



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



TESE DE DOUTORADO

**Avaliação das propriedades fotocatalíticas e
antimicrobianas da solução sólida $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$
obtida pelo método de Pechini modificado**

JACQUELINE MORAIS DA COSTA

JOÃO PESSOA – PB
FEVEREIRO/2019



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



TESE DE DOUTORADO

**Avaliação das propriedades fotocatalíticas e
antimicrobianas da solução sólida $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$
obtida pelo método de Pechini modificado**

JACQUELINE MORAIS DA COSTA

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

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Coorientadora: Dr^a. Márcia Rejane Santos da Silva

*Bolsista CAPES (*Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior*)



JOÃO PESSOA – PB
FEVEREIRO/2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C838a Costa, Jacqueline Moraes da.

Avaliação das propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas da solução sólida (Mg,Zn)₂SnO₄ obtida pelo método de Pechini modificado / Jacqueline Moraes da Costa. - João Pessoa, 2019.

125 f. : il.

Orientação: Ary da Silva Maia.

Coorientação: Márcia Rejane Santos da Silva.

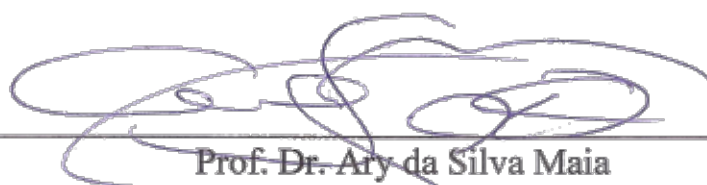
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Espinélios inversos. 2. Solução sólida. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Atividade antimicrobiana. I. Maia, Ary da Silva. II. da Silva, Márcia Rejane Santos. III. Título.

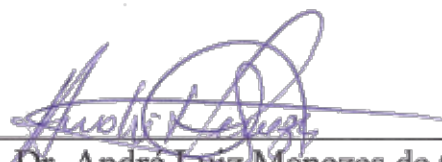
UFPB/CCEN

Avaliação das propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas da solução sólida $(\text{Mg}, \text{Zn})_2\text{SnO}_4$ obtida pelo método de Pechini modificado.

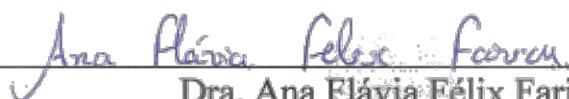
Tese de Doutorado apresentada pela aluna Jacqueline Moraes da Costa e aprovada pela banca examinadora em 22 de fevereiro de 2019.



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



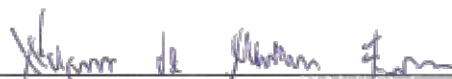
Dr. André Luiz Menezes de Oliveira
Examinador



Dra. Ana Flávia Félix Farias
Examinadora



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

Dra. Márcia Rejane Santos da Silva
Coorientadora

Agradecimentos

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

A todos os meus familiares, em especial aos meus pais, irmãos, cunhados e sobrinhos pelo amor, apoio e incentivo.

Em especial a Railton Barbosa por todo companheirismo, paciência, apoio ao longo de todos esses anos, esse trabalho também é seu!!

Aos meus orientadores, Dr. Ary Maia e Dr^a Márcia Rejane, pelos ensinamentos durante à execução deste trabalho

Em especial a Laís Chantelle e Juliana Kelly, por toda ajuda desde a época do mestrado.

Aos colegas do Lacom: Adervando Silva, Adriana Nunes, Ana Flávia, Alex Meireles, Ana Rita, André Menezes, Arnayra Sonayra, Cleibson Lima, Danniely Ribeiro, Denise Brito, Deoclécio Brito, Graycyelle Cavalcanti, Francisco Gilmário, Francisco Pereira, João Jarllys, Katiane Judy, Kleber Figueiredo, Líbia Nayane, Leandro Oliveira, Luís Humberto, Pollyana Trigueiro, Saloana Santina, Mariana Brito, Rafael Araújo, Raquel Finazzi, Rayssa Barbosa, Suelen Alves, Thiago Marinho, Vanúbia Pontes e Wanderson Barros.

Aos centros de pesquisa e laboratórios que auxiliaram nas análises e caracterizações dos materiais: Laboratório de Solidificação Rápida-UFPB; Laboratório Interdisciplinar de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais – IFPB; Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste e Instituto de Física de São Carlos.

Ao secretário mais querido do PPGQ, Marcos Pequeno.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
Capítulo 1: Aspectos Gerais	12
1.1 ESTRUTURA CRISTALINA DOS ESPINÉLIOS.....	13
1.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO PARA $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)	16
1.2.1 Método Pechini.....	19
1.3 FOTOLUMINESCÊNCIA.....	21
1.3.1 Fotoluminescência dos Espinélios de Zn_2SnO_4 e Mg_2SnO_4	22
1.4 FOTODEGRAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS	26
1.4.1 Fotocatálise heterogênea	27
1.5 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO FOTOCATALÍTICO.....	28
1.5.1 Efeito do pH	29
1.5.2 Efeito da concentração inicial do corante.....	29
1.5.3 Efeito da concentração do semicondutor	29
1.5.4 Propriedades do fotocatalisador.....	30
1.6 PÓS DE Zn_2SnO_4 e Mg_2SnO_4 COMO FOTOCATALISADORES.....	30
1.7 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA.....	33
Capítulo 2: Objetivos	37
2.1 OBJETIVO GERAL	38
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
Capítulo 3: Síntese dos Pós de $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$	39
3.1 INTRODUÇÃO	40
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.2.1 Reagentes Utilizados	41
3.2.2 Síntese dos Pós de $(\text{Zn,Mg})_2\text{SnO}_4$	41
3.2.3 Caracterização dos Materiais.....	43
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.3.1 Difração de raios-X	47
3.3.2 Fluorescência de raios-X	50
3.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	51
3.3.4 Espectroscopia Raman.....	56
3.3.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível	60

3.3.6	Espectroscopia de fotoluminescência.....	62
3.3.7	Medida de área superficial.....	68
3.4	CONCLUSÕES	71

Capítulo 4: Avaliação fotocatalítica dos pós no sistema (Mg,Zn)₂SnO₄ 72

4.1	INTRODUÇÃO	73
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	74
4.2.1	pH de carga zero (pH _{pcz}).....	74
4.2.2	Características do corante	74
4.2.3	Sistema fotocatalítico	75
4.2.4	Ensaio Fotocatalítico e de Adsorção	75
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.3.1	Análise do ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	77
4.3.2	Aplicação dos fotocatalisadores na descoloração da solução azo corante	79
4.4	CONCLUSÕES	94

Capítulo 5: Avaliação da atividade antimicrobiana do sistema (Mg,Zn)₂SnO₄ 95

5.1	INTRODUÇÃO	96
5.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	97
5.2.1	Preparo do inóculo bacteriano	97
5.2.2	Microdiluição e determinação pelo Teste de Concentração Inibitória Mínima (CIM).....	97
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
5.4	CONCLUSÕES	102

Capítulo 6: Perspectivas 103

Referências..... 105

RESUMO

Título: Avaliação das propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas da solução sólida $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ obtida pelo método de Pechini modificado.

Autora: Jacqueline Moraes da Costa

Orientadores: Prof^o Dr. Ary da Silva Maia

Dr^a. Márcia Rejane Santos da Silva

Espinélios de estanato de zinco (Zn_2SnO_4) e magnésio (Mg_2SnO_4) foram combinados com a finalidade de obter uma solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ nas composições $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$, utilizando o método Pechini modificado de modo a investigar a influência da substituição dos íons Zn^{2+} por íons Mg^{2+} na rede do espinélio para aplicação como fotocatalisadores e agentes antimicrobianos. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raio -X (FRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fotoluminescência (FL), e Medida de Área Superficial (S_{BET}). Os resultados de DRX mostraram que os materiais apresentaram alta organização a longo alcance. A substituição entre os metais na rede cristalina levou a existência de modos Raman adicionais, deslocamentos das bandas de infravermelho, aumento nos valores de band gap e diferentes perfis de emissão fotoluminescentes no espectro visível, variando a região de mais baixa a mais alta energia com o aumento de Mg^{2+} na estrutura. O Zn_2SnO_4 apresentou maior organização a curto alcance. Alguns parâmetros foram avaliados na fotodescoloração: temperatura de calcinação do catalisador (800 e 900 °C), diferentes concentrações do corante (10, 20 e 40 mg.L^{-1}) e pH (3 e 6). Os resultados mostraram que as soluções sólidas apresentaram excelentes resultados. Para as composições intermediárias ($x=0,25; 0,50$ e $0,75$) a eficiência pode ser atribuída a sua elevada área superficial, chegando a 90 % em tempos inferiores a 3 h, mesmo com o dobro da concentração e diminuição no valor do pH da solução. Para o Zn_2SnO_4 pode estar relacionada a menor distorção dificultando a recombinação elétron-buraco. Em relação aos ensaios antimicrobianos, as composições intermediárias mostraram-se eficientes na inibição do crescimento das linhagens bacterianas frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, sendo a Gran negativa mais sensível a ação inibitória dos materiais, podendo ser atribuída a maior carga superficial negativa.

Palavras chave: Espinélio inverso; solução sólida, fotocatalise heterogênea; atividade antimicrobiana.

ABSTRACT

Title: Evaluation of the photocatalytic and antimicrobial properties of the solid solution $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ obtained by the modified Pechini method.

Author: Jacqueline Morais da Costa

Advisers: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Dr^a. Márcia Rejane Santos da Silva

Zinc stannate (Zn_2SnO_4) and magnesium (Mg_2SnO_4) spinel were combined in order to obtain a solid solution $(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ in compositions $x = 0; 0.25; 0.50; 0.75$ e 1.0 , using the modified-Pechini method, in order to evaluate the influence of the Zn^{2+} ions substitution by Mg^{2+} ones in the spinel lattice for application as photocatalysts and antimicrobial agents. Photocatalysts were characterized by the X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), Ultraviolet-visible Spectroscopy (UV-Vis), Raman Spectroscopy, Fotoluminescence Spectroscopy (PL) and surface area measurements (S_{BET}). XRD results showed that the materials presented a high long range order. The substitution between the metals in the crystalline lattice led to the existence of additional Raman modes, infrared band displacements, increase in band gap values and different photoluminescent emission profiles in the visible spectrum, varying the region from lowest to highest energy with the increase in Mg^{2+} in the structure. Zn_2SnO_4 presented greater short-range organization. Some parameters were evaluated in the photodiscoloration: catalyst calcination temperature (800 and 900°C), different dye concentrations ($10, 20$ and 40 mg.L^{-1}) and pH (3 and 6). The results showed that the solid solutions presented excellent results. For the intermediate compositions the efficiency can be attributed to its high surface area, reaching 90% in times less than 3 h , even with double the concentration and decrease of the pH of the solution. For Zn_2SnO_4 it may be related to lower distortion making electron-hole recombination difficult. In relation to the antimicrobial tests, the intermediate compositions were efficient in inhibiting the growth of the bacterial strains against the bacteria *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, being the Gram negative more sensitive to the inhibitory action of the materials, being able to be attributed to the greater negative surface charge.

Keywords: Reverse spinel; solid solution; heterogeneous photocatalysis; antimicrobial activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina do tipo espinélio adaptado de [5].	13
Figura 2: Reações envolvidas no processo Pechini modificado[71].	20
Figura 3: Processo de excitação e emissão para um material aleatório[94].	21
Figura 4: Mecanismo fotocatalítico para um semicondutor[109].	28
Figura 5: Fluxograma do procedimento de obtenção da solução sólida.	43
Figura 6: Difratoograma de raios -X dos pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados à diferentes temperaturas.	48
Figura 7: Difratoogramas da solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ calcinados à (a) 800°C e (b) 900°C .	49
Figura 8: Espectros de IV dos pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados à diferentes temperaturas.	52
Figura 9: Espectros de IV da solução sólida calcinada à 800°C (a) e 900°C (b).	55
Figura 10: Espectros de Raman dos pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados a 800°C e 900°C .	57
Figura 11: Espectros de IV-Vis dos pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados à diferentes temperaturas.	60
Figura 12: Espectros de FL dos pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados a 800°C e 900°C .	63
Figura 13: Espectros de fotoluminescência da solução sólida calcinados à 800°C (a) e 900°C (b).	65
Figura 14: Dados da deconvolução referentes aos espectros FL da solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ a 800°C .	66
Figura 15: Dados da deconvolução referentes aos espectros FL da solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ a 900°C .	67
Figura 16: Procedimento experimental dos testes fotocatalíticos.	76
Figura 17: Medidas de pH de carga zero da solução sólida calcinada a 800°C (a) e 900°C (b).	77
Figura 18: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 6 (a) fotólise sem catalisador; e após fotocatalise utilizando os pós de (b) Zn_2SnO_4 , (c) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (e) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (f) Mg_2SnO_4 calcinados à 800°C .	80

Figura 19: Percentuais de descoloração referente a banda 411 nm em pH 6, utilizando a solução sólida calcinada à 800 °C.	81
Figura 20: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 6 após Fotocatálise utilizando os pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados à 900°C.	83
Figura 21: Percentuais de descoloração referente a banda 411 nm em pH 6, utilizando a solução sólida calcinada a 900 °C.	83
Figura 22: Reações de desprotonação da molécula do remazol amarelo ouro acidificada em $\text{pK}_{a1}=3$, $\text{pK}_{a2}= 3,5$ e $\text{pK}_{a3}=6^{[71]}$	85
Figura 23: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 3 (a) fotólise sem catalisador; e após fotocatalise utilizando os pós de (b) Zn_2SnO_4 , (c) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (e) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (f) Mg_2SnO_4 calcinados à 800°C.	86
Figura 24: Percentuais de descoloração referente a banda 411 nm em pH 3, utilizando a solução sólida calcinada à 800 °C.	87
Figura 25: Espectros de UV-Vis das soluções do corante a 20 mg.L ⁻¹ em pH 6 após fotocatalise utilizando os pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados à 800°C.	89
Figura 26: Percentuais de descoloração referente a banda 411 nm a 20 mg.L ⁻¹ em pH 6, utilizando a solução sólida calcinada à 800 °C.	90
Figura 27: Espectros de UV-Vis das soluções do corante a 40 mg.L ⁻¹ em pH 6 após fotocatalise utilizando os pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados à 800°C.	92
Figura 28: Percentuais de descoloração referente a banda 411 nm a 40 mg.L ⁻¹ em pH 6, utilizando a solução sólida calcinada à 800 °C.	93
Figura 29: Fluxograma do procedimento referente aos ensaios antimicrobianos.	98
Figura 30: Método colorimétrico para leitura visual do teste CIM.	99
Figura 31: Representação das estruturas das bactérias Gram-positiva e Gram-negativa ^[211]	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Métodos de obtenção do Zn_2SnO_4 na forma de partícula.....	17
Tabela 2: Métodos de obtenção para o Mg_2SnO_4	18
Tabela 3: Reagentes utilizados na obtenção da solução sólida.	41
Tabela 4: Parâmetro de rede, largura a meia altura (plano 3 1 1), volume da célula unitária, e 2θ (plano 3 1 1) da solução sólida calcinada a 800°C e 900°C.	50
Tabela 5: Percentuais em massa teórico e experimental de Zn, Mg e Sn da solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ (valores entre parenteses representam o valor experimental).....	51
Tabela 6: Modos vibracionais do Zn_2SnO_4 e $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$ calcinadas à diferentes temperaturas.....	53
Tabela 7: Modos vibracionais do $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$ calcinadas à diferentes temperaturas.....	53
Tabela 8: Modos vibracionais do $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 calcinadas à diferentes temperaturas.....	54
Tabela 9: Simetria de Modo vibracionais de Zn_2SnO_4 e $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$ calcinados a 800 e 900 °C.....	59
Tabela 10: Simetria de Modo vibracionais de $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 calcinados a 800 e 900 °C.....	59
Tabela 11: Energia de band gap da solução sólida calcinada a diferentes temperaturas.....	61
Tabela 12: Valores da área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (P_{BET}), tamanho de cristalito (TC) e quantidade de cristalitos por partícula (P_{BET}/TC) da solução sólida, calcinada à 800 e 900°C.....	68
Tabela 13: Informações sobre o corante remazol amarelo ouro.	75
Tabela 14: Valores de pH de carga zero da solução sólida calcinada a 800°C e 900°C.	78
Tabela 15: Concentração inibitória mínima (CIM) da solução sólida calcinada a 800°C frente as bactérias <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i>	100

LISTA DE SIGLAS

ATCC	Coleção de cultura do tipo Americano, do inglês American Type Culture Collection
BHI	Brain Heart Infusion Broth
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CIM	Concentração Inibitória Mínima
C_i	Concentração Inicial
C_f	Concentração Final
D	Doador
DRX	Difração de Raios-X
EECC	Energia de Estabilização do Campo Cristalino
Eg	Gap de energia, do inglês Band Gap
eV	Elétrons-voltz
FL	Fotoluminescência
FRX	Fluorescência de Raios-X
FWHM	Largura a Meia Altura, do inglês Full Width at Half Maximum
ICDD	International Centre For Diffraction Data
IV	Infravermelho
R	Receptor
RNL	Remazol Amarelo Ouro
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio, do inglês Reactive Oxygen Species
S_{BET}	Área Superficial
SC	Semicondutor
PCZ	Ponto de Carga Zero
POA_s	Processos Oxidativos Avançados
UFC	Unidades Formadoras de Colônias
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta Visível

Capítulo 1: Aspectos Gerais

1.1 ESTRUTURA CRISTALINA DOS ESPINÉLIOS

Materiais com estrutura espinélio pertence a uma classe de compostos isoestruturais do espinélio $MgAl_2O_4$. Sua fórmula geral é representada por AB_2X_4 em que X pode ser o átomo de oxigênio, enxofre, selênio ou telúrio^[1]. Do ponto de vista cristalográfico, a estrutura cúbica do espinélio apresenta elementos de simetria do grupo espacial $Fd3m$ ^[2] e foi determinada por Bragg^[3] e Nishikawa^[4] em 1915.

A maioria dos óxidos espinélios tem empacotamento cúbico de face centrada, gerada pelo agrupamento de oito unidades de fórmula AB_2O_4 na célula unitária, ou seja, $A_8B_{16}O_{32}$, em que A representa um cátion metálico locado no centro de um tetraedro e B representa um cátion situado no centro de um octaedro, no qual os vértices são ocupados por oxigênios. (Figura 1).

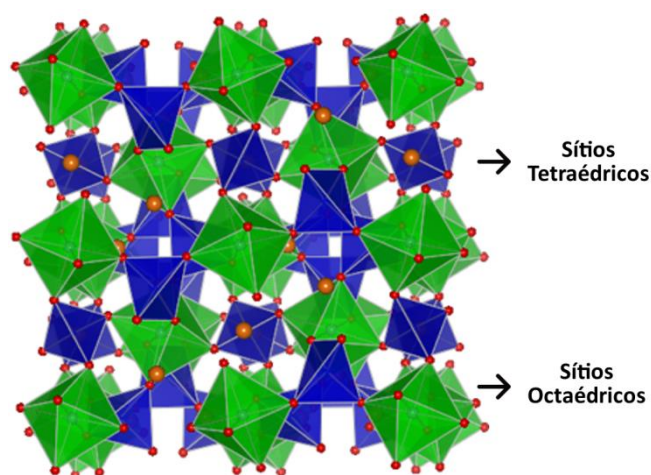


Figura 1: Estrutura cristalina do tipo espinélio adaptado de [5].

