, e com posteriores reações com H_2O , íons OH^- são formados. Tanto os íons OH^- , quanto as moléculas de H_2O ao reagirem com “buracos” formam radicais $\bullet OH$. As reações bases estão representadas pelas equações 4.1 e 4.2: (Gerischer *et al.*, 1991)



Com um alto valor de potencial de redução e baixa seletividade, o radical hidroxila possui alta reatividade sendo muito efetivo na degradação de moléculas. O ideal é que as moléculas do meio sejam capturadas rapidamente pelos elétrons e/ou buracos para que não haja recombinação, e consequentemente diminuição da taxa de oxidação. (Gerischer *et al.*, 1991) Defeitos em óxidos semicondutores como vacâncias de oxigênio, podem produzir alguns estados de aprisionamento de elétron, os quais favorecem a baixa recombinação. (Wang *et al.*, 2009)

Uma das preocupações no desenvolvimento de materiais fotocatalíticos é a aplicação para eliminação de microrganismos que possam afetar negativamente a vida humana. É esperado que efluentes possuam um número elevado de patógenos prejudiciais, e embora existam alguns métodos de desinfecção como o ozônio, radiação UV, cloro, álcool, detergentes e processos avançados de filtragem, esses

podem não ser necessariamente neutros para o meio ambiente e para os seres vivos, e além disso, podem não possuir um tempo de ação prolongado, sendo assim, há uma necessidade no desenvolvimento de técnicas antimicrobianas que possuam pouco ou nenhum impacto danoso. (Krasner *et al.*, 2006) Em 1985 foi reportado o primeiro trabalho que considerou as características antibacterianas de um elemento fotocatalítico, sendo atribuído ao alto potencial de redução, e a baixa seletividade, propriedades estas que são esperadas nos processos oxidativos avançados, os quais produzem espécies reativas de oxigênio, como os radicais hidroxila e superóxido que são gerados a partir da ativação de um semicondutor. (Matsunaga *et al.*, 1985)

O SnO_2 (dióxido de estanho (IV)), é um semicondutor de óxido metálico do tipo N, que possui uma estrutura de rutilo tetragonal, tem sido amplamente estudado para utilizações diversas devido suas características únicas, como propriedades elétricas, óticas, alta estabilidade química e térmica. A alta taxa de recombinação do SnO_2 sob a luz ultravioleta, limita a sua utilização, então muitos estudos estão sendo voltados para a combinação com outros elementos para melhorar as características de absorção da luz (Li *et al.*, 2014; Huang *et al.*, 2012; Karunakaran *et al.*, 2013) O óxido de estanho também pode ser encontrado na fase SnO , o qual não é tão amplamente estudado devido ao fato do SnO_2 ser mais estável em condições normais. O SnO (monóxido de estanho (II)), é um semicondutor mais difícil de ser obtido devido a fácil oxidação. (Harish *et al.*, 2016)

O ZnO , com estrutura de wurtzita hexagonal, tem sido estudado e aplicado como material fotocatalisador devido a sustentabilidade ambiental, seu baixo custo e suas características interessantes em propriedades catalíticas e optoeletrônica. (Li *et al.*, 2014; Paola *et al.*, 2012) O ZnO apresenta propriedades similares ao TiO_2 , mas devido aos defeitos pontuais que são induzidos pelas vacâncias de oxigênio, há a produção de grande quantidade de íons hidroxila e maior velocidade de reação, desta forma o óxido de zinco pode apresentar uma perda de efetividade devido a uma alta taxa de recombinação de buraco-elétrons e devido ao fato de haver uma corrosão sob efeito da luz UV em soluções aquosas, características estas que podem ser minimizadas pela dopagem ou mistura com outros óxidos. (Gunti *et al.*, 2018; Neppolian *et al.*, 1999; Van Dijken *et al.*, 1998). O óxido de titânio pode ser encontrado em fases como rutilo, anatase, e brookita que é menos comumente encontrada, é o fotocatalisador mais estudado em tratamentos de purificação de água e ar, pois possui

alta atividade fotocatalítica, alta estabilidade, baixo custo e não toxicidade. (Anpo *et al.*, 2003)

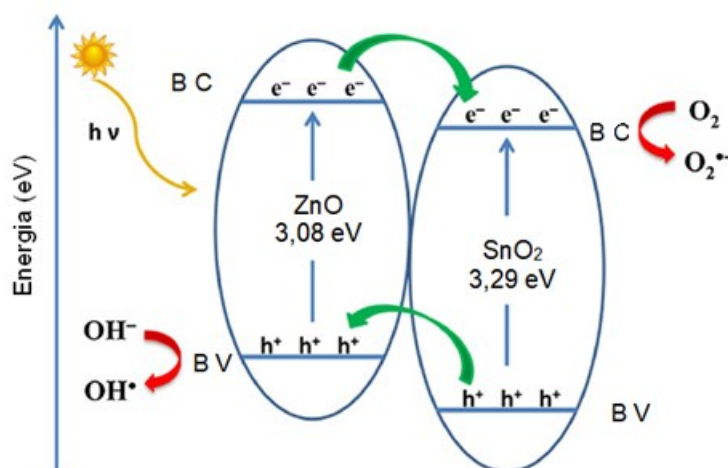
Os semicondutores ZnO e SnO₂ além de possuírem capacidades fotocatalíticas, também podem ser utilizados como células solares (Dai *et al.*, 2012), decomposição da água (Steinfeld *et al.*, 2002), transistores, detectores UV (Du *et al.*, 2009; Gargas *et al.*, 2009), sensores de gás (Yang *et al.*, 2010), fontes de laser (Cheng *et al.*, 2009), baterias de íons de lítio (Wang *et al.*, 2012), entre outros.

Para variação e aprimoramento das propriedades, pode-se encontrar estes elementos dopados com determinados elementos metálicos como por exemplo Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Sn, Zn, os quais alteram comprimentos de ligação, comprimento de células unitárias e propriedades em geral. (Huang *et al.*, 2012). Quando há a dopagem de íons metálicos em um óxido, os átomos do dopante podem se acomodar de duas formas, nas posições de rede ou nos interstícios, isso vai depender do raio iônico e da eletronegatividade. Se o raio iônico do agente dopante é similar ao espaço no reticulado cristalino, o átomo será substituído (Substitucional). Se o raio iônico do agente dopante for menor do que o espaço no reticulado cristalino, será mais fácil os átomos se acomodarem nas posições intersticiais da célula unitária (Intersticial). (Karunakaran *et al.*, 2013) Embora seja mais comum encontrar ZnO dopado com Sn (Karunakaran *et al.*, 2013), o SnO₂ dopado com o Zn também pode ser encontrado (Huang *et al.*, 2012), isso pode ser observado porque o óxido de zinco possui melhores capacidades fotocatalíticas dos que o óxido de estanho. Os materiais fotocatalíticos podem ser utilizados basicamente de duas formas, como pós ou depositados em substratos. O material particulado encontrado em suspensões ou em coloides, tendem a ser mais efetivos devido a elevada área superficial, mas algumas características como a aglomeração das partículas pequenas em partículas maiores, tendem a diminuir a performance catalítica, já a utilização como filmes finos revestidos em substratos proporciona uma fácil separação e recuperação do material. (Talebian *et al.*, 2011)

Um fator limitante na utilização de óxidos na fotocatalise é a taxa de recombinação dos pares buracos/elétrons (e^-/h^+), que pode ocorrer de forma rápida, assim, a eficiência fotocatalítica acaba sendo reduzida, pois eles acabam se unindo novamente e não “sobrevivem” tempo suficiente para se ligarem com as moléculas dos poluentes. Uma forma de aumentar a duração dos pares e^-/h^+ fotogerados é criar materiais compostos por semicondutores que possuem bandas de valência e bandas

de condução em posições diferentes, como representado na Figura 1. (Ivetić *et al.*, 2016) Dentre uma variada gama de materiais semicondutores com utilização na fotocatalise, tem-se em especial a mistura de óxidos como ZnO–SnO₂, ZnO–TiO₂, ZnO–CuO que podem formar heterojunções, alterando as propriedades. Em relação ao par ZnO–SnO₂, pode-se citar que embora possa haver algumas variações nas energias de *band gap*, encontra-se valores como Eg de 3,4 – 4,0 eV para SnO₂, e valores de Eg de 3,2 – 3,38 eV para o ZnO. (Huang *et al.*, 2012; Uddin *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2003)

Figura 1 – Representação esquemática do processo de separação de cargas da heteroestrutura do fotocatalisador



Fonte: Ali *et al.* (2019)

Na heterojunção desses elementos, a banda de condução do SnO₂ está posicionada entre a banda de condução e a banda de valência do ZnO e a banda de valência do SnO₂ está localizada abaixo da banda de valência do ZnO. (Talebian *et al.*, 2011; Hamrouni *et al.*, 2013) Devido à disposição descrita acima na formação das heterojunções, ao gerar os pares buraco-elétron devido a absorção de irradiação através do fóton, os buracos gerados podem mover-se para a banda de valência do ZnO, e os elétrons gerados podem se mover para a banda de condução do SnO₂. (Zhang *et al.*, 2010) Na heterojunção formada, a diferença energética na banda de valência (BV) e banda de condução (BC) dos óxidos envolvidos, faz com que os elétrons foto gerados sejam transferidos a partir da BC do semiconductor com um limite de BC energeticamente superior para a BC do semiconductor com um limite inferior. Simultaneamente os buracos foto gerados são direcionados a partir BV com menor

energia para a BV com maior energia. Esse comportamento facilita a separação de cargas e dificulta a recombinação de buracos-elétrons, o que consequentemente aumenta a eficiência fotocatalítica, fornecendo mais tempo para que as moléculas orgânicas sejam capturadas.

Quando se possui uma rápida recombinação do par buraco-elétron fotoproduzido, se tem um grande obstáculo para a aplicação industrial. (Uddin *et al.*, 2012; Harish *et al.*, 2016) Um outro grande fator de relevância na variação de performance, são as diversificações de morfologia encontradas. Ao considerar a síntese de materiais com os dois óxidos formando nanocompósito, íons de Sn adicionados em óxido de zinco, ou íons de Zn adicionados em óxido de estanho, podemos encontrar morfologias como agulhas, nanobastões, diamante, nanoflores, nanopregos, nanofita, nanofios, entre outros.

Defeitos podem influenciar consideravelmente as propriedades dos óxidos, mas geralmente a geração de defeitos necessita de processos complexos. Uma forma de introduzir defeitos como vacâncias de oxigênio é através da redução por lítio, que demonstra ser uma técnica que apresenta alto controle, versatilidade e escalabilidade. De acordo com Ou *et al.* (2018), com a introdução de defeitos a eficiência fotocatalítica e geração de hidrogênio é aumentada, o que pode estar correlacionado com o aumento da absorção da luz, maior condutividade, geração de desordem superficial, vacâncias de oxigênio implementadas e geração de íons. (Ou *et al.*, 2018)

A separação e migração de portadores de carga de não equilíbrio também são afetados pela formação de defeitos, influenciando as propriedades de absorção ótica. Os defeitos promovem maior separação dos transportadores de carga fotogerados, os quais também apresentam maior tempo de vida, estreitam o *band gap* e ampliam a faixa de absorção de luz. Com a redução por lítio, pode-se remover elementos parciais de oxigênio, gerando assim vacâncias de oxigênio no reticulado cristalino, as vacâncias de oxigênio podem agir como doadores de elétrons, o que melhora o transporte de carga e desloca o nível de Fermi em direção a banda de condução. As reações de redução ocorrem primeiramente na interface retirando oxigênio da superfície, que posteriormente se difundem na subsuperfície e camadas internas devido a maior estabilidade. (Cheng *et al.*, 2009)

5 METODOLOGIA

5.1 Síntese de nanopartículas

O processo solvotérmico é parecido com o processo hidrotérmico, e ambos são importantes métodos de síntese inorgânica, pois possibilitam a síntese de materiais avançados de forma efetiva, com alto controle das características dos materiais formados. A diferença dos dois processos apenas depende do solvente utilizado, ou seja, para processo hidrotérmico em geral é utilizado água como solvente, já no caso dos processos solvotérmicos, são utilizados outros solventes ao invés de água, como solventes orgânicos. Em geral o processo ocorre em uma autoclave de aço inoxidável com revestimento de Teflon, onde a solução precursora é colocada sob uma elevação de temperatura e pressão. (Saxena *et al.*, 2019)

O processo hidrotérmico é amplamente utilizado para síntese de ZnO/SnO (Harish *et al.*, 2016), ZnO dopado com Sn (Yang *et al.*, 2009; Beura *et al.*, 2018), ou SnO₂ dopado com Zn. (Huang *et al.*, 2012; Zahmatkeshani *et al.*, 2019; Baraneedharan *et al.*, 2015; CHU *et al.*, 2018) Para obter o produto, os precursores com base em Zn e Sn são dissolvidos em solvente e depois colocados em autoclave com temperaturas inferiores a 500°C, posteriormente é feita separação do precipitado, limpeza e secagem. Os precursores com base em Sn podem ser SnCl₄ hidratado (.nH₂O), SnCl₂ hidratado (.nH₂O) ou acetado de estanho (Sn(CH₃COO)₂), e os precursores de Zn podem ser ZnCl₂ hidratado (.nH₂O), acetado de zinco hidratado (.nH₂O) ou nitrato de zinco hidratado (.nH₂O). Em alguns casos os precursores podem ser dissolvidos com a presença de substâncias como NaOH, HCl, Na₂C₂O₄, hidróxido de amônio ou etanol. (Huang *et al.*, 2012; UDDIN *et al.*, 2012; Harish *et al.*, 2016; Baraneedharan *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2009; Chu *et al.*, 2018; Beura *et al.*, 2018).

O método hidrotérmico pode ser utilizado para produzir os óxidos em separado (ZnO e SnO₂), que posteriormente podem ser unidos fisicamente. (Wu *et al.*, 2018) Os autores Uddin *et al.* (2012), utilizaram o método hidrotérmico como um processo combinado para obter ZnO/SnO₂, coloides de SnO₂ foram primeiramente produzidas por precipitação homogênea, com a utilização de SnCl₄ anidro e ureia (como precipitante). Após mistura com água deionizada, a solução foi aquecida a 90° e depois o precipitado obtido foi misturado a ácido acético (pH 2) e posteriormente houve a combinação com o processo hidrotérmico, colocando em autoclave com

temperatura de 240°C para obter os precipitados de SnO₂ (que podem ser calcinados ou revenidos), foram então misturados em uma solução com Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, com uma seguinte secagem e calcinação a 500°C, para obter precipitados do par ZnO-SnO₂ (Uddin *et al.*, 2012).

O método solvotérmico é muito semelhante ao hidrotérmico, e é utilizado para síntese de ZnO/SnO₂ (Zheng *et al.*, 2009), ZnO dopado com Sn (Karunakaran *et al.*, 2013) e SnO₂ dopado com Zn (LI *et al.*, 2009; JIA *et al.*, 2009). Como há muita similaridade primeiramente há a dissolução dos precursores em solvente e a seguida colocação em autoclave com temperaturas abaixo de 200°C. Pode ocorrer que o aquecimento em autoclave ocorra em duas etapas, primeiramente para produção de SnO₂, e outra para produção do par ZnO/SnO₂. Os autores Karunakaran *et al.* (2013), também utilizaram do método solvotérmico para síntese do material, mas nesse caso em específico, com o auxílio de microesferas de carbono foram originadas nanopartículas de ZnO dopadas com Sn⁴⁺, em forma de casulo. As microesferas de carbono foram dispersas em etanol, com adição de uma solução etanólica de SnCl₄, acetato de zinco e depois solução etanólica de NaOH, cada etapa com o devido tempo de agitação e aquecimento quando necessário. Os íons de Zn²⁺ e Sn⁴⁺ são adsorvidos pela superfície das esferas, e são convertidas em Zn(OH)₄²⁻ e Sn(OH)₆²⁻ pela adição de íons hidroxila, com o tratamento solvotérmico há a transformação em óxidos misturados (ZnO.xSnO₂) e com a calcinação a 500°C descarboniza-se e gera-se as partículas de ZnO dopadas com Sn⁴⁺. (Karunakaran *et al.*, 2013) A adição de hidróxido de amônio e NaOH são utilizados para controle de pH, e a etilenodiamina pode ser utilizada como agente estabilizador da reação (Harish *et al.*, 2016; Beura *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2009) A etilenodiamina atua como agente de direcionamento de estrutura para controle de formações hierárquicas. (Jia *et al.*, 2009)

O método sol-gel é muito utilizado para produção de pares ZnO/SnO₂ (Li *et al.*, 2014; Talebian *et al.*, 2011; Das *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2018; Ali *et al.*, 2018; Ali *et al.*, 2019), e também para obter ZnO dopado com Sn (Xu *et al.*, 2019), esse método possui várias vantagens como grande facilidade em revestir grandes áreas, baixa temperatura de cristalização, baixo custo, fácil controle da composição, dopagem molecular, o que assegura sua grande utilização. (Li *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2019) Os precursores fontes de Zn e Sn são dissolvidos em solvente como água ou etanol, normalmente há a agitação com aquecimento para ajudar no processo, assim pode-se completar o processo de hidrólise para formação do sol. Após dissolução, a mistura

é deixada sob repouso por períodos em torno de 24 horas para precipitação. Os precursores normalmente utilizados são acetato de zinco hidratado ($.nH_2O$), sulfato de zinco hidratado ($.nH_2O$), $SnCl_2$ ($.nH_2O$), $SnCl_4$ ($.nH_2O$), agentes estabilizadores (*capping agents*), como citrato trissódico ($Na_3C_6H_5O_7$), monoetanolamina ou dietanolamina são comumente utilizados, além de outras substâncias como polietilenoglicol, NaOH.

O material pode ser utilizado como partículas, mas devido a facilidade de revestimento, processo como *spin-coating* e *dip-coating* são normalmente utilizados para a formação de filmes em substratos estáveis como vidro, Si ou ITO. A aplicação e pré-aquecimento para evaporação de solventes e resíduos orgânicos, é realizado por diversas vezes até adequação da espessura do revestimento, após é realizado tratamento de recozimento com temperaturas de 300°C a 1000°C (Li *et al.*, 2014; Talebian *et al.*, 2011; Das *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2018; Ali *et al.*, 2018; Ali *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2019)

Alguns estudos mostram que o polietilenoglicol (PEG) interfere na formação de nanopartículas restringindo seu crescimento, dificultando a aglomeração e formação de blocos. Desta forma, a presença de PEG influencia as características finais como formas, estruturas e propriedades óticas. (Ali *et al.*, 2019) Em muitos casos, durante a síntese de SnO_2 e ZnO é comum existir a formação de impurezas como SnO , Zn_2SnO_4 e $ZnSnO_3$, a utilização de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ao invés do $SnCl_4$, minimiza o aparecimento destas fases. (Li *et al.*, 2014)

O método hidrotérmico também pode ser utilizado para obtenção de SnO_2 dopado com Zn. De acordo com os autores Zahmatkeshani *et al.* (2019), o pH possui grande influência na formação de nanopartículas, por exemplo, considerando amostras sem calcinação e razão molar de 1/1 de Zn/Sn, e apresentando-se a variação da temperatura para cada situação, houve apenas a alteração do tamanho das nanoesferas (0D) para um pH igual a 1; para pH igual a 2 também houve uma variação do tamanho, mas nesse caso houve a formação de estruturas de nanoflores; para um pH igual a 4 houve a formação de estruturas tipo folha (2D), com variações na espessura e até a formação em conjunto de estruturas tipo flor em temperaturas mais elevadas; para um pH igual a 7, houve a formação de estruturas tipo folha com variação da espessura e aparecimento de estruturas esféricas com o aumento da temperatura; para um pH igual a 10, houve a formação de estruturas tipo folha, com a alteração para estruturas esféricas e variação do tamanho; para um pH igual a 12,

houve o aparecimento de uma desordem e estruturas octaédricas não completas com variação do tamanho e aparecimento de nanoesferas; para um pH igual a 13, houve dificuldade na formação de um produto, com o aparecimento de uma estrutura “pom-pom” de baixo rendimento a temperaturas mais altas. As variações de pH foram controladas com soluções de HCl e NaOH. Quando o autor considerou uma razão molar de 1/10 de Zn/Sn a morfologia encontrada foi completamente diferente, mostrando que a quantidade de Zn pode ser muito efetiva no tamanho das partículas e na morfologia. (Zahmatkeshani *et al.*, 2019)

Outro método utilizado é a evaporação térmica. Os pós com elevada pureza são colocados em recipiente dentro do forno em uma zona de alta temperatura, e o substrato é colocado na posição a jusante dos materiais de origem, a uma distância controlada. Antes do aquecimento a elevadas temperaturas, a câmara é preparada com pressão e atmosfera controlada, sendo que temperatura no interior do sistema é um pouco mais elevada que a temperatura do substrato. O fluxo de gás também é controlado, e são utilizadas misturas de gás como Ar e H₂, ou O₂ quando se faz necessário a oxidação dos elementos primários. (Su *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010; Sinha *et al.*, 2012) Os autores Huang *et al.* (2013), utilizaram a evaporação térmica em duas etapas para obtenção de um material composto por nanobastões de ZnO e nanopartículas de SnO₂. Primeiramente foram preparados os nanobastões de ZnO, e na segunda etapa evaporativa sob o substrato contendo o ZnO as partículas de SnO₂ nuclearam e cresceram. (Hisatomi *et al.*, 2014)

Para produção de compósitos nanofibrosos de SnO₂-ZnO, o método de electrospinning pode ser utilizado. O ZnCl₂ e SnCl₂ hidratado (nH_2O) são dissolvidos em dimetilformamida (pode haver etanol) com posterior adição de polivinilpirrolidona (PVP), em alguns casos também pode ser utilizado acetato de zinco ao invés de ZnCl₂. A mistura obtida é colocada em uma seringa, e as fibras originadas durante o processo são depositadas em um coletor. Entre a agulha e o receptor, são aplicados uma diferença de potencial, cujas distâncias e voltagem aplicada influenciam diretamente nas características da fibra obtida. Com a posterior calcinação das fibras, polímeros como o PVP e álcool polivinílico são removidos, e nanofibras cristalinas de ZnO-SnO₂, ZnO e SnO₂ podem ser obtidos. (Zhang *et al.*, 2010; Katoch *et al.*, 2015)

Alguns autores utilizam o método mecanoquímico para obtenção de binários ZnO-SnO₂. Pós de ZnO e SnO₂ de elevada pureza são misturados estequiometricamente e ativados de forma mecânica em moagem de alta energia. A

segunda etapa é adicionar temperaturas elevadas para o recozimento, as quais devem ser detalhadamente estipuladas para que a formação de outras fases como ZnSnO_3 e Zn_2SnO_4 não sejam favorecidas, pois temperaturas mais altas tendem a formar fases ternárias. Métodos de estado sólido não são comumente encontrados para síntese de pares ZnO-SnO_2 , embora sejam métodos simples, sustentáveis e ecológicos, pois são baseados em reações livres de solventes orgânicos tóxicos. (Ivetić *et al.*, 2015; Ivetić *et al.*, 2016)

A coprecipitação também é um método utilizado para formação de binários ZnO-SnO_2 , ou óxidos dopados. Os precursores são dissolvidos em solvente como metanol, água. Durante a reação o precipitado vai se formando, e o aquecimento e agitação facilitam o processo. O precipitado então é filtrado e lavado por diversas vezes para não haver mais resquícios de resíduos como SO_4^{2-} e Cl^- por exemplo. Por fim as amostras são calcinadas ou recozidas a uma temperatura que pode variar de 400 a 1000°C. Os precursores em geral podem ser acetato de zinco hidratado ($\cdot n\text{H}_2\text{O}$), nitrato de zinco ($\cdot n\text{H}_2\text{O}$), sulfato de zinco ($\cdot n\text{H}_2\text{O}$), cloreto de estanho ($\cdot n\text{H}_2\text{O}$). Aditivos como hidróxido de amônio, amônia (NH_3), bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e hidróxido de sódio (NaOH), são utilizados para ajuste de um pH suficiente para síntese. (Chenari *et al.*, 2017; Verma *et al.*, 2018; Jeyasubramanian *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2003)

Alguns outros métodos menos convencionais também podem ser empregados para síntese de ZnO-SnO_2 , ZnO dopado com Sn, ou SnO_2 dopado com Zn. Os autores Li *et al.* (2004) obtiveram amostras de ZnO dopado com Sn a partir de um processo de crescimento de vapor-líquido-sólido. Os componentes ZnO , SnO_2 e carbono, foram misturados através de moagem de alta energia. São colocados em forno com temperatura elevada, no caso do autor, o substrato tipo-p Si (100) com revestimento fino de Au carregado com a mistura é colocada a uma temperatura de 800°C e atmosfera controlada de argônio. (Li *et al.*, 2004) O processo de pirólise por pulverização (*spray pyrolysis*), pode ser utilizado para produzir ZnO dopado com Sn, como é caso dos autores Bougrine *et al.* (2002), realização de uma mistura de cloreto de zinco (ZnCl_2), água deionizada, SnCl_2 para dopagem com estanho, e para evitar a formação de hidróxido de zinco (Zn(OH)_2), foi adicionado ácido clorídrico em pequenas proporções. A mistura é aplicada no substrato aquecido através de um bico pulverizador, sob atmosfera controlada. (Bougrine *et al.*, 2003) Processos extremamente simples também podem ser utilizados para obtenção de nanoestruturas

de ZnO-SnO₂, como é o caso dos autores Mahmoud *et al.* (2015), onde uma mistura de material particulado de ZnO e SnO₂ de elevada pureza foi colocado em forno com temperaturas elevadas, variado de 1000 a 1200°C. (Mahmoud *et al.*, 2015)

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Estrutura

Os padrões de difração de raios X de nanocompósitos de ZnO-SnO₂, de uma forma geral apresentam como principais picos de difração dos padrões referentes as fases da wurtzita hexagonal e do rutilo tetragonal, e os principais planos também podem ser verificados em análise de padrões de difração de área selecionada. (Das *et al.*, 2018) Com aumento na proporção de Zn, os picos dos planos (100) e (101) se intensificam. (Li *et al.*, 2014) Talebian *et al.* (2011), verificaram um aumento de intensidade no pico principal referente ao plano (002) para razões molares de Zn/Sn de 2:1 e 1:1, plano que é desfavorável energeticamente e possui uma alta taxa de crescimento (Talebian *et al.*, 2011). As baixas intensidades de picos referentes a planos conhecidos de ZnO e SnO₂, podem indicar que a fase é amorfa, picos nos quais possuem uma tendência ao aumento em intensidade após tratamentos térmico indicando aumento da cristalinidade. A diminuição dos picos de wurtzita, indicam uma deterioração da cristalinidade da rede com o aumento de Sn. (Xu *et al.*, 2018)

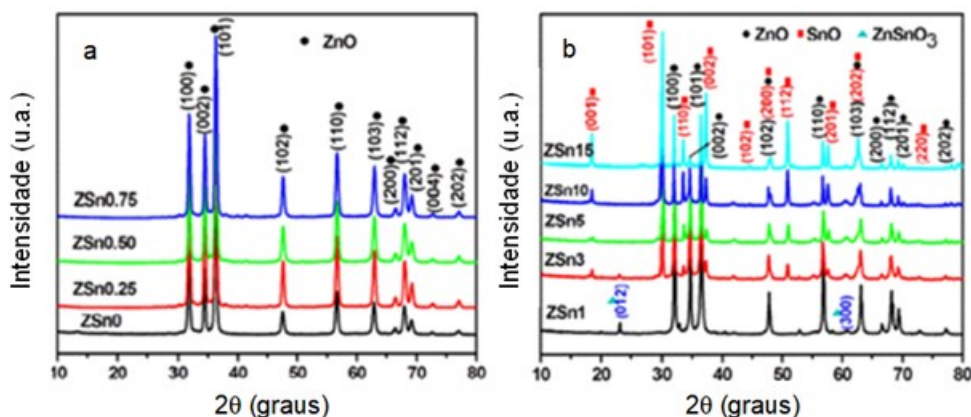
Alguns trabalhos não apresentam formação de Zn₂SnO₄ e ZnSnO₃, um dos motivos pode ser a baixa temperatura de calcinação, pois a formação dessas fases tem sido reportada para temperaturas de calcinação acima de 700°C, ou permanecendo em moagem de alta energia por um longo período. (Karunakaran *et al.*, 2013) A baixa quantidade de impurezas ou até mesmo sua ausência em partículas relacionadas ao SnO₂, também pode ser assegurada pela utilização de SnCl₂.2H₂O ao invés de SnCl₄, o que minimiza o aparecimento de outras fases como SnO, Zn₂SnO₄ e ZnSnO₃. (Li *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2019) Alguns métodos como o sol-gel, podem gerar fases como ZnSn(OH)₆ (pode ser encontrado na fase de perovskita), que acabam aparecendo em baixas temperaturas, ou pouco tempo sob tratamento térmico. (Xu *et al.*, 2018)

Vale destacar que o tamanho do cristalito e a deformação influenciam os valores encontrados na difração de raios X. A nitidez e intensidade nos picos, também podem ser influenciadas pela temperatura de cristalização. Os cristais de ZnO apresentam uma ordem para taxa de crescimento, esta sequência segue a ordem dos planos (002) > (100) > (101), onde a quantidade de energia superficial segue igual ordem, sendo que as melhores atividades catalíticas são apresentadas pelos maiores

valores de energia superficial. (Li *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2007) A natureza cristalina de nanopartículas do óxido de zinco se mostra na forma de picos acentuados nos padrões de difração de raios X, ao momento que quando há o aumento da concentração molar de SnO_x , picos passam a se tornar mais amplos. Alguns picos de ZnO e SnO_2 acabam sendo muito próximos uns dos outros, o que faz com que a partir do momento que há uma mistura de fases, as características de um acabam influenciando as características de outros, e os picos combinados se tornam mais amplos, e podem aparentar serem um único pico. (Jeyasubramanian *et al.*, 2016) Da mesma forma, pode se identificar na literatura que os picos de difração de raios X de SnO_2 dopado com Zn são um pouco mais largos em comparação com o elemento puro, a deformação e tamanho do cristalito podem alterar esses valores, no qual essa deformação é fortemente influenciada pela substituição de dopantes com raios iônicos maiores. (Zahmatkeshani *et al.*, 2019; Baraneedharan *et al.*, 2015)

Harish *et al.* (2016), sintetizaram um nanocompósito de nanoestruturas hierárquicas de ZnO decoradas com nanopartículas de SnO. De acordo com os padrões difração de raios X, pode-se identificar picos que indicam a formação do nanocompósito de ZnO/SnO (Figura 2), com as estruturas convencionais de wurtzita hexagonal e tetragonal para o SnO. Para esse caso há o aparecimento de picos de $23,18^\circ$ e $60,70^\circ$ para uma concentração de 1% em peso do precursor cloreto de estanho, os quais indicam o aparecimento da fase romboédrica ZnSnO_3 , com a elevação da concentração de Sn, os picos referentes a fase ZnSnO_3 e ZnO enfraquecem gradualmente ao passo que picos da fase SnO se intensificam. (Harish *et al.*, 2016) Através do método de síntese coprecipitação foi obtida a formação da fase SnO, mas de forma concomitante com a fase SnO_2 , para a formação do par com ZnO. (Jeyasubramanian *et al.*, 2016) Balgude *et al.* (2019), sintetizaram de forma pioneira um compósito de ZnO com a forma heterovalente do óxido de estanho, nesse caso a estrutura de Sn_3O_4 possui a estrutura triclínica e há uma diminuição do tamanho do cristalito tanto em comparação com o ZnO puro e o Sn_3O_4 puro. (Balgude *et al.*, 2019)

Figura 2 – a) DRX para ZnO puro, ZnO com 0,25%, 0,50%, 0,75% em peso do precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. b) ZnO com 1%, 3%, 5%, 10%, 15% em peso do precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Harish *et al.* (2015)

Com a dopagem de Sn em ZnO, é comumente encontrado apenas a fase ZnO. A falta de picos Sn, SnO e SnO_2 mostra que não há a formação de nenhuma fase que possui o Sn como base, sugerindo que o elemento é bem disperso com a dopagem. (Mahmoud *et al.*, 2011) Quando há a dopagem de íons de Sn^{4+} em uma matriz de ZnO por exemplo, o não aparecimento de picos de difração em 2θ nos ângulos $26,6^\circ$, $33,9^\circ$, e $51,8^\circ$, correspondentes aos planos (110), (101), e (211) da fase rutilo do SnO_2 , mostra que não há segregação de SnO_2 na nanoestrutura. Isso acontece devido à baixa concentração, ou pela boa dispersão do dopante. (Karunakaran *et al.*, 2013)

A dopagem pode aumentar as constantes da rede cristalina quando há substituição de Zn^{2+} por Sn^{2+} , isso acontece porque átomos maiores ocupam a posição de rede. (Li *et al.*, 2014; Mahmoud *et al.*, 2011; Pascariu *et al.*, 2016) Yi Li *et al.* (2004), apresenta-se uma diminuição dos parâmetros de rede, pois átomos de Sn^{4+} são substituídos por átomos de Zn^{2+} , além da formação de vacâncias de Zn na estrutura de ZnO. Sn^{4+} possui um menor raio iônico do que Zn^{2+} , e Zn^{2+} possui um menor raio que Sn^{2+} . (Li *et al.*, 2004) Com a dopagem de Zn^{2+} em uma matriz de SnO_2 houve um aumento dos parâmetros de rede, devido ao fato do maior raio iônico de Zn^{2+} em comparação com a matriz (Sn^{4+}). (Baraneedharan *et al.*, 2015)

A variação dos picos é dependente da quantidade de dopante e do método e parâmetros de deposição. (Xu *et al.*, 2019) A variação dos picos é dependente da quantidade de dopante e do método e parâmetros de deposição. (Xu *et al.*, 2019) Ye Li (2004) relatam um aumento do pico (0002) com o aumento da concentração de Sn. (Li *et al.*, 2004) Alta intensidade do pico referente ao plano (002), indica a estrutura de

wurtzita do cristal de ZnO. (Xu *et al.*, 2019) Com o aumento da concentração de Sn, o pico do plano (002) é intensificado, o que significa que a dopagem com baixas concentrações de Sn podem aumentar a orientação do eixo c nos cristais de ZnO (Xu *et al.*, 2019), contudo, Lee *et al.* (2003) obtiveram um enfraquecimento do pico (002) para concentrações de porcentagem atômica abaixo de 2 (at%).

Alta intensidade no pico referente ao plano (002) sugere que a direção de crescimento é [0001], e de uma forma geral, os picos podem ter sua posição levemente alteradas com a dopagem. (Mahmoud *et al.*, 2011) As alterações das intensidades relativas indicam um comportamento de crescimento anisotrópico (Huang *et al.*, 2012) O surgimento de picos também pode indicar o aparecimento de impurezas, o aparecimento do pico $2\theta = 24,9^\circ$, referente a impureza $\text{Sn}_3\text{O}_4\text{H}_2$. (Chenari *et al.*, 2017)

De acordo com Zahmatkeshani *et al.* (2019), para variações na razão molar de Sn/Zn de 1:1 e 10:1, pode ser identificado amostras apenas com a fase SnO_2 (baixo pH), amostras com SnO e SnO_2 dopado com Zn (sem calcinação), incorporação de tetragonal e ortorrômbica (com baixa temperatura de calcinação) e apenas fase ortorrômbica com elevada temperatura de calcinação. Para amostras com um valor alto de pH, há o aparecimento de fases como $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ e Zn_2SnO_4 , que após calcinação pode identificar apenas a presença de Zn_2SnO_4 com estrutura de espinélio cubico inverso. Com maiores concentrações de Sn, se torna mais improvável o aparecimento de outras fases que não seja a tetragonal do SnO_2 . (Zahmatkeshani *et al.*, 2019) A utilização de elementos como o oxalato de sódio ajuda na nucleação, e pode ajudar no crescimento e aglomeração de heteroestruturas, isso porque há uma ligação de OH^- na face [101] devido a interação entre o oxalato de sódio e Sn^{2+} . (Chu *et al.*, 2018)

Em grande quantidade de situações a taxa de crescimento de diferentes famílias de planos seguem a sequência $(0001) > (1011) > (1010)$ para estruturas de ZnO. (Mahmoud *et al.*, 2011) O plano (0001) promove a maior velocidade de crescimento o que gera um forte crescimento unidirecional, uma das razões é porque esse plano possui uma baixa energia superficial, e dessa forma possui grande resistência a oxidação. (Mahmoud *et al.*, 2011)

Jia *et al.* (2009), destacaram uma direção de crescimento preferencial diferente de [001], a direção $[1\bar{1}2]$. Sabe-se que as faces possuem diferentes energias, para a estrutura rutilo de SnO_2 , a energia superficial segue a ordem $(110) < (100) < (101) <$

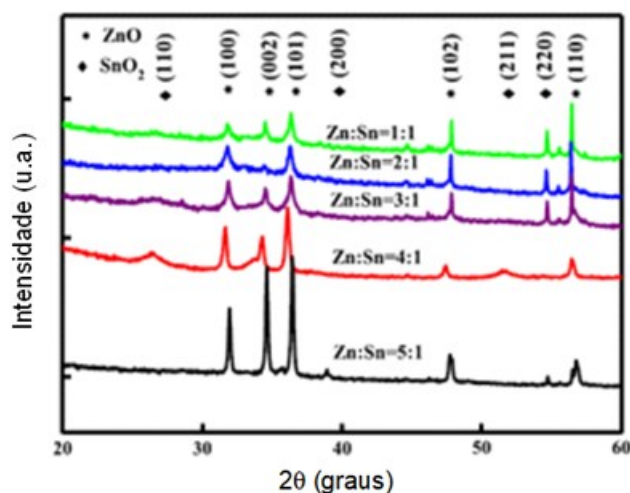
(001). (Baraneedharan *et al.*, 2015; Jia *et al.*, 2009). A utilização de etilenodiamina unida com a baixa razão axial de SnO_2 ($c/a = 0,67$), reduz a possibilidade de o cristal crescer ao longo da direção [001], pois a etilenodiamina atua como um agente direcionador, controlando a formação das estruturas. (Jia *et al.*, 2009)

Também foi observado uma variação no tamanho de grão de acordo com a variação na proporção de ZnO/SnO_2 . Segundo Li *et al.* (2014), com uma variação na proporção de ZnO/SnO_2 de 1:1 até 5:1, as partículas de ZnO sofreram um aumento de 58,63%, e as SnO_2 sofrem uma diminuição de 89,14% (Figura 3).

Uma possível explicação seria a inibição da difusão superficial do grão de SnO_2 devido ao ZnO , além disso, a inferioridade do valor da energia de ligação de

Sn-O (420-440 eV), em relação a energia de ligação de Zn-O (980-1020 eV), favorece a dopagem com íons Sn na estrutura cristalina do ZnO . (Li *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2004) Já Xu *et al.* (2019), obtiveram uma diminuição do tamanho de grão de ZnO com a dopagem com Sn. Li *et al.* (2009), também obtiveram uma diminuição do tamanho do cristalito com a dopagem de Sn em cristais de SnO_2 .

Figura 3 – Padrão DRX de filmes finos de nanocompósitos de óxidos de zinco e estanho, com diferentes proporções molares Zn/Sn



Fonte: Li *et al.* (2014)

Para determinação do tamanho do cristalito através dos dados de raios X, pode-se utilizar a equação 3, que representa a equação de Debye-Scherrer. Onde λ é o comprimento de onda, k é a constante de Scherrer, θ é o ângulo de Bragg e $\beta 2\theta$ representa a largura total na metade do máximo do pico de difração, (Li *et al.*, 2014; Pascariu *et al.*, 2016)

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{2\theta} \cdot \cos\theta} \quad (6.1)$$

Mesmo em misturas de nanopartículas de ZnO-SnO₂, pode haver a dopagem de íons de um elemento no óxido do outro devido a difusão com a elevação da temperatura durante o processo de síntese, ou tratamento térmico. Por exemplo, quando há a dopagem de Sn no cristal de ZnO, o Sn substitui a posição de sub-rede do Zn (Sn_{Zn}), e o Zn passa ocupar uma posição intersticial (Zn_i), resultando na difusão do Zn_i e crescimento do grão de ZnO. (Li *et al.*, 2014)

O Quadro 1 apresenta uma análise detalhada das estruturas cristalinas das amostras estudadas, obtidas por difração de raios X (DRX). Nele, são comparadas as fases estruturais dos materiais ZnO e SnO₂, incluindo suas variações quando dopados. Os resultados indicam que a dopagem influencia diretamente a cristalização, modificando os picos de DRX e a organização reticular dos materiais. Além disso, a presença de diferentes proporções de ZnO e SnO₂ altera os parâmetros estruturais, o que pode impactar suas propriedades fotocatalíticas.

Quadro 1 - Resumo dos principais dados estruturais

Ref	Tipo	JCPDS	Fase	Picos de DRX	Descrição
[1]	ZnO-SnO ₂	-	ZnO (wurtzita hexagonal)	(100), (002), (101), (102), (110)	Sem picos de impurezas. Baixa temperatura de cristalização do ZnO gera picos intensos e finos. Com o aumento da concentração de Zn planos como (100) e (101) são intensificados. Aumento dos parâmetros do reticulado
		-	SnO ₂ (rutilo tetragonal)	(110), (200), (211), (220)	
[2]	ZnO dopado com Sn	JCPDS 80-0074	ZnO (wurtzita hexagonal)	(1010), (0002), (10 $\bar{1}$ 1), (1012), (11 $\bar{2}$ 0)	Pequena mudança na posição do pico (0002). Diminuição dos parâmetros de rede. Concentração de 0%, 0,1% e 0,3% em fração molar de Sn

[15]	SnO ₂ dopado com Zn	JCPDS 77-451	SnO ₂ (rutilo tetragonal)	(110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), (321)	Picos de impurezas não puderam ser observados
[41]	ZnO-SnO	JCPDS 05-0664	ZnO (wurtzita hexagonal)	(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202)	Há o aparecimento de picos referentes aos planos (012) e (300), que representam a impureza ZnSnO ₃ (JCPDS 52-1381), fase que tende a diminuir com o acréscimo em concentração de Sn.
		JCPDS 85-0712	SnO (tetragonal)	(001), (101), (110), (002), (102), (200), (112), (201), (202), (220)	
[62]	ZnO-SnO ₂	JCPDF 89-1397	ZnO (wurtzita hexagonal)	(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) (004), (202)	As constantes de reticulado foram calculadas com base nos planos de ZnO ((101) e (002)) e SnO ₂ ((110) e (002)). Aumento dos parâmetros do reticulado
		JCPDF 41-1445	SnO ₂ (rutilo tetragonal)	(110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (311), (202), (321)	
[75]	SnO ₂ dopado com Zn	JCPDS 077-0452	SnO ₂ (rutilo tetragonal)	(110), (101), (200), (210), (211), (220), (221), (301)	Não há a presença de outras fases, e os parâmetro de rede são ampliados
[86]	ZnO-SnO ₂	JCPDS 36-145	ZnO (wurtzita hexagonal)	(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201)	Presença do pico 2θ = 24,9°, referente a impureza Sn ₃ O ₄ H ₂

		JCPDS 41-1445	SnO ₂ (rutilo tetragonal)	(110), (101), (200), (211), (220), (112), (301)	
[89]	SnO ₂ dopado com Zn	JCPDS 41-1445	SnO ₂ (rutilo tetragonal)	(110), (101), (200), (211), (220), (310), (301), (202), (321)	A utilização de oxalato de sódio facilita a formação das heteroestruturas.
[96]	ZnO-SnO _x (x=1,2)	JCPDS 89-1397	ZnO (wurtzita hexagonal)	31,8°, 34,4°, 36,2°, 47,5°, 56,6°, 62,9°, 66,4°, 67,9°, 69,06°	Sem aparecimento de outras fases
		JCPDS 33-1374	SnO ₂ (cúbica)	31,8°, 36,2°, 39,42° 51,09°	
		JCPDS 77-2296	SnO (ortorrômico)	16,2°, 32,9°, 45,46° 58,03°	
100]	ZnO-Sn ₃ O ₄	JCPDS 89-0510	ZnO (wurtzita hexagonal)	(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201)	Sem aparecimento de picos de impurezas
		JCPDS 16-0737	Sn ₃ O ₄ (triclínico)	(101), (111), (122), (130), (132)	
101]	ZnO dopado com Sn	-	ZnO (wurtzita hexagonal)	(002) e (004)	Intensificação dos picos referentes aos planos (002) e (004) com o aumento em concentração de Sn. Diminuição do tamanho de grão
118]	ZnO dopado com Sn	JCPDS 36-1451	ZnO (wurtzita hexagonal)	(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), e (201)	Picos fortes e nítidos indicam o alto grau de cristalização. Pico (101) exibe um deslocamento para a esquerda com dopagem. Redução do tamanho do cristalito com o aumento do teor de Sn.
120]	SnO ₂ /ZnO	JCPDS 77-0449	SnO ₂ tetragonal	(110), (101), (200), (211), e (301)	Neste caso, pode-se notar o plano (113) que representa a estrutura ortorrômica do SnO ₂

	JCPDS 78-1063	SnO ₂ ortorrômbico	(113).
	JCPDS 79-2205	ZnO (wurtzita hexagonal)	(100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), e (201).