A célula unitária da estrutura espinélio é constituída por 96 interstícios, sendo 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. Entretanto, desse total, somente 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo que 8 ocupam sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos na estrutura. Isso corresponde à ocupação de 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos disponíveis^[1,6,7]. Dessa forma, permanecem 56 sítios tetraédricos e 16 octaédricos vazios no espaço intersticial da estrutura.

Os espinélios podem ser classificados de acordo com a distribuição catiônica. Posnjak e Barth^[6] foram os primeiros a identificar que muitos compostos que possuíam estrutura espinélio conteriam quantidades significativas de desordem catiônica. Verwey e Heilmann^[7] introduziram os termos espinélio normal $\{[B_2](A)O_4\}$, espinélio inverso $\{[B](AB)O_4\}$ ^[8] e aleatório para tentar estabelecer as possíveis configurações de cátions da estrutura. Parênteses () correspondem aos sítios octaédricos e colchetes [] sítios tetraédricos. No primeiro caso, os cátions A ocupam os sítios octaédricos e os cátions B encontram-se nos sítios tetraédricos. Por outro lado, nas estruturas inversas, os cátions A ocupam os sítios octaédricos, enquanto que os cátions B situam-se tanto nos sítios tetraédricos quanto octaédricos^[9].

Especificamente, para óxidos de fórmula AB₂O₄ existem oito cargas para serem balanceadas e isto pode ser obtido através de três combinações de cargas catiônicas: (A²⁺ + 2B³⁺), (A⁴⁺ + 2B²⁺) e (A⁶⁺ + 2B). Estas atribuições são comumente conhecidas como espinélios 2-3 (NiFe₂O₄, ZnAl₂O₄, CuFe₂O₄), 4-2 ou 2-4 (Zn₂SnO₄, GeFe₂O₄, Mg₂TiO₄) e 6-1 (MoLi₂O₄, WAg₂O₄).

As propriedades físicas dos espinélios dependem não só da natureza dos íons metálicos, mas também da distribuição destes íons nos sítios tetraédricos e octaédricos. Alguns metais apresentam preferência por ocupação em sítios tetraédricos, outros em sítios octaédricos. Os principais fatores que influenciam nessa distribuição de íons, incluem a temperatura de obtenção do material, configuração eletrônica, energia eletrostática, efeitos do campo cristalino e a relação entre o tamanho do íon e o tamanho do interstício^[1,10].

Considerando um espinélio do tipo A²⁺(B³⁺)₂O₄ (2-3), os cátions trivalentes B³⁺ são muitas vezes menores que os cátions divalentes A²⁺ (maior carga, maior atração eletrostática), havendo assim, tendência para que esses cátions B³⁺ ocupem sítios octaédricos. Um exemplo seria o MgAl₂O₄^[1] que é um espinélio normal no qual íons Al³⁺ ocupam apenas sítios octaédricos e os íons Mg²⁺ assumem coordenação tetraédrica. Sendo assim, esperaria-se que espinélios para os quais o raio de B³⁺ fosse menor que o raio de A²⁺

adotassem esta configuração, mas temos um exemplo típico de um espinélio inverso do tipo 2-3 a NiFe₂O₄, em que o Fe³⁺ ocupa ambos os sítios.

Outro fator de grande importância é a influência da Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) para íons de metais de transição. Boa parte dos íons de metais de transição que compõem uma estrutura espinélio encontram-se em um estado de spin alto, tanto em coordenação octaédrica, quanto tetraédrica, por conta das ligações com oxigênio que estão situados nos vértices dos poliedros, já que o oxigênio é considerado um ligante de campo fraco^[11]. Para íons d⁵(Fe³⁺, Mn²⁺) e d¹⁰(Zn²⁺, Ga²⁺) não existe estabilização para qualquer uma das configurações. Para outros íons trivalentes Ti³⁺(d¹), V³⁺(d²), Cr³⁺(d³) e Mn³⁺(d⁴), o campo-cristalino impõe a preferência pela coordenação octaédrica. Desta forma, cátions de metais de transição preferem sítios com maior energia de estabilização e a magnitude do campo cristalino de coordenação tetraédrica equivale a 4/9 do campo octaédrico. Íons divalentes do tipo Fe²⁺(d⁶), Co²⁺(d⁷), Ni²⁺(d⁸) e Cu²⁺(d⁹) quando estão associados a cátions trivalentes também podem ocupar sítios octaédricos. Como exemplo, podemos citar o espinélio Fe₃O₄, onde os íons Fe²⁺ e Fe³⁺ apresentam configuração d⁶ e d⁵, respectivamente^[11]. O íon férrico, (Fe³⁺) apresenta EECC igual a zero, então cede metade dos sítios octaédricos para as espécies Fe²⁺ que apresentam uma EECC igual a -4Dq, tendo preferência por coordenação octaédrica, {[Fe³⁺](Fe²⁺,Fe³⁺)}O₄. Para o Mn₃O₄ os íons Mn²⁺ e Mn³⁺ apresentam configuração d⁵ e d⁴. Neste caso, os íons bivalentes Mn²⁺ apresentam EECC nula, já os íons Mn³⁺ apresentam uma EECC igual a -6Dq dando preferência a sítios octaédricos, sendo assim, um espinélio normal {[Mn²⁺](Mn³⁺)O₄}^[12]. A distribuição preferencial dos cátions por sítios tetraédricos e octaédricos tem sido relatada e explorada com sucesso em diversos trabalhos, há décadas ^[13-18].

O estanato de zinco (Zn₂SnO₄) e o de magnésio (Mg₂SnO₄) são óxidos com estrutura do tipo espinélio inverso de simetria cúbica^[19,20], em que zinco e magnésio estão coordenados a oxigênio em simetria octaédrica e tetraédrica de notação [Zn²⁺](Sn⁴⁺Zn²⁺)O₄ e [Mg²⁺](Sn⁴⁺Mg²⁺)O₄. Estes espinélios apresentam aplicações promissoras no campo da ciência dos materiais. O Zn₂SnO₄ é semicondutor transparente do tipo n, com um band

gap direto^[21]. Apresenta alta mobilidade eletrônica, alta condutividade elétrica e baixa absorção no visível^[22], e vem ganhando destaque devido as suas propriedades ópticas, elétricas, semicondutoras e fotocatalíticas, as quais tem sido utilizados em uma vasta gama de aplicações, incluindo: material de detecção de gás^[23], dispositivos fotoeletrônicos, células sensibilizadoras para detecção de corantes^[24], material anódico para pilhas de lítio^[25], adsorvente para remoção de corante^[26] e como fotocatalisador para degradação de benzeno^[27], fenol^[28] e corantes têxteis^[22,29,30]. Por outro lado, o estanato de magnésio apresenta propriedades dielétricas^[31,32], com forte potencial de aplicação em baterias de lítio^[33] e capacitores^[34]. E, além disso, propriedades luminescentes ^[35,36,37] e fotocatalíticas^[38] pouco exploradas.

1.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO PARA $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

A literatura reporta diversos trabalhos acerca da síntese dos espinélio em estudo por diferentes métodos^[40-49]. Em geral, as reações no estado sólido e as que envolvem métodos por via úmida (hidrotermal, sol gel e precursores poliméricos), influenciam não só a obtenção do material final, mas diretamente nas propriedades estruturais do material, como a microestrutura, cristalinidade, tamanho da partícula entre outros. Na Tabela 1 estão descritos alguns trabalhos do Zn_2SnO_4 quanto aos métodos de síntese utilizados, temperatura e tempo de calcinação e as fases obtidas.

Um dos primeiros relatos na obtenção do Zn_2SnO_4 foi por Coffeen^[39] através de um método úmido. Em geral, o método mais reportado na literatura para a síntese do estanato de zinco é o hidrotermal convencional. Trata-se de um método viável na preparação de vários óxidos, com alta pureza e morfologia bem definida, rápido aquecimento, embora exija longos tempos de reação em muitos casos.

Tabela 1: Métodos de obtenção do Zn₂SnO₄ na forma de partícula.

Método de síntese	Temperatura (°C)	Tempo de calcinação	Fases obtidas
Reação no estado sólido [40]	1000	3h	Zn ₂ SnO ₄
	1280		
Hidrotermal convencional [41-43]	200	24h	Zn ₂ SnO ₄
	100	6h	
	200	48h	Zn ₂ SnO ₄ e SnO ₂
	120	24h	Zn ₂ SnO ₄ e SnO ₂
	800	3h	
	130	6h	ZnSnO ₃ Zn ₂ SnO ₄ , SnO ₂
Hidro/co-precipitação [44,45]	220	72h	Zn ₂ SnO ₄ e SnO ₂
	120	2,5h	
	1000	1h	
	220	24h	Zn ₂ SnO ₄ e SnO ₂
	60	12h	
	550	2h	
Hidrotermal/ Redução carbotérmica [46]	180	24h	Zn ₂ SnO ₄ Zn ₂ SnO ₄ /C
	80	12h	
	600	2h	
Hidrotermal assistido por microondas [22,47]	250	5, 10, 20 min	Zn ₂ SnO ₄
	100	10h	
	190	5, 12, 30, 60 min	Zn ₂ SnO ₄ ZnO
	85	12h	
Co-precipitação [48]	700	3h	Zn ₂ SnO ₄ e SnO ₂

Na Tabela 2, estão reportados os principais métodos de síntese para o estanato de magnésio. Neste caso, o método de reação no estado sólido é o mais relatado e tem por principal característica elevadas temperaturas e longos tempos de calcinação.

Diante dos espinélios apresentados, sintetizar a solução sólida (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ resultante da combinação desses dois materiais é uma das propostas deste trabalho. É importante destacar que as propriedades desta solução não foram tão bem exploradas. Foram encontrados cinco trabalhos reportados na literatura, todos utilizando o método de reação no estado sólido para obtenção dos pós^[59-63].

Tabela 2: Métodos de obtenção para o Mg₂SnO₄.

Método de síntese	Temperatura (°C)	Tempo de calcinação	Fases Obtidas
Ativação mecânica/ reação no estado sólido [50]	800 – 1350	8-175h	Mg ₂ SnO ₄ / SnO ₂ /MgO
	750-1000	8h	Mg ₂ SnO ₄ / SnO ₂
	1200	12h	Mg ₂ SnO ₄
	1550	24h	Mg ₂ SnO ₄ / SnO ₂ /MgO
Reação no estado sólido [37, 51-53]	600-1350	12h	Mg ₂ SnO ₄
	1200	4h	Mg ₂ SnO ₄ :Eu/ Eu ₃ O ₂
	1350	10	
	1500	6h	Mg ₂ SnO ₄
	1600	2h	
Hidrotermal convencional [38,54]	900	24h	Mg ₂ SnO ₄ / SnO ₂
	160	12 h	
	500	4h	
Co-precipitação [55]	500	12 h	SnO ₂
	700		Mg ₂ SnO ₄
	800		MgSnO ₃ /SnO ₂
	900		Mg ₂ SnO ₄
Rota peróxido [56]	600	8h	MgSnO ₃
	700	8h	Mg ₂ SnO ₄ / SnO ₂
	900	1h	Mg ₂ SnO ₄
Precusores poliméricos [57]	700	1h	Mg ₂ SnO ₄
Sol Gel [58]	800	1h	Mg ₂ SnO ₄ /SnO ₂

Kovacheva e colaboradores^[59] foram os primeiros a relatarem a síntese de estanato de magnésio e zinco (Mg_{1-x}Zn_x)₂SnO₄ com 0<x<2, em patamares de 800 °C por 6h e 1000 °C por 24h e avaliaram as propriedades condutoras do sistema.

Chen^[60], sintetizou alguns membros da solução sólida (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ (0 ≤ x ≤ 0,09), sendo que as amostras foram calcinadas em temperaturas de 1200, 1450-1600 °C por 4 h. Mesmo com estas altas temperaturas de calcinação, a solução monofásica não foi obtida resultando em pequena quantidade de SnO₂ como fase secundária. Por último, os autores

verificaram a eficiência da solução sólida como material dielétrico para micro-ondas.

Kitaura *et al*^[61] sintetizaram Mg₂SnO₄:Mn, Zn₂SnO₄:Mn e Zn_{2x}Mg_{2(1-x)}SnO₄:Mn, 0,50% mol de Mn e x= 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0 a partir das calcinações de 800 °C por 20 min e 1200 °C durante 3h. As propriedades fotoluminescentes sob influência da adição de Zn²⁺ foram investigadas.

Liu ^[62] obteve misturas de (Zn,Mg)₂SnO₄, (Zn,Mg)SnO₃ e SnO₂ sendo x = 0,2; 0,4; 0,6 para (1-x)ZnO–xMgO–SnO₂. As calcinações variaram de 1000 até 1400 °C por 4 h. Em estudo recente, este mesmo autor em colaboração com outros autores^[63] sintetizaram a solução sólida (Zn_{1-x}Mg_x)₂(Sn_{0,12}Ti_{0,88})O₄ x= 0; 0,5; 0,10; 0,15; 0,20 em temperaturas de 900 a 1200 °C por 4 h e como fase secundária obtiveram ZnO.

O método Pechini modificado foi escolhido neste trabalho devido a sua elevada homogeneidade química, controle da estequiometria, baixo custo, uma vez que os reagentes usados em grandes quantidades são relativamente baratos, e o método apresenta uma boa reprodutibilidade, quando comparado a outros métodos de síntese química para obtenção dos pós cerâmicos. Nosso grupo de pesquisa já obteve com sucesso pós de Mg₂SnO₄ pelo método dos precursores poliméricos em uma temperatura inferior a 700°C^[64]. No entanto, essa rota de síntese utilizava o cloreto de estanho como precursor, sendo necessária a lavagem por vários dias para remoção de íons cloreto. Pelo método Pechini modificado^[65] partículas de Zn₂SnO₄ monofásicas calcinadas à 700 °C^[57] e Mg₂SnO₄ monofásico calcinado à 900 °C^[66], já foram obtidas pelo grupo também. No entanto, nenhum trabalho relatando a síntese da solução sólida (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ para x= 0,25; 0,50; 0,75, em combinação com seus extremos na forma de pós pelo método citado foi encontrado.

1.2.1 Método Pechini

O método Pechini^[67] consiste na formação de um complexo estável entre um ácido hidroxicarboxílico e cátions em uma solução aquosa obtidos a partir dos reagentes precursores. Em seguida, ocorre uma reação de poliesterificação, a partir da adição de um poliálcool (geralmente o

etilenoglicol), sendo levemente aquecida (80-100 °C) sob agitação constante, resultando em uma rede rígida de um polímero orgânico ramificado com cátions uniformemente distribuídos^[68].

Na etapa seguinte, ocorre uma pré-calcinação, sendo que o poliéster é decomposto em CO_2 e H_2O . Para a decomposição das cadeias poliméricas, a faixa de temperatura utilizada é entre 300 e 350 °C, resultando em um material semicarbonizado denominado “puff”. A decomposição da parte orgânica residual ocorre em temperatura mais alta (geralmente em torno de 500 °C), quando há também a cristalização do produto final^[68,69].

As relações ácido cítrico/metálico e ácido cítrico/etilenoglicol são fatores importantes na síntese de óxidos metálicos pelo método Pechini. A primeira relação está associada diretamente à estequiometria dos óxidos, buscando garantir que todos os cátions estejam quelados. Na Figura 2 estão representadas as reações orgânicas envolvidas no processo de síntese pelo método Pechini modificado ^[69,70].

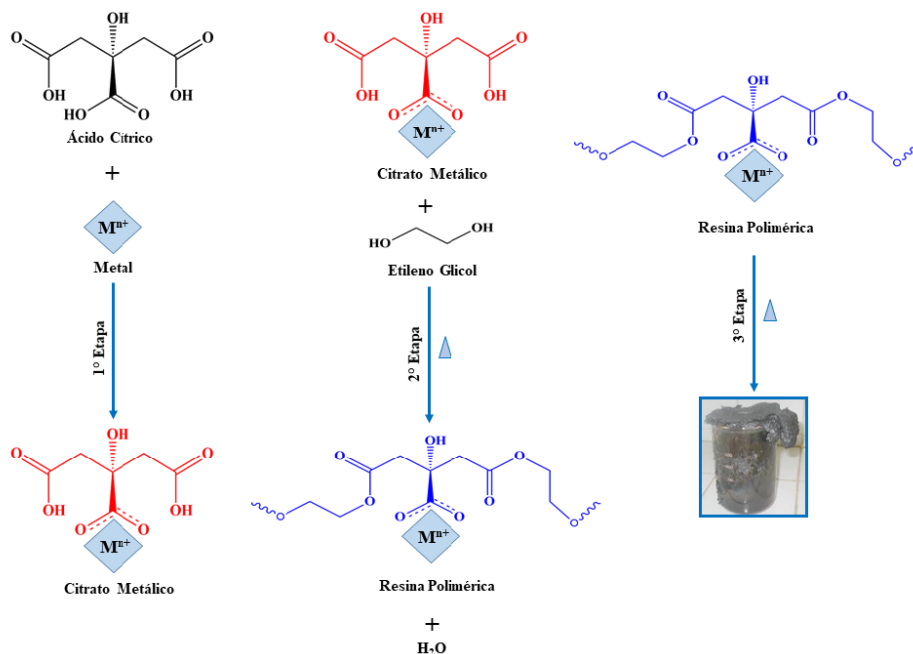


Figura 2: Reações envolvidas no processo Pechini modificado^[71].

Este método, como já foi mencionado, apresenta algumas vantagens: controle preciso da estequiometria; temperaturas relativamente baixas, simplicidade no processo, pós com partículas finas e homogeneidade química. Algumas desvantagens também são encontradas: grande perda de massa e formação de aglomerados^[72,73].

É importante salientar que o método vem sendo empregado com sucesso na preparação de pós monofásicos de diversos óxidos^[74-76], mostrando também grande aplicação na obtenção de filmes finos cerâmicos de composição homogênea^[77,78], isso evidencia a flexibilidade e versatilidade do método pelo simples ajuste de variáveis.

1.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

Vários trabalhos são publicados relatando a emissão Fotolumincente (FL) à temperatura ambiente em diferentes óxidos como titanatos^[79,80,81], zirconatos-titanatos^[82,83], tungstatos^[84,85] e molibdatos^[86,87], inclusive em óxidos com estrutura do tipo espinélio^[88-90].

O Fenômeno da luminescência de uma determinada substância consiste na emissão de radiação eletromagnética a partir de uma fonte excitadora^[91]. Os elétrons são excitados para um orbital mais energético e após um determinado tempo, retornam ao seu estado fundamental promovendo a liberação de energia. Os níveis entre o estado fundamental e o estado excitado podem ser curtos e essa emissão ocorre na forma de fônons sendo definido como decaimento não radiativo. Por outro lado, se a diferença entre os níveis de energia for grande, a tendência é que no processo de decaimento ocorra uma emissão radiativa^[92,93]. A Figura 3 representa o processo de decaimento para uma substância aleatória.

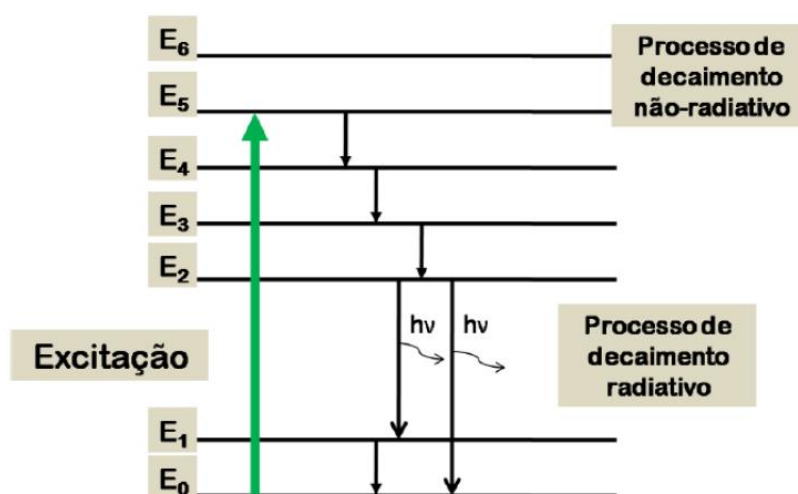


Figura 3: Processo de excitação e emissão para um material aleatório^[94].

1.3.1 Fotoluminescência dos Espinélios de Zn₂SnO₄ e Mg₂SnO₄

Para a maioria dos óxidos com estrutura do tipo espinélio, existem muitos trabalhos que relatam a emissão fotoluminescente observada, com base na desordem estrutural, morfologia, transições banda-banda e defeitos de superfície desses materiais, influenciados pelo método de síntese e parâmetros operacionais.

Ali *et al.*^[95] sintetizaram nanopartículas de Zn₂SnO₄ pelo método hidrotérmico e investigaram as propriedades fotoluminescentes sob diferentes comprimentos de onda de excitação. Foi observado nos espectros uma banda larga na faixa de 430 a 700 nm sob excitação de 325 nm. Após a deconvolução, as componentes de emissão azul (432 nm) verde (508 nm) e laranja (590 nm) foram observadas.

A faixa verde é dominante e atribuída apenas as vacâncias de oxigênio, enquanto que as componentes azul e laranja foram atribuídas as vacâncias de oxigênio, de estanho e oxigênio intersticiais. Sob excitação de 333,6 nm a emissão em 432 nm desaparece, enquanto que as faixas 508 e 590 nm permanecem visíveis e uma nova banda localizada em 653 nm torna-se dominante. Para esta última emissão nenhum defeito foi atribuído. Como a profundidade de penetração do laser é maior a 333,6 nm do que a 325 nm, os defeitos na origem das bandas verde e laranja estão localizados na superfície e abaixo da superfície das nanopartículas. Sob excitação de 457,9 nm, a forma da banda FL muda drasticamente, observando-se quatro bandas gaussianas localizadas em 539 nm, 563 nm, 601 nm e 660 nm. Esta última banda certamente corresponde à banda de 653 nm observada sob excitação de 333,6 nm.

De forma semelhante, em 601 nm corresponde a de 590 nm observado sob uma excitação de 333,6 nm. Todos os defeitos na origem das quatro bandas FL estão localizados na maior parte das nanopartículas. Também foi observado que as intensidades de FL sob excitações de 325 nm e 333,6 nm são cerca de 20 vezes menores do que as obtidas a 457,9 nm. Isto pode ser devido à presença de estados superficiais, que são relacionados frequentemente na recombinação não radiativa de portadores de carga

fotogenerados. A determinação da natureza desses defeitos e da localização exata de seus níveis de energia necessitam segundo o autor de maiores investigações.

Joseph, *et al.*^[88] também sintetizaram o estanato de zinco pelo método hidrotérmico e avaliaram suas propriedades fotoluminescentes. Os espectros de FL à temperatura ambiente, foram registrados no intervalo de 250 – 500 nm de comprimento de onda. Uma forte banda de emissão centrada em 397 nm e duas bandas fracas em 452 e 468 nm foram observadas e essas duas últimas atribuídas a defeitos cristalinos.

Nanofios do estanato de zinco foram sintetizados pela primeira vez por Wang e colaboradores^[89], pelo método de evaporação térmica e tratados termicamente à 1000 °C por 2 h. O espectro da FL medido à temperatura ambiente, revela uma banda de emissão verde estável e ampla, centrada em 493 nm, que foi atribuída as vacâncias de oxigênio, e que segundo os autores, surge devido à elevada área superficial específica dos nanofios, induzindo assim a novos níveis de energia na região do band gap.

Su, *et al.*^[90] também sintetizaram nanofios de Zn₂SnO₄ pelo método de evaporação térmica. O espectro de FL apresentou uma emissão larga na faixa azul-verde com comprimento de onda de 300-600 nm, centrada em 580 nm à temperatura ambiente. Os autores atribuíram esse centro de luminescência as vacâncias de oxigênio que se originam do próprio método de síntese, devido a insuficiência de oxigênio no processo de evaporação. Resultados semelhantes foram relatados por Wang e colaboradores^[96] que verificaram também a forte influência da temperatura na intensidade da emissão verde-azul da FL. Observou-se que a intensidade diminui rapidamente com o aumento da temperatura, quase suprimida quando as amostras foram tratadas a 973 °C por 3 h, isso sugere claramente que a emissão verde-azul é originada pelas vacâncias de oxigênio. A emissão verde-azulado também foi atribuída aos estados de superfície.

Wang, *et al.*^[44] sintetizaram esferas ocas de Zn₂SnO₄ puro e dopado com Dy³⁺ pelo método de co-precipitação. Os espectros de FL quando excitados à 300 nm à temperatura ambiente exibem dois picos de emissão em torno de 360 e 405 nm. Como o band gap do estanato de zinco é em

torno de 3,6 eV, a emissão em 360 nm foi atribuída a transição banda à banda. Para sintetizar as esferas ocas, o precipitado foi submetido a uma calcinação à 1000 °C por 2h. As vacâncias de oxigênio são inevitavelmente geradas por uma insuficiência de oxigênio no processo de calcinação. Além disso, a transformação da forma cúbica metaestável para uma forma esférica altamente estável favorece a existência de grandes quantidades de vacâncias de oxigênio. Estas vacâncias de oxigênio induzem a formação de novos níveis de energia no intervalo da banda das esferas ocas de Zn₂SnO₄. Para estes níveis de energia mais profundos, a emissão desloca-se para um maior comprimento de onda e a emissão de 405 nm é observada. A emissão banda a banda de Zn₂SnO₄ não é influenciada pela adição dos íons Dy³⁺, apenas a intensidade da componente em 405 nm é influenciada pela concentração do dopante.

Nanofios monocristalinos de Zn₂SnO₄ foram preparados com sucesso pelo método de deposição química a vapor e suas propriedades FL foram investigadas^[97]. Os espectros da FL mostram fortes bandas de emissão na região laranja e vermelho centrada em 606 e 630 nm, respectivamente. A componente laranja foi atribuída a interação entre as vacâncias de oxigênio, estanho intersticial e oxigênio intersticial. A intensidade da FL e a banda de emissão podem variar com a estequiometria Zn/Sn. Dois tipos diferentes de Zn e Sn que ocupam sítios octaédricos em espinélios inversos podem estar desordenados. As estruturas espinélias podem acomodar grandes desvios em relação a estequiometria como também defeitos pontuais, especialmente para os cátions Zn e Sn que podem existir em espinélios inversos não estequiométricos, o que afeta ainda mais as propriedades FL do estanato de zinco. Desta forma, a emissão em 630 nm foi atribuída as vacâncias de estanho e zinco.

A maioria dos trabalhos investigaram a fotoluminescência do estanato de magnésio quando dopado com metais de terras raras ou de transição, sendo que as emissões observadas são fortemente influenciadas pelos dopantes^[98-100].

Nanofios biaxiais de MgO/Mg₂SnO₄ foram preparados pelo processo de evaporação térmica^[101]. A FL do material composto mostrou bandas de

emissão em 440 nm (mais forte) e 470 nm nas regiões violeta-azul e azul, respectivamente. Nanofios de MgO puro exibiram uma banda de emissão larga relativamente fraca centrada em 510 nm na região azul-verde. A intensidade de emissão dos nanofios biaxiais MgO/ Mg₂SnO₄ foi seis vezes maior que a dos nanofios de MgO puro. A maior intensidade da emissão de violeta azulada dos nanofios MgO/Mg₂SnO₄ pode ser devido à maior densidade de defeitos, como interstícios de estanho, vacâncias de oxigênio, centros F ou centros F⁺ criados pela substituição de Mg pelo Sn nas subcamadas de MgO em Mg₂SnO₄.

Lei e colaboradores^[36] também investigaram a influência do íon Mn²⁺ nas propriedades fotoluminescentes do estanato de magnésio. Para isso concentrações do dopante de 0,01 a 10 mol% foram variadas e as amostras foram preparadas pelo método cerâmico. O espectro de emissão de Mg₂SnO₄ dopado a 0,25% de Mn²⁺ sob 267 nm de excitação revela uma banda larga dominante centrada a 499 nm e uma outra emissão fraca na componente azul. A emissão verde de 499 nm pode ser atribuída à transição dos íons Mn²⁺ ocupando os sítios tetraédricos, já que o caráter da luminescência é consistente com a emissão de Mn²⁺. Para a excitação a 499 nm, à temperatura ambiente, duas emissões mais intensas foram observadas em 230 e 267 nm, e outras mais fracas localizadas entre 360 e 460 nm.

Para explicar a fraca emissão do azul, Lei e colaboradores^[36] também sintetizaram Mg₂SnO₄ não dopado. Sua fotoluminescência revelou que o pico de excitação em 230 nm existe também para Mg₂SnO₄ não dopado ou seja a emissão azul, pertence ao espinélio puro. Geralmente, existem duas formas para excitação da luminescência, a indireta onde a excitação para os níveis excitados do semicondutor é seguida por uma transferência de energia do semicondutor para os íons de impureza para produzir a luminescência, e a outra é a excitação direta dos íons de impureza. Observou-se que as características de emissão (posições e perfis) do Mg₂SnO₄:Mn²⁺ obtido por excitação indireta (230 nm) e direta (267 nm) são os mesmos, mas a intensidade da excitação direta é mais fraca, indicando que a luminescência devido à transferência de energia a partir do semicondutor, é mais eficiente.

A razão para a absorção direta ser mais fraca é que as transições Mn^{2+} $d \rightarrow d$ são de spin e paridade proibida.

As propriedades fotoluminescentes do Mg_2SnO_4 em função da dopagem com Eu^{3+} também foram estudadas^[37]. O espinélio foi preparado pelo método de reação no estado sólido, a 1350 °C por 10 h com concentração de Eu^{3+} variando de 0,1 a 10 mol. As amostras foram excitadas sob $\lambda = 254$ nm e o espectro apresentou duas componentes bem distintas. A emissão verde atingiu o pico centrado em 498 nm atribuído à emissão relacionada ao Mg_2SnO_4 , e a emissão vermelha centrada em 616 nm, foi relacionada às emissões do dopante. Além disso, verifica-se que a intensidade de emissão verde a 498 nm aumenta com a concentração de Eu^{3+} e atinge o máximo quando a concentração de Eu^{3+} é de 1 molar. A intensidade de emissão vermelha atinge seu máximo a 616 nm quando 2 molar de Eu^{3+} dopado, segundo o autor a dopagem induz a criação de vacâncias de oxigênio.

Vale ressaltar que até o presente momento, ainda não existe nenhum trabalho que reporte as propriedades fotoluminescentes da solução sólida $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SnO_4$ obtida por nenhum método de síntese.

1.4 FOTODEGRAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

Várias tecnologias avançadas estão sendo empregadas atualmente no tratamento de efluentes. Os processos utilizados geralmente requerem longos tempos na degradação das substâncias orgânicas e muitas vezes não conseguem mineralizar esses compostos. Desta forma, vários métodos de tratamento vêm sendo explorados, entre eles estão os processos oxidativos avançados (POAs) que se baseiam na geração de espécies de oxigênio reativas, principalmente os radicais hidroxilas ($\bullet OH^-$), que são espécies altamente reativas e com alto poder oxidante, ($E_o = 2,80$ V)^[102]. Os radicais hidroxilas podem ser gerados a partir de vários processos como, por exemplo, a partir da fotocatálise heterogênea, que tem recebido crescente atenção por apresentar aplicações ambientais importantes, sendo uma tecnologia eficiente na degradação de poluentes em água e corantes sintéticos provenientes de tingimento têxtil ^[103].

1.4.1 Fotocatálise heterogênea

O princípio envolvendo a fotocatálise heterogênea é a ativação de um semicondutor (SC) por luz solar ou por luz artificial^[104]. A absorção de fótons deverá ter energia igual ou superior ao band gap (E_g) do semicondutor, para que ocorra a excitação do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), tendo como resultado a origem do par elétron/ buraco, (e_{bc}/h_{bv}^+), conforme mostrado na (Eq. 1). Os pares elétron-buraco são responsáveis pelas propriedades oxi-redutoras do semicondutor.



A fotocatálise heterogênea pode ocorrer a partir de dois diferentes mecanismos: o direto e indireto. Para o mecanismo direto a molécula do poluente é oxidada quando adsorvida na superfície do catalisador através da transferência de elétrons sem a formação de compostos intermediários^[105-107]. As cargas fotogeradas encontram um receptor de elétrons (R) podendo ser reduzido na BC e um doador de elétrons (D) podendo ser oxidado na BV adsorvidos na superfície do fotocatalisador, ocorrendo assim a transferência de cargas, conforme descrito nas equações 2 e 3 ^[77,108].



Na reação fotocatalítica sob mecanismo indireto, o radical hidroxila ($\bullet OH^-$) é a principal espécie responsável pela oxidação da molécula orgânica^[105]. O mecanismo de fotoexcitação (indireta) de um semicondutor está representado na Figura 4.

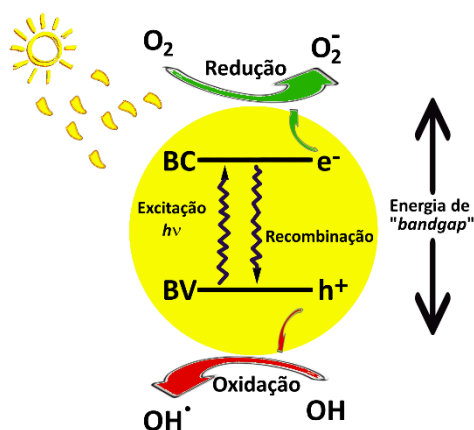


Figura 4: Mecanismo fotocatalítico para um semicondutor^[109].

Outras espécies intermediárias reativas também são formadas em meio aquoso, tais como $O_2^{\bullet-}$ e $HO_2^{\bullet}$ ^[105]. Na maioria dos casos, o receptor de elétrons é geralmente o oxigênio. O oxigênio molecular (O_2) é então reduzido a um radical aniônico superóxido $O_2^{\bullet-}$ (Eq. 4) ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, ao radical hidropéroxido $HO_2^{\bullet}$ (Eq. 5). Estes radicais podem se combinar formando o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 (Eq. 6). O peróxido e hidrogênio pode ser reduzido por elétrons (Eq. 7) ou pode também reagir com o radical superóxido (Eq. 8) formando os radicais hidroxilas. ^[110,111].



1.5 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Alguns fatores podem afetar a eficiência do processo fotocatalítico de descoloração/degradação de soluções de corantes a partir de semicondutores. Entre eles, estão o pH, concentração inicial do corante, concentração do semicondutor, temperatura e propriedades do fotocatalisador.

1.5.1 Efeito do pH

O pH tem forte influência na fotodegradação de corantes, já que variações levam a possíveis mudanças de carga na superfície do catalisador devido à natureza e quantidade de grupos ou espécies adsorvidas. Sob condições ácidas ou básicas, a superfície pode estar protonada ou desprotonada, respectivamente. O corante remazol amarelo ouro, apresenta três pK_a em 3; 3,5 e 6,0. Isso significa que abaixo do pH 3, apenas cargas positivas são encontrados na molécula do corante; na faixa de pH entre 3 e 3,5; uma carga negativa aparece em função da desprotonação do grupo sulfônico. Na faixa de pH de 3,5 a 6, há duas cargas negativas devido à desprotonação do segundo grupo sulfatoetilsulfonila; enquanto que acima do pH 6, há apenas cargas negativas na molécula relacionadas à terceira desprotonação do grupo amida^[112].

1.5.2 Efeito da concentração inicial do corante

A concentração inicial do corante também pode afetar na reação fotocatalítica. Considerando o mecanismo indireto, a porcentagem de descoloração/degradação diminuiu com o aumento da concentração do corante, a uma massa fixa de catalisador. Caso ocorra uma interação entre corante/catalisador, uma maior quantidade de moléculas do corante será adsorvida na superfície do catalisador, conseqüentemente, menos elétrons estarão disponíveis para alcançar a superfície do catalisador e menos radicais $\bullet\text{OH}^-$ serão formados, inibindo assim a fotocatalise. Porém, neste caso, o mecanismo direto poderá ser favorecido^[105-107].

1.5.3 Efeito da concentração do semicondutor

A quantidade de catalisador também tem forte influência no processo fotocatalítico. A degradação é diretamente proporcional à concentração de catalisador, ou seja, o aumento da concentração de catalisador eleva o percentual de degradação. Isso é característico da fotocatalise heterogênea, já que uma maior quantidade de catalisador gera o aumento do número de sítios ativos e, conseqüentemente, uma maior quantidade de radicais ($\bullet\text{OH}^-$).

Mas, o excesso de catalisador dificulta a entrada da radiação devido ao aumento da turbidez da solução, impedindo que a reação aconteça.

1.5.4 Propriedades do fotocatalisador

Para ser um bom fotocatalisador, um semicondutor deve apresentar como particularidade algumas características importantes: elevada área superficial, distribuição uniforme no tamanho das partículas, ausência de porosidade interna e partículas na forma esférica^[113,114].

No presente trabalho, parâmetros como pH da solução do corante, concentração de catalisador, temperatura de calcinação do catalisador e diferentes catalisadores foram modificados de modo a investigar o comportamento dos fotocatalisadores e constatar as melhores condições reacionais.

1.6 PÓS DE Zn₂SnO₄ e Mg₂SnO₄ COMO FOTOCATALISADORES

O estanato de zinco tem se mostrado um material promissor no tratamento de diferentes poluentes^[22,28,41]. Em se tratando de fotocatalise heterogênea, existem muitos trabalhos envolvendo partículas de Zn₂SnO₄ como fotocatalisador para degradação de contaminantes orgânicos, com destaque para os corantes têxteis. A seguir estão descritos alguns trabalhos, dentre uma variedade de artigos encontrados na literatura, sobre a aplicação do estanato de zinco como fotocatalisador.

A degradação fotocatalítica do corante reativo vermelho utilizando o Zn₂SnO₄ sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas foi investigada por Foletto *et al*^[22]. Os experimentos foram realizados sob luz solar em um recipiente de vidro sob agitação magnética contendo 200 mL da solução do corante a 150 mg.L⁻¹ e catalisador obtido por diferentes tempos de síntese (solução corante/proporção de catalisador = 1,0 g.L⁻¹). A amostra preparada em 10 minutos degradou 51% do corante após 270 minutos de irradiação solar, e a amostra preparada em 5 minutos degradou 38% no mesmo tempo de reação. As amostras preparadas em 20 e 30 minutos mostraram atividade similar para remoção de corante, cerca de 25%. A melhor atividade fotocatalítica verificada pela amostra sintetizada em 10

minutos foi atribuída a vários fatores, como alta área superficial e a porosidade.