Fonte: Autoria própria (2022)

6.2 Morfologia

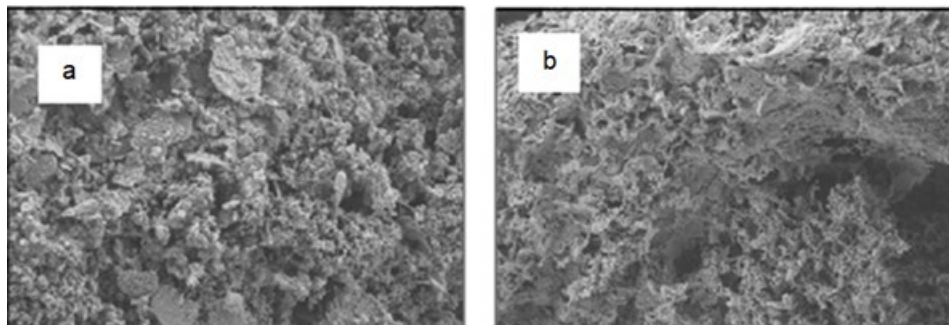
Em decorrer de produtos utilizados, métodos de síntese e fatores externos, diversos tipos de morfologias podem ser formados. Para os pares ZnO-SnO₂ pode-se encontrar formas como nanobastões (Ali *et al.*, 2018; Ali *et al.*, 2019), forma de placas (Hamrouni *et al.*, 2013), partículas esféricas (Li *et al.*, 2014; Uddin *et al.*, 2012), nanocintas (Sinha *et al.*, 2012), “flores” (Jeyasubramanian *et al.*, 2016), nanofibras (Pascariu *et al.*, 2016), ramificados (Chen *et al.*, 2019).

Para as estruturas formadas pela dopagem de íons (Zn ou Sn), no óxido metálico do outro elemento, tem-se formas de casulo (Karunakaran *et al.*, 2013), “grão de arroz”, (Slušná *et al.*, 2022) bastões (Li *et al.*, 2010), nanopregos (Mahmoud *et al.*, 2011), esféricas (Li *et al.*, 2009), estrutura de flores com diversos formato de “pétalas” (Huang *et al.*, 2012). As estruturas de flores podem ser formadas pela aglomeração de partes unitárias em formato de bastões, de cones quando a área de seção transversal diminui com o afastamento da base, folhas. Quanto mais complexas as estruturas, maior é a facilidade para a absorção de luz, da mesma forma uma maior área superficial também sugere uma maior facilidade para a absorção da luz.

Quando se considera íons Sn⁴⁺ e Zn²⁺, ao dopar com Sn em ZnO, há o surgimento de tensões compressivas decorrentes do menor raio iônico de Sn⁴⁺ em comparação ao Zn²⁺, as quais aumentam com o aumento da concentração de estanho. A variação da concentração molar de dopante influencia as tensões internas do material. (Li *et al.*, 2010)

Quando se considera íons Sn⁴⁺ e Zn²⁺, ao dopar com Sn em ZnO, há o surgimento de tensões compressivas decorrentes do menor raio iônico de Sn⁴⁺ em comparação ao Zn²⁺, as quais aumentam com o aumento da concentração de estanho. A variação da concentração molar de dopante influencia as tensões internas do material. (Li *et al.*, 2010)

Figura 4 – Imagens de SEM de ZnO-SnO₂ (0,10M) calcinadas (a)400°C e (b) 1000°C

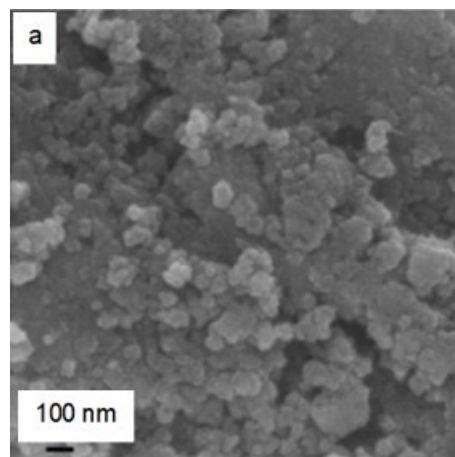


Fonte: Verma *et al.* (2018)

Os autores Verma *et al.* (2018), registraram a formação de nanopartículas com a presença de pequenos agregados para amostras de ZnO-SnO₂ (diversas razões molares de Zn/Sn 20:1, 10:1, 5:1 e 2:1). Com o aumento da temperatura de recozimento (400 ° para 1000°C), pôde-se notar um aumento da porosidade (Figura 4).

Os autores Bouchaaba *et al.* (2017), mostram um pouco de porosidade e uma morfologia uniforme com grande aglomeração de grãos, o tamanho de grão varia entre 0,3-0,6 µm

Figura 5– Imagens SEM de heterojunção ZnO/SnO₂



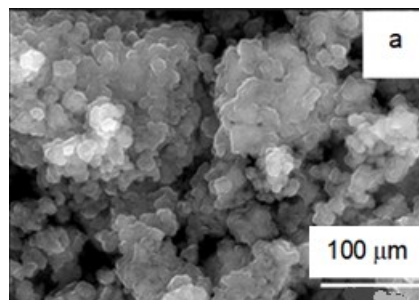
Fonte: Zheng *et al.* (2008)

Os autores Zheng *et al.* (2008), produziram partículas de ZnO-SnO₂ (razão de Zn/Sn é 1,16:1), com uma faixa de tamanho com cerca de 30-100nm. Com as imagens de TEM, fica mais evidente a presença de partículas irregulares e que apresentam

uma morfologia multiforme, onde as partículas estão em contato com diversas outras (Figura 5).

Os autores Li *et al.* (2014), fabricaram filmes de nanocompósito com razões molares (Zn/Sn) de 1:1 até 5:1 recozidas abaixo de 500°C, as quais exibem uma estrutura de superfície plana e densa sem trincas para o ZnO puro, e com o aumento em quantidade de SnO₂, há uma tendência a formação de microporosidade e formação de grandes partículas secundárias.

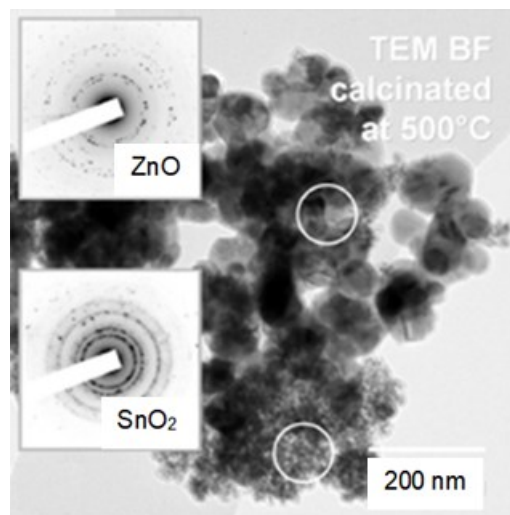
Figura 6 – Imagens de SEM para mistura de óxidos ZnO-SnO₂



Fonte: Chenari *et al.* (2017)

Os autores Chenari *et al.* (2017), obtiveram um material nanoparticulado formando um aglomerado de formas esféricas de ZnO-SnO₂, o tamanho aproximado dos grãos de ZnO é 100,6 nm, e SnO₂ é 43,1 nm (Figura 6).

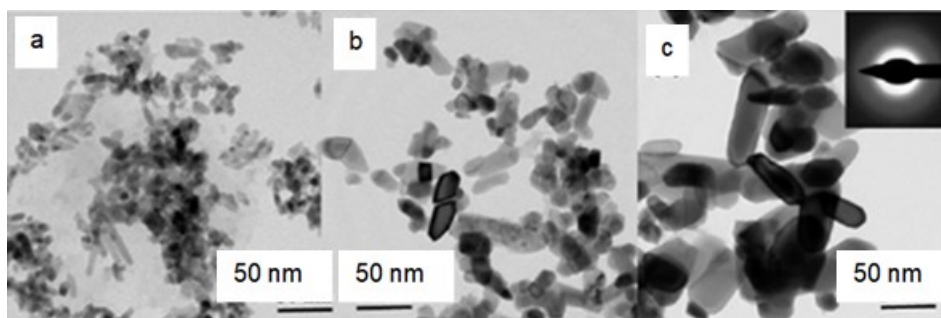
Figura 7 – Micrografias de TEM de pares ZnO-SnO₂ calcinados



Fonte: Uddin *et al.* (2012)

Os autores Uddin *et al.* (2012), sintetizaram um material composto por um agregado de partículas de ZnO com cerca de 100 nm de diâmetro, e partículas nanométricas de SnO₂ (razão molar 1:1). A heteroestrutura de SnO₂-ZnO é composta por ZnO amorfo e SnO₂ cristalino, sendo que ambas as fases apresentam cristalinidade após calcinação a 500 °C. Sugere-se que o material é mesoporoso, pois o par apresenta grande quantidade de poros de aproximadamente 14 nm (Figura 7).

Figura 8 – Imagens de TEM de nanocompósito de SnO₂/1,0 ZnO após recozimento a 600°C (a), 800 °C (b) e 900 °C (c) por 4 horas



Fonte: Ali *et al.* (2018)

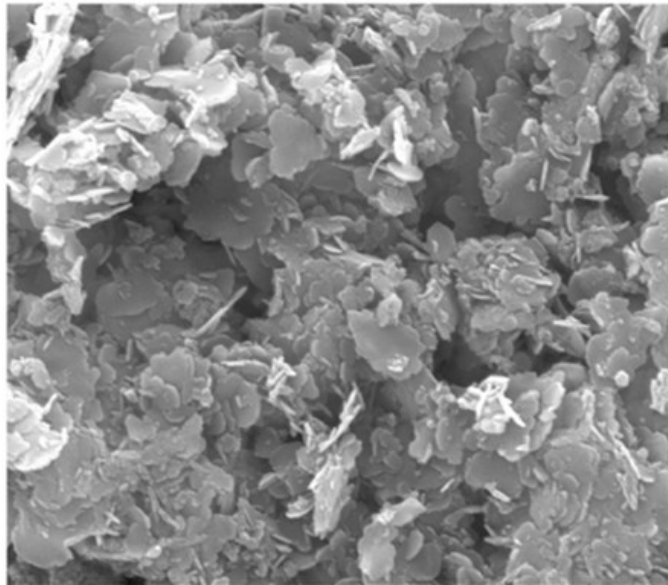
Os autores Ali *et al.* (2018), estudou a influência do recozimento na formação dos nanobastões de ZnO-SnO₂ (0,1 SnO₂/1,0 ZnO), as quais apresentam diâmetro de cerca de 10 nm e comprimento de cerca de 100 nm para amostras com recozimento a 600°C, e com o aumento da temperatura o tamanho das partículas aumentam consideravelmente (Figura 8).

Ali *et al.* (2019), sintetizaram amostras de ZnO-SnO₂ com diferentes quantidades de polietilenoglicol (0,5; 1,0 e 2,0 g em uma solução de 200 mL de água destilada). Com a adição de polietilenoglicol (PEG) as partículas aumentaram em tamanho e o formato de nanobastão se tornou mais evidente, característica que podem ser mais bem visualizadas em imagem de microscópio eletrônico de transmissão. Com o incremento da quantidade de PEG, um menor estado de agregação é favorecido. (Ali *et al.*, 2019)

Algumas reações de síntese de ZnO/SnO₂ podem resultar em uma morfologia de nanogrãos altamente porosa, onde esses nanogrãos aumentam o número de sítios ativos que dão início a uma adsorção maior de oxigênio e aprisionamento de moléculas gasosas. (Das *et al.*, 2018) Os poros possuem uma grande tendência ao

crescimento com o aumento da temperatura, ou aumento de tempo no forno (calcinação ou recozimento).

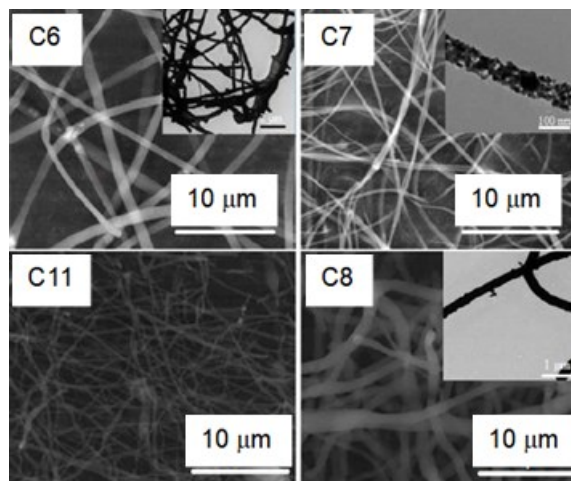
Figura 9 – Micrografias de SEM do par ZnO-SnO₂ (ZnSn0,05) calcinado a 600°C com morfologia de placas



Fonte: Hamrouni *et al.* (2013)

Os autores Hamrouni *et al.* (2013), prepararam amostras de ZnO-SnO₂ com diversas razões molares, sendo que a amostra com razão molar Zn/Sn de 1:0,05 apresentou uma morfologia tipo de placas, sem existir a detecção de nanobastões, (Figura 9). Tendência ao aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura ou aumento do tempo de calcinação. (Hamrouni *et al.*, 2013)

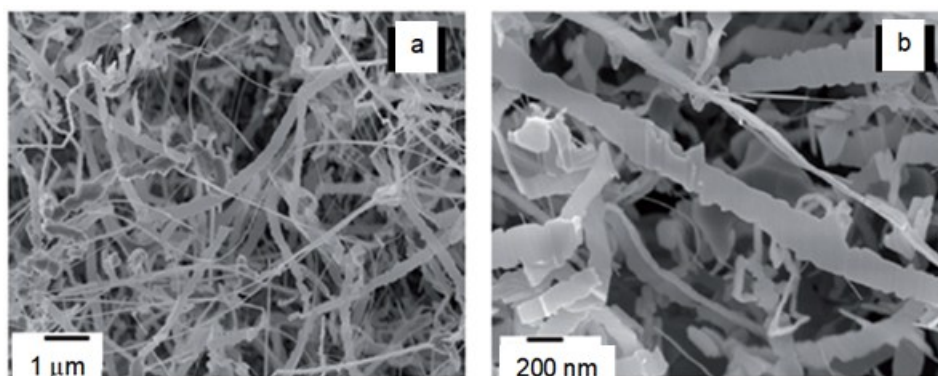
Figura 10 – Imagens de SEM e TEM de pares ZnO-SnO₂ com diferentes razões molares de Zn/Sn e de ZnO puro (C8: ZnO puro, C6:0,243, C7:0,122 e C11:0,015)



Fonte: Pascariu *et al.* (2016)

A figura 10 representa nanofibras de ZnO-SnO₂, a mudança na razão molar de Zn e Sn influencia as dimensões, com variações de 0,018 a 0,413 na razão molar, há uma variação de cerca de 500 nm a 1,2 µm no diâmetro das fibras (para amostras calcinadas, a variação é cerca de 200 a 300 nm menor), as fibras são contínuas, uniformes e longas, as quais são compostas por partículas com tamanho próximo a 30 nm.

Figura 11 – imagens de FESEM de nanocintas híbridas de ZnO-SnO₂ (a) baixa e (b) alta ampliação – imagens de FESEM de nanocintas híbridas de ZnO-SnO₂ (a) baixa e (b) alta ampliação

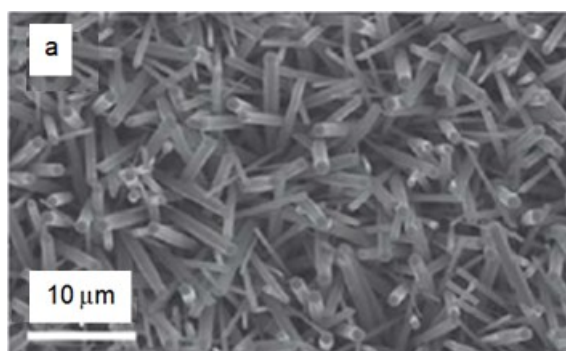


Fonte: Sinha *et al.* (2012)

Os autores Sinha *et al.* (2012), produziram estruturas de nanocintas de ZnO-SnO₂ com razões de largura/espessura que variam de 5:1 a 2:1 (Figura 11). A morfologia é assimétrica, e plana na seção transversal, pode-se identificar ondulações

o que indica uma tendência ao dobramento durante o processo de deposição e crescimento. Caracteriza-se por larguras que variam de 100-250 nm, espessuras de 20-40 nm e comprimentos superiores a 100 μm . Os padrões SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) sugerem que as regiões superficiais cresceram ao longo do plano ($2\bar{1}\bar{1}0$) com a direção de crescimento $[0001]$.

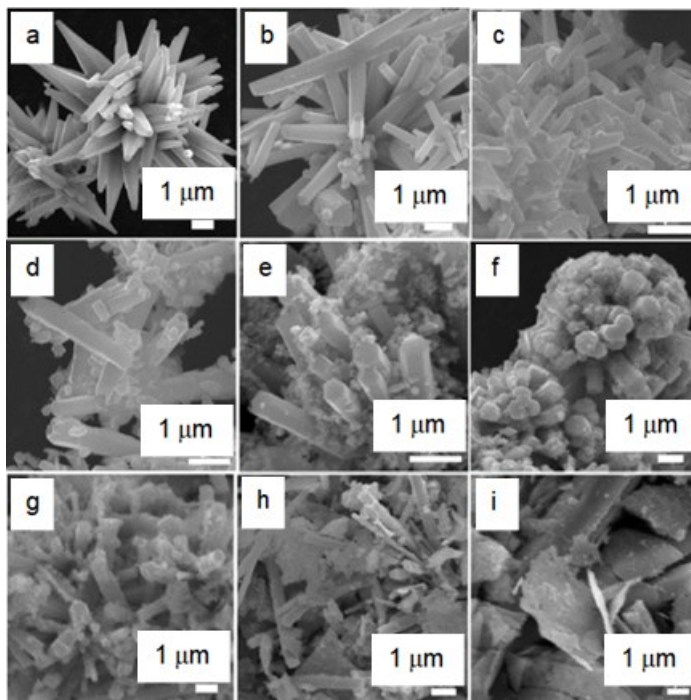
Figura 12 – Imagem de SEM de heteroestruturas de nanobastões de ZnO e nanopartículas de SnO_2



Fonte: Huang *et al.* (2013)

Os autores Huang *et al.* (2013), sintetizaram uma mistura de nanobastões de ZnO e nanopartículas de SnO_2 (Figura 12). As nanopartículas com cerca de 20 nm de diâmetro permanecem aderidas aos nanobastões que possuem seções transversais hexagonais com diâmetro que variam entre 100–500 nm e comprimento de cerca de 10 μm , os quais crescem ao longo da direção $[0001]$ da estrutura de wurtzita. É interessante salientar que algumas arquiteturas de nanofita (*nanoribbon*), de ZnO- SnO_2 puderam ser encontradas sobre os nanobastões de ZnO, embora se apresentem em baixíssima quantidade. (Huang *et al.*, 2013)

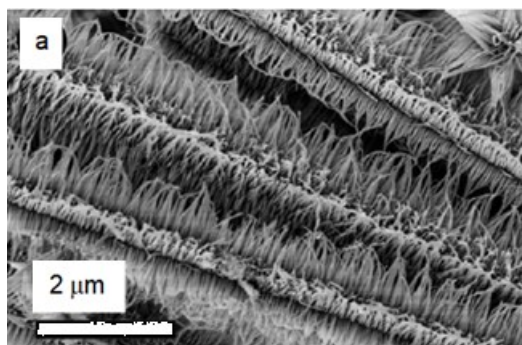
Figura 13 – imagens de FESEM a) para ZnO puro, b) para o par ZnO-SnO com 0,25%, c) 0,50%, d) 0,75%, e) 1%, f) 3%, g) 5%, h) 10%, i) 15% em peso do precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Harish *et al.* (2015)

A formação de ZnO/SnO com baixas concentrações de Sn, segundo os autores Harish *et al.* (2015), pode gerar estruturas diferentes em relação a cada concentração de cloreto de estanho. De acordo com a figura 13, há a formação de nanobastões formando uma estrutura de flor sem defeitos superficiais aparentes para o ZnO, com a diminuição da área de seção transversal com o distanciamento do centro da “flor”. Com a adição de Sn em quantidades abaixo de 1%, as partículas de SnO são cobertas sobre a superfície dos nanobastões, com a adição de Sn de 3% a 15%, a morfologia se transforma gradativamente de nanobastões para nanofolhas com o aumento das nanopartículas.

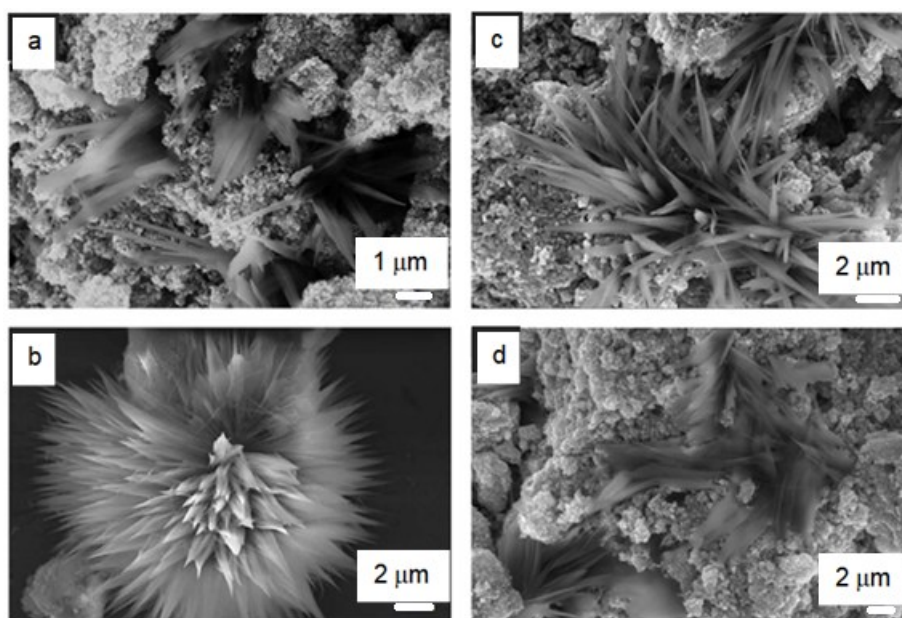
Figura 14 – Os padrões SEM ramificados de nanocompósitos SnO₂-ZnO



Fonte: Chen *et al.* (2019)

Os autores Chen *et al.* (2019) sintetizaram heterojunções de SnO₂-ZnO com morfologia ramificada a qual foi obtida através de um processo hidrotérmico de duas etapas. Estruturas de SnO₂ em forma de fios cresceram em seis planos não polares sobre nanobastões de ZnO (Figura 14).

Figura 15 – Imagens FESEM de mistura de óxidos metálicos em diversas proporções ZnO e SnO_x (x=1,2)



Fonte: Jeyasubramanian *et al.* (2016)

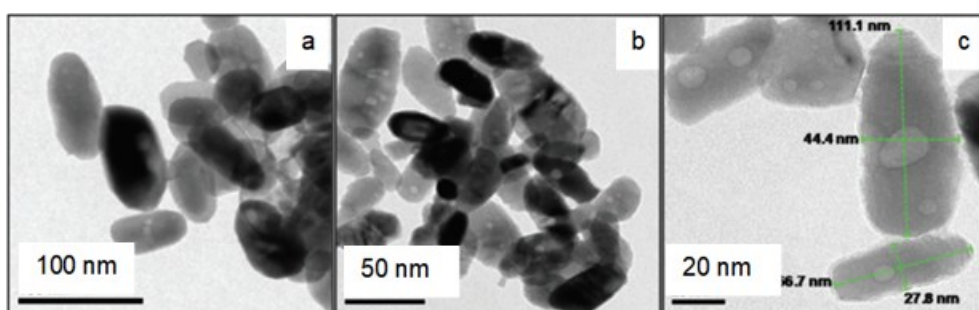
Os autores Jeyasubramanian *et al.* (2016), realizaram a síntese de uma mistura de óxidos ZnO e SnO_x (x= 1,2), considerando concentrações molares de 0,0025, 0,005, 0,0075 e 0,01M de SnCl₂. Para menores concentrações molares, a morfologia encontrada foi próxima da esférica, com tamanho de partículas variando entre 150 e

200 nm, mas com o aumento em quantidade de SnO_x , apresentou-se tendências a características amorfas, ou seja, o acréscimo de SnO_x influencia a perda de cristalinidade (Figura 15).

Algumas heteroestruturas de $\text{SnO}_2\text{--ZnO}$ apresentam uma histerese na isoterma de adsorção/dessorção de N_2 . (Uddin *et al.*, 2012) Isso acontece em materiais tipicamente porosos, loop de histerese tipo H_2 indica a presença de poros de formas e tamanhos desuniformes, que é uma característica de sólidos que consistem em partículas cruzadas por canais quase cilíndricos ou feita por agregados (consolidados) ou aglomerados (não consolidados) de partículas esferoidais sendo consistentes com os dados da microscopia eletrônica de transmissão. (Leofanti *et al.*, 1998)

Na produção de materiais nanofibrosos, as dimensões da espessura podem variar com a calcinação das amostras, e outras condições de síntese como a voltagem utilizada e distância entre agulha/coletor, também são fatores determinantes o que faz com que os comprimentos das fibras possam atingir valores de vários micrometros, e a espessura possa variar na ordem de nanômetros a micrometros. (Zhang *et al.*, 2010; Katoch *et al.*, 2015; Pascariu *et al.*, 2016) A agregação de estruturas mais simples pode ser responsável pela formação de estruturas hierárquicas com maior complexidade, como morfologia de “flores”. Essas partículas que se unem podem possuir formas como de nanofolhas, nanobastões e nanocones, e em geral aumentam a eficiência fotocatalítica por favorecerem a absorção de luz.

Figura 16 – Imagens HRTEM ZnO dopado com Sn^{4+}

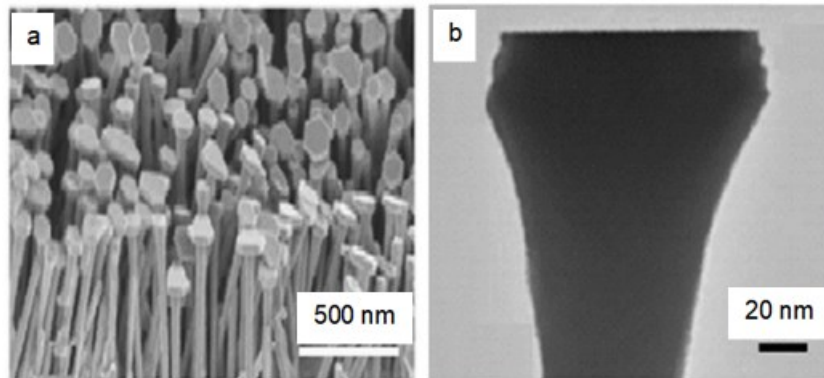


Fonte: Karunakaran *et al.* (2013)

Os autores Karunakaran *et al.* (2013), sintetizaram ZnO dopado com Sn^{4+} em forma de casulo. A forma de casulo indica um crescimento maior dos cristais em uma direção, podendo ser ao longo do eixo c, outra possibilidade é que os pares de cristais

adjacentes se fundam para gerar a forma de casulo, tamanho médio do cristalito é de 31,4 nm (Figura 16).

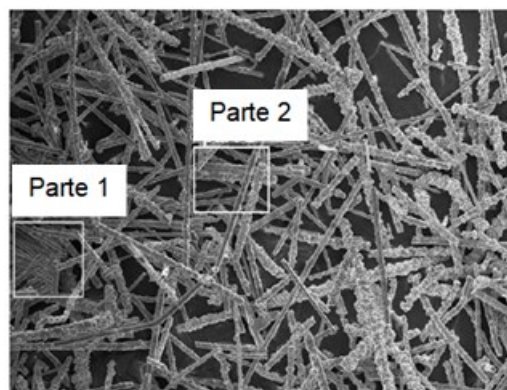
Figura 17 – (a) Imagem de FESEM de ZnO dopado com Sn com morfologia de nanopregos, (b) imagem TEM



Fonte: Mahmoud *et al.* (2011)

Os autores Mahmoud *et al.* (2011), sintetizaram amostras de ZnO dopado com Sn apresentando morfologia de nanopregos. Cada nanoprego é formado por um bastão com um topo mais largo, a região do topo possui um formato hexagonal com um diâmetro de cerca de 120 nm, e a seção transversal diminui gradualmente até a base para um diâmetro de aproximadamente 50 nm, os nanopregos possuem um comprimento de cerca de 600 nm. Há um aumento das constantes de reticulado depois da dopagem, devido a substituição de Zn^{2+} por íons maiores de Sn^{2+} . Crescimento das estruturas ao longo da direção do eixo-c [0001] (Figura 17)

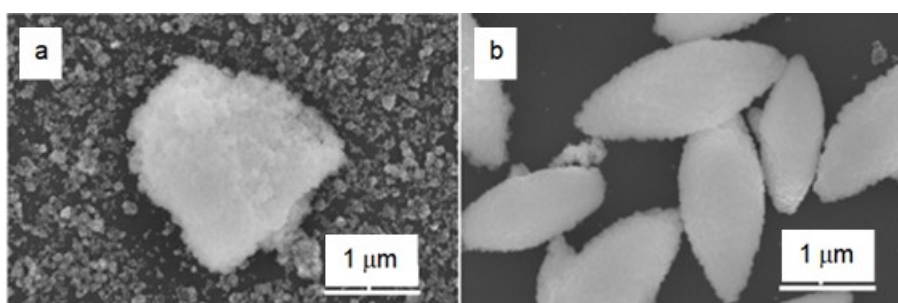
Figura 18 – Imagem SEM de ZnO dopado com Sn com morfologia de microbastões



Fonte: Li *et al.* (2009)

Os autores Li *et al.* (2009), produziram ZnO dopado com Sn formando uma estrutura de microbastões. Apresentam duas morfologias diferentes, uma contém microestruturas quase unidimensionais que possuem cerca de 1,5 μm de largura e dezenas de micrometros em comprimento crescem na direção [0001] (concentração aprox. de 0,5% de Sn). E outra de microbastões que possuem cerca de 2 μm de diâmetro e a microestrutura é construída a partir de deslizamentos com um ângulo agudo em relação a direção de crescimento (concentração aprox. de 1,2% de Sn), (Figura 18).

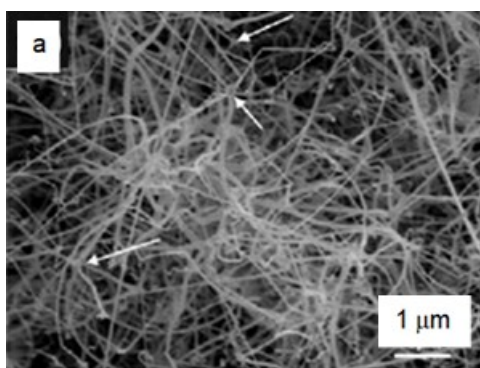
Figura 19 – Imagens de (a) $\text{ZnO} \cdot \text{ZnO}_2$ dopado com Sn^{2+} 0,0026 mol de SnCl_2 , e (b) $\text{ZnO} \cdot \text{ZnO}_2$ dopado com Sn^{4+} 0,0051 mol de SnCl_4



Fonte: Slušná *et al.* (2021)

Os autores Slušná *et al.* (2021), produziram ZnO dopado com Sn^{2+} e Sn^{4+} através de uma hidrólise térmica. Antes do recozimento, as amostras apresentaram a presença de ZnO_2 , as imagens mostraram uma morfologia composta de aglomerados de formas irregulares. O formato foi parecido a grãos de arroz, com tamanho aproximado a 1-2 μm (Figura 19).

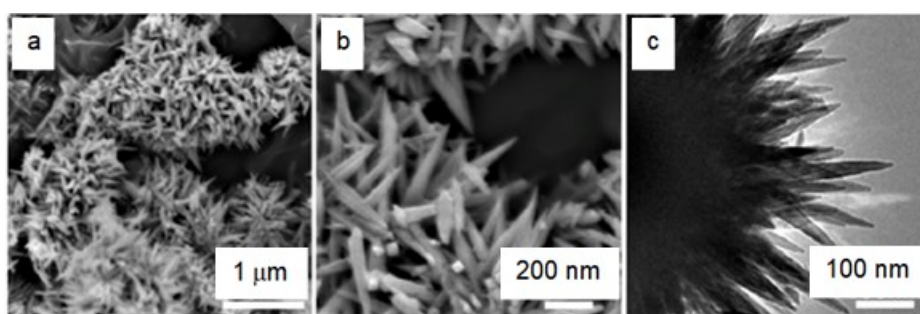
Figura 20 – Imagem FESEM de ZnO dopado com Sn com morfologia de nanofios



Fonte: Su *et al.* (2009)

Os autores Su *et al.* (2009) produziram nanofios cristalinos de ZnO dopado com Sn com uma estrutura única de wurtzita (6,5at% de Sn). As estruturas de nanofios possuem um comprimento de dezenas de micrômetros ao longo do eixo-c, e seu diâmetro varia de 30 a 50 nm os quais crescem ao longo da direção [001]. Pode-se observar a presença de partículas nas extremidades dos nanofios nas imagens de FE-SEM o que é uma indicação de um mecanismo de crescimento de vapor-líquido-sólido. A quantidade de Sn na superfície das partículas é mais elevada, as quais podem ser oxidadas durante o processo (Figura 20).

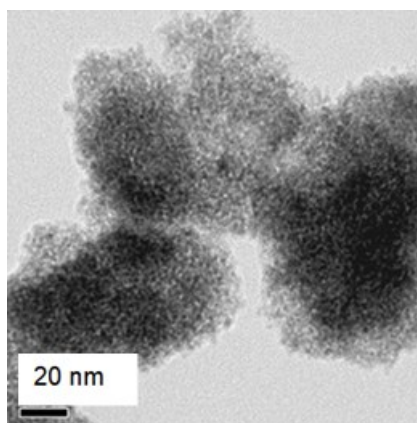
Figura 21 – Imagens de FESEM nanobastões de SnO₂ dopado com Zn (a) baixa ampliação de imagem SEM, (b) alta ampliação de imagem SEM, (c) imagem TEM



Fonte: Huang *et al.* (2012)

Os autores Huang *et al.* (2012), desenvolveram SnO₂ dopado com Zn com elevada pureza, como pode-se observar pela figura 21, os nanobastões em forma de agulha geram uma estrutura de flor, com uma superfície lisa, o caráter anisotrópico é evidente nas dimensões, possui uma secção retangular com um diâmetro de 30-50 nm com um comprimento na ordem de cerca de centenas de nanômetros. Estudos através a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e transformação rápida de Fourier, mostram que os “*lattice fringes*” se apresentam de forma regular e uniforme, a distância interplanar entre dois planos cristalográficos é 0,35 nm e 0,27 nm, o qual indicam a existência de apenas a fase, do SnO₂ dopado com Zn, e outras fases como nanocristais de ZnO e heteroestruturas de ZnO/SnO₂, não são identificados. As distâncias interplanares correspondem com os planos (110) e (101) do SnO₂ (rutilo), os quais indicam que a direção de crescimento é $[1\bar{1}2]$.

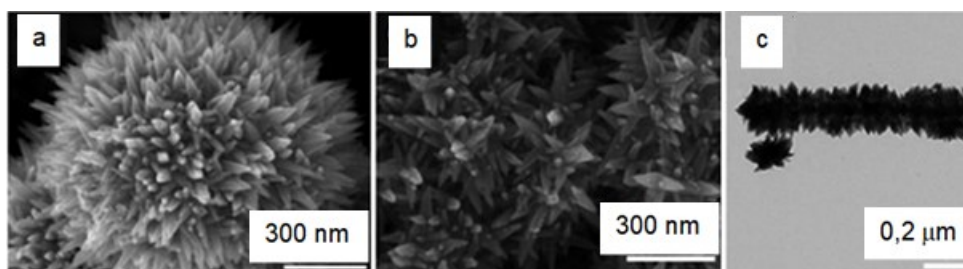
Figura 22 – Imagem de TEM de SnO₂ dopado com Zn²⁺ com morfologia esférica



Fonte: Li et al. (2009)

Os autores Li *et al.* (2009), sintetizaram amostras de SnO₂ dopadas com Zn²⁺ com concentrações 6,3 e 3,1 mol%, formando uma morfologia esférica com aparecimento de apenas a fase rutilo. A dopagem gerou uma expansão da rede cristalina (maior volume do reticulado), e uma diminuição do cristalito, reduzindo de cerca de 12 nm do SnO₂ puro para valores menores de 3 nm com a dopagem (Figura 22).

Figura 23 – (a) Imagem de FESEM do Zn dopado com SnO₂ com morfologia de ouriços, (b) Imagem de FESEM do SnO₂ dopado com Zn com morfologia nanoflores, (c) Imagem TEM de SnO₂ dopado com Zn com morfologia de nanopepinos-do-mar

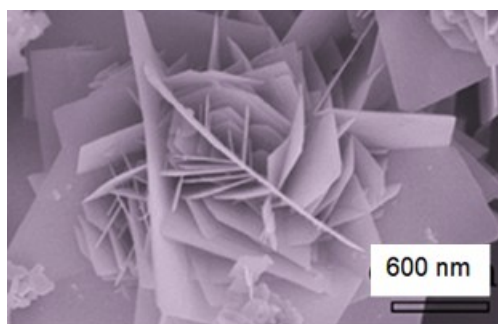


Fonte: Jia et al. (2009)

Os autores Jia *et al.* (2009), produziram SnO₂ dopado com Zn (14,47 em % de átomos de Zn), formando estruturas hierárquicas montadas por nanocones, com direção preferencial de crescimento $[1\ \bar{1}\ 2]$. A dosagem de NaOH tem grande influência na morfologia, com razão molar é 10 (NaOH/Sn²⁺+Zn²⁺), há a formação de nanoflores, os nanocones formados possuem diâmetro de cerca de 50 nm e comprimento variando entre 200-400 nm. Com razão molar de 8 as estruturas de nanoouriços são favorecidas, diâmetro dos nanocones variando entre 20 a 40 nm,

com comprimento de cerca de 200 nm (as microesferas em formato de “ouriço” possuem um diâmetro médio de 1-2 μm). Com razão de 6, estruturas de *nanotrepang* são favorecidas, com comprimentos de 0,4-1 μm e diâmetros de 100 a 200 nm, (Figura 23).

Figura 24 – Imagem de SEM de SnO_2 dopado com Zn, morfologia de nanoflores



Fonte: Chu *et al.* (2018)

Os autores Chu *et al.* (2018) produziram amostras de SnO_2 dopado com Zn, formando estruturas hierárquicas de flores constituídas de folhas, com um diâmetro médio de 1 μm . Com 3 horas de processo hidrotérmico houve a formação de folhas híbridas em diferentes direções, com 10 horas, as estruturas de flores começaram a se agrupar e com 12 horas, as estruturas de folhas se densificaram ainda mais, com o aparecimento de “flores” globulares. A concentração de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ teve grande influência nas estruturas, a estrutura de SnO_2 sem Zn^{2+} apresenta formação de pequenas folhas, com o aumento da razão (razão molar $\text{Zn}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 0,06) as folhas aumentaram em tamanho e começaram a se unir em flores globulares, com o aumento da razão molar para 0,2 estruturas hierárquicas de flores apareceram e há uma diminuição do diâmetro do produto com o aumento em concentração de Zn^{2+} (Figura 24).

De uma forma geral, os gráficos de espectroscopia de raios X por energia dispersiva indicam os elementos majoritários como a presença dos três elementos principais (Zn, Sn e O) e ajudam a determinar as suas quantidades. Devido ao fato do ambiente de síntese ser controlado, o aparecimento de impurezas acaba sendo dificultado, mas pode vir a aparecer impurezas como Cu e C (Zheng *et al.*, 2009), C (Chenari *et al.*, 2017), Au no processo de deposição via *sputtering* para preparação da amostra (Karunakaran *et al.*, 2013), Cu proveniente da grade utilizada na microscopia eletrônica. (Jia *et al.*, 2009) Quando resultados apontam para uma

quantidade superior de Zn, sugere-se uma maior quantidade em fração de volume da fase ZnO presente dentro das partículas, da mesma forma quando considera-se o elemento Sn, mas deve-se levar em consideração a concentração molar prevista no processo de síntese e a tendência a dopagem (Xu *et al.*, 2018). Quando a intenção é a dopagem, concentrações muito elevadas do elemento podem gerar saturação e formação de nova fase.

Em relação aos processos de síntese, o solvotérmico é muito similar ao processo hidrotérmico, e ambos são importantes métodos de síntese inorgânica, pois possibilitam a síntese de materiais avançados de forma efetiva, com alto controle das características dos materiais formados. (Saxena *et al.*, 2019) O processo hidrotérmico é amplamente utilizado para síntese de ZnO/SnO (Harish *et al.*, 2016), ZnO dopado com Sn (Yang *et al.*, 2009; Beura *et al.*, 2018), ou SnO₂ dopado com Zn. (Huang *et al.*, 2012; Zahmatkeshani *et al.*, 2019; Baraneedharan *et al.*, 2015; Chu *et al.*, 2018), o método hidrotérmico pode ser utilizado para produzir os óxidos em separado (ZnO e SnO₂), que posteriormente podem ser unidos fisicamente. (Wu *et al.*, 2018) O método solvotérmico pode ser utilizado para síntese de ZnO/SnO₂ (Zheng *et al.*, 2009), ZnO dopado com Sn (Karunakaran *et al.*, 2013) e SnO₂ dopado com Zn (Li *et al.*, 2009; Jia *et al.*, 2009). O método sol-gel é muito utilizado para produção de pares ZnO/SnO₂ (Li *et al.*, 2014; Talebian *et al.*, 2011; Das *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2018; Ali *et al.*, 2018; Ali *et al.*, 2019), e para obter ZnO dopado com Sn (Xu *et al.*, 2019). Também pode-se encontrar outros métodos de síntese como a evaporação térmica (Su *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Sinha *et al.*, 2012), mecanoquímico (Ivetić *et al.*, 2015; Ivetić *et al.*, 2016), coprecipitação (Chenari *et al.*, 2017; Verma *et al.*, 2018; Jeyasubramanian *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2003), processo de crescimento de vapor-líquido-sólido (Bolong *et al.*, 2009), pirólise por pulverização (*spray pyrolysis*) (Bougrine *et al.*, 2003), biossíntese (utilizando flor de *Acroptilon repens*) (Golmohammadi *et al.*, 2021), entre outros.

De uma forma geral durante a síntese, substâncias como Na₂C₂O₄, etanol e polietilenoglicol podem ser utilizados. (Huang *et al.*, 2012; Uddin *et al.*, 2012; (Harish *et al.*, 2016; Baraneedharan *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2009; Chu *et al.*, 2018; Beura *et al.*, 2018). Citrato trissódico (Na₃C₆H₅O₇), monoetanolamina ou dietanolamina podem ser usados como agentes de capeamento. Normalmente, NaOH, HCl, hidróxido de amônio, amônia, bicarbonato de sódio são usados para ajustar o pH. (Chenari *et al.*, 2017; Verma *et al.*, 2018; Jeyasubramanian *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2003; Arshad *et*

al., 2018) A etilenodiamina pode ser usada como agente de capeamento para a reação e atua como um agente direcionador de estrutura para o controle de formações hierárquicas. (Zahmatkeshani *et al.*, 2019; Harish *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2009; Beura *et al.*, 2018; Jia *et al.*, 2009) alguns estudos mostram que o polietilenoglicol (PEG) interfere na formação de nanopartículas restringindo seu crescimento, dificultando a aglomeração e a formação de blocos. (Ali *et al.*, 2019) Surfactantes catiônicos (CTAB), aniônicos (SDS) e não iônicos (TRITON) podem ser usados para influenciar os tamanhos das nanopartículas. (Sujatha *et al.*, 2019) Também pode ser encontrados trabalhos pioneiros utilizando produtos naturais como agentes estabilizadores, como é o caso dos autores Golmohammadi *et al.* (2021), que utilizaram flor de *Acroptilon repens* em um processo de biossíntese. (Golmohammadi *et al.*, 2021)

O Quadro 2 apresenta as diferentes morfologias obtidas para os materiais estudados, destacando os métodos de síntese e as variações estruturais resultantes. As amostras sintetizadas exibiram diversas formas, incluindo nanobastões, esferas e placas, cujas características variam de acordo com a técnica de síntese empregada. Essas diferenças morfológicas influenciam significativamente a área superficial dos materiais, afetando diretamente sua eficiência fotocatalítica e sua interação com os poluentes degradados.