ZHAO, *et. al* utilizaram soluções dos corantes azul de metileno, rodamina B e o alaranjado de metila, para avaliar a capacidade fotocatalítica dos nanocubos ocos de Zn₂SnO₄ sintetizado pelo método hidrotermal^[115]. Os resultados mostraram que o material apresenta maior seletividade na degradação do azul de metileno chegando a 95 % após 20 minutos de exposição a luz UV (gerada por uma lâmpada Hg 300W). Segundo os autores, a notável atividade do estannato de zinco foi atribuída a sua estrutura oca que contribuiu para adsorção de uma quantidade maior de moléculas do corante na superfície do catalisador,

Estruturas de Zn₂SnO₄/SnO₂ dopado com Zn²⁺, Zn₂SnO₄ puro e SnO₂:Zn foram preparadas através do método hidrotermal por Jia e colaboradores^[116]. A atividade foi avaliada pela degradação do azul de metileno. Nos ensaios, 20 mL da solução do corante a 1·10⁻⁵ M foi adicionado ao recipiente com 0,1g de catalisador. Uma lâmpada UV de 15 W foi utilizada como fonte de irradiação. Os resultados mostraram que o nanocompósito de Zn₂SnO₄/SnO₂ dopado com Zn²⁺ exibiu atividade mais elevada do que o espinelio puro e o óxido de estanho dopado, sendo que este resultados foi atribuído a maior área superficial e a transferência de carga de superfície.

Pelo método de coprecipitação, partículas de Zn₂SnO₄ foram obtidas por Cun, *et al* ^[27] afim de verificar a eficiência fotocatalítica frente ao benzeno. O reator fotocatalítico consiste de um frasco de vidro Pyrex de 100 ml contendo uma lâmpada Hg de 125 W com comprimento de onda de 365 nm. Nos experimentos 0,50g de catalisador foram suspensos em 100 mL de água deionizada, em seguida, 2μL de benzeno foi adicionado a suspensão. Como se sabe, a atividade fotocatalítica de um material muitas vezes, tem forte relação com a área superficial específica. Quanto maior a temperatura e o tempo de calcinação, menor a área superficial. Observou-se que o material calcinado a 500 °C apresentou maior eficiência quando comparado ao material calcinado a 600 °C. Desta forma, o espinelio em estudo apresentou atividade frente ao benzeno embora o mecanismo de decomposição do benzeno não tenha sido estudado.

Anchieta e colaboradores^[28] preparam o Zn₂SnO₄ pelo método hidrotermal e utilizaram em reações fotocatalíticas de degradação do fenol. Os experimentos foram realizados sob luz solar utilizando 0,15 g de catalisador e 150 mL de solução aquosa do fenol a 20 mg.L⁻¹. A degradação das moléculas de fenol foi negligenciada por fotólise direta (apenas com luz solar), apresentando menos de 5% de degradação após 240 minutos de reação. Já na presença do catalisador, após 240 minutos de exposição à irradiação solar, apresentou 98% degradação do fenol. No entanto, o grau de mineralização alcançado após 240 minutos sob irradiação solar foi de 60%, atingindo 80% após 360 minutos de tempo de reação.

Ainda pelo método hidrotermal, Lou *et al*^[41] sintetizaram o Zn₂SnO₄ a fim de verificar a atividade fotocatalítica na degradação de três corantes: dois Reativos Azul Turquesa (λ_{max} = 615 e 595 nm) e o preto reativo. Os experimentos foram realizados em um reator com uma lâmpada Hg de 300W e 365 nm de comprimento de onda avaliando diferentes concentrações do catalisador (20, 40 e 60 mg.L⁻¹) e concentração fixa dos corantes (20 mg.L⁻¹). Os resultados indicaram que a atividade foi dependente da quantidade de catalisador, alcançando saturação nas reações de maior concentração em que o excesso de catalisador dificultou a entrada da radiação impedindo que a reação ocorresse.

Em relação ao Mg₂SnO₄ apenas um trabalho é reportado na literatura reporta na forma de um nanocompósito como fotocatalisador. Qin *et al.*^[38] sintetizaram o precursor MgSn(OH)₆ pelo método hidrotermal e após calcinação o nanocompósito de Mg₂SnO₄/SnO₂ foi obtido. Nanopartículas cúbicas e poliédricas foram obtidas quando a proporção água/etanol foi alterada. As propriedades fotocatalíticas desses compostos foram avaliadas na degradação do corante azul de metileno. A degradação fotocatalítica do azul de metileno foi realizada sob uma lâmpada UV (300 W, 365 nm). Para cada teste de luz UV, 20 mg de catalisadores foram adicionados a 100 mL da solução do corante com concentração inicial de 20 mg L⁻¹. Os resultados indicaram que a capacidade fotocatalítica do Mg₂SnO₄/SnO₂ poliédrico é melhor do que o Mg₂SnO₄/SnO₂ cúbico, exibindo um valor equivalente ao TiO₂ comercial que após 120 minutos de reação apresentou 100% de

degradação. Para o $\text{Mg}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ cúbico apenas 65% foi observado. Segundo os autores essa melhor eficiência pode ser atribuída a maior área superficial do $\text{Mg}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ poliédrico, como também, a maior taxa de formação de pares elétron-buraco na superfície do catalisador atribuída ao desvio da banda de absorção para a região do vermelho em comparação ao $\text{Mg}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ cúbico.

Com relação a solução de sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$, vale ressaltar que até o presente momento, ainda não existe nenhum estudo que avalie as propriedades fotocatalíticas para esse sistema.

1.7 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Nos últimos anos, o surgimento de micro-organismos resistentes a múltiplos fármacos levou ao aumento de pesquisas sobre alternativas para combater a resistência de fungos e bactérias já que representa um risco a saúde humana^[117-120]. Óxidos metálicos foram identificados como potenciais agentes antimicrobianos no combate a diferentes micro-organismos^[121-126].

As bactérias são geralmente caracterizadas por uma membrana celular, parede celular e citoplasma. A parede celular fica fora da membrana celular e é composta principalmente por uma camada de peptidoglicano homogêneo (que consiste em aminoácidos e açúcares). A parede celular mantém a pressão osmótica do citoplasma, bem como a forma celular característica. As bactérias Gram-positivas possuem a parede celular com multicamadas de peptidoglicano com uma espessura entre 20-80 nm^[127,128]. A parede bacteriana Gram-negativa é composta de duas membranas celulares, uma membrana externa e uma membrana plasmática com uma fina camada de peptideoglicano com uma espessura de 7 a 8 nm. O citoplasma, um fluido gelatinoso que enche uma célula, envolve todos os componentes celulares, exceto o núcleo. As funções dessa organela incluem crescimento, metabolismo e replicação. Consequentemente, o citoplasma contém proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos, sais, íons e água (~80% em massa)^[127-130]. Esta composição contribui na condutividade elétrica da

estrutura celular. A carga global das paredes celulares bacterianas é negativa^[128].

A atividade antibacteriana é conhecida de acordo com o *American Heritage Medical Dictionary 2007*, como a ação pela qual o crescimento bacteriano é destruído ou inibido e também descrito em função da área superficial sob contato com os micro-organismos^[131,132]. Agentes antibacterianos são compostos de concentração seletiva capazes de danificar ou inibir o crescimento bacteriano e não são prejudiciais ao hospedeiro. Um agente antibacteriano é considerado bactericida se eliminar bactérias ou como bacteriostático se inibe seu crescimento^[128].

Diferentes métodos foram adotados para a avaliação e investigação da atividade antibacteriana *in vitro*. Esses métodos incluem difusão em disco, diluição em caldo e diluição em ágar^[133]. O método mais comumente utilizado é o método de diluição em caldo, seguido pela contagem de colônias. O método de difusão em ágar (método indireto) é o método mais utilizado e padronizado como método oficial de detecção de atividade bacteriostática^[134]. O método de microdiluição é uma modificação do teste de macrodiluição do caldo, que utiliza os avanços na miniaturização para permitir que múltiplos testes sejam realizados em uma placa de 96 poços. Procedimentos modificados, juntamente com os métodos padrão, também são usados por um grande corpo de pesquisadores^[134].

Os principais mecanismos de atividade antibacteriana de óxidos metálicos podem ser por contato direto das partículas com as paredes celulares, liberação dos íons metálicos e formação de ROS (Espécies Reativas de Oxigênio)^[128]. Desta forma, a atividade antimicrobiana é influenciada pelo tamanho da partícula: quanto menores as partículas, maior a área superfície disponível para interação com microorganismos e maior é o efeito antimicrobiano. Isso sugere a possibilidade também das partículas penetrarem no interior das bactérias. Partículas menores se ligam à superfície celular e perturbam drasticamente as funções de permeabilidade e respiração da membrana, também são capazes de penetrar nas bactérias e causar mais danos, possivelmente interagindo com compostos contendo enxofre e fósforo, como o DNA^[128].

No entanto, o mecanismo de toxicidade ainda não é bem esclarecido, embora muitos pesquisadores tenham analisado alterações na estrutura bacteriana a partir de técnicas microscópicas, algumas questões ainda requerem estudos mais aprofundados^[128].

Com base na literatura, dois trabalhos sobre a utilização do Zn₂SnO₄ como agente antimicrobiano foram encontrados. Para o Mg₂SnO₄ e a solução sólida nenhum trabalho foi reportado. Os primeiros a relatarem foram Emina e colaboradores^[135], os quais sintetizaram o estanato de zinco pelo método hidrotermal e avaliaram sua eficiência como agente bacteriano frente a quatro bactérias, duas bactérias Gram-positivas (*S. aureus* e *B. subtilis*) e duas Gram-negativas (*K. pneumoniae* e *E. coli*), pelo método de difusão de poços. Quatro concentrações das partículas com 20,95 nm do material foram testadas (250, 500, 750 e 1000 µg). A presença da zona de inibição indica a ação biocida para o Zn₂SnO₄. O tamanho da zona de inibição aumenta com o aumento da concentração do material e tem maior eficácia contra as bactérias Gram-positivas. A *B. subtilis*, apresentou maior inibição com 19 mm de halo seguido por uma zona de inibição de 18 mm contra *S. aureus*. Para as Gram-negativas uma atividade antibacteriana moderada foi observada com a zona de inibição de 12 mm.

Ainda segundo os autores^[135], o mecanismo de toxicidade das partículas depende da composição, tamanho, modificação da superfície, propriedades intrínsecas e espécies bacterianas. As partículas ligam-se à membrana celular por interação eletrostática e interrompem a integridade da célula bacteriana, que por sua vez aumenta sua permeabilidade levando à morte celular. A toxicidade induzida pelos íons Zn²⁺ e Sn⁴⁺ dissolvidos é insignificante e a força de toxicidade das partículas dependem das propriedades tóxicas intrínsecas dos metais pesados.

No segundo trabalho, o Zn₂SnO₄ também foi sintetizado pelo método hidrotermal^[136]. A atividade antibacteriana das partículas sintetizadas foi avaliada pelo método de difusão em ágar. Para isso, quatro concentrações diferentes de Zn₂SnO₄ (20, 40, 60, 80 mg·mL⁻¹) foram testadas contra as bactérias Gram-positiva *Staphylococcus aureus* e Gram-negativa *Escherichia coli*. Os resultados mostram claramente a zona de inibição

indicando ação biocida para o espinélio. Para *S. aureus*, a atividade antibacteriana do Zn₂SnO₄ apresentou zona de inibição de 12 mm e contra *E. coli* inibição de 14 mm de halo.

Ainda segundo os autores^[136], a toxicidade das partículas de Zn₂SnO₄ depende da concentração e, em baixa concentração, essas nanopartículas são menos tóxicas. As nanopartículas se ligam à membrana celular por interação eletrostática e obstruem as bactérias que, por sua vez, aumentam a permeabilidade que leva à morte celular. A resistência à toxicidade dos íons Zn²⁺ e Sn⁴⁺ depende das propriedades tóxicas naturais dos metais pesados e não da formação de nanopartículas.

Capítulo 2: Objetivos

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar os pós cerâmicos referentes a solução sólida (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ obtido pelo método Pechini modificado e aplicá-los como fotocatalisador na degradação de corantes e como agente bactericida.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar pós nas composições (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ para x= 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0;
- ✓ Otimizar a síntese das soluções sólidas buscando obter materiais monofásicos;
- ✓ Verificar a influência da substituição do Zn²⁺ pelo Mg²⁺ na estrutura cristalina do espinélio e caracterizá-lo a curto, médio e longo alcance;
- ✓ Determinar as quantidades estequiométricas dos metais na solução sólida pela técnica de fluorescência de raios-X;
- ✓ Avaliar as propriedades fotoluminescentes e texturais da solução sólida;
- ✓ Verificar a influência da temperatura de calcinação e tipo de catalisador, tempo de irradiação, concentração e pH da solução do corante nos ensaios fotocatalíticos;
- ✓ Verificar a influência da substituição do Zn²⁺ pelo Mg²⁺ na estrutura do espinélio avaliando a eficiência fotocatalítica e a atividade antimicrobiana;
- ✓ Avaliar o potencial antimicrobiano, a partir da determinação da concentração inibitória mínima (CIM) dos materiais para as espécies *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Capítulo 3: Síntese dos Pós de (Mg,Zn)₂SnO₄

3.1 INTRODUÇÃO

Materiais com a estrutura do tipo espinélio estão sendo utilizados como modelo para estudos que exploram a alta estabilidade de íons em coordenações octaédrica e tetraédrica. Outro motivo é devido apresentarem capacidade de acomodar diferentes cátions e oferecem propriedades químicas diferentes da fase original.

Essas propriedades, muitas vezes, dependem do método de síntese empregado. Diferentes rotas de síntese são reportadas na literatura para obtenção dos espinélios, podendo ser citadas: reação no estado sólido^[50,51,137], processo sol gel^[48,58], método Pechini^[57,64], hidrotermal convencional^[29,38,95,116] ou assistido por microondas^[22], co-precipitação^[27,55], ativação mecânica^[138], evaporação térmica^[139], fluxo^[140], rota de peróxidos^[56], entre outros. A solução sólida (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄, foi sintetizada utilizando apenas o método cerâmico^[59-63] que requer longos tempos de reação, altas temperaturas de calcinação favorecendo a formação de fases secundárias devido a perda de estequiometria e difícil reprodutibilidade. Nenhum trabalho relata a síntese utilizando processos por via úmida.

Soluções sólidas constituídas pelos óxidos Zn₂SnO₄ e Mg₂SnO₄ de estrutura do tipo espinélio inverso, foram preparadas pelo método de Pechini modificado^[65] na forma de partículas. Este método baseia-se na quelação de cátions a partir da adição de um ácido hidroxicarboxílico, logo após uma reação de poliesterificação é promovida a partir da adição de um álcool polihidroxílico sob aquecimento, afim de obter uma resina polimérica com cátions uniformemente distribuídos. Este método proporciona a obtenção de materiais com elevada homogeneidade, controle estequiométrico, baixo custo e cristalização dos materiais a temperaturas relativamente baixas^[72].

Em relação à aplicação desses óxidos, as propriedades fotoluminescentes foram investigadas à temperatura ambiente. Nos espinélios esta propriedade está associada a formação de defeitos estruturais no band gap causada pela desordem^[35]. Tais defeitos são fortemente influenciados pelo método de síntese^[36], mas nenhum trabalho se refere a fotoluminescência dos espinélios obtidos pelo método de Pechini modificado.

Este capítulo, descreve a obtenção e caracterização desses materiais na forma de partículas a partir do método citado, de modo a avaliar a organização da solução sólida a curto (Raman, UV-Vis, IV), médio (FL), e longo alcance (DRX) como também as propriedades texturais (S_{BET}) e análise elementar (FRX).

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Espinélios de $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SnO_4$ foram sintetizados pelo método de Pechini modificado, seguindo três etapas subsequentes: síntese do citrato de estanho, síntese das resinas poliméricas para as concentrações de $x= 0,0$; $0,25$; $0,50$; $0,75$ e $1,0$, e por último a calcinação. Estas etapas serão descritas detalhadamente no item a seguir.

3.2.1 Reagentes Utilizados

Para preparação dos pós da solução sólida $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SnO_4$, foram utilizados os reagentes de partida listados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes utilizados na obtenção da solução sólida.

Reagentes	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor
Acetato de Zinco	$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	98,0	Vetec
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	Cargil
Ácido Nítrico	HNO_3	P.A	Vetec
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,0	Vetec
Estanho Metálico	Sn	99,0	Vetec
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	P.A.	Vetec
Nitrato de Magnésio	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99,0	Vetec

3.2.2 Síntese dos Pós de $(Zn,Mg)_2SnO_4$

O citrato de estanho foi preparado conforme metodologia descrita por Lucena *et al.*^[65]. Para preparação do citrato de estanho, as massas de cada precursor e do ácido cítrico na proporção 3:1 em mol ácido cítrico:

metal, foram calculadas referentes a cada composição. O estanho metálico granulado foi dissolvido em 100 mL de ácido nítrico a 0,1 mol. L⁻¹ em banho de gelo sob agitação constante. Após total dissolução do estanho por cerca de 3 horas, foi adicionado o ácido cítrico correspondente. O pH do meio reacional foi ajustado para um valor entre 3 e 4 pela adição de hidróxido de amônio, afim de promover a quelação dos cátions, através da desprotonação dos sítios do ácido cítrico. Em seguida, os citratos de zinco e magnésio foram preparados separadamente, a partir de seus respectivos sais: acetato de zinco e nitrato de magnésio. Ambos foram solubilizados em água sob agitação constante, seguido pela adição da quantidade estequiométrica do ácido cítrico correspondente a cada metal.

Com os citratos prontos, a solução de citrato de magnésio foi adicionada lentamente à solução de citrato de estanho sob agitação constante e por último a solução de citrato de zinco. A solução foi aquecida a 70°C e finalmente o etilenoglicol foi adicionado (proporção molar 60:40, ácido cítrico/etilenoglicol). A temperatura foi elevada até 90 °C a fim de reduzir metade do seu volume inicial, através da evaporação da água promovendo a polimerização e obtenção da resina. Em seguida, essa resina foi pré-calcinada a 350 °C por 1,5h, pulverizada e peneirada até se obter granulometria de 200 mesh e submetida a queima em atmosfera de oxigênio, com fluxo de 1,5 L.min⁻¹, a 350 °C por 5 horas a fim de eliminar parte da matéria orgânica residual proveniente do método de síntese. Após tratamento térmico, as amostras foram calcinadas a 600, 700, 800 e 900 °C por 2h, com o intuito de avaliar o processo de cristalização.

A partir de então, todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (UV), espectroscopia Raman (RAMAN), espectroscopia de fotoluminescência (FL) e medidas de adsorção/dessorção de N₂ (S_{BET}). O procedimento experimental está representado na Figura 5.