Quadro 2 - Resumo dos principais dados morfológicos para pares ZnO-SnO₂

Ref	Morfologia	Síntese	Concentração	Geral
[1]	ZnO (Poliedros Irregulares), SnO ₂ (esféricas)	sol-gel <i>spin coating</i> e recozido	de 1:1 a 5:1 (Zn/Sn)	Amostras recozidas abaixo de 500°C. Tendência à formação de microporosidade e formação de grandes partículas secundárias. Partículas com cerca de 50 nm (ZnO) e 5 nm (SnO ₂) para uma razão molar de 4:1 Zn/Sn
[9]	ZnO-SnO ₂ (placas)	coprecipitação	razões molares de Zn/Sn de 1:1, 1:0,5, 1:0,25, 1:0,1 e 1:0,05	As amostras com razão molar Zn/Sn de 1:0,05 apresentaram morfologia tipo placa. Tamanho de cerca de 30 nm para ZnO e 26,5 para SnO ₂ calcinado a 600°C. Tempos de calcinação mais longos geram uma área de superfície específica menor, indicando maior cristalinidade e maior tamanho de cristal

[15]	SnO ₂ dopado com Zn (nanobastões em formato de agulha)	hidrotérmico	Razão molar Sn/Zn de 10:1 através do controle de precursores, de acordo com caracterização 6,63 mol% de Zn. SnO ₂ puro também foi sintetizado.	Os nanobastões em forma de agulha geram uma estrutura de flor, com superfície lisa, as características anisotrópicas são evidentes nas dimensões, possui seção retangular com diâmetro de 30-50 nm com comprimento da ordem de cerca de centenas de nanômetros
[18]	ZnO-SnO ₂ (partículas esféricas)	Precipitação homogênea e hidrotérmico	razão molar de 1:1 (Zn/Sn)	O cristalito de SnO ₂ puro possui cerca de 4,5 nm e ZnO puro cerca de 27 nm. A heteroestrutura do SnO ₂ -ZnO é composta por ZnO amorfo e SnO ₂ cristalino, e ambas as fases apresentam cristalinidade após calcinação a 500°C. A presença de SnO ₂ gera um aumento no tamanho do cristalito de ZnO, e ZnO restringe o crescimento de SnO ₂
[28]	ZnO dopado com Sn ⁴⁺ (Casulo)	solvotérmico	1%, 2%, 3%, e 4% (g) ZnO dopado com Sn ⁴⁺ e ZnO puro	A forma de casulo indica um maior crescimento do cristal em uma direção, que pode ser ao longo do eixo c, outra possibilidade é que os pares de cristal adjacentes se fundam, o tamanho médio do cristalito é de 31,4 nm
[30]	ZnO dopado com Sn (nanopregos)	vapor-sólido	A quantidade de Sn nas nanopregos é inferior a 5% de acordo com a caracterização	Diâmetro de cerca de 120 nm no topo, 50 nm na haste e 600nm de comprimento. O topo mais largo é mostrado apenas em amostras dopadas. Há um aumento nas constantes de rede após a dopagem, devido à substituição de Zn ²⁺ por íons Sn ²⁺ maiores.
[41]	ZnO/SnO	hidrotérmico com adição etilenodiamina	SnCl ₄ .5H ₂ O (0,25, 0,50, 0,75, 1, 3, 5, 10 e 15 %peso)	Estrutura de "flor" formada por nanobastões sem defeitos superficiais aparentes para o ZnO, com redução da área da seção transversal com o distanciamento do centro da estrutura hierárquica. Com adição de Sn em quantidades abaixo de 1%, as partículas de SnO são recobertas na superfície dos nanobastões, com a adição de Sn de 3% a 15%, a morfologia gradualmente se transforma de nanobastões para nanofolhas

[80]	ZnO dopado com Sn (microbastões)	evaporação térmica	concentrações aproximadas de 0,5% e 1,2% de Sn de acordo com caracterização	Duas morfologias, uma com microestruturas quase unidimensionais com cerca de 1,5 μm de largura e dezenas de microns de comprimento que crescem na direção [0001] para concentrações mais baixas. E outro de Microbastões com cerca de 2 μm de diâmetro e a microestrutura é construída a partir de lâminas com ângulo agudo em relação à direção de crescimento para maiores concentrações de Sn
[85]	ZnO-SnO ₂ (nanobastões)	sol-gel (com PEG)	0,1/1,0 de SnO ₂ /ZnO	O tamanho médio é cerca de 10 nm e o comprimento é de 100 nm para amostras recozidas a 600°C. Aumento considerável no tamanho com o aumento da temperatura de recozimento
[87]	ZnO-SnO ₂ . (multiforme)	solvotérmico	1:1 (Zn/Sn)	nanopartículas irregulares de 30 a 100 nm, material mesoporoso (poros menores que 5 nm)
[88]	ZnO-SnO ₂ (partículas)	rota química	-	Amostras com baixa porosidade e morfologia uniforme com grande aglomeração de grãos. O tamanho varia de 0,3 a 0,6 μm
[89]	SnO ₂ dopado com Zn (nanoflores com folhas curvadas)	hidrotérmico	razão Zn ²⁺ /Sn ²⁺ de 0, 0,06 e 0,2	O SnO ₂ puro com morfologia de folhas pequenas, razão 0,06 maior tamanho das folhas com aglomeração em flores globulares, aumentando a razão molar para 0,2 estruturas hierárquicas de flores apareceram e há uma diminuição do diâmetro com aumento da concentração de Zn ²⁺ . Flores globulares são favorecidas por aparecerem com maior tempo de processamento. Estruturas hierárquicas com diâmetro médio de 1 μm
[91]	ZnO-SnO ₂ (partículas)	coprecipitação	20:1, 10:1, 5:1 e 2:1 (Zn/Sn)	Amostras preparadas com variações de temperatura entre 400 °C e 1000 °C, aumentando a temperatura, há um aumento da porosidade. O tamanho médio das partículas varia entre 15 e 30 nm

[92]	ZnO-SnO ₂ (<i>nanorod</i>)	sol-gel	razão molar de 1:1 (ZnO:SnO ₂). Adição de PEG (0,5, 1,0 e 2,0 g)	Diâmetro com cerca de 10 nm e comprimento 30 nm, com variações respectivas de até 20 nm e 100 nm com adição de surfactante. Maior quantidade de PEG, menor estado de agregação e a morfologia de nanobastões também são mais evidentes.
[95]	SnO ₂ dopado com Zn ²⁺ (esférica)	solvotérmico	razões molares de 6,3 e 3,1 %mol (Zn/Sn)	Apenas a fase rutilo foi notada. A dopagem gerou uma expansão da rede cristalina e uma diminuição do cristalito, reduzindo de cerca de 12 nm de SnO ₂ puro para valores abaixo de 3 nm com dopagem
[96]	ZnO e SnOx (x= 1,2) (amorfo / nanoflores)	coprecipitação	Razão molar de 0,0025, 0,005, 0,0075 e 0,01M de SnCl ₂	A morfologia encontrada foi próxima a esférica, com tamanho de partícula variando de 150 a 200 nm, porém um aumento na quantidade de SnOx, influencia na perda da cristalinidade, com formação de flor até uma concentração de 0,005M de SnCl ₂
[97]	SnO ₂ dopado com Zn (arquiteturas hierárquicas)	solvotérmico	A razão molar Sn ⁴⁺ /Zn ²⁺ de 6 e 14,57 % de átomos de Zn de acordo com a caracterização. Com adição de NaOH (NaOH/Sn ²⁺ + Zn ²⁺), razão de 6, 8 e 10	A concentração de NaOH altera a morfologia, embora todas as estruturas sejam formadas por nanocones. Razão molar 10 com estruturas de nanoflores, com diâmetro de nanocones de aprox. 50 nm e comprimento 200-400 nm; razão molar 8 com estruturas de nanooou, com diâmetro de nanocones de aprox. 20-40 nm e comprimento aprox. 200 nm; e com razão molar de 6 com estruturas <i>nanotrepang</i> , com comprimentos de 0,4-1 µm e diâmetros de 100 a 200 nm.
[116]	ZnO dopado com Sn	hidrólise térmica	0,0026, 0,0053 e 0,0079 mol de SnCl ₂ . 0,0034, 0,0051 e 0,0068 mol de SnCl ₄	Sn ²⁺ são agregados irregulares, Sn ⁴⁺ com morfologia semelhante a um grão de arroz com tamanho de cerca de 1–2 µm formado de pequenas partículas
[118]	ZnO dopado com Sn	precipitação química	0,05, 0,075, 0,1 e 0,125M de dihidrato de cloreto de estanho	nanopartículas esféricas de 0,1M para amostras de ZnO dopado com Sn, com tamanhos de 10 a 25 nm

[120]	SnO ₂ /ZnO	biossíntese	Zn(SO ₄).7H ₂ O e SnCl ₂ .2H ₂ O 0,1M e 0,05M respectivamente	O tamanho médio das partículas com cerca de 22 nm. Também pode ser visto que ocorreu algum grau de aglomeração de partículas e isso pode ser atribuído à calcinação
[122]	ZnO dopado com Sn	deposição precipitação	0,1M dopado com Sn com adição de 2-propanol, acetonitrila, n-hexano e 3-metil-1-butanol separadamente	Com a variação dos solventes, pode-se notar que o n-hexano apresentou maior tamanho de cristal e menor tamanho de partícula versus 2-propanol e 3-metil-1butanol
[123]	ZnO dopado com Sn	coprecipitação assistida	1, 2, 3, 4 e 5% em peso	O tamanho médio de grão das nanopartículas dopadas é de 35 nm. Apresenta estrutura hexagonal em forma de placa com disposição irregular

Fonte: Autoria própria (2022)

6.3 Propriedades óticas

Já nas análises óticas, uma propriedade de grande relevância é a determinação do *band gap* de energia, este pode ser determinado pelas equações 4 e 5, onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, C é a constante para uma transição direta, T é a transmitância, d é a espessura do filme e u é a frequência do fóton. Plotando se curvas de $(\alpha hu)^2$ versus hu , pode-se identificar o valor de *gap* extrapolando-se a curva até o eixo das abcissas, a formação desse gráfico é denominada plotagem de Tauc. (Talebian *et al.*, 2011)

$$\alpha = - \ln T / d \quad (6.1)$$

$$\alpha h u = C (h u - E_g)^{1/2} \quad (6.2)$$

O valor de *band gap* tem grande importância para os semicondutores fotocatalíticos, um menor valor, ou seja, quando a distância entre a banda de valência e a banda de condução são menores, há uma maior efetividade fotocatalítica. (Li *et al.*, 2009)

Podem ser descritos dois valores de energia de *band gap* para os semicondutores, o direto e o indireto. Os valores diretos se referem a coincidência do

vetor de onda entre os picos da banda de valência e banda de condução, já para a indireta, os picos não coincidem. (Karunakaran *et al.*, 2013) Para as amostras com formação de par ZnO-SnO₂, os valores de energia de *band gap* variam de 3,2 a 3,3 eV para região de ZnO (Uddin *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2013; Harish *et al.*, 2016), para a região de SnO₂ a energia de *band gap* varia de 3,6 a 3,7 eV (Uddin *et al.*, 2012; Hisatomi *et al.*, 2014) e o *band gap* dos pares varia de 2,98 a 3,65 eV (Talebian *et al.*, 2011; Verma *et al.*, 2018), sendo que a mistura de ZnO-Sn₃O₄ atingiu um valor de *band gap* de 2,60 eV (Balgude *et al.*, 2019). Para as amostras dopadas os valores de *band gap* do ZnO puro variam de 3,28 a 3,38 eV (Karunakaran *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2003), para o SnO₂ puro os valores variam de 3,4 a 3,46 eV (Huang *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2009) e para os óxidos dopados os valores variam entre 3,07 e 3,79 eV. (Mariappan *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2003; Siva *et al.*, 2020)

A análise de fotoluminescência tem grande importância na análise de propriedades dos óxidos e tem origem na emissão de energia absorvida. (Gu *et al.*, 2004). As características de fotoluminescência são especialmente definidas pela transferência, aprisionamento e migração de transportadores de cargas que ocorrem pelos defeitos no reticulado cristalino e vacâncias de oxigênio. A banda de emissão é dependente de vários fatores como tamanho de partícula, forma, comprimento de onda do estímulo e razão molar. (Wang *et al.*, 2011; Ivetić *et al.*, 2016)

A formação do par ZnO/SnO₂, pode diminuir a intensidade de fotoluminescência do ZnO, ou seja, maiores concentrações de SnO₂ reduz a intensidade quando comparado com ZnO puro. Fato este, que pode ser explicado pela diminuição da recombinação do par buraco-elétron devido sua migração nas bandas de condução e valência, bem como, uma diminuição da cristalinidade e perfeição do reticulado. Os elétrons foto-gerados migram da banda de condução do ZnO para o SnO₂, e os “buracos” formados migram da banda de valência do ZnO para o SnO₂, desfavorecendo a recombinação dos transportadores de carga, e fornecendo mais tempo para que eles interajam com espécies adsorvidas. O simples fato da diminuição da intensidade dos picos nos gráficos de fotoluminescência, sugerem um aumento da absorção luminosa e um aumento da efetividade fotocatalítica devido a formação da heteroestrutura. (Zhang *et al.*, 2010; Karunakaran *et al.*, 2013; Das *et al.*, 2018; Pascariu *et al.*, 2016; Sin *et al.*, 2015; Ivetić *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2019; Venkatesh *et al.*, 2021)

A fotoluminescência pode ocorrer em geral pela emissão devido a movimentação de portadores de carga entre bandas, e pela emissão excitônica. A emissão entre bandas ocorre basicamente pela recombinação dos pares buracos-elétrons, enquanto a emissão excitônica está relacionada com defeitos e vacâncias superficiais, desta forma, a análise desse tipo de emissão é importante para determinação de defeitos estruturais, impurezas e características das transferências de cargas. (Baraneedharan *et al.*, 2015)

A formação da heterojunção em materiais nanoestruturados de ZnO e SnO₂, gera uma evidente diminuição da intensidade da fotoluminescência devido a redução da taxa de recombinação de buracos-elétrons, característica que é dependente da razão molar de Zn/Sn, em geral, os picos se demonstram mais intensos com menores proporções de SnO₂. O pico do ZnO é bem definido e estreito na região do ultravioleta, que pode ser explicado como emissão de banda próxima do cristal do semiconductor puro. (Hisatomi *et al.*, 2014) Um deslocamento para o vermelho, na região ultravioleta pode ser explicado pela emissão de estados correspondentes as vacâncias de oxigênio positivas e neutras, as quais são deslocadas para um valor abaixo do valor mínimo da banda de condução. (Ivetić *et al.*, 2016) Com a excitação luminosa com comprimento de onda inferior a 400 nm, picos formados no teste de fotoluminescência na região UV são basicamente gerados pela recombinação do par buraco-elétron (Das *et al.*, 2018; Pascariu *et al.*, 2016; Mishra *et al.*, 2014; Kumar *et al.*, 2014). Picos na região entre o espectro violeta e verde podem representar vacâncias de zinco, defeitos intersticiais e vacâncias de oxigênio. (Ivetić *et al.*, 2015; Pascariu *et al.*, 2016; Mishra *et al.*, 2014; Irimpan *et al.*, 2007) Pico na região do infravermelho pode ser referente a emissão relacionada a desordem no reticulado ao longo do eixo c, ou seja, devido a zínco intersticiais. (Ivetić *et al.*, 2016).

Ao se adicionar íons de um elemento no óxido do outro, pode surgir novos picos no gráfico. Karunakaran *et al.* (2013) descreveram que o ZnO puro e dopado com íons de Sn apresenta picos de emissão próximos ao *band gap* e emissões em níveis profundos. Os níveis profundos aparecem devido a presença de defeitos estruturais intrínsecos e extrínsecos, tanto o ZnO puro quanto dopado (o Sn age como um doador ionizado e introduz estados profundos no *band gap*). Já a emissão próxima a banda, ocorre devido a própria recombinação dos buracos e elétrons. A dopagem pode fazer com que os picos sejam levemente desviados da sua posição, quando comparados com o óxido puro. O que pode ser normalmente encontrado, é um deslocamento para

o espectro vermelho de alguns picos específicos com a adição do dopante. (Li *et al.*, 2004; (Karunakaran *et al.*, 2013)

Outro aspecto que pode ser observado é a variação dos picos característicos da emissão de níveis profundos e níveis superficiais, os quais são em geral suprimidos com a dopagem, o que pode ocorrer devido a redução do número de defeitos devido as vacâncias de oxigênio, pois a cristalinidade é aumentada com a dopagem com íons Sn (Karunakaran *et al.*, 2013; Mahmoud *et al.*, 2011). Contudo, alguns trabalhos relataram o aumento de defeitos (Deng *et al.*, 2007; Sinha *et al.*, 2012), desta forma, os picos aumentam a intensidade. Alguns trabalhos mostraram a supressão dos picos relacionados a emissões de banda de níveis superficiais (Su *et al.*, 2009; Yousefi *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010), e outros mostraram um aumento da intensidade. (Karunakaran *et al.*, 2013; Mariappan *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2009)

Picos de emissão na região UV correspondem a recombinação de buracos-elétrons da camada de valência e condução na banda de emissão próxima (*near band emission*), e a recombinação de elétrons em centros de aprisionamento em níveis profundos (*deep band gap emission*) (Li *et al.*, 2004; Karunakaran *et al.*, 2013) A emissão azul origina-se da transição eletrônica de doadores de níveis superficiais de vacâncias de oxigênio para a banda de valência e da transição eletrônica de doadores de níveis superficiais de zinco intersticial para a banda de valência (Mariappan *et al.*, 2012), a emissão verde está associada a vacância de oxigênio e outros defeitos relacionados a vacâncias, essa emissão correlaciona-se com a transição de um elétron de um nível ionizado profundo (Karunakaran *et al.*, 2013; Mahmoud *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2010; Becker *et al.*, 2011). Alguns outros picos de emissão menores podem estar associados a processos de emissão de fônons ou fótons relacionado a vibração atômica térmica das nanoestruturas formadas e a emissão no espectro amarelo pode ser atribuído a presença em excesso de oxigênio nas nanopartículas (Li *et al.*, 2004; Karunakaran *et al.*, 2013; Becker *et al.*, 2011). O deslocamento para o vermelho indica redução no *band gap* do ZnO, essa diminuição também indica que os íons de Sn substituem o Zn nas posições de rede cristalina. (Mahmoud *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2004) O meio, solventes ou outros aditivos podem afetar a posição dos picos e suas intensidades. (Arshad *et al.*, 2018)

A dopagem de Zn em SnO₂ é menos comum devido à menor atratividade fotocatalítica do SnO₂. Com essa dopagem, picos podem ser originados no gráfico de fotoluminescência, os quais podem ser referentes a emissões causadas por vacâncias

de oxigênio, vacâncias de estanho, ou outros defeitos introduzidos como na síntese, pois a dopagem leva a formação de estados de aprisionamento no intervalo da banda. (Huang *et al.*, 2012; Baraneedharan *et al.*, 2015)

A formação do par ZnO-SnO₂ sempre diminui a intensidade dos picos devido a formação das heterojunções, mas quando se refere a íons de Sn que são adicionados ao ZnO, pode haver diversos tipos de variações, aumento ou diminuição da intensidade de picos, e deslocamento para o vermelho ou azul, os quais podem ocorrer individualmente. Características internas e externas são influenciadores para variações nos picos formados nos testes de fotoluminescência, ou seja, as características da luz incidida (energia do fóton e comprimento de onda), características do material analisado e características do equipamento utilizado, podem influenciar essas pequenas variações nos picos obtidos nos testes.

6.4 Propriedades elétricas

A formação do par ZnO-SnO₂ sempre diminui a intensidade dos picos devido a formação das heterojunções, mas quando se refere a íons de Sn que são adicionados ao ZnO, pode haver diversos tipos de variações, aumento ou diminuição da intensidade de picos, e deslocamento para o vermelho ou azul, os quais podem ocorrer individualmente. Características internas e externas são influenciadores para variações nos picos formados nos testes de fotoluminescência, ou seja, as características da luz incidida (energia do fóton e comprimento de onda), características do material analisado e características do equipamento utilizado, podem influenciar essas pequenas variações nos picos obtidos nos testes.

Em uma análise de binários ZnO-SnO₂, valores altos de constante dielétrica podem ser caracterizados pelo alto efeito de orientação de salto iônico e, um aumento no efeito na região de carga espacial (RCE) ou região de depleção. Muitos átomos do contorno de grão se tornam facilmente ativos pela captura de cargas, e como a carga espacial e polarização de rotação ocorrem principalmente em interfaces, são grandes responsáveis pelo aumento da constante dielétrica. Materiais com maior área de interfaces como nanoestruturados, são mais suscetíveis a essa variação dielétrica, e nessas regiões o momento dipolo tem grande participação, pois o aumento da constante dielétrica é gerado pela carga espacial e rotação de polarização. (Das *et al.*, 2018) À medida que a temperatura aumenta, há uma redução na constante dielétrica

o que acaba sendo consequência da diminuição da região da carga espacial e da polarização de salto iônico. (Sagadevan *et al.*, 2017)

A constante dielétrica pode ser calculada pela equação 6, onde d é a espessura e A é a área do modelo analisado. A frequência pode ser variada, bem como a temperatura, para desta forma estimar a dependência da frequência em relação a temperatura. (Das *et al.*, 2018)

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \quad (6.3)$$

O maior tamanho de grão proporciona uma diminuição no efeito de espalhamento no contorno de grão, e com a formação dos pares ZnO-SnO₂ a resistência é diminuída em relação ao ZnO puro. Uma das razões do aumento da condutividade é a substituição de íons Zn²⁺ por íons Sn⁴⁺, o que fornece 2 elétrons extras para transporte de cargas, causa que pode ser encontrado na formação de pares ou na dopagem. Com o contínuo aumento de Sn, regiões de heterojunção passam a ser desfavorecidas devido a um aumento de regiões de homojunção entre SnO₂/SnO₂, essas fases passam a ser identificadas com maior facilidade e influenciam na diminuição da condutividade. (Li *et al.*, 2014) Quando os dois óxidos formam uma heterojunção, a diferença em suas funções trabalho resultam em um movimento de cargas negativas do SnO₂ para o ZnO, até alinhamento do nível de Fermi, a banda de condução e banda de valência dos óxidos se curvam e uma camada de depleção se forma na interface. (Zhang *et al.*, 2010; Zheng *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2019) A condutividade do par é maior do que o ZnO puro, mas há uma diminuição da condutividade quando há o aumento da razão Zn:Sn, pois a impedância da interface entre fases ZnO-ZnO é maior do que da interface ZnO-SnO₂ (a resistência do ZnO é maior do que o SnO₂). (Li *et al.*, 2014)

Para a formação de compósito de ZnO/SnO₂, Isha Das *et al.* (2017) identificaram que, com o aumento da frequência a constante dielétrica diminui seu valor, e após certo limite, seu valor se estabiliza em uma constante, ou seja, a constante dielétrica se apresenta de forma inversamente proporcional ao nível de frequência. (Das *et al.*, 2018) O valor de perda dielétrica se apresenta reduzida com o aumento da frequência, e aumentada com a elevação da temperatura. (Das *et al.*, 2018; Sagadevan *et al.*, 2018) A condutividade AC se eleva com o aumento da

frequência, sendo que a temperatura não é tão influenciadora nos resultados. (Das *et al.*, 2018; Suresh *et al.*, 2014)

O que se pode observar em relação a densidade de corrente, é que se apresenta com pequena variação com o aumento da voltagem, e a partir de certo ponto cai de forma abrupta, Mahmoud *et al.* (2015) mostram que há uma queda mais rápida do par ZnO-SnO₂, quando comparado ao SnO₂ puro ou ao ZnO puro. (Das *et al.*, 2018; Mahmoud *et al.*, 2015)

Li *et al.* (2014), mostram variações da concentração molar de Zn/Sn de 1:1 até 5:1, a correlação de corrente e voltagem apresentam uma distribuição não linear, exceto para a concentração de 2:1, que exibe um comportamento Ôhmico. Com o aumento da quantidade de Zn na relação (ZnO-SnO₂), os novos níveis de aprisionamento se localizam entre o nível de Fermi e a banda de condução, que é determinado pela análise dos dados de corrente por voltagem com aplicação logarítmica (Log(I) versus Log(V)) associada a condução limitada por carga espacial. (LI *et al.*, 2014)