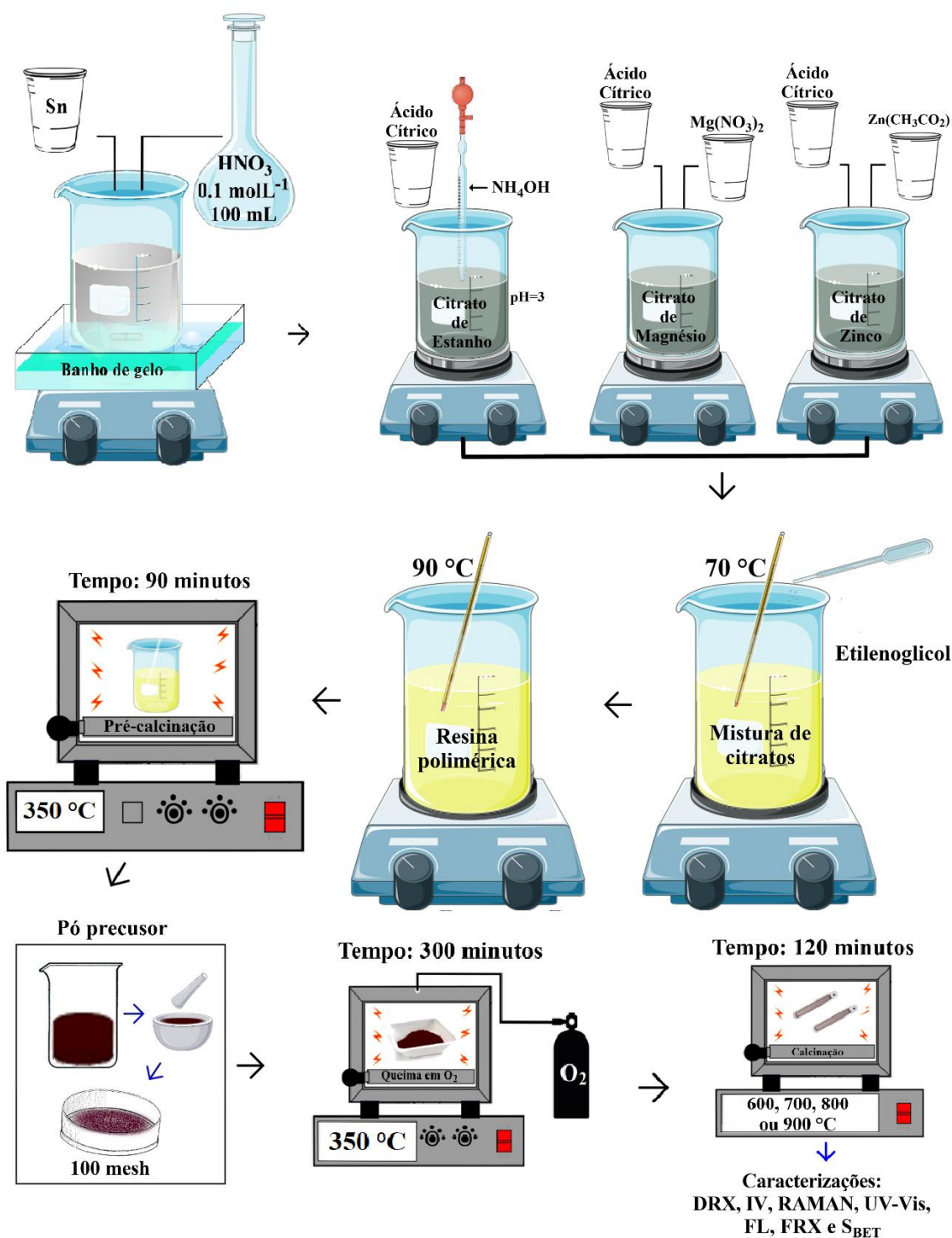


Figura 5: Fluxograma do procedimento de obtenção da solução sólida.

3.2.3 Caracterização dos Materiais

As técnicas de caracterização aqui utilizadas tiveram como principal objetivo verificar a formação de cada espinélio da solução sólida e suas

possíveis modificações a curto, médio e longo alcance. As análises de difração de raios-X, espectroscopia vibracional da região do infravermelho e espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB. As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB. As análises de espectroscopia Raman Confocal e medidas de adsorção/dessorção de N₂ foram efetuadas no Centro de Tecnologia estratégicas do Nordeste CETENE-PE e a de espectroscopia de fotoluminescência no Departamento de Física da UFSCar. As condições de cada análise estão descritas a seguir em seus respectivos tópicos.

• Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro modelo Lab X/XRD-6000, da marca SHIMADZU, com radiação K α do Cobre com fonte monocromática, potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram realizadas varreduras no intervalo 2 θ entre 10 e 80°, com um passo de 0,02° e velocidade de 2° min⁻¹.

Os cálculos dos parâmetros de rede foram realizados no programa Rede 93, utilizando os planos (1 1 1); (3 1 1); (4 4 0) e (5 1 1) da estrutura cúbica dos espinélios. A indexação dos planos foi realizada com base nas fichas cristalográficas ICDD 24-1470 e 24-0723 referentes ao estanato de zinco e de magnésio, respectivamente.

Os valores de largura a meia altura (FWHM) foram obtidos (Eq. 9) a partir das gaussianas dos picos dos difratogramas de raios-X, partindo do pico referente ao plano (3 1 1), que é o de maior intensidade nas estruturas dos espinélios cúbicos, utilizando o programa Peak Fit (Systat Software). O tamanho médio dos cristalitos foi calculado empregando a equação de Scherrer (Eq. 10):

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (9)$$

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

Em que:

D = tamanho médio dos cristalitos;

K = constante de forma (depende do formato do cristalito)

λ = comprimento de onda dos raios -X;

θ = ângulo de difração de Bragg;

β = largura a meia altura corrigida do pico (3 1 1);

B = largura a meia altura do pico (3 1 1) experimental dos espinélios

b = largura a meia altura do pico (hkl) do silício utilizado como referência.

O volume da célula unitária cúbica (V) foi calculado a partir da equação $V = a^3$, em que a é o parâmetro de rede em (Å).

• **Fluorescência de raio-X**

A análise química por fluorescência de raio-X foi realizada no equipamento Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, Modelo XRF-1800 da Shimadzu utilizando amostras em pó prensadas. A quantificação dos elementos foi realizada utilizando padrão interno do equipamento.

• **Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, pelo método transmitância usando pastilha KBr. A varredura foi realizada no intervalo entre 2000-400 cm⁻¹.

Aproximadamente 1,0 mg de cada material foram misturados a 100 mg do brometo de potássio previamente seco em estufa e homogeneizado em almofariz de ágata. Essa mistura foi prensada em prensa hidráulica a fim de formar a pastilha com 0,20 mm de espessura.

- **Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis**

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-2550 da marca SHIMADZU, no modo reflectância utilizando o modo ISR (acessório de integração esférica), para determinação do band gap dos espinélio utilizando o modelo de Wood e Tauc^[141], a partir dos espectros de absorção. As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm.

- **Espectroscopia Raman**

As análises de espectroscopia vibracional Raman Confocal foram realizadas em um Microscópio Óptico da marca Witec de Campo Próximo, modelo Ts150, com módulos para Raman Confocal e para Microscopia de Força Atômica. Laser de Ar⁺ e comprimento de onda de 533 nm registradas na região de 100-1200 cm⁻¹, à temperatura ambiente.

- **Espectroscopia de fotoluminescência**

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos em um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição constituído de um lock-in SR-530. Foi utilizado um laser de Kriptônio para excitação das amostras no comprimento de onda de 350, 7 nm (~3,53 eV). Os espectros foram decompostos utilizando o método de alargamento de linhas gaussianas e a deconvolução dos picos foi realizada usando o programa PeakFit.

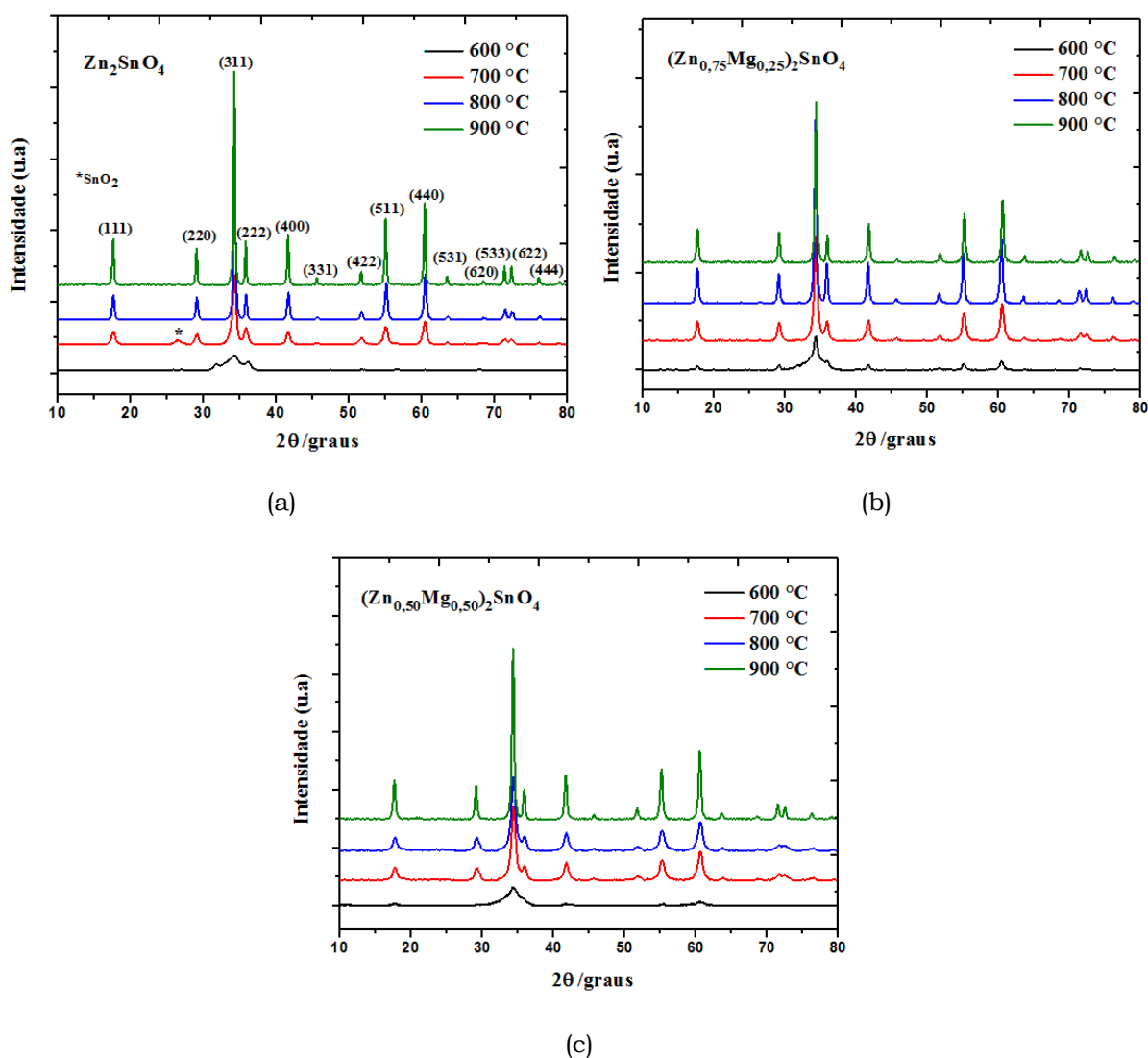
- **Medidas de adsorção/dessorção de N₂**

A fim de avaliar a área superficial dos fotocatalisadores das amostras, foram realizadas medidas em um analisador de adsorção modelo ASAP 2420 da Micromeritics, partindo das isortermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Difração de raios-X

Os materiais obtidos tiveram sua estrutura cristalina avaliada por difração de raios-X. Esta técnica permite a identificação das fases presentes nos materiais com o auxílio da indexação dos planos a partir das suas fichas cristalográficas. As fases Zn_2SnO_4 e Mg_2SnO_4 foram indexadas de acordo com as fichas ICDD 24-1470 e 24-0723, respectivamente, indicando a simetria cúbica para ambos. A fim de acompanhar o processo de cristalização e evolução térmica da solução sólida, padrões de raios-X dos pós cerâmicos calcinados à diferentes temperaturas, estão representados na Figura 6.



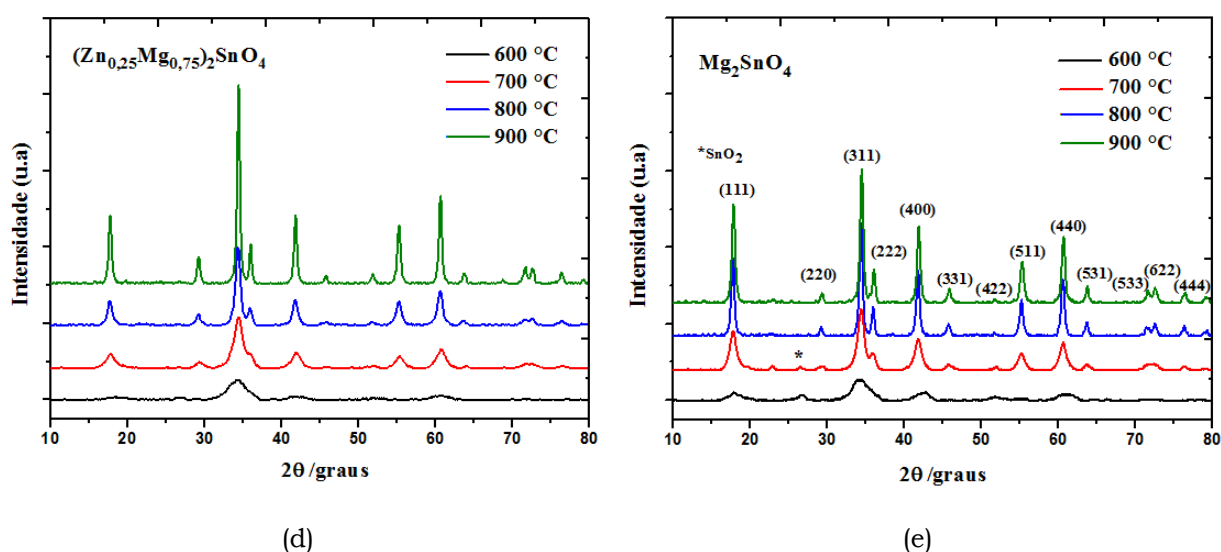


Figura 6: Difratoograma de raios -X dos pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados à diferentes temperaturas.

Os resultados revelam que as amostras Zn_2SnO_4 , $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 calcinadas a 600 °C ainda encontram-se parcialmente desordenadas, principalmente o $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ que apresentou uma menor organização a longo alcance entre os espinélios a essa temperatura. A partir de 700°C os picos tornam-se mais intensos e definidos. Diferentemente, a composição $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$ encontra-se parcialmente organizada já a 600 °C. Ainda a 700 °C, traços de SnO_2 (ICDD 71-5327) foram observados como fase secundária nos difratogramas do $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 com um pico de baixa intensidade em 26,5°. A presença de SnO_2 também foi relatada por outros autores nessas mesmas temperaturas^[55,56] para o estanato de magnésio, o que pode estar relacionado ao caráter instável do material, que se decompõe em temperaturas intermediárias. O aumento da temperatura de calcinação levou a uma melhor definição dos picos para a fase espinélio e o desaparecimento do pico da fase secundária de SnO_2 a 800 °C e 900 °C que suportam a escolha das amostras calcinadas a essas temperaturas para trabalhos futuros.

Os difratogramas de raios-X para todas as composições da solução sólida a 800 °C e 900 °C, estão representados na Figura 7. Nenhum padrão

ICDD para composições intermediárias foi encontrado, mas observa-se que eles são similares uns aos outros, assim como os espinélios Mg_2SnO_4 e Zn_2SnO_4 . Desta forma, todos os padrões de DRX podem ser indexados assumindo uma estrutura cúbica de face centrada, cada uma das fases intermediárias podem ser consideradas como uma estrutura do tipo espinélio inverso. Para que ocorra a formação efetiva de uma solução sólida para todas as porcentagens de substituição, os elementos têm que apresentar o mesmo estado de oxidação, a mesma coordenação e a diferença entre os raios tem que ser inferior a 15%^[142]. No presente caso, a solução $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ satisfaz essas condições, já que Zn^{2+} e Mg^{2+} tendem a ter ambos coordenação tetraédrica e octaédrica e o raio do magnésio em coordenação tetraédrica ($r = 0,57 \text{ \AA}$), é 5% menor do que o do zinco ($r = 0,60 \text{ \AA}$) e em coordenação octaédrica ($r = 0,72 \text{ \AA}$) é, 2,70% menor que o zinco ($r = 0,74 \text{ \AA}$)^[143]. Com isso, não há variações significativas no deslocamento dos picos.

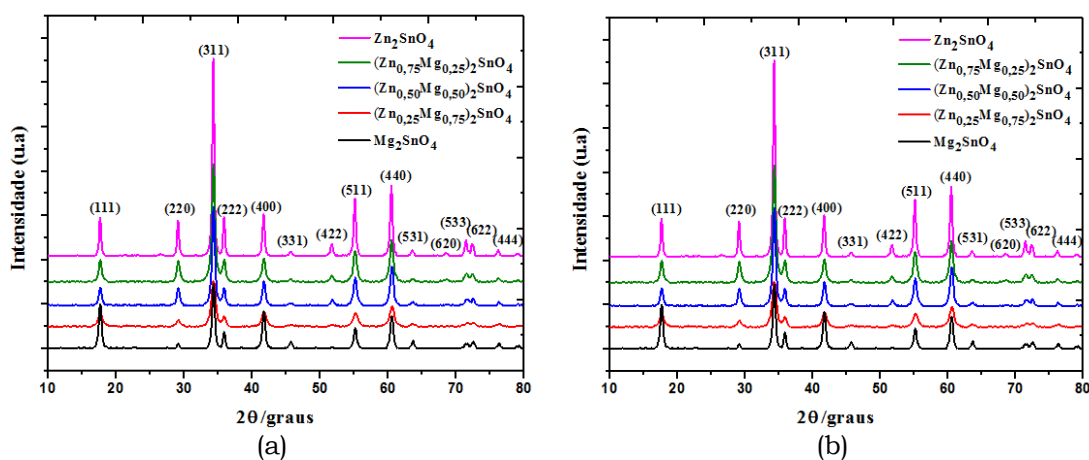


Figura 7: Difratomogramas da solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ calcinados à (a) 800° C e (b) 900°C.

À medida que o Zn^{2+} é substituído pelo Mg^{2+} na estrutura do espinélio, a solução sólida torna-se mais desorganizada a longo alcance, picos menos intensos são observados indicando materiais menos cristalinos. A medida que eleva-se a temperatura de calcinação, um aumento gradual da cristalinidade é observado, verificado a partir do perfil alongado e estreito dos picos. Em contrapartida, a largura a meia altura do plano (3 1 1) diminui com o aumento da concentração de Mg^{2+} , como é possível observar

na Tabela 4, onde estão representados os parâmetros de rede (a), largura a meia altura do plano 3 1 1 (FWHM) e volume da célula unitária (V) foram calculados para todas as amostras de (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ calcinados a 800 e 900 °C.

Tabela 4: Parâmetro de rede, largura a meia altura (plano 3 1 1), volume da célula unitária, e 2 θ (plano 3 1 1) da solução sólida calcinada a 800°C e 900°C.

Composição de (Zn _{1-x} Mg _x) ₂ SnO ₄	Parâmetros de rede (Å)	FWHM (graus)	Volume de célula unitária (Å ³)	2 θ (graus)
Zn₂SnO₄	8,63 (8,62)	0,41 (0,37)	648 (649)	34,32 (34,39)
(Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄	8,62 (8,61)	0,49 (0,46)	647 (648)	34,34 (34,41)
(Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄	8,62 (8,61)	0,51 (0,45)	646 (646)	34,35 (34,43)
(Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄	8,61 (8,60)	0,53 (0,50)	645 (644)	34,36 (34,45)
Mg₂SnO₄	8,60 (8,59)	0,54 (0,51)	645 (642)	34,36 (34,51)

Dados da Ficha Cristalográfica: Zn₂SnO₄ parâmetro de rede= 8,65Å e volume da célula unitária 648,88(Å)³; Mg₂SnO₄ parâmetro de rede= 8,64Å e volume da célula unitária 644,44(Å)³. Valores entre parênteses referentes a calcinação 900 °C.

Os parâmetros de rede bem como o volume da célula unitária diminuem com o aumento da concentração de Mg²⁺ na estrutura, por conta que o raio iônico do Mg²⁺ ser menor que o Zn²⁺, então o caráter da ligação M-O²⁻ torna-se mais covalente, o que induz uma maior compressão da célula unitária. Pode-se observar a linearidade dos parâmetros de rede com a substituição catiônica na estrutura espinélio o que está de acordo com a lei de Vegard [144,145].

3.3.2 Fluorescência de raios-X

A análise de fluorescência de raios-X permite determinar a quantidade estequiométrica de zinco, magnésio e estanho em cada composição da solução sólida. Desta forma, pode-se obter o percentual de cada elemento proposto na mistura para os materiais calcinados a 800 °C. Na Tabela 5 estão apresentados os percentuais teóricos e experimentais em massa de cada elemento.

Os resultados das análises por FRX para os espinélios em estudo foram satisfatórios na obtenção das soluções sólidas. Desse modo pode-se afirmar que o método Pechini mostrou-se bastante eficiente.

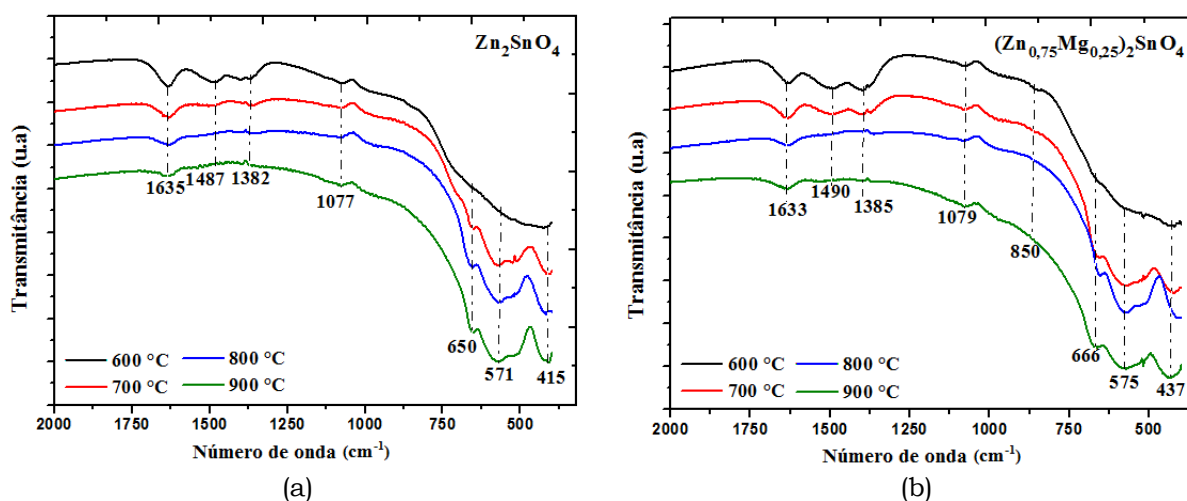
Tabela 5: Percentuais em massa teórico e experimental de Zn, Mg e Sn da solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ (valores entre parenteses representam o valor experimental).

Composição de $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$	Zn	Mg	Sn
	Teórico / Experimental	Teórico/ Experimental	Teórico/ Experimental
Zn_2SnO_4	41,71 (40,67)	- -	37,87 (38,54)
$(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$	33,48 (32,79)	4,15 (3,44)	40,52 (41,89)
$(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$	24,01 (23,69)	8,92 (7,45)	43,57 (44,71)
$(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$	12,98 (12,04)	14,48 (13,13)	47,12 (48,39)
Mg_2SnO_4	- -	21,01 (19,87)	51,32 (52,18)

3.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada na caracterização estrutural dos materiais a curto alcance, por identificar com base nas frequências vibracionais das moléculas, poliedros de coordenação através da ligação metal-oxigênio referentes aos materiais em estudo.

Os espectros de infravermelho (IV) dos pós de Zn_2SnO_4 , $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 tratados termicamente a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 8. Os espectros são muito semelhantes e consistem em oito bandas que apresentam mudanças significativas com o aumento da temperatura de calcinação. Bandas abaixo de 850 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações poliédricas de coordenação da estrutura espinélio.



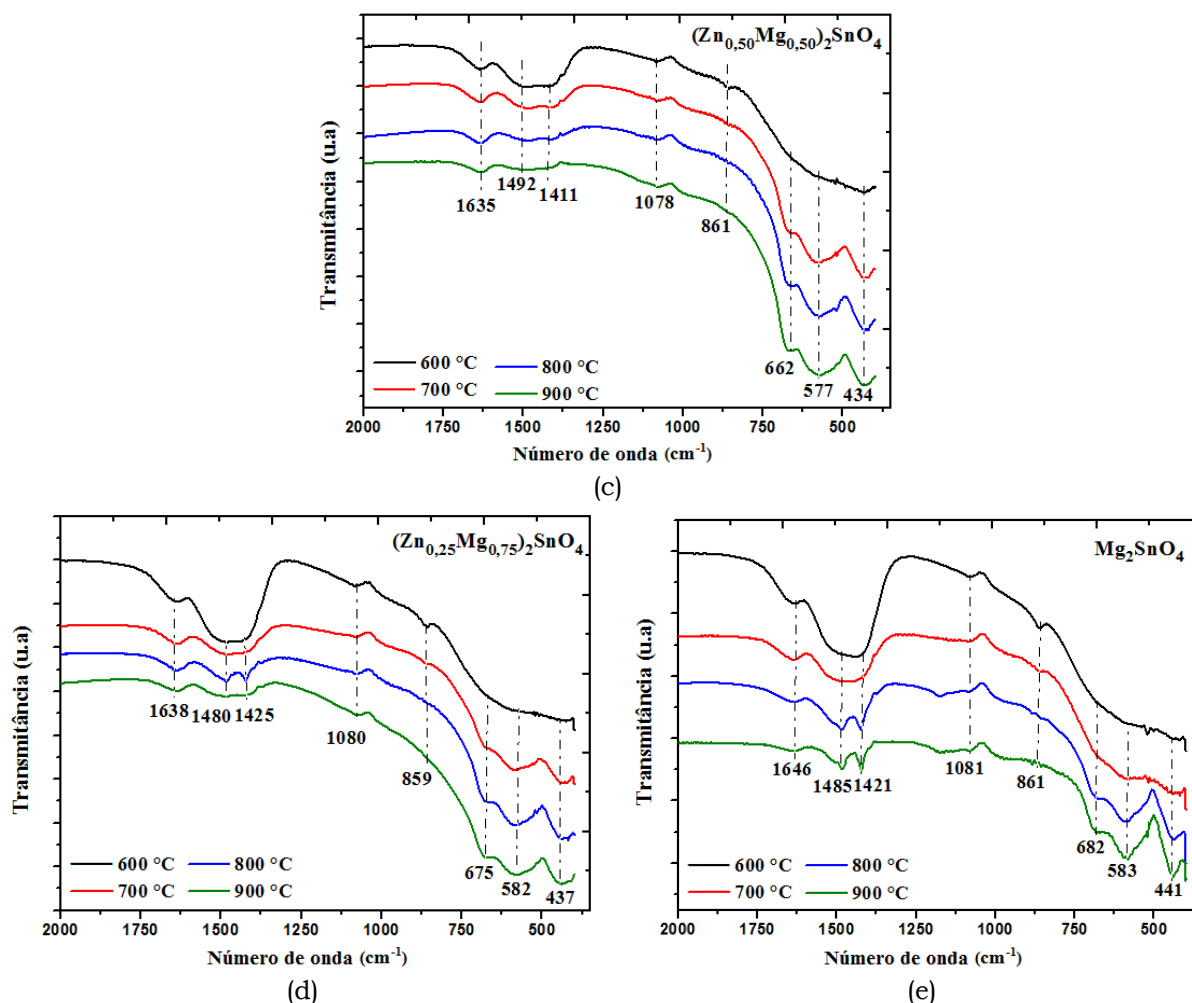


Figura 8: Espectros de IV dos pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados à diferentes temperaturas.

Segundo Nakamoto, *et al.*^[146], o íon carbonato exibe 4 modos vibracionais ativos no infravermelho e no Raman. Uma vibração de estiramento simétrica (ν_1), uma fora do plano (ν_2), um estiramento assimétrico duplamente degenerado (ν_3) e por último, um modo de flexão duplamente degenerado (ν_4). As simetrias destes modos correspondem a A_1' (Raman) + A_2'' (Raman, IV) + E' (Raman, IV) + E'' (Raman, IV) que ocorrem em 1063, 879, 1415 e 680 cm^{-1} , respectivamente. Bandas atribuídas a esses modos foram observadas no infravermelho e correlacionados a traços de carbonatos de magnésio^[147] e zinco^[148], que podem está presente como fase secundária. As absorções foram observadas em ~ 862 , 1382, 1411 e 1478 cm^{-1} ^[149,150], sendo mais intensas para amostras ricas em Mg^{2+} . O modo em 680 cm^{-1} deverá estar sobreposto as bandas de metal-oxigênio nessa região. A intensidade dessas bandas diminui com o aumento da temperatura de

calcinação e aumenta com a substituição do zinco pelo magnésio na estrutura, ou seja, a formação de carbonato é favorecida pela entrada do magnésio no sistema. A presença de carbonato pode estar relacionada com a combustão da matéria orgânica empregada no método de síntese, revelando que o tratamento em atmosfera oxidante não foi suficiente para eliminar completamente o carbono e evitar a formação de CO_3^{2-} .

A banda em $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ é associada a deformação da ligação H–O–H indicando a presença de H_2O ^[149,151] e em $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída aos grupos hidroxila, localizados na superfície dos pós de todas as amostras^[151]. A intensidade dessas vibrações diminuíram quando o material é calcinado em temperaturas mais altas^[149]. As atribuições das bandas de vibração de todas as composições da solução sólida calcinados a diferentes temperaturas estão representadas nas Tabela 6, 7 e 8.

Tabela 6: Modos vibracionais do Zn_2SnO_4 e $(Zn_{0,75}Mg_{0,25})_2SnO_4$ calcinadas à diferentes temperaturas.

Modo Vibracional	Zn_2SnO_4				$(Zn_{0,75}Mg_{0,25})_2SnO_4$			
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
$\delta(H-O-H)$	1635	1635	1633	1636	1630	1634	1634	1633
$\nu(CO_3^{2-})$	1487	1487	1489	1487	1464	1490	1494	1490
$\nu(CO_3^{2-})$	1382	-	-	-	1388	1385	1385	-
$\nu(-HO^-)$	1070	1070	1071	1077	1070	1070	1072	1079
$\nu(CO_3^{2-})$	-	-	-	-	850	-	-	-
$\nu(M-O)_{Oct}$	-	653	653	650	-	655	651	666
$\nu(M-O)_{Oct}$	-	566	564	571	-	572	572	575
$\nu(M-O)_{Tet}$	-	410	418	415	-	422	411	437

Legenda: δ deformação, ν estiramento, Oct (sítio octaédrico) e Tet (sítio tetraédrico).

Tabela 7: Modos vibracionais do $(Zn_{0,50}Mg_{0,50})_2SnO_4$ calcinadas à diferentes temperaturas.

Modo Vibracional	$(Zn_{0,50}Mg_{0,50})_2SnO_4$			
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
$\delta(H-O-H)$	1635	1635	1635	1635
$\nu(CO_3^{2-})$	1490	1488	1488	1492
$\nu(CO_3^{2-})$	1413	1402	1408	1411
$\nu(-HO^-)$	1074	1073	1075	1078
$\nu(CO_3^{2-})$	858	861	-	-
$\nu(M-O)_{Oct}$	-	666	662	662
$\nu(M-O)_{Oct}$	-	580	576	577
$\nu(M-O)_{Tet}$	-	430	430	434

Legenda: δ deformação, ν estiramento, Oct (sítio octaédrico) e Tet (sítio tetraédrico).

Tabela 8: Modos vibracionais do $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 calcinadas à diferentes temperaturas.

Modo Vibracional	$(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$				Mg_2SnO_4			
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
$\delta(\text{H} - \text{O} - \text{H})$	1634	1634	1641	1638	1638	1638	1644	1646
$\nu(\text{CO}_3^{2-})$	1455	1458	1483	1480	1463	1463	1481	1485
$\nu(\text{CO}_3^{2-})$	-	-	1425	-	-	-	1425	1421
$\nu(-\text{HO}^-)$	1080	1079	1081	1080	1081	1081	1075	1081
$\nu(\text{CO}_3^{2-})$	858	859	-	-	863	862	861	-
$\nu(\text{M} - \text{O})_{\text{Oct}}$		684	673	675	-	-	677	682
$\nu(\text{M} - \text{O})_{\text{Oct}}$		584	581	582	-	591	587	583
$\nu(\text{M} - \text{O})_{\text{Tet}}$		434	437	437	-	442	441	441

Legenda: δ deformação, ν estiramento, Oct (sítio octaédrico) e Tet (sítio tetraédrico).

Os espinélios cúbicos de zinco e magnésio apresentaram duas bandas bem distintas no intervalo de $375\text{-}750\text{ cm}^{-1}$. Uma banda larga e indefinida para todas as composições pode ser observada a 600°C entre 750 e 400 cm^{-1} [152,153]. Esta região correspondente as ligações metal-oxigênio nos sítios tetraédricos e octaédricos, este aspectos é um indicativo de que os espinélios estão desorganizados. Esta banda adquire maior definição com o aumento da temperatura. A partir de 700°C inicia-se o processo de cristalização e definição das bandas para os espinélios Zn_2SnO_4 , $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$ e $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$ e a 800°C para $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 . A entrada de magnésio no sistema espinélio proporciona um alargamento das bandas para as composições intermediárias $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$ e $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ sugerindo uma maior desorganização a curto alcance para esses sistemas.

Os espectros de infravermelho das amostras de $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ calcinados à 800 e 900°C são mostrados na Figura 9. Informações sobre as características dos espectros vibracionais do estanato de magnésio são raramente encontradas na literatura[55]. Portanto, uma análise comparativa com o espectro do estanato de zinco foi realizada. Para óxidos com estrutura espinélio espera-se que o espectro vibracional exiba quatro bandas ativas no infravermelho e cinco bandas ativas no Raman[152].

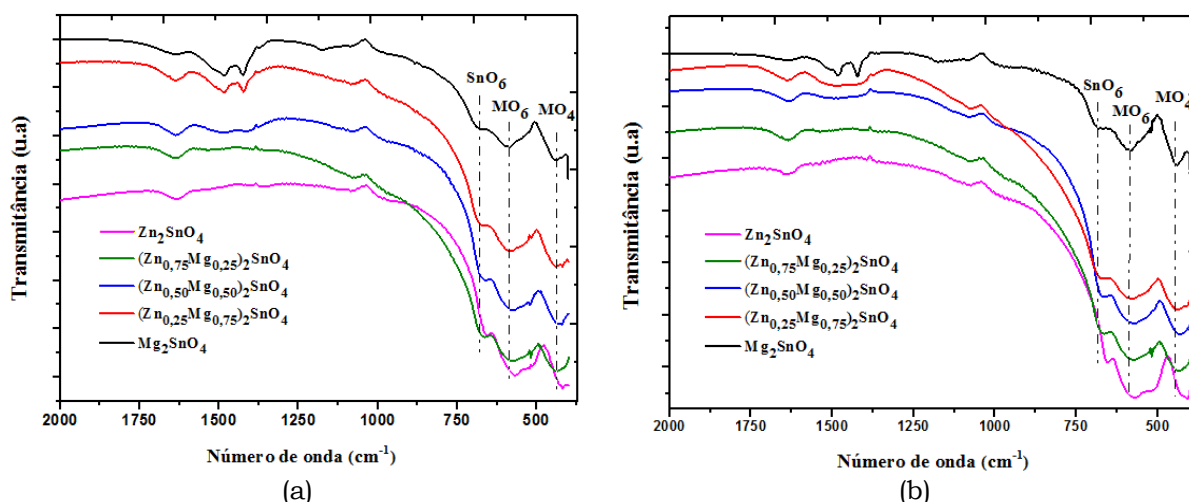


Figura 9: Espectros de IV da solução sólida calcinada à 800 (a) e 900 °C(b).

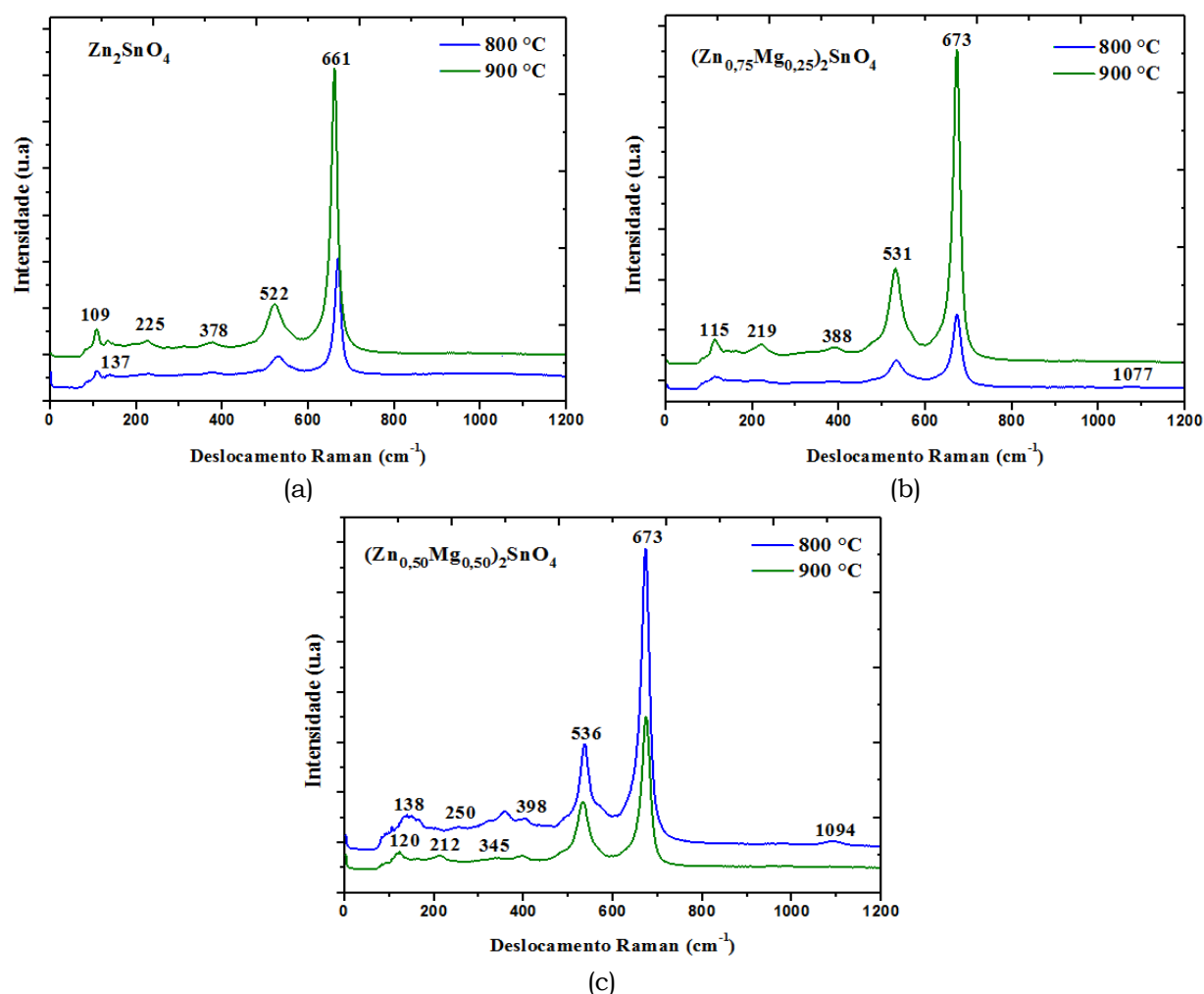
A banda em torno de 375-500 cm^{-1} corresponde à interação metal-oxigênio no sítio tetraédrico e outra banda larga em 550-750 cm^{-1} corresponde à interação metal-oxigênio no sítio octaédrico. No presente trabalho os materiais apresentaram bandas próximas a 415 cm^{-1} relacionadas ao estiramento metal-oxigênio^[149] nos sítios tetraédricos, atribuídas as vibrações Zn-O e/ou Mg-O^[55,154]. Bandas largas na região entre (571 e 650) cm^{-1} nos sítios octaédricos, estão relacionadas a vibração metal-oxigênio (ZnO_6 e/ou MgO_6 e SnO_6)^[154,155].