As regiões de contorno de grão e regiões entre camadas de contorno de grão, são espaços muito propensos a presença de íons dos constituintes de semicondutores de óxidos metálicos. São regiões ricas em defeitos estruturais, os quais podem influenciar consideravelmente as propriedades elétricas e o comportamento fotocatalítico do material. Defeitos intrínsecos tem origem na síntese e tratamento térmico do material, e geram estados doadores ou receptores na região proibida das bandas de energia (Karunakaran *et al.*, 2013; Baraneedharan *et al.*, 2015)

Quando consideramos óxidos dopados, os valores de impedância e condução, são influenciados por diferentes características de diferentes regiões de dentro do material, as resistências individuais de grão e de contorno de grão apresentam propriedades importantes para o entendimento das características do transporte de carga. (Beura *et al.*, 2018) A resistência Ôhmica ou descompensada está relacionada a região intergranular, e a polarização ou transferência de carga está relacionada a região intragranular. (Karunakaran *et al.*, 2013) De forma geral, a condutividade aumenta com a dopagem, e é dependente de fatores como defeitos, e sua concentração, tamanho dos grãos, íons dos elementos constituintes e dispersão de transportadores de cargas. Quando há uma elevação da impedância, um dos motivos pode ser a diminuição de defeitos na rede cristalina. (Karunakaran *et al.*, 2013) No transporte de cargas relacionados a condutividade, os elétrons gerados das vacâncias

de O^{2-} e átomos intersticiais Zn^{2+} são apresentados como os principais envolvidos. (Beura *et al.*, 2018)

A elevação da condutividade com a dopagem de Sn^{4+} em ZnO, é principalmente causada pela geração de elétrons livres que tem origem na substituição das posições de rede de Zn^{2+} por Sn^{4+} , os quais aumentam com a elevação da quantidade do dopante, ou seja, quanto maior a quantidade de transportadores de carga, maior será a condutividade, mas a partir de certo ponto crítico a disponibilidade de espaços de Zn^{2+} para substituição passam a ficar escassos, e íons de Sn passam a ocupar regiões intersticiais ou passam a precipitar na matriz como uma nova fase como SnO, SnO_2 , $ZnSnO_3$ e Zn_2SnO_4 , e tendem a crescer com o aumento do dopante, diminuindo as propriedades de transferência de carga. (Beura *et al.*, 2018; Ajili *et al.*, 2013)

Quando há a dopagem de Zn em uma matriz de SnO_2 , os átomos de Zn^{2+} são receptores do SnO_2 e compensados pela formação de vacâncias de oxigênio em um aumento da densidade eletrônica e condutividade, mas a partir de certo limite os íons de Zn^{2+} apresentam dificuldade na substituição de íons Sn^{4+} , o que resulta em uma segregação na região de contorno de grão e consequente bloqueio a passagem de elétrons, e por isso há uma queda na condutividade a partir de certo limite de concentração. (Dinesha *et al.*, 2010)

A substituição de íons de rede Sn^{4+} por íons Zn^{2+} , onde o raio iônico do zinco é superior, gera a formação de estados receptores logo acima a banda de valência devido o surgimento de buracos. Com o aumento de Zn^{2+} , há maior aceitação de elétrons provenientes da banda de valência, e buracos excedem o número de elétrons, a partir de certa concentração de dopagem, o transporte de elétrons tende a ser bloqueado, o que, por sua vez, afeta a mobilidade dos íons Zn^{2+} incorporados nas partículas de SnO_2 . (Baraneedharan *et al.*, 2015)

Yi Li *et al.* (2004), exibem um grande aumento da emissão de campo com a ativação do campo elétrico quando comparado com a amostra não dopada. A entrada de íons Sn nas posições de Zn na rede, pode ser comprovada com a menor ativação do campo elétrico e maior densidade de número de elétrons, o que também é a causa da maior condutividade. A função trabalho apresenta menores valores que também é influenciada pela quantidade de portadores de carga, que são maiores e o com menor diâmetro, e que geram um maior fator de aprimoramento de campo. (Li *et al.*, 2004)

Beura *et al.* (2017), identificaram um menor valor de resistência para amostras com valores inferiores a 5% de Sn em comparação com o ZnO puro. A dopagem com

íons de Sn^{4+} aumentam consideravelmente a condutividade, mas até certo limite. Foram testadas amostras de ZnO puro e dopado com 1, 5, 10, 15, 20 e 30% de Sn^{4+} , e o maior valor de condutividade foi apresentado para uma dopagem com 1%, e a partir de 5% de dopagem tem-se um efeito reverso, e a condutividade passa a cair gradativamente com a elevação em quantidade do dopante. (Beura *et al.*, 2018)

Li *et al.* (2009), mostram que amostras de ZnO dopadas com Sn com morfologia de nanobastões apresentam boas propriedades de emissão de campo, com dados claros e uniformes. Como a superfície possui inúmeros nanobastões, os quais possuem pontas agudas e estruturais, a emissão de elétrons é facilitada, e pode-se supor que os íons de Sn agem como agentes doadores o que pode aumentar a concentração de cargas e reduzir a função trabalho, gerando assim uma excelente performance da emissão de campo.

Uma forma comum de analisar a impedância de sistemas, é através de gráficos de Nyquist. Segundo Karunakaran *et al.* (2013), a resistência a transferência de cargas é aumentada com a dopagem de íons Sn^{4+} em ZnO, valor que pode ter sido influenciado por uma redução da concentração de defeitos na rede cristalina.

É importante entender a relação da resistividade e temperatura, e de acordo com Mariappan *et al.* (2012), a resistividade para os óxidos metálicos diminuem de forma não linear com a elevação da temperatura. A variação foi calculada para amostras com uma dopagem variante de 1 a 15% de Sn, e para o ZnO puro, e essa queda na resistividade é típica de materiais semicondutores. A elevação da porcentagem de dopagem também gera uma queda no valor da resistividade quando comparado com outras amostras em mesma temperatura.

Baraneedharan *et al.* (2015), mostram a dependência da condutividade em relação a variação de temperatura, e com a dopagem de SnO_2 com Zn, a condutividade aumenta até uma concentração de 0,04 M de Zn^{2+} , e passa a diminuir com o contínuo aumento da concentração de dopante.

6.5 Eficiência fotocatalítica

Para os testes de eficiência fotocatalítica, as amostras em geral são deixadas em ausência de luz por determinado tempo para que solução alcance um equilíbrio de adsorção-dessorção com os elementos fotocatalisadores. (Balgude *et al.*, 2019) Além disso, o teste muitas vezes é realizado também no escuro, para ver possíveis

degradações naturais das substâncias, que em geral são corantes orgânicos. Podem ser utilizados luz solar natural ou energia luminosa artificial no espectro UV, visível ou ambas.

De acordo com pesquisas voltadas a degradação de microrganismos através da fotocatalise do ZnO, sugere-se que uma das principais formas de destruição das moléculas se dá através da geração de peróxido de hidrogênio, isso porque, há uma peroxidação dos fosfolipídios insaturados o que causa rompimento da membrana celular. (Sawai *et al.*, 2003; Sawai *et al.*, 1998) A degradação causada em microrganismos pela utilização de ZnO/SnO₂ é causada pela exposição a espécies reativas de oxigênio gerados pela fotocatalise, ou pela liberação de íons e superóxidos originados na superfície das partículas. A decomposição ocorre com a entrada desses íons nas células, os quais combinam-se com a protease intracelular. (Talebian *et al.*, 2011)

A alta cristalinidade, menor quantidade de defeitos dos cristais e microtrincas podem aumentam a capacidade fotocatalítica dos semicondutores (Talebian *et al.*, 2011; Karunakaran *et al.*, 2013) Mas também, o aumento da quantidade de defeitos pode aumentar a efetividade catalítica (Huang *et al.*, 2012; Chu *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2009; Jia *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2003)

O plano de crescimento (002) tem relevância quando tratasse de eficiência fotocatalítica de materiais com base no óxido de zinco, é um plano que apresenta alta taxa de crescimento, e de mesma forma, alta energia superficial, devido a essa energia a fotocatalise é favorecida nessas regiões, sendo que o valor de energia superficial segue a sequência dos seguintes planos (002) > (100) > (101). (Talebian *et al.*, 2011)

As ondas na região do espectro visível podem ser as responsáveis pela maior parte da efetividade na degradação (Harish *et al.*, 2016), em outros casos a maior parte da energia absorvida pode estar na região UV. (Das *et al.*, 2018) Desta forma é muito importante que a energia luminosa aplicada esteja tanto na região do espectro visível quanto na região ultravioleta, para que o processo seja efetivado com a complementação das energias, pois essas variações dependem primordialmente da estrutura eletrônica e do *band gap* do material. (Gunti *et al.*, 2018) Alguns trabalhos apresentam informações de que a atividade fotocatalítica bactericida do par ZnO-SnO₂ pode ocorrer mesmo na ausência de luz (Talebian *et al.*, 2011), ressaltando que o processo pode ocorrer devido a uma degradação natural da própria molécula.

Normalmente é utilizada luz artificial na região do visível, ou na região UV para que se tenha um sistema mais controlado, embora a luz natural do sol também possa ser utilizada. (Balgude *et al.*, 2019)

Considerando os óxidos de estanho e zinco separadamente, podemos supor que a efetividade do óxido de estanho não é tão elevada quanto o óxido de zinco, desta forma o ZnO possui melhores capacidades fotocatalíticas, e se assemelha ao óxido de titânio (TiO_2). A formação do par ZnO/ SnO_2 aumenta a capacidade fotocatalítica do sistema, o que pode ser observado em diversos trabalhos. (Li *et al.*, 2014; Talebian *et al.*, 2011; Uddin *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2013; Pascariu *et al.*, 2016; Ivetić *et al.*, 2016; Verma *et al.*, 2018)

A eficiência da capacidade fotocatalítica pode melhorar com a dopagem de óxido de estanho ou óxido de zinco com íons do outro elemento (Huang *et al.*, 2012; Karunakaran *et al.*, 2013; Zahmatkeshani *et al.*, 2019; Chu *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2009; Arshad *et al.*, 2018), mas alguns trabalhos também podem apresentar resultados que indicam que o ZnO é mais efetivo na degradação de moléculas orgânicas, embora não seja muito comum (Ivetić *et al.*, 2015; Mahmoud *et al.*, 2015) Isto acontece devido as características de síntese, sistema fotocatalítico e propriedades do material como a morfologia, formação de fases, impurezas, estruturas, tamanho do cristalito, quantidades de cada óxido, precursores, concentração de produto envolvido da fotocatalise, região do espectro da luz incidida, entre outros motivos. Alguns trabalhos podem inclusive demonstrar que o óxido metálico puro de SnO_2 pode ser mais efetivo que o par ZnO- SnO_2 . (Mahmoud *et al.*, 2015; Sujatha *et al.*, 2019)

Ivetić *et al.* (2015), mostram que a combinação de ZnO – SnO_2 pode ser mais eficiente em relação tanto ao ZnO puro e ao TiO_2 (P25), devido a sua estrutura composta formando a heterojunção, que acaba facilitando a separação das cargas e dificultando a recombinação. (Uddin *et al.*, 2012; Ivetić *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2019) E através de dados obtidos em diversos trabalhos, pode-se identificar a proximidade da eficiência de ZnO e do TiO_2 . (Balgude *et al.*, 2019)

As taxas de cinética de reação, que são representadas por curvas de $\ln C_0/C_t$ versus tempo de irradiação, também apresentam a mesma ordem em relação a efetividade quando comparado com outras amostras no mesmo trabalho, óxidos metálicos com maior efetividade apresentam uma maior cinética. (Balgude *et al.*, 2019) Após a utilização por diversas vezes, a eficiência fotocatalítica tende a cair. (Xu *et al.*, 2019; Siva *et al.*, 2020)

O aumento da efetividade fotocatalítica em pares dos semicondutores ocorre por fatores como a mudança do *band gap*, onde um estreitamento resulta em uma forte absorção da energia luminosa, também pela influência na separação e na recombinação de transportadores de cargas. As melhores características de degradação são observadas pela facilitação na formação dos transportadores de carga, onde essa separação dos buracos-elétrons é gerada através do aumento da absorção da luz e formação de heterojunção. (Verma *et al.*, 2018; Balgude *et al.*, 2019)

Para o nanocompósito ZnO-SnO₂, um aumento da energia de *band gap* resulta em um potencial de banda de valência mais positivo e um potencial de banda de condução mais negativo, o que gera uma supressão da recombinação dos pares buraco-eletros fotogerados. Desta forma, não só a formação dos transportadores de carga é intensificada, mas também a sua recombinação é diminuída, estendendo-se sua vida útil. (Talebian *et al.*, 2011; Hamrouni *et al.*, 2013)

Quando a energia luminosa no espectro UV ou na região do visível é irradiada sobre os semicondutores com energia igual ou superior ao *band gap*, os pares buraco-elétron são gerados.

Os transportadores de carga têm seu comportamento afetado pela existência de uma heterojunção entre os dois óxidos, como a banda de condução do ZnO é maior do que a do SnO₂, os elétrons gerados são atraídos para a banda de condução mais próxima, ou seja, a banda de condução do SnO₂, e os buracos fotogerados migram da banda de valência do SnO₂ para a banda de valência do ZnO, devido a maior energia do ZnO. Com a movimentação dos transportadores de carga, os buracos podem ficar aprisionados dentro das partículas de ZnO, tornando a separação de cargas mais eficiente. (Talebian *et al.*, 2011; Pascariu *et al.*, 2016; Ivetić *et al.*, 2016; Verma *et al.*, 2018).

A alta quantidade de SnO₂ em amostras formando binário com o ZnO prejudicam a efetividade catalítica, e isso pode ocorrer devido a possibilidade de formação de homojunções entre fases iguais de SnO₂ e pela formação de partículas de SnO₂ livres que possuem baixa atividade fotocatalítica. (Verma *et al.*, 2018)

O incremento no limite de absorção gera uma maior efetividade. O limite de absorção em maiores comprimentos de onda revelou que as estruturas fotocatalisadoras podem utilizar de forma mais eficiente a luz para o propósito fotocatalítico. Os valores encontrados deveriam apresentar uma contribuição

combinada, dos componentes para uma composição de 1:1, mas na realidade os valores são mais próximos do ZnO. (Uddin *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2010)

Segundo os autores Balgude *et al.* (2019), os quais desenvolveram um material pioneiro com a junção de ZnO e Sn₃O₄, justificaram como aumento da efetividade catalítica o estreitamento do band-gap o qual resulta em uma maior facilidade na absorção de luz e diminuição da recombinação de buracos elétrons. As amostras mostraram melhor efetividade fotocatalítica tanto quando comparado com o ZnO puro, Sn₃O₄ puro e TiO₂, e a mesma efetividade também se obteve para a produção de hidrogênio através da divisão de água. No caso da recombinação de ZnO/Sn₃O₄, a banda de valência e a banda de condução do Sn₃O₄ são elevadas em comparação com o ZnO, diferentemente quando misturado com SnO₂, mas com a formação do par, a recombinação é retardada da mesma forma com a formação da heterojunção. Com a incidência de luz a separação e formação dos buracos/elétrons ocorrem normalmente, mas como a banda de condução do Sn₃O₄ está situado em uma posição com energia de potencial mais negativa que o ZnO, os elétrons migram da banda de condução do Sn₃O₄ para a banda de condução do ZnO, e os buracos da banda de valência do ZnO migram para a banda de valência do Sn₃O₄ devido a banda de valência do ZnO estar situado em uma posição de energia de potencial mais alta. Durante a recombinação, elétrons posicionados na BC do ZnO migram para o BV do Sn₃O₄.

Para se entender de forma completa sobre o aumento da efetividade através da dopagem, deve-se levar em consideração alguns fatores como tamanho das partículas, estrutura eletrônica, efeitos de dopagem e propriedades da superfície. (Li *et al.*, 2009)

Uma das razões para a elevação da efetividade em materiais com dopagem (ZnO dopado com Sn ou Sn_xO_x dopado com Zn) é a possibilidade de aumento da área específica superficial, quanto maior a área superficial, maior será a eficiência. Uma maior área superficial proporciona uma maior capacidade de adsorção de moléculas orgânicas e maior concentração de centros reativos disponíveis na superfície. Com a substituição por íons de diferentes tamanhos com a dopagem, há um aumento de defeitos e da concentração de vacâncias de oxigênio, a qual promove a facilitação na adsorção de O₂ e servem como centro de captura de elétrons, agindo de forma a inibir a recombinação. (Huang *et al.*, 2012; Chu *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2009; Jia *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2003)

Com a geração de novos centros de aprisionamento, tanto a separação de transportadores de cargas é facilitada como também há uma diminuição da recombinação, ou seja, maior razão da taxa de transferência de transportadores de cargas superficiais por recombinação de buracos-elétrons. (Huang *et al.*, 2012; Chu *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2009; Jia *et al.*, 2009)

Karunakaran *et al.* (2013), sugerem que a maior influência não é proveniente do tamanho do cristalito e da área superficial específica, mas que a maior influência em seu trabalho é que a melhor capacidade catalítica é proveniente do aumento da resistência a transferência de cargas em relação ao óxido puro, mas principalmente porque com a dopagem de íons Sn^{4+} na rede cristalina de ZnO níveis de energia dopante são criados, fazendo com que a separação dos transportadores de cargas fotogerados seja aumentada resultando em uma melhor eficiência. (Karunakaran *et al.*, 2013)

O aumento da condutividade elétrica indica uma velocidade maior nas transferências de cargas, o que conseqüentemente proporciona melhores respostas fotocatalíticas do material. (Beura *et al.*, 2018)

Com a elevação da temperatura de tratamento térmico durante o processo de síntese (calcinação/recozimento), há uma tendência no aumento em tamanho dos cristalitos o que prejudica a atividade fotocatalítica devido a diminuição da área superficial. Uma temperatura ideal se mantém a cerca de 600°C , onde a temperatura é suficientemente alta para eliminar fases hidratadas, gerar cristalinidade adequada, não permitir a formação de fases parciais de cristalitos de óxidos, e suficientemente baixas para que partículas não cresçam excessivamente (ou partículas menores se aglomerem) e algumas fases indesejadas possam ser evitadas como as fases ternárias de Zn_2SnO_4 e ZnSnO_3 . (Ali *et al.*, 2018; Verma *et al.*, 2018; Slušná *et al.*, 2022)

O pH também exerce influência na atividade fotocatalítica e as melhores respostas degradativas foram apresentadas com pH igual a 7. Em um meio com o pH tanto com valores baixos ou altos, há uma perda de eficiência fotocatalítica. Em um meio alcalino, as alterações na degradação são condizentes com o estabelecimento da repulsão de Coulomb entre a superfície do catalisador que é carregada negativamente e os ânions. Já em um meio ácido, pode-se identificar uma instabilidade química no sistema, isso porque o catalisador é carregado positivamente devido a protonação de regiões ricas em elétrons na superfície, enquanto o corante é

carregado negativamente, e a interação eletrostática envolvida gera um aumento da adsorção das moléculas do corante, mas contrariamente a um decréscimo na taxa de degradação. (Verma *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2003)

Muitos trabalhos trazem que as formações de estruturas hierárquicas e complexas afetam positivamente a efetividade, mostrando os melhores resultados na degradação quando comparado com óxidos puros, mas é importante ressaltar que outros mecanismos estão envolvidos e a própria formação de heterojunção maximiza consideravelmente a efetividade na degradação. Estruturas hierárquicas influenciam as características da fotocatalise, estruturas complexas como flores formadas por nanofolhas, nanocones/nanoagulhas ou nanobastões tendem a aumentar as taxas de degradação por serem capazes de absorver mais energia luminosa. (Chu *et al.*, 2018; Jia *et al.*, 2009)

Jia *et al.* (2009), mostram que variações na complexidade das estruturas também geram alterações na efetividade, estruturas de nanobastões com seção transversal que diminui enquanto o comprimento se distancia da base, dispostos em uma formação esférica, mostram-se mais eficientes que estruturas tipo nanoflores, pois apresentam maior área superficial e maior *band gap*. Pode-se atribuir melhor eficiência fotocatalítica para estruturas com maior área superficial, ou seja, quanto maior a área superficial, melhor será a eficiência. A diminuição do tamanho das nanoformações das estruturas hierárquicas aumenta a área superficial. O aumento da área superficial produz um aumento da concentração de sítios ativos disponíveis na superfície que em conjunto com outras características de aumento de eficiência fotônica, geram uma maior razão entre a taxa de produção de transportadores de carga e taxa de recombinação. (Zhang *et al.*, 1998; Jia *et al.*, 2009; Selvinsimpson *et al.*, 2021; Selvinsimpson *et al.*, 2021)

Estruturas tipo nanoflores envolvem mais energia luminosa dentro de suas “pétalas” aumentando a absorção, e com maior excitação de elétrons, geram os melhores resultados na reação. O aumento da área superficial e a introdução de novos centros de aprisionamento dentro da estrutura são os principais fatores para aumento de eficiência. (Huang *et al.*, 2012; Jeyasubramanian *et al.*, 2016)

O aumento da quantidade de SnO₂ afeta as características dos pares ZnO-SnO₂, a diminuição do domínio das heterojunções, devido ao aumento de regiões de homojunções de SnO₂-SnO₂, influenciam negativamente a eficiência degradativa. Outra razão seria o aumento de partículas não suficientemente ativas, ou seja,

partículas de SnO_2 livres. Como normalmente obtém-se melhores características fotocatalíticas com a formação da heterojunção, quantidade ínfimas de SnO_2 também não são desejadas, para que não se tenha predominância de partículas ZnO . (Hamrouni *et al.*, 2013)

A capacidade degradativa em relação a proporção de elementos pode ser apresentado de forma específica em relação aos autores, mas de forma geral, a formação do par ZnO-SnO_2 , ou a dopagem com íons de um elemento no óxido do outro aumentam a eficiência fotocatalítica

O quadro 3, são listadas diferentes composições de ZnO-SnO_2 e suas respectivas eficácias fotocatalíticas. Os resultados indicam que a proporção entre ZnO e SnO_2 desempenha um papel crucial na eficiência do material na degradação de poluentes. A formação de heterojunções favorece a atividade fotocatalítica ao promover uma melhor separação de cargas, enquanto a predominância de um único óxido pode reduzir o desempenho do material devido a menores taxas de recombinação eletrônica.