Quando Mg^{2+} substitui Zn^{2+} na solução sólida, bandas atribuídas às vibrações M-O nas três regiões sofrem alterações em termos de intensidade e definição como também deslocamentos para regiões de menor frequência o que pode estar relacionado ao tamanho do raio como também a massa reduzida, já que a frequência vibracional aumenta com o aumento da força de interação M-O e com a diminuição da massa reduzida. Esse comportamento pode ser observado tanto nas regiões que compreendem os sítios octaédricos, quanto aos sítios tetraédricos, já que essa substituição poderá ocorrer em ambos os sítios por se tratar de um espinélio inverso. Como mencionado anteriormente nas discussões do DRX, o magnésio apresenta raio menor que o zinco em ambas as coordenações. Logo, a ligação Mg-O por ser mais forte, surge em menor frequência. Além disso, apresenta menor massa reduzida ($\mu = 9,64$) em relação ao zinco ($\mu = 12,84$) e ao estanho ($\mu = 14,09$). Então, a banda larga observada na região (~571 e 650) cm^{-1} pode

ser atribuída as vibrações nos poliedros ZnO₆ e/ou MgO₆ em ~571 cm⁻¹ e SnO₆ em ~650 cm⁻¹[155], já que o estanho apresenta maior massa reduzida. Como os espectros foram coletados acima de 400cm⁻¹, não foi possível observar os dois modos vibracionais de menor frequência da estrutura espinélio

3.3.4 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman das amostras de (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ calcinados à 800 e 900 °C estão representados na Figura 10. Pode-se observar que os espectros Raman apresentam como principal característica a presença de duas bandas de intensidade forte em torno de 522 e 661 cm⁻¹, havendo deslocamentos em função da composição, além de um grupo de bandas de baixa intensidade abaixo de 450 cm⁻¹.



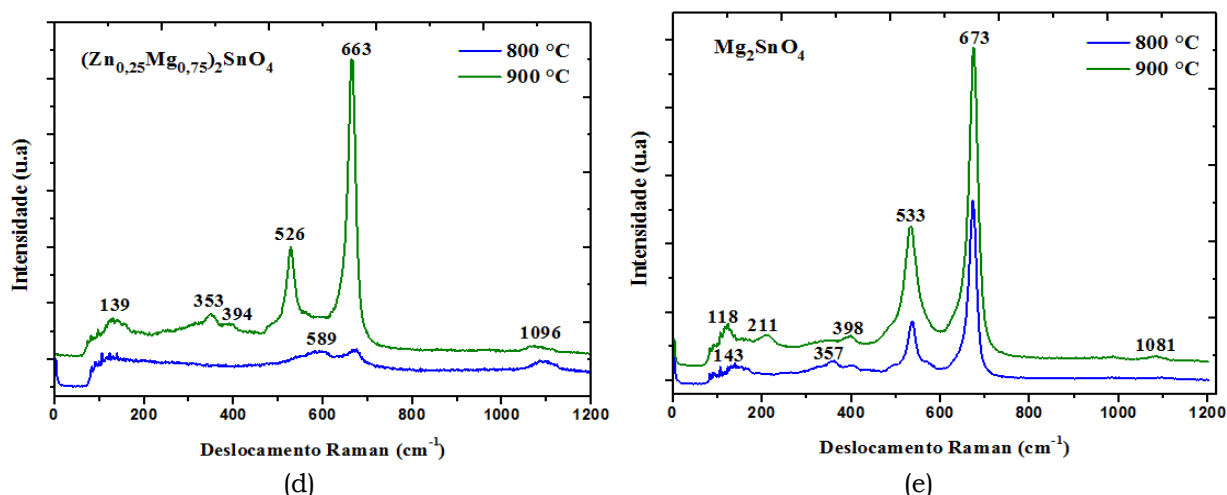


Figura 10: Espectros de Raman dos pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados a 800 e 900 °C.

Observa-se que os espectros são similares entre si, o que diferencia é o surgimento de outros modos abaixo de 450 cm^{-1} , quando a substituição catiônica ocorre. O aumento da temperatura de tratamento térmico também favorece o surgimento de outros modos, principalmente para a composição $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ que se encontra desorganizada a curto alcance na temperatura de 800°C . Existe uma pequena variação na posição dos picos mais intensos, e com o aumento da temperatura tornam-se mais bem definidos, indicando uma estrutura mais organizada. De um modo geral, pequenos deslocamentos para maiores números de onda, decorrem devido a substituição do Zn^{2+} pelo Mg^{2+} nos sítios tetraédricos e octaédricos, uma vez que a ligação Mg-O é mais forte do que a ligação Zn-O . Sendo assim, a banda associada à ligação Mg-O surge em maior número de onda (Mg_2SnO_4 ~ 673 e 533 cm^{-1}) para ambos os sítios MgO_6 e MgO_4 , do que associada à ligação Zn-O em Zn_2SnO_4 ~ 661 e 522 cm^{-1} para ZnO_6 e ZnO_4 , respectivamente, o que está de acordo com os espectros de IV.

Bandas foram observadas na região próxima de 1081 cm^{-1} ^[31], nos espectros das composições intermediárias $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e do Mg_2SnO_4 , podendo ser um indicativo de traços de carbonato nessas amostras.

Jayabal *et al.*^[156] observaram quatro modos ativos para o estanato de zinco em 229, 437, 528 e 667 cm^{-1} . O pico em 667 cm^{-1} corresponde à vibração Sn-O no sítio octaédrico, já em 528 cm^{-1} refere-se à vibração

interna do oxigênio no sítio tetraédrico, sendo uma combinação dos modos 2F_{2g} (526 e 555 cm⁻¹). Outras bandas abaixo de 500 cm⁻¹ são atribuídas à vibração das ligações Zn-O. Vale destacar que o modo em 437 cm⁻¹ normalmente é relatado na literatura como uma banda referente a fase de ZnO, não sendo observada nos espectros dos espinélios de zinco em estudo.

Huang *et al.*^[157], fizeram observações semelhantes em relação aos últimos picos citados, reportando-os em 520 cm⁻¹. Além dos picos relatados anteriormente, Porotnikov *et al.*^[158] verificaram modos ativos referentes à 148 e 375 cm⁻¹. Sendo assim, de acordo com os dados da literatura e com as mudanças espectrais da solução sólida, pode-se atribuir as bandas abaixo de 522 cm⁻¹ à vibração O-Zn e/ou O-Mg em ZnO₄ e MgO₄; e a região próxima de 661 cm⁻¹ atribuída à vibração M-O em ZnO₆ e/ou MgO₆ e SnO₆.

Dimitrievska ^[159] relatou que os modos vibracionais para o estanato de zinco são representados por: $I = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u + 2T_{2u} + 3T_{2g} + 5T_{1u} + T_{1g}$. Em que A_{1g}, E_g e 3T_{2g} são ativos no Raman e dos cinco modos T_{1u}, quatro são ativos no infravermelho. Os outros modos restantes são silenciosos. Cálculos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados para explicar os modos obtidos experimentalmente a partir das frequências do modo vibratório da rede. Com base na teoria de grupo, os espectros de Raman para um estanato de zinco ideal devem ser caracterizados com apenas cinco modos, previstos teoricamente em 143, 227, 377, 532 e 667 cm⁻¹, e que são atribuídos as simetrias T_{2g}(1), E_g, T_{2g}(2), T_{2g}(3) e A_{1g}, respectivamente. Estes resultados estão em excelente concordância com os picos observados experimentalmente pelo autor 137, 228, 376, 530 e 666 cm⁻¹.

De acordo com o observado anteriormente, os espectros Raman da solução (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ apresentaram cinco modos ativos nas regiões próximas a 137, 225, 378, 522 e 661 cm⁻¹, havendo deslocamentos e mudanças de perfil, principalmente nas regiões abaixo de 450 cm⁻¹ em função da composição e do aumento da temperatura. Modos silenciosos também foram observados em 109 e 250 cm⁻¹ de simetria T_{2u} (1,2) e 361 cm⁻¹ para simetria E_u (2), conforme Tabela 9 e 10.

Tabela 9: Simetria de Modo vibracionais de Zn_2SnO_4 e $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$ calcinados a 800 e 900 °C.

Simetria de modos	Zn_2SnO_4		$(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$	
	800 °C	900 °C	800 °C	900 °C
T_{2u}	109	109	116	115
$\text{T}_{2g} (1)$	137	139	-	-
E_g	227	225	215	219
$\text{T}_{2g} (2)$	379	378	390	388
$\text{T}_{2g} (3)$	529	522	533	531
A_{1g}	667	661	671	673

Tabela 10: Simetria de Modo vibracionais de $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 calcinados a 800 e 900 °C.

Simetria de modos	$(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$		$(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$		Mg_2SnO_4	
	800 °C	900 °C	800 °C	900 °C	800 °C	900 °C
$\text{T}_{2u} (1)$	-	120	-	-	-	118
$\text{T}_{2g} (1)$	138	-	-	139	143	-
E_g	-	212	-	-	-	211
$\text{T}_{2u} (2)$	250	-	-	-	257	-
E_u	361	345	-	353	357	347
$\text{T}_{2g} (2)$	398	395	-	394	401	398
$\text{T}_{2g} (3)$	536	531	589	526	536	533
A_{1g}	673	670	670	663	672	673

Se um espectro Raman ou infravermelho apresentar mais que o número de bandas ativas previstas pela teoria de grupo, isso implica em uma quebra ou distorção na simetria. A ativação de modos silenciosos pode estar associada a um distúrbio da sub-rede de cátions causado pelo método de síntese. Uma redistribuição de cátions sobre os sítios tetraédricos e octaédricos é responsável por um desvio da estrutura do espinélio inverso cúbico ideal^[159].

Com base nos espectros e bandas observadas, acredita-se que o Zn_2SnO_4 e a composição $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, aparentemente, encontram-se mais organizados entre os espinélios da solução sólida, com bandas mais definidas e um número maior de modos ativos previstos pela regra de seleção para essa simetria. Embora exista a necessidade de cálculos teóricos que confirmem essas observações.

3.3.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível

Os espectros de absorção na região do ultravioleta visível (UV-vis) dos pós de Zn₂SnO₄, (Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄, (Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄, (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄ e Mg₂SnO₄ tratados termicamente à diferentes temperaturas são mostrados na Figura 11.

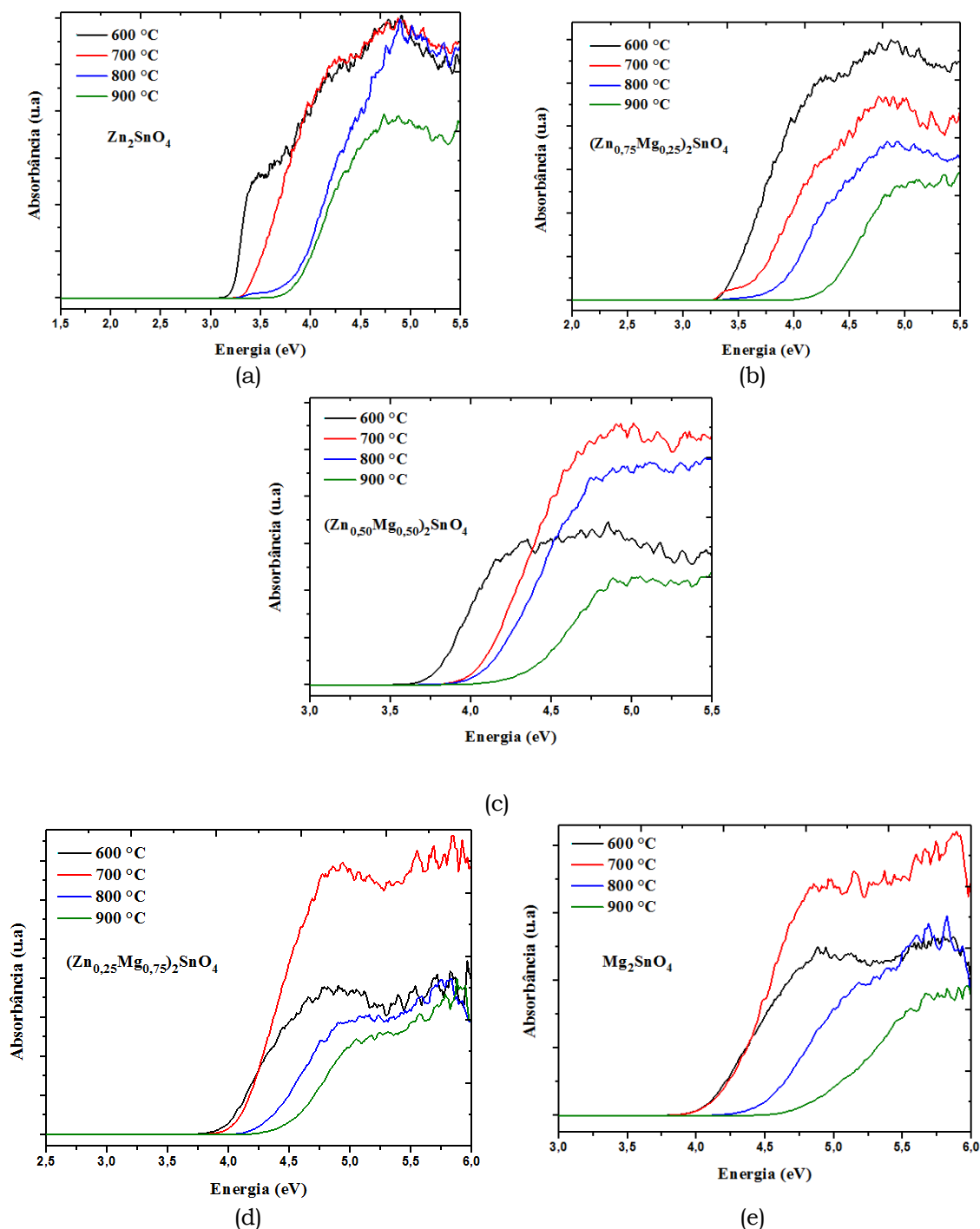


Figura 11: Espectros de IV-Vis dos pós de (a) Zn₂SnO₄, (b) (Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄, (c) (Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄, (d) (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄, (e) Mg₂SnO₄ calcinados à diferentes temperaturas.

Forte absorção é observada na região do ultravioleta entre 254 e 383 nm. Além da técnica permitir avaliar a organização do sistema a curto alcance, também fornece a partir das curvas de absorção efetuar o cálculo do gap óptico. Pode ser observado que o aumento da ordem a curto alcance na rede dos espinélios, é fortemente influenciado pela temperatura de calcinação, provocando um deslocamento do espectro para regiões de maior energia, e conseqüentemente, maiores valores de gap óptico (Tabela 11). Esse comportamento pode ser atribuído à redução dos defeitos estruturais, levando a uma estrutura mais organizada e, portanto, menos níveis energéticos estão presentes na faixa do gap destes materiais. Observou-se também maiores valores de band gap com a entrada do magnésio na estrutura espinélio.

Tabela 11: Energia de bang gap da solução sólida calcinada a diferentes temperaturas.

Composição de (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄	Valores de band gap -E_g (eV)			
	600°C	700°C	800°C	900°C
Zn₂SnO₄	3,23	3,38	3,82	3,87
(Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄	3,38	3,60	3,83	4,29
(Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄	3,76	4,02	4,09	4,35
(Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄	3,87	4,10	4,31	4,49
Mg₂SnO₄	4,04	4,17	4,48	4,88

Os valores de band gap foram calculados utilizando o método de Wood e Tauc^[141] e este método depende do tipo de transição eletrônica do semiconductor se é direta ou indireta. No entanto, essa informação ainda não é conhecida para o estanato de magnésio. Desta forma, tendo conhecimento que o tipo de transição eletrônica do estanato de zinco é direta^[20] e para efeito comparativo da solução sólida, a transição do estanato de magnésio será considerada direta, bem como para as composições intermediárias.

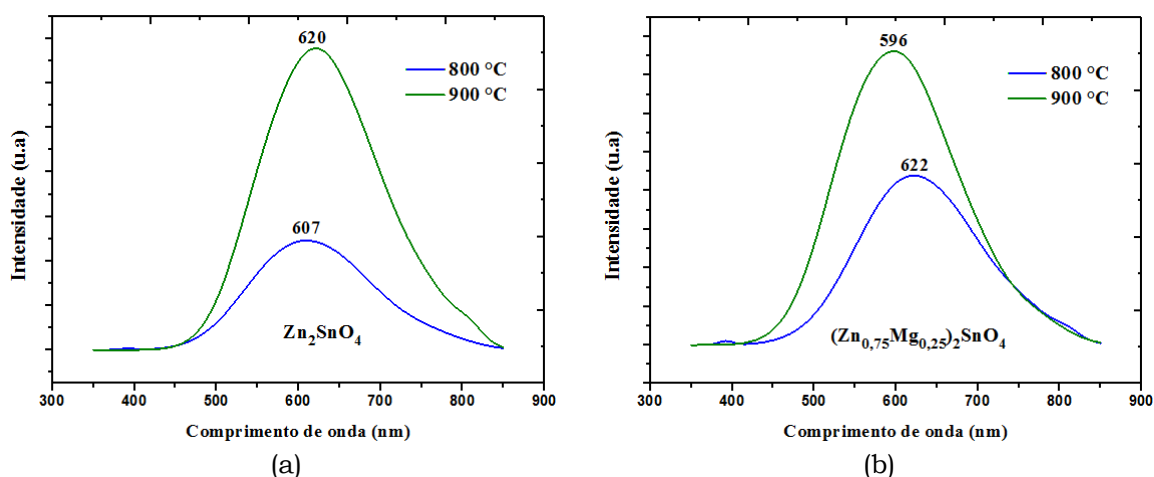
Uma comparação entre os valores dos gaps obtidos no presente trabalho e os reportados na literatura indica que a metodologia de síntese influencia nos valores obtidos. Parthibavarman^[160] sintetizou o Zn₂SnO₄ através de um microondas convencional e conseguiu um gap de 3,4 eV. Jayanabal^[156] pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas obteve um

gap de 3,2 eV. Lou^[41], Lehn^[47] e Fu^[29] sintetizaram o estannato de zinco pelo método hidrotermal convencional e obtiveram diferentes valores de gap 3,2; 3,6 e 3,7 eV, respectivamente. Pelo método sol gel, Annamalai^[161] conseguiu um gap entre 2,96-3,36 eV, e Costa ^[57] obteve gap de 3,2 eV para o espinelho calcinado a 700 °C obtido pelo método de Pechini modificado. Para o estannato de magnésio, Silva *et al.*^[48] obtiveram gap de 2,88 eV quando sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700°C, este valor é menor que o obtido no presente trabalho, confirmando que as condições experimentais como temperatura de calcinação, tempo de síntese e mudança de precursor afeta as propriedades estruturais dos materiais.

3.3.6 Espectroscopia de fotoluminescência

Segundo Bohnemann^[162] *et al.* a fotoluminescência pode indicar a existência de desordem a médio alcance em estruturas cristalinas. A emissão em diferentes regiões do espectro visível esta associada a diferentes tipos de defeitos no material, que refletem em níveis intermediários dentro do band gap.