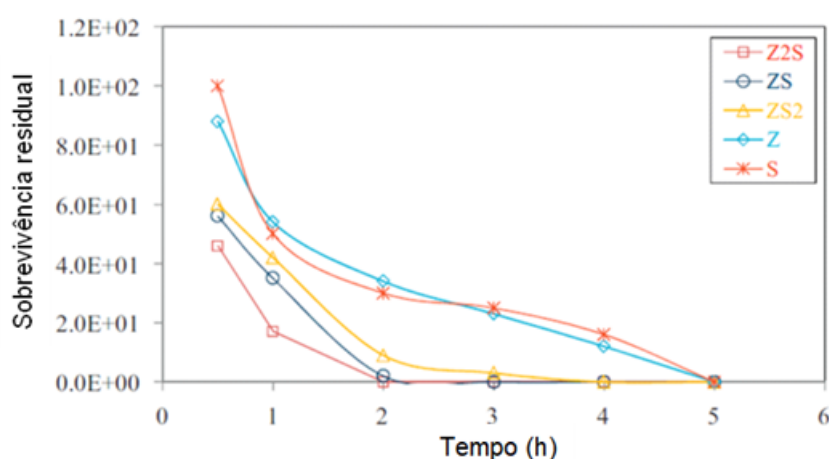
Quadro 3 - Resumo de ordem de efetividade fotocatalíticos

Ref.	Material	Ordem de efetividade
[4]	ZnO-SnO ₂	2:1 > 1:1 > 1:2 > ZnO puro > SnO ₂ . (razão Zn:Sn)
[9]	ZnO-SnO ₂	1:0,05 > 1:0,1 > 1:0,25 > 1:0,5 > ZnO puro > 1:1 > SnO ₂ puro. (razão Zn:Sn)
[28]	ZnO dopado com Sn	3% Sn > 2% Sn > 1% Sn > 4% Sn > ZnO puro
[41]	ZnO-SnO	1:1 > 1:0,75 > 1:3 > 1:0,50 > 1:0,25 > 1:5 > 1:10 > ZnO puro > 1:15. (razão Zn:Sn)
[91]	ZnO-SnO ₂	10:1 > 5:1 > 2:1 > ZnO puro > 20:1 > SnO ₂ puro. (razão Zn:Sn)
[96]	ZnO-SnO _x (x=1,2)	1:0,5 > 1:0,75 > 1:0,10 > 1:0,25 > ZnO puro. (razão Zn:Sn)
[118]	ZnO dopado com Sn	ZnO: Sn (0,1 M) > ZnO: Sn (0,125 M) > ZnO: Sn (0,075 M) > ZnO

Fonte: Autoria própria (2022)

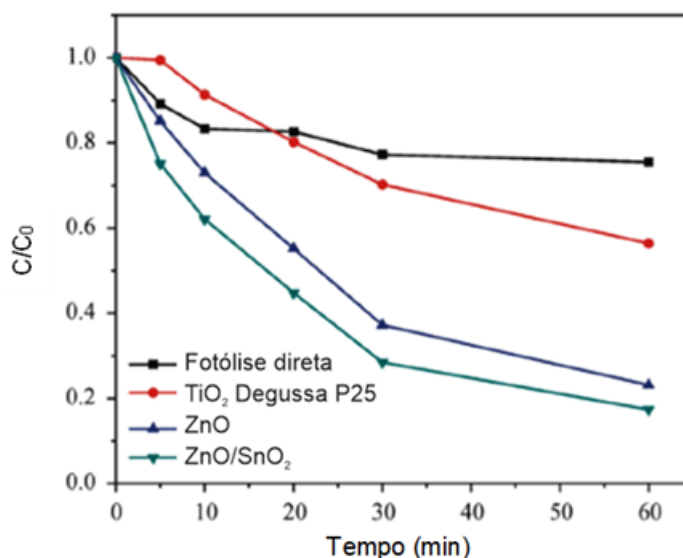
As figuras 25 e 26 se referem a curvas características de degradação para pares de óxidos (ZnO/SnO₂), em comparação com diferentes concentrações, para degradação de microrganismos ou resíduos medicamentosos. Com a visualização das curvas, pode-se notar a efetividade na mistura dos óxidos metálicos.

Figura 25 – Gráfico de número de microrganismos vivos (*E. coli*), com diferentes catalisadores sobre iluminação UV



Fonte: Talebian *et al.* (2011)

Figura 26 – Cinética da degradação fotocatalítica da amitriptilina (0,03 mmol/L), sob simulação de luz solar



Fonte: Ivetić *et al.* (2015)

Nos gráficos de absorvância por comprimento de onda, onde são expressos os comportamentos da substância degradada, em geral mostram um pico definido que é dependente das moléculas, a curva pode apresentar uma mudança da posição da banda espectral durante o processo degradativo, isso pode ocorrer pela formação de produtos intermediários. Isso também pode interferir no tempo total do processo, não gerando uma degradação a uma taxa constante, devido a possível diferença da dificuldade de decomposição das substâncias. (Lei *et al.*, 2005)

No caso da rodamina por exemplo, o desvio pode ser atribuído a formação de produtos de destilação durante a fotodegradação do corante devido a clivagem da ligação covalente do anel aromático. (Hu *et al.*, 2006)

A distância entre a energia de banda de valência e a energia de banda de condução representa a energia de *band gap* (EBV – EBC), e ela pode ser variada de acordo com alguns fatores como o tamanho de partículas, dopagem e proporção de elementos. A eficiência fotocatalítica é influenciada com a variação de *band gap*, onde um aumento da energia de *band gap* pode aumentar os potenciais de oxidação e redução dos transportadores de cargas, que conseqüentemente geram um aumento da eficiência. (Cao *et al.*, 1999)

A presença de substâncias como surfactantes também pode influenciar a variação de *band gap*, variação que é dependente do tipo de elemento. (Cheng *et al.*, 2009)

Considerando óxidos metálicos dopados, maior temperatura de tratamento térmico também influencia o valor de *band gap*, segundo os autores Ali *et al.* (2018), há uma tendência no aumento do valor de *band gap* com o aumento da temperatura de processo, apresentando melhores resultados fotocatalíticos para amostra recozida a 600°C, a qual possui menor *band gap*. Importante ressaltar que a elevação da temperatura gera um aumento do tamanho das partículas, e a variação da área superficial é mais determinante do que a variação do valor de *band gap*. E esse pode ser um motivo pelo qual pode-se encontrar trabalhos com redução ou aumento de *band gap* que apresentam resultados de eficiência fotocatalítica variadas, além do tamanho de partículas, outros fatores também influenciam as características de degradação. Para os autores Li *et al.* (2009), a diminuição no tamanho de partículas pode aumentar o valor de *band gap* (aumento de 3,6 para 4,1). Para os autores Jia *et al.* (2009), maior área superficial, tende a uma elevação do *band gap*.

Certas mudanças foram relatadas com a adição varia na quantidade do dopante Sn para óxidos ZnO aumentando o valor de *band gap* com o aumento de Sn. (Lee *et al.*, 2003) Para Mariappan *et al.* (2012), há um decréscimo no valor de *band gap* com o aumento de 1-15% de Sn. (de 3,25 eV para 3,08 eV). Os autores Selvinsimpson *et al.* (2021), também relataram que o aumento da concentração de Sn reduz a energia do *band gap* devido à presença de íons de Sn incorporados intersticialmente na rede de Zn (variação de 3,17 a 3,0 eV). (Selvinsimpson *et al.*, 2021) Os autores Slušná *et al.* (2021), também relataram um aumento no valor do *band gap*, com o dopante Sn, mas em concentrações mais altas o *band gap* tende a diminuir devido ao excesso de estanho. (Slušná *et al.*, 2022)

Nos pares de ZnO-SnO₂ pode ser observado um decréscimo do *band gap* com o aumento da razão molar Zn/Sn, o que pode ser descrita como a separação de fase causada pela diferença de estruturas cristalinas termoestáveis de ZnO e SnO₂. (Caglar *et al.*, 2010) O mesmo pode ser observado aos autores Isha Das *et al.* (2017), que mostram que a magnitude de absorção do par é inversamente proporcional a quantidade de SnO₂. (Das *et al.*, 2018) A energia de *band gap* do par ZnO-SnO₂ permanece entre os valores de o ZnO puro e SnO₂ puro (3,7; 3,23, e 3,2 eV para SnO₂, SnO₂-ZnO na razão dos íons Zn:Sn 1:1, e ZnO respectivamente).

(Uddin *et al.*, 2012) Diferentes temperaturas de calcinação não possuem grande influência na variação de *band gap* como citado anteriormente, em geral, o aumento significativo na temperatura ou no tempo de permanência no tratamento térmico, os grãos tendem a crescer, e conseqüentemente os valores de *band gap* diminuem. (Hamrouni *et al.*, 2013)

Espécies de oxigênio altamente reativas tem sido apresentada como as causas da degradação de moléculas orgânicas, incluindo a degradação através da oxidação de células de microrganismos infecciosos. (Makhluf *et al.*, 2005; Franklin *et al.*, 2007; Selvinsimpson *et al.*, 2021)

Os radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), os superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são responsáveis pela degradação de moléculas orgânicas. A eficiência degradativa pode sofrer influência tanto do poluente, quanto do semiconductor utilizado e ter interferências externas do sistema. Algumas situações a espécie $\text{O}_2^{\cdot-}$ pode ser a mais influente (Harish *et al.*, 2016; Verma *et al.*, 2018) e outros autores relatam a espécie $\text{OH}\cdot$ como sendo a mais influente na degradação (Ivetić *et al.*, 2016). Alguns autores apresentam o H_2O_2 como principal responsável por atividades degradativas em microrganismos (bactericidas). (Sawai *et al.*, 2003; Wong *et al.*, 2006)

Substâncias como NaI, terc-butanol, nitrogênio (N_2), benzoquinona, álcool isopropílico e etilenodiaminatetraacetato dissódico (EDTA-2Na), podem ser utilizados para identificação de espécies ativas, e atuam como agentes sequestrantes inibindo a formação de H^+ , radicais hidroxila ou radicais ânion superóxido. Por exemplo, N_2 inibe a formação de superóxidos, e o EDTA-2Na suprime a formação de radicais hidroxila. (Vinoth *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015; Ivetić *et al.*, 2016; Verma *et al.*, 2018; Venkatesh *et al.*, 2021)

O quadro 4 detalha como diferentes composições, métodos de síntese e características estruturais impactam a eficiência fotocatalítica dos materiais ZnO-SnO_2 . Os resultados demonstram que os nanocompósitos obtidos apresentaram elevada capacidade de degradação de poluentes, sendo que a dopagem com SnO_2 melhorou a eficiência em determinadas condições. Esse efeito é atribuído ao aumento da área superficial e à criação de novos centros de aprisionamento de cargas, que reduzem a recombinação eletrônica e prolongam a atividade fotocatalítica.

Quadro 4 - Resumo dos principais dados de efetividade fotocatalítica

Ref	Material	Síntese	Morfologia	Band gap	Poluente	Conclusão
[4]	filmes de ZnO/SnO ₂	Sol-gel	esférica e placas quadradas	3,56, 3,65, 3,65 eV	Bactéria gram negativa (Escherichia coli)	Preparado várias amostras com determinadas razões molares, as quais seguem a seguinte ordem de efetividade fotocatalítica 2:1 > 1:1 > 1:2 > ZnO puro > SnO ₂ puro, destacando ZnO-SnO ₂ (2:1) em uma performance antibacteriana.
[14]	ZnO-SnO ₂	mecanoquímico de estado sólido	partículas pequenas e uniformes	ZnO/SnO ₂ (1:1): 3,07eV; ZnO/SnO ₂ (2:1): 3,08eV; ZnSnO ₃ : 2,97eV; Zn ₂ SnO ₄ : 3,32eV;	alprazolam (ansiolítico da classe benzodiazepínico)	Foram analisadas amostras de ZnSnO ₃ , ZnO/SnO ₂ (1:1), ZnO/SnO ₂ (2:1), Zn ₂ SnO ₄ , ZnO e SnO ₂ . Onde A maior eficiência fotocatalítica foi apresentada pela amostra de ZnO, seguida dos pares ZnO-SnO ₂ (2:1), sendo que o par obteve uma degradação de 90% em 60 min
[15]	SnO ₂ dopado com Zn	hidrotérmico	nanobastões em formato de agulha	SnO ₂ dopado: 3,5eV, SnO ₂ puro: 3,4eV	ácido fuschino	Com a dopagem com Zn, a eficiência catalítica sofreu um aumento de 8 vezes em comparação com o SnO ₂ puro, e cerca de 20 vezes para o SnO ₂ puro em forma de pastilha. O autor denota 2 principais motivos, o aumento da

						área superficial e a introdução de novos centros de aprisionamento. A amostra do par ZnO-SnO ₂ demonstrou uma eficiência degradativa de 96% em 80 minutos
[18]	ZnO-SnO ₂	Precipitação homogênea combinada com tratamento hidrotérmico	Rede mesoporosa de nanocristalitos agregados	ZnO: 3,2eV; SnO ₂ : 3,7eV; SnO ₂ -ZnO: 3,23eV	azul de metileno	Preparado amostras de ZnO, SnO ₂ e SnO ₂ -ZnO. Sendo que o par ZnO-SnO ₂ demonstrou uma eficiência catalítica superior, de 99,3% em 50 min
[20]	ZnO-SnO ₂	evaporação térmica	nanobastões de ZnO e nanopartículas de SnO ₂	ZnO: 3,3 eV, SnO ₂ : 3,6 eV	Rodamina B	Preparado amostras de nanobastões de ZnO, e par de ZnO(nanobastões)-SnO ₂ (nanoparticulado), onde o SnO ₂ ficou aderido como um revestimento nos nanobastões. O par demonstrou maior eficiência, 78% de degradação em 60 min
[40]	SnO ₂ dopado com Zn	hidrotérmico	várias morfologias são apresentadas, a mais efetiva é a estrutura tipo flor (2D)	SnO ₂ puro: 3,46 eV SnO ₂ dopado com Zn: 3,09 eV	Alaranjado de metila	Estudo das variações nos parâmetros de síntese como pH, solvente, precursor, mostrando que afetam consideravelmente o tamanho, morfologia e composição. SnO ₂ dopado com Zn com uma morfologia hierárquica na forma de flor, consistindo em

						"pétalas" 2D apresentou os melhores resultados, gerando uma degradação de 99,5% em 15 min
[41]	Estrutura hierárquica de ZnO decorado com SnO	hidrotérmico utilizando etilenodiamina (EDA)	nanobastões hexagonais (mais efetiva), nanobastões, nanobastões com nanofolhas, nanofolhas e nanoflores	SnO: 2,9 eV; ZnO: 3,3 eV	azul de metileno	Amostras com porcentagens em peso de 0,25%, 0,50%, 0,75%, 1%, 3%, 5%, 10% e 15% do precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nos quais a variação gerou matérias com diferentes morfologias e a amostra de ZnO/SnO (nano bastões hexagonais) com 1% de Sn demonstrou os melhores resultados, 90% de degradação em 6 min. Os superóxidos foram a espécie mais influente.
[62]	ZnO-SnO ₂	Electrospinning	nanofibras	-	Rodamina B	Foram preparadas amostras com razão molar de Zn/Sn de 0,015, 0,122, 0,243, 0,039, 0,079 e ZnO puro, sendo que a amostra que apresentou melhor eficiência foi a com razão molar de 0,03 com degradação de 49% em 360 min.
[72]	ZnO-SnO ₂	mecanoquímico de estado sólido	nanopartículas	3,04 eV	amitriptilina	Quando comparado com o TiO ₂ Degussa P25 e ZnO puro, o par

						ZnO-SnO ₂ (razão molar Zn/Sn 2:1), apresentou a melhor efetividade, com uma degradação de 82,6% em 60 min.
[89]	SnO ₂ dopado com Zn	Hidrotérmico	estrutura tipo flor formada por folhas curvadas	-	Rodamina B	Teste das amostras de SnO ₂ dopado com Zn e SnO ₂ puro. O grande influenciador foi a estrutura complexa de flor que gerou maior área superficial e diminuição da taxa de recombinação. A amostra dopada apresentou uma degradação superior de 88,7% em 60 min
[91]	ZnO-SnO ₂	Coprecipitação	nanopartículas	2,98 a 3,08 eV	vermelho cibacron	Zn:Sn em razões molares 20:1, 10:1, 5:1 e 2:1, A temperatura de calcinação afeta consideravelmente a efetividade catalítica, pois temperaturas muito altas geram partículas grandes, o que diminui a área superficial. Amostra com razão Zn/Sn 10:1 calcinada a 600°C demonstrou melhor eficiência com degradação de 78% em 120 min

[95]	SnO ₂ dopado com Zn	Solvotérmico	nanopartículas	SnO ₂ puro: 4,0eV SnO ₂ dopado com Zn: 3,8 e 3,9 eV	azul de metileno	Teste das concentrações de 10 mmol e 8,5 mmol de acetato de zinco, P25, e SnO ₂ puro. A área superficial teve grande influência na efetividade, além de um maior valor da razão de separação de transportadores de cargas e diminuição da recombinação. A amostra com 10 mmol em acetato de zinco apresentou a melhor efetividade, com uma degradação de 100% em 80 min
[97]	SnO ₂ dopado com Zn	Solvotérmico	nanoflores, nanoourios, e nanopepinos- do-mar	SnO ₂ dopado com Zn: 3,53, 3,66 e 3,7eV respectivamente para cada morfologia	Rodamina B	amostras com morfologia nanoflores e nanoourios, onde o grande influenciador na eficiência foi a geração de vacâncias de oxigênio pela incorporação de Zn ²⁺ e a área superficial. A amostra com morfologia nanoourios apresentou a melhor eficiência, degradando 100% em 210 min
[100]	ZnO decorado com Sn ₃ O ₄	sonoquímico hidrotermicamente assistido	nanofolhas	2,60 eV	azul de metileno	Síntese de ZnO/Sn ₃ O ₄ (15% ZnO e 85% Sn ₃ O ₄) e comparação com ZnO, Sn ₃ O ₄ e Degussa P25. Defeitos de vacância tem

						grande efeito no aumento da capacidade fotocatalítica, bem como a diminuição do GAP e menor recombinação. Com degradação de 100% em 40 min.
[106]	ZnO dopado com Sn	Coprecipitação	Formato de diamante	ZnO puro: 3,38 eV ZnO dopado com Sn: 3,72 e 3,79 eV	azul de metileno	0,05 % e 0,075% de Sn em ZnO com variações no pH, sendo que os melhores resultados foram apresentados pela amostra de com 0,075% de Sn e pH de 7 com uma degradação de 92% em 120min. O grande influenciador da eficiência degradativa foi o aumento de sítios ativos.
[116]	ZnO*ZnO ₂ dopado com Sn ²⁺ ou Sn ⁴⁺	hidrólise térmica (peróxido)	agregados irregulares / tipo arroz	3,5, 3,4, 3,0 eV para amostras com Sn ²⁺ e 3,5, 3,4 e 3,2 eV para amostras com Sn ⁴⁺	Corante laranja II	As amostras dopadas com Sn ²⁺ apresentam maior efetividade do que as amostras dopadas com Sn ⁴⁺ sob iluminação UV. O recozimento gerou um efeito positivo sobre a atividade fotocatalítica especialmente a 600°C. A amostra que contém 7,3 at. % de Sn ²⁺ recozido a 600°C apresentou os melhores resultados fotocatalíticos

[117]	SnO ₂ -ZnO	hidrotérmico	ramificado	3,2eV para ZnO e 3,7eV para SnO ₂	Rodamina B	Os nanocompósitos de zinco-estanho apresentam uma atividade fotocatalítica mais excelente em comparação com óxido puros ZnO e SnO ₂
[118]	ZnO dopado com Sn	precipitação química	esférico	ZnO puro 3,43eV, ZnO: Sn (0,05 M) 3,31eV, ZnO: Sn (0,075 M) 3,19eV, ZnO: Sn (0,1 M) 3,07 e ZnO: Sn (0,125 M) 3,13eV	azul de metileno	A maior atividade fotocatalítica foi obtida para o 0,1 M Sn dopado ZnO e a atividade diminuem gradualmente com mais dopagem. Após esta concentração pode-se observar a formação da fase secundária Zn ₂ SnO ₄ .
[122]	ZnO dopado com Sn	precipitação de deposição	partículas	-	azul de metileno	Independentemente do solvente, o nanocompósito foi capaz de degradar o poluente de forma eficiente. As amostras dopadas tiveram melhores resultados do que o óxido puro
[123]	ZnO dopado com Sn	coprecipitação assistida	placa hexagonal	3,26 eV, 3,25 eV, 3,27 eV, 3,28 eV e 3,29 eV, respectivamente para 1, 2, 3, 4 e 5% de Sn	azul de metileno	A concentração de nanopartículas de ZnO dopada com Sn a 4% mostrou a maior atividade fotocatalítica

Fonte: Autoria própria (2022)

7 CONCLUSÃO

7.1 Considerações finais

Picos mais intensos denotam uma maior cristalinidade, tem-se como principais picos de difração dos padrões referentes as fases da wurtzita hexagonal e do rutilo tetragonal, pertencentes ao ZnO e SnO_x (x=1,2) respectivamente. A energia superficial dos planos da fase ZnO seguem a sequência na ordem (002) > (100) > (101), e a estrutura rutilo da fase SnO₂ segue a sequência na ordem dos planos (110) < (100) < (101) < (001). O aparecimento de picos pode indicar o surgimento de impurezas durante o processo, como fases SnO, Sn₃O₄H₂, ZnSn(OH)₆, ZnSnO₃ e Zn₂SnO₄. Para os pares ZnO-SnO₂ pode-se encontrar formas como nanobastões, forma de placas, partículas esféricas, nanocintas, nanoflores, nanofibras. Para as estruturas formadas pela dopagem de íons (Zn ou Sn), no óxido metálico do outro elemento, pode-se encontrar formas de casulo, bastões, nanopregos, esféricas, estrutura de flores com diversos formato de “pétalas”. Os valores de energia de *band gap* variam entre 2,98 e 3,79 eV para as amostras com formação de pares ou dopadas. Pode-se identificar uma diminuição dos picos de fotoluminescência, devido a diminuição da taxa de recombinação dos buraco-elétrons e aumento da absorção luminosa para a formação de pares, já para os óxidos dopados, pode-se identificar alterações variadas. Os principais picos estão correlacionados a emissão da recombinação e a defeitos, em especial, vacâncias de oxigênio. A dopagem ou a formação de pares dos óxidos resultam no aumento da condutividade até determinada concentração, e depois passa a cair, e o aumento da condutividade elétrica indica uma velocidade maior nas transferências de cargas, o que consequentemente proporciona melhores respostas fotocatalíticas do material. Métodos como o solvotérmico, hidrotérmico, sol-gel, evaporação térmica, *electrospinning*, mecanoquímico e coprecipitação são amplamente utilizados para obtenção dos óxidos metálicos. Em geral os testes de degradação são realizados com corantes orgânicos, resíduos medicamentosos ou microrganismos. Pode-se observar um aumento da eficiência fotocatalítica com a formação dos pares, ou com a dopagem de íons de um elemento no óxido do outro, quando comparado com os elementos puros, as principais causas desse aumento é a formação de uma heterojunção, introdução de novos estados de aprisionamento na energia de *band gap* e aumento de área

superficial. A alta efetividade fotocatalítica na mineralização de moléculas orgânicas desses nanocompósitos provam a viabilidade na purificação de água e ar. Como principal utilização comercial tem-se o TiO_2 , e a alta efetividade mostrada pelos pares ZnO-SnO_2 que possuem baixa concentração de Sn, sugere a possibilidade de grande possibilidade de utilização.

8 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos, diversas possibilidades de continuidade deste estudo podem ser exploradas. Um dos aspectos relevantes seria a análise do impacto ambiental dos nanocompósitos ZnO-SnO₂, avaliando sua toxicidade e seus efeitos sobre organismos aquáticos e terrestres. Além disso, seria interessante ampliar os estudos para a degradação de pesticidas e herbicidas, dada a relevância desses compostos na contaminação ambiental. Outra abordagem promissora envolve o desenvolvimento de métodos alternativos de síntese, buscando processos mais sustentáveis e economicamente viáveis. Também se destaca a necessidade de otimização da formação de heterojunções, visando maximizar a separação de cargas e minimizar a recombinação eletrônica para aprimorar a eficiência catalítica. Além disso, a avaliação da estabilidade e reutilização dos materiais em aplicações de longo prazo seria essencial para determinar sua viabilidade comercial. A influência de diferentes fontes de iluminação, como luz solar natural e iluminação artificial, também deve ser investigada para verificar o desempenho dos nanocompósitos em diferentes cenários. Por fim, explorar outras aplicações potenciais desses materiais, como sensores ambientais, superfícies autolimpantes e sistemas de geração de hidrogênio, pode ampliar significativamente suas possibilidades de uso. Com isso, algumas sugestões de trabalhos futuros podem ser consideradas:

- Investigação da toxicidade e do impacto ambiental dos nanocompósitos ZnO-SnO₂.
- Aplicação dos materiais na degradação de pesticidas e herbicidas.
- Desenvolvimento de novos métodos de síntese sustentáveis e de baixo custo.
- Otimização da formação de heterojunções para melhorar a eficiência fotocatalítica.
- Estudo da estabilidade e do potencial de reutilização dos nanomateriais.
- Análise do desempenho sob diferentes condições de iluminação.
- Exploração de novas aplicações, como sensores ambientais e produção de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- ACHARYA, A. D. *et al.* Growth and characterization of nano-structured Sn doped ZnO. **Journal of Molecular Structure**, v. 1022, p. 8-15, 2012.
- AJILI, M.; CASTAGNÉ, M.; TURKI, N. K. Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films. **Superlattices and Microstructures**, v. 53, p. 213-222, 2013.
- ALI, A. M. *et al.* Influence of annealing temperature on photocatalytic and electrochemical sensing properties of SnO₂/ZnO nanocomposites. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 13, n. 7, p. 6626-6642, 2018.
- ALI, A. M. *et al.* Synthesis of ZnO–SnO₂ nanocomposites: impact of polyethylene glycol on morphological, luminescence and photocatalytic properties. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 5, p. 3089-3106, 2019.
- AMEEN, S. *et al.* Influence of Sn doping on ZnO nanostructures from nanoparticles to spindle shape and their photoelectrochemical properties for dye sensitized solar cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 351-356, 2012.
- ANDREOZZI, R. *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- ANPO, M.; TAKEUCHI, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 505-516, 2003.
- ARSHAD, M. *et al.* Influence of different solvents on portrayal and photocatalytic activity of tin-doped zinc oxide nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 260, p. 272-278, 2018.
- BALGUDE, S. D. *et al.* ZnO decorated Sn₃O₄ nanosheet nano-heterostructure: a stable photocatalyst for water splitting and dye degradation under natural sunlight. **RSC Advances**, v. 9, n. 18, p. 10289-10296, 2019.
- BARANEEDHARAN, P. *et al.* Lattice doped Zn–SnO₂ nanospheres: A systematic exploration of dopant ion effects on structural, optical, and enhanced gas sensing properties. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1511-1521, 2015.
- BECKER, J. *et al.* Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 28, p. 13844-13850, 2011.
- BEURA, R.; PACHAIAPPAN, R.; THANGADURAI, P. A detailed study on Sn⁴⁺ doped ZnO for enhanced photocatalytic degradation. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 887-898, 2018.

BOLONG, N. *et al.* A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p. 229-246, 2009.

BOUCHAABA, H.; BELLAL, B.; TRARI, M. Removal of a Commercial Dye, Alizarin Red, by Solar Photocatalysis Involving the Heterosystem ZnO–SnO₂. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 417-422, 2018.

BOUGRINE, A. *et al.* Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 2, p. 438-445, 2003.

BRÄUER, G.; KONDRUWEIT, S. Surface and coating technologies. In: **Technology Guide**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. p. 42-47.

CAGLAR, M. *et al.* Mg_xZn_{1-x}O (x= 0–1) films fabricated by sol–gel spin coating. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 3, p. 284-287, 2010.

CAO, L. *et al.* Heterogeneous photocatalytic oxidation of 1-butene on SnO₂ and TiO₂ films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 15, p. 2912-2917, 1999.

CHEN, S. *et al.* First-principles calculations and experimental investigation on SnO₂-ZnO heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 553, p. 613-621, 2019.

CHENARI, H. M. *et al.* Nanocrystalline ZnO–SnO₂ mixed metal oxide powder: microstructural study, optical properties, and photocatalytic activity. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 84, n. 2, p. 274-282, 2017.

CHENG, C. *et al.* Hierarchical assembly of ZnO nanostructures on SnO₂ backbone nanowires: low-temperature hydrothermal preparation and optical properties. **ACS Nano**, v. 3, n. 10, p. 3069-3076, 2009.

CHENG, H.; SELLONI, A. Energetics and diffusion of intrinsic surface and subsurface defects on anatase TiO₂ (101). **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 5, p. 054703, 2009.

CHENG, H.; SELLONI, A. Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO₂ and differences with rutile. **Physical Review B**, v. 79, n. 9, p. 092101, 2009.

CHONG, M. N. *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

CHU, D. *et al.* Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like Zn-doped SnO₂ architectures with enhanced photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 224, p. 92-95, 2018.

DAI, H. *et al.* Controllable growth of dendritic ZnO nanowire arrays on a stainless-steel mesh towards the fabrication of large area, flexible dye-sensitized solar cells. **Nanoscale**, v. 4, n. 17, p. 5454-5460, 2012.

DAS, I. *et al.* Development, optimization and characterization of a two-step sol–gel synthesis route for ZnO/SnO₂ nanocomposite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 5, p. 4128-4135, 2018.

DENG, R.; ZHANG, X. T. Effect of Sn concentration on structural and optical properties of zinc oxide nanobelts. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 9, p. 1442-1446, 2008. [

DENG, R. *et al.* Planar defects in Sn-doped single-crystal ZnO nanobelts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 35, p. 13013-13015, 2007.

DINESHA, M. L. *et al.* Structural, electrical and magnetic properties of Co and Fe co-doped ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, n. 1-2, p. 618-623, 2010.

DJURIŠIĆ, A. B.; LEUNG, Y. Hang; N. G., CHING, A. M. Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. **Materials Horizons**, v. 1, n. 4, p. 400-410, 2014.

DOUSHITA, K., & INOMATA, H. (2003). Photocatalyst article, anti-fogging, anti-soiling articles, and production method of anti-fogging, anti-soiling articles. Depositante: Nippon Sheet Glass Co., Ltd. U.S. Patent No. 6,576,344. Deposito: 24 mai. 2000. Concessão: 10 jun. 2003.

DU, X. *et al.* Controlled growth of high-quality ZnO-based films and fabrication of visible-blind and solar-blind ultra-violet detectors. **Advanced Materials**, v. 21, n. 45, p. 4625-4630, 2009.

ERKAN, A.; BAKIR, U.; KARAKAS, G. Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO₂ and TiO₂ thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 184, n. 3, p. 313-321, 2006.

FRANKLIN, N. M. *et al.* Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): the importance of particle solubility. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 24, p. 8484-8490, 2007.

GARGAS, D. J.; TOIMIL-MOLARES, M. E.; YANG, P. Imaging single ZnO vertical nanowire laser cavities using UV-laser scanning confocal microscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 6, p. 2125-2127, 2009.

GERISCHER, H.; HELLER, A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 13, p. 5261-5267, 1991.

GNANASEKARAN, L. *et al.* Synthesis and characterization of metal oxides (CeO₂, CuO, NiO, Mn₃O₄, SnO₂ and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 173, p. 43-49, 2017.

GOLMOHAMMADI, M.; HASSANKIADEH, M. N.; ZHANG, L. Facile biosynthesis of SnO₂/ZnO nanocomposite using *Acroptilon repens* flower extract and evaluation of their photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 47, n. 20, p. 29303-29308, 2021.

GU, F. *et al.* Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by sol–gel method. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 24, p. 8119-8123, 2004.

GUNTI, S.; KUMAR, A.; RAM, M. K. Nanostructured photocatalysis in the visible spectrum for the decontamination of air and water. **International Materials Reviews**, v. 63, n. 4, p. 257-282, 2018.

HAMROUNI, A.; LACHHEB, H.; HOUAS, A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO-SnO₂ nanocomposites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 178, n. 20, p. 1371-1379, 2013.

HARISH, S. *et al.* Enhanced visible light induced photocatalytic activity on the degradation of organic pollutants by SnO nanoparticle decorated hierarchical ZnO nanostructures. **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89721-89731, 2016.

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520-7535, 2014.

HOFFMANN, M. R. *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HU, X. *et al.* Oxidative decomposition of rhodamine B dye in the presence of VO₂⁺ and/or Pt (IV) under visible light irradiation: N-deethylation, chromophore cleavage, and mineralization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 51, p. 26012-26018, 2006.

HUANG, H. *et al.* Needle-like Zn-doped SnO₂ nanorods with enhanced photocatalytic and gas sensing properties. **Nanotechnology**, v. 23, n. 10, p. 105502, 2012.

HUANG, X. *et al.* Type-II ZnO nanorod–SnO₂ nanoparticle heterostructures: characterization of structural, optical and photocatalytic properties. **Nanoscale**, v. 5, n. 9, p. 3828-3833, 2013.

IRIMPAN, L. *et al.* Size dependent fluorescence spectroscopy of nanocolloids of ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 6, p. 063524, 2007.

IVETIĆ, T. B. *et al.* Environmentally friendly photoactive heterojunction zinc tin oxide nanoparticles. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 3575-3583, 2016.

IVETIĆ, T. B. *et al.* Ternary and coupled binary zinc tin oxide nanopowders: Synthesis, characterization, and potential application in photocatalytic processes. **Materials Research Bulletin**, v. 62, p. 114-121, 2015.

JEYASUBRAMANIAN, K.; HIKKU, G. S.; SIVASHAKTHI, M. Synthesis, characterization and photo-catalytic studies of mixed metal oxides of nano ZnO and SnO_x. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 51, p. 25-32, 2016.

JIA, T. *et al.* Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Zn-doped SnO₂ hierarchical architectures assembled by nanocones. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 21, p. 9071-9077, 2009.

KAHRAMAN, S. *et al.* Synthesis and characterization of undoped and tin-doped ZnO nanostructures. **Applied Physics A**, v. 109, n. 1, p. 87-93, 2012.

KARUNAKARAN, C. *et al.* The enhanced photocatalytic and bactericidal activities of carbon microsphere-assisted solvothermally synthesized cocoon-shaped Sn 4+-doped ZnO nanoparticles. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 38, p. 13855-13865, 2013.

KATOCH, A. *et al.* Bifunctional sensing mechanism of SnO₂–ZnO composite nanofibers for drastically enhancing the sensing behavior in H₂ gas. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 21, p. 11351-11358, 2015.

KRASNER, S. W. *et al.* Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 23, p. 7175-7185, 2006.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253-278, 2009.

KUMAR, A. S.; HUANG, N. M.; NAGARAJA, H. S. Influence of Sn doping on photoluminescence and photoelectrochemical properties of ZnO nanorod arrays. **Electronic Materials Letters**, v. 10, n. 4, p. 753-758, 2014.

LAPWORTH, D. J. *et al.* Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287-303, 2012.

LEE, H. J. *et al.* A study of magnetic and optical properties of Cu-doped ZnO. **Physica Status Solidi (b)**, v. 241, n. 7, p. 1533-1536, 2004.

LEE, J. H.; PARK, B. O. Transparent conducting ZnO: Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method. **Thin Solid Films**, v. 426, n. 1-2, p. 94-99, 2003.

LEI, P. *et al.* Degradation of dye pollutants by immobilized polyoxometalate with H₂O₂ under visible-light irradiation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 21, p. 8466-8474, 2005.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 207-219, 1998.

LI, G. R. *et al.* Morphology– function relationship of ZnO: polar planes, oxygen vacancies, and activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 31, p. 11859-11864, 2008.

LI, J. C.; HOU, X. Y.; CAO, Q. Effect of Zn/Sn ratio on structure and properties of ZnO–SnO₂ nanocomposite films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 611, p. 219-224, 2014.

LI, L. *et al.* Controllable synthesis, photocatalytic and electrocatalytic properties of CeO₂ nanocrystals. **RSC Advances**, v. 5, n. 52, p. 41506-41512, 2015.

LI, L. *et al.* Photoluminescence and field emission properties of Sn-doped ZnO microrods. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 11, p. 3361-3364, 2010.

LI, L. *et al.* Surface doping for photocatalytic purposes: relations between particle size, surface modifications, and photoactivity of SnO₂: Zn²⁺ nanocrystals. **Nanotechnology**, v. 20, n. 15, p. 155706, 2009.

LI, S. Y. *et al.* Effect of Sn dopant on the properties of ZnO nanowires. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, n. 16, p. 2274, 2004.

LI, X. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of ZnO microflower arrays synthesized by one-step etching approach. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 378, p. 1-6, 2013.

LIU, R. *et al.* Fabrication of TiO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, n. 3, p. 432-439, 2010.

MAHMOUD, S. A.; FOUAD, O. A. Synthesis and application of zinc/tin oxide nanostructures in photocatalysis and dye sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 136, p. 38-43, 2015.

MAHMOUD, W. E.; AL-HARBI, T. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of Sn doped ZnO nanonails. **Journal of Crystal Growth**, v. 327, n. 1, p. 52-56, 2011.

MAKHLUF, S. *et al.* Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline MgO and its use as a bactericide. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 10, p. 1708-1715, 2005.

MARIAPPAN, R.; PONNUSWAMY, V.; SURESH, P. Effect of doping concentration on the structural and optical properties of pure and tin doped zinc oxide thin films by nebulizer spray pyrolysis (NSP) technique. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, n. 3, p. 500-513, 2012.

MARTÍNEZ, D. Y. T. *et al.* Structural, morphological, optical and photocatalytic characterization of ZnO–SnO₂ thin films prepared by the sol–gel technique. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 235, p. 49-55, 2012.

MATSUNAGA, T. *et al.* Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **FEMS Microbiology Letters**, v. 29, n. 1-2, p. 211-214, 1985.

MENDOZA-DAMIÁN, G. *et al.* Improved photocatalytic activity of SnO₂–ZnAl LDH prepared by one step Sn⁴⁺ incorporation. **Applied Clay Science**, v. 121, p. 127-136, 2016.

MENDOZA-DAMIÁN, G. *et al.* Improved photocatalytic activity of SnO₂–ZnAl LDH prepared by one step Sn⁴⁺ incorporation. **Applied Clay Science**, v. 121, p. 127-136, 2016.

MISHRA, S. K. *et al.* Efficient UV photosensitive and photoluminescence properties of sol–gel derived Sn doped ZnO nanostructures. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 211, p. 8-14, 2014.

NEPPOLIAN, B. *et al.* Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts. **Journal of Environmental Science & Health Part A**, v. 34, n. 9, p. 1829-1838, 1999.

OGWU, A. A. *et al.* The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 2, p. 266, 2005.

OU, G. *et al.* Tuning defects in oxides at room temperature by lithium reduction. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1-9, 2018.

PASCARIU, P. *et al.* Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using ZnO–SnO₂ electrospun ceramic nanofibers. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6775-6781, 2016.

PAOLA, A. *et al.* A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 3-29, 2012.

PAZ, Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 448-460, 2010.

PEARTON, S. J. *et al.* RETRACTED: Recent progress in processing and properties of ZnO. **Superlattices and Microstructures**, v. 34, n. 1-2, p. 3-32, 2023.

QU, X. *et al.* Electronic structure and optical properties of Sn-doped ZnO. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 2, p. 268-270, 2012.

RATOLA, N. *et al.* Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239, p. 1-18, 2012.

ROSAL, R. *et al.* Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water research**, v. 44, n. 2, p. 578-588, 2010.

SAGADEVAN, S. *et al.* Synthesis and characterization of TiO₂/graphene oxide nanocomposite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 11, p. 7892-7898, 2017.

SAGADEVAN, S.; PAL, K. A facile synthesis of TiO₂/SiO₂/CdS-nanocomposites 'optical and electrical' investigations. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 12, p. 9072-9080, 2017.

SAWAI, J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. **Journal of Microbiological Methods**, v. 54, n. 2, p. 177-182, 2003.

SAWAI, J. *et al.* Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. **Journal of fermentation and bioengineering**, v. 86, n. 5, p. 521-522, 1998.

SAXENA, V.; SHUKLA, I.; PANDEY, L. M. Hydroxyapatite: an inorganic ceramic for biomedical applications. **Materials for Biomedical Engineering**, 2019. p. 205-249.

SELVINSIMPSON, S. *et al.* Synergetic effect of Sn doped ZnO nanoparticles synthesized via ultrasonication technique and its photocatalytic and antibacterial activity. **Environmental Research**, v. 197, p. 111115, 2021.

SHANNON, M. A. *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. In: **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews From Nature Journals**. 2010. p. 337-346.

SHELKE, V. *et al.* Electrical and optical properties of transparent conducting tin doped ZnO thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, n. 2, p. 451-456, 2012.

SIN, J. C. *et al.* Preparation of cerium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres with enhanced photocatalytic performance for phenol degradation under visible light. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409, p. 1-10, 2015.

SINHA, S. K. *et al.* Growth and low-temperature photoluminescence properties of hybrid ZnO–SnO₂ nanobelts. **Philosophical Magazine Letters**, v. 92, n. 9, p. 469-477, 2012.

SIVA, N. *et al.* Synthesis, structural, optical and photocatalytic behavior of Sn doped ZnO nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, v. 253, p. 114497, 2020.

SLUŠNÁ, M. Š. *et al.* Photocatalytic activity of Sn-doped ZnO synthesized via peroxide route. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 160, p. 110340, 2022.

STEINFELD, A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 6, p. 611-619, 2002.

SU, Y. *et al.* The synthesis of Sn-doped ZnO nanowires on ITO substrate and their optical properties. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 8, p. 2466-2469, 2009.

SUJATHA, K. *et al.* Photocatalytic activity of pure, Zn doped and surfactants assisted Zn doped SnO₂ nanoparticles for degradation of cationic dye. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 18, p. 100305, 2019.

SURESH, S.; ARUNSESHAN, C. Dielectric properties of cadmium selenide (CdSe) nanoparticles synthesized by solvothermal method. **Applied Nanoscience**, v. 4, n. 2, p. 179-184, 2014.

TALEBIAN, N.; NILFOROUSHAN, M. R.; ZARGAR, E. B. Enhanced antibacterial performance of hybrid semiconductor nanomaterials: ZnO/SnO₂ nanocomposite thin films. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 1, p. 547-555, 2011.

UDDIN, M. T. *et al.* Nanostructured SnO₂–ZnO heterojunction photocatalysts showing enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 14, p. 7764-7773, 2012.

VAN DIJKEN, A. *et al.* Size-selective photoetching of nanocrystalline semiconductor particles. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 11, p. 3513-3522, 1998.

VENKATESH, N. *et al.* Sunlight-driven enhanced photocatalytic activity of bandgap narrowing Sn-doped ZnO nanoparticles. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 13, p. 16792-16803, 2021.

VERMA, N. *et al.* Synthesis and characterization of coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts and their activity towards degradation of cibacron red dye. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 77, n. 1, p. 1-7, 2018.

VERSTEEGH, M. A. M.; VANMAEKELBERGH, D.; DIJKHUIS, J. I. Room-temperature laser emission of ZnO nanowires explained by many-body theory. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 15, p. 157402, 2012.

VINOTH, R. *et al.* Carrier separation and charge transport characteristics of reduced graphene oxide supported visible-light active photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 7, p. 5179-5191, 2016.

VISHWAS, M. *et al.* Influence of Sn doping on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by cost effective sol–gel process. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 95, p. 423-426, 2012.

WANG, C. *et al.* Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts for methyl orange degradation. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, v. 168, n. 1-2, p. 47-52, 2004.

WANG, J. *et al.* Relationship between oxygen defects and the photocatalytic property of ZnO nanocrystals in nafion membranes. **Langmuir**, v. 25, n. 2, p. 1218-1223, 2009.

WANG, Q.; WANG, D.; WANG, T. Shape-controlled synthesis of porous SnO₂ nanostructures via morphologically conserved transformation from SnC₂O₄ precursor approach. **Nano-Micro Letters**, v. 3, n. 1, p. 34-42, 2011.

WANG, X. *et al.* N-doped graphene-SnO₂ sandwich paper for high-performance lithium-ion batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 13, p. 2682-2690, 2012.

WONG, M. S. *et al.* Visible-light-induced bactericidal activity of a nitrogen-doped titanium photocatalyst against human pathogens. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 72, n. 9, p. 6111-6116, 2006.

WU, T. *et al.* UV excitation NO₂ gas sensor sensitized by ZnO quantum dots at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 259, p. 526-531, 2018.

XU, L. *et al.* Preparation of Sn-Zn-O thin film for its potential applications in photodegradation of organic dyes. **Materials Letters**, v. 233, p. 42-46, 2018.

XU, L. *et al.* The morphological evolution of ZnO thin films by Sn ions doping and its influence on the surface energy and photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 229, p. 215-225, 2019.

YANG, D. J. *et al.* Ultrasensitive and highly selective gas sensors based on electrospun SnO₂ nanofibers modified by Pd loading. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 24, p. 4258-4264, 2010.

YANG, J. *et al.* Influence of Sn-doping in hydrothermal methods on the optical property of the ZnO nanorods. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 42, n. 1, p. 51-56, 2009.

YOUSEFI, R.; KAMALUDDIN, B. Effect of S-and Sn-doping to the optical properties of ZnO nanobelts. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 23, p. 9376-9380, 2009.

ZAHMATKESHANI, F.; TOHIDI, M. Synthesis of SnO₂, Zn-doped SnO₂ and Zn₂SnO₄ nanostructure-based hierarchical architectures by using deep eutectic precursors and their photocatalytic application. **CrytEngComm**, v. 21, n. 44, p. 6758-6771, 2019.

ZHANG, J. *et al.* Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. **Science**, v. 315, n. 5809, p. 220-222, 2007.

ZHANG, Z. *et al.* Electrospun nanofibers of ZnO-SnO₂ heterojunction with high photocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 17, p. 7920-7925, 2010.

ZHANG, Z. *et al.* Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 52, p. 10871-10878, 1998.

ZHENG, L. *et al.* Network structured SnO₂/ZnO heterojunction nanocatalyst with high photocatalytic activity. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1819-1825, 2009.