Os espectros de fotoluminescência dos espinelhos Zn₂SnO₄, (Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄, (Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄, (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄ e Mg₂SnO₄ calcinados a 800 °C e 900 °C estão representados na Figura 12.



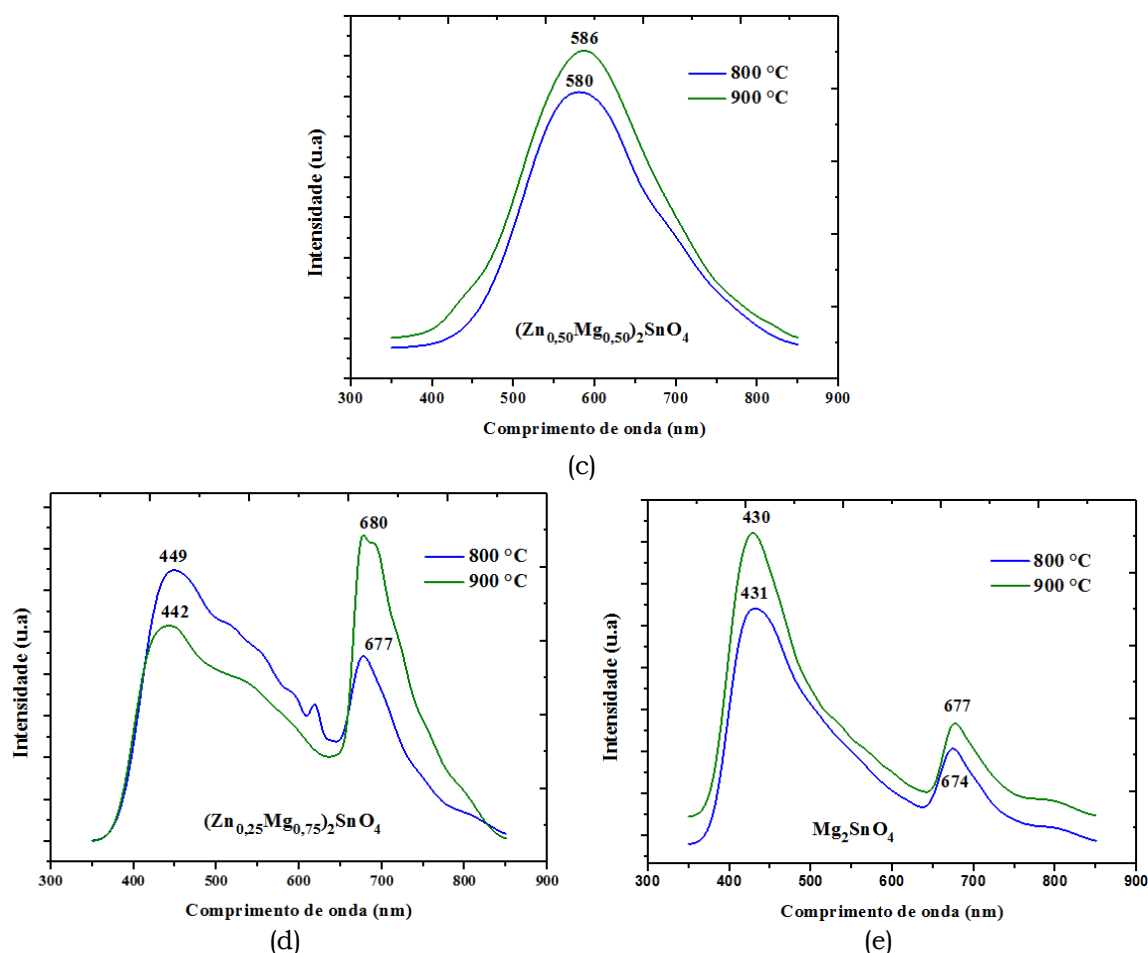


Figura 12: Espectros de FL dos pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados a 800 e 900 °C.

Com base nos resultados, o aumento da temperatura de calcinação promove um deslocamento do espectro de emissão de FL para regiões de maior comprimento de onda em todos os espinélios. Podemos observar que a única exceção foi referente a solução sólida $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$. Observou-se também que a intensidade do espectro FL diminuiu para a primeira banda da composição $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, enquanto que para todos os outros espinélios observou-se um aumento na intensidade, sendo em maior proporção para o Zn_2SnO_4 e $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$. De acordo com a literatura, o aumento da intensidade do espectro de FL, seja para as transições excitônicas ou para as transições banda-banda, pode estar relacionado com o aumento da taxa de recombinação e^-/h^+ [163].

Em relação a fotoluminescência do Zn_2SnO_4 alguns autores obtiveram experimentalmente curvas de FL com perfil semelhante ao obtido neste estudo. Jayabal *et al.* [156], mostraram uma larga e intensa emissão FL à

temperatura ambiente sob excitação de 325 nm centrada em 537 nm. A emissão foi atribuída aos centros luminescentes associados aos defeitos cristalinos e vacâncias de oxigênio, e não a transição banda-a banda, já que o band gap do material relatado foi de 3,6 eV. Fu *et al.*^[29] e Su *et al.*^[90] também reportaram uma larga banda fotoluminescente sob excitação de 280 nm, entre 400-700 nm com centro máximo de emissão em 570 nm, associada também as vacâncias de oxigênio.

Para o espinélio Mg_2SnO_4 uma separação em duas bandas largas de emissão foram observadas na região entre 350-600 nm e 645-750 nm observadas também para a composição $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ que apresentou outra de baixa intensidade em 600-640 nm sendo eliminada a 900 °C. Vários autores relatam uma ampla faixa de emissão entre 470 a 550 nm centrada geralmente em 498 nm, independente da energia de excitação utilizada, podendo ser atribuída aos defeitos gerados pelo hospedeiro Mg_2SnO_4 ^[19,37,164]. Para esses autores, a emissão é originada pela recombinação das vacâncias de oxigênio com os buracos.

No presente trabalho, a primeira banda (430 nm) aparece em uma região de maior energia do que as observadas nos trabalhos citados, o que indica a geração de outros tipos de defeitos na estrutura do espinélio. Os dois centros de emissões (430 e 677 nm), se assemelham ao reportado por Behrt *et al.*^[165], mesmo com deslocamento para menores comprimentos de onda. Segundo os autores, a banda em 677 nm pode estar relacionada também com as vacâncias de oxigênio que induzem defeitos na geração de estados de midgap vazios.

É conhecido que as vacâncias de oxigênio são os principais defeitos que dão origem a fotoluminescência nos espinélios^[44,90,96,166]. No caso dos espinélios inversos, muitas distorções locais em torno de uma vacância de oxigênio podem existir, porque os ambientes de oxigênio são diversos. Além disso, o fato dessa estrutura ter diferentes grupos octaédricos ($[\text{MgO}_6]$ e $[\text{SnO}_6]$) e um mesmo elemento em diferentes locais ($[\text{MgO}_4]$ e $[\text{MgO}_6]$) pode gerar um grau considerável de desordem de cátions e favorecer criação de defeitos.

Outras diferentes emissões em diversas regiões são atribuídas a interação entre outras cargas, como por exemplo vacâncias de estanho, oxigênio intersticial, vacâncias de zinco e estanho intersticial^[97]. Segundo Hu^[97] *et al.* a emissão pode variar também a partir da razão estequiométrica Zn/Sn, em espinélios desordenados. Outros centros de luminescência também são bem citados como os defeitos cristalinos, estados de superfície, tensão e deformação residual durante o processo de crescimento^[90,97].

Vale ressaltar que a célula unitária da estrutura espinélio A_2BO_4 apresenta 96 interstícios, onde apenas 8 sítios tetraédricos são ocupados por cátions A^{2+} e 16 sítios octaédricos são ocupados por cátions A^{2+} ou B^{4+} , isso cria um grande número de sítios desocupados e além disso, o grau de desordem catiônica relatado como sendo mais de 30 %, favorece a criação de mais defeitos e afeta ainda mais as propriedades da FL em espinélios^[101].

Para uma melhor visualização em termos de intensidade da FL para a solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ com $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$, os espectros das amostras calcinadas a 800 e 900 °C medidos à temperatura ambiente também foram plotados na mesma escala e estão representados na Figura 13.

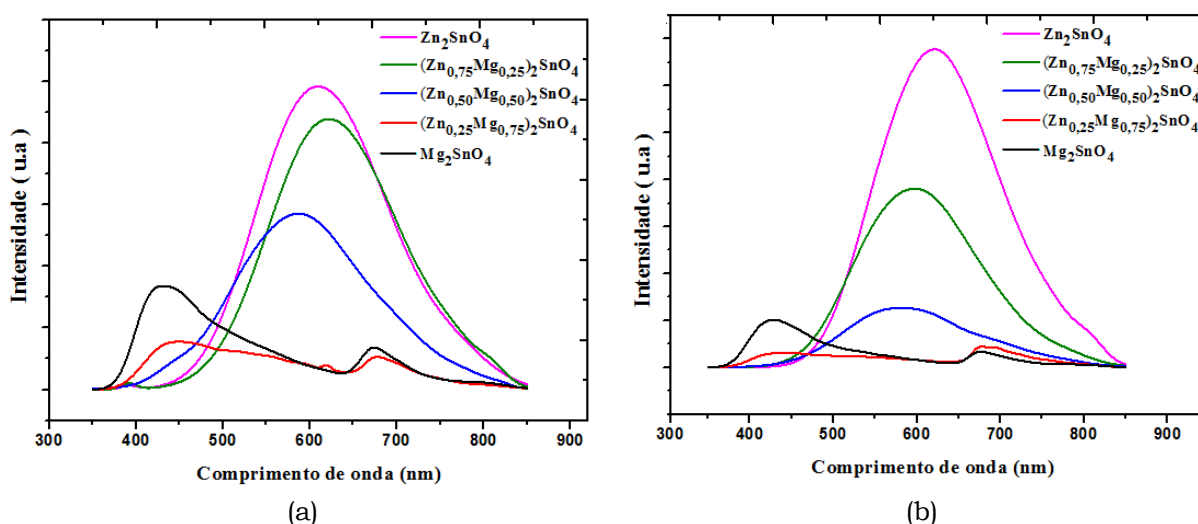


Figura 13: Espectros de fotoluminescência da solução sólida calcinados à 800 (a) e 900°C (b).

Observa-se que a região de maior emissão é fortemente influenciada pela composição da solução sólida. Diminuições nas intensidades das

bandas de emissão foram observados a partir da substituição do Zn^{2+} pelo Mg^{2+} . Afim de avaliar a relação entre emissão fotoluminescente com a desordem a médio alcance da solução sólida, as curvas foram deconvoluídas em curvas gaussianas em regiões onde a máxima intensidade de cada componente aparece. De acordo com os dados de deconvolução dos espectros FL da solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ a 800 °C (Figura 14) várias componentes foram observadas, variando desde a região do violeta ao vermelho, dependendo da composição da amostra. A substituição do Zn^{2+} pelo Mg^{2+} na rede cristalina do espinélio, proporciona diferentes graus de desordem estrutural a médio alcance e, conseqüentemente, diferentes comportamentos de emissão.

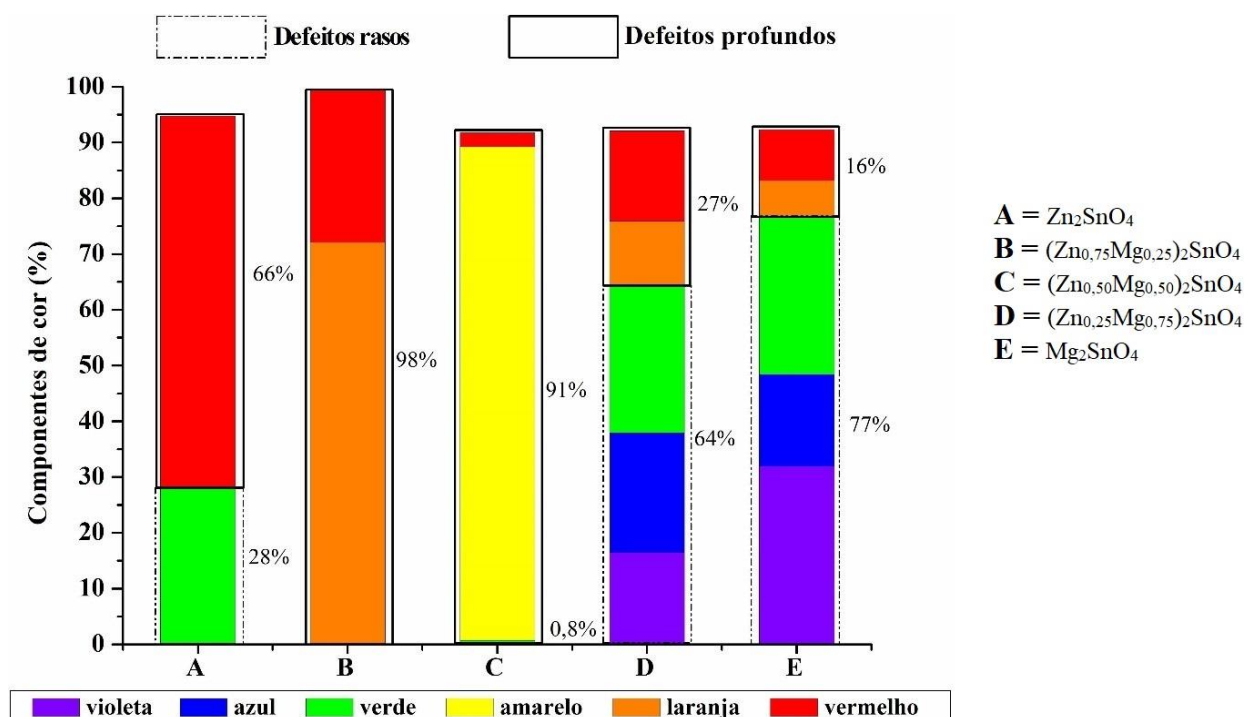


Figura 14: Dados da deconvolução referentes aos espectros FL da solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ a 800°C.

De acordo com Longo *et al.* [167] a emissão nas regiões amarelo-vermelho ($565 \text{ nm} < \lambda < 740 \text{ nm}$) são atribuídas a defeitos profundos no band gap, enquanto que a emissão nas regiões violeta-azul-verde está associada a defeitos rasos ($380 \text{ nm} < \lambda < 565 \text{ nm}$). Desta forma, estruturas mais distorcidas a médio alcance favorecem a defeitos profundos, enquanto que estruturas menos desordenadas levam à presença de defeitos rasos[74].

Os espinélios Zn_2SnO_4 , $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$ e $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$ apresentaram uma menor porcentagem de defeitos rasos, prevalecendo os defeitos profundos e consequentemente uma maior desordem no material. Enquanto, para os espinélios $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 , uma maior porcentagem de defeitos rasos associada a uma maior organização a médio alcance é observada.

A fim de observar o comportamento da fotoluminescência com o aumento da temperatura de calcinação, deconvoluções dos espectros de fotoluminescência dos espinélios Zn_2SnO_4 , $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 calcinadas a 900°C também foram realizados, conforme Figura 15.

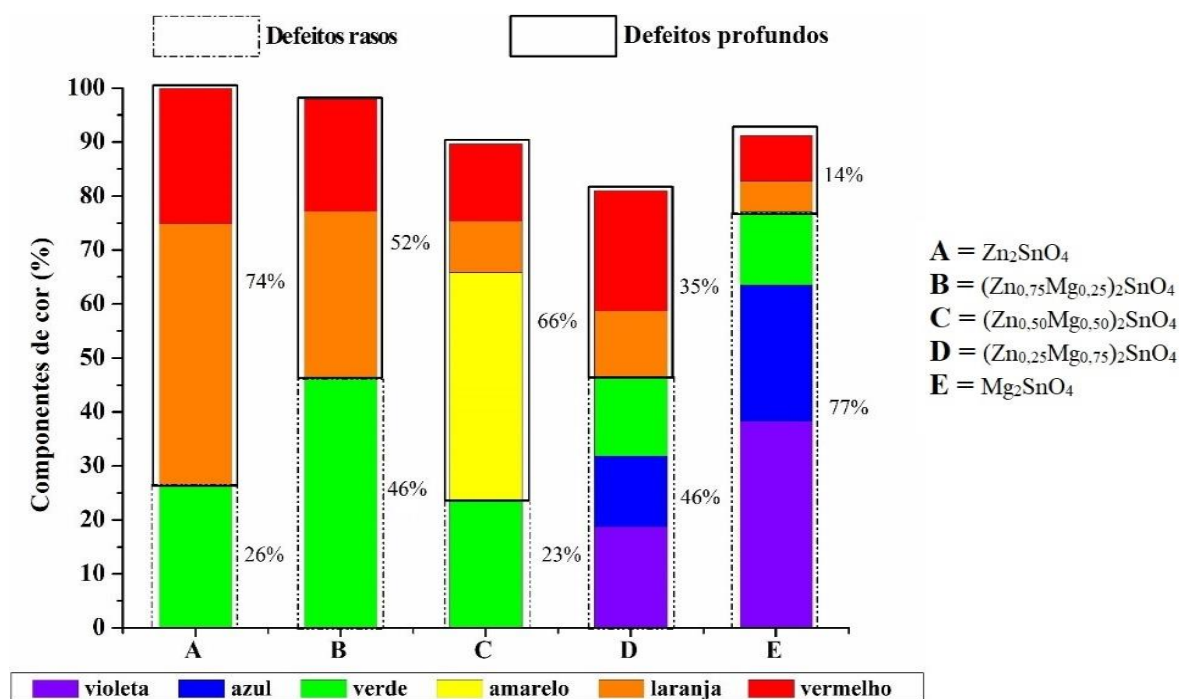


Figura 15: Dados da deconvolução referentes aos espectros FL da solução sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ a 900°C .

Comparando o efeito da temperatura de calcinação, os espinélios Zn_2SnO_4 e $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ apresentaram uma diminuição nos percentuais relacionados aos defeitos rasos. No caso do Zn_2SnO_4 , os defeitos profundos se acentuaram ainda mais, ocasionando uma maior desordem na rede. Enquanto que, para os espinélios $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$ e $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, embora os defeitos profundos ainda predominem, um

aumento nos percentuais de defeitos rasos foi observado, indicando que o aumento da temperatura para esses sistemas favoreceu emissões em regiões de mais alta energia, e portanto uma estrutura menos distorcida em relação aos materiais obtidos a 800°C.

A energia de excitação utilizada (3,53 eV) é menor que a energia do band gap dos espinélios calcinados a 800 e 900 °C, conforme Tabela 11. Com isso, é impossível excitar um elétron diretamente da banda de valência para a banda de condução, então as emissões observadas não podem ser atribuídas a uma transição banda-a-banda. Estas observações indicam que as emissões da FL estão associadas diretamente com os estados intermediários existentes no band gap e que o grau de desordem altera esses valores. Regiões com energia bem menor do que a do band gap dos materiais também foram observadas, indicando a existência de um processo excitônico.

3.3.7 Medida de área superficial

Os resultados da área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (P_{BET}), tamanho de cristalito (TC) obtido pelo DRX, das amostras de Zn₂SnO₄, (Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄, (Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄, (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄ e Mg₂SnO₄ calcinados à 800 e 900 °C, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores da área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (P_{BET}), tamanho de cristalito (TC) e quantidade de cristalitos por partícula (P_{BET}/TC) da solução sólida, calcinada à 800 e 900°C.

SISTEMA	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	P_{BET} (nm)	TC (nm)	P_{BET}/TC
Zn₂SnO₄	14 (7)	85 (171)	48,1 (77,9)	1,77 (2,19)
(Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄	27 (15)	43 (78)	40,6 (65,2)	1,05 (1,19)
(Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄	21 (13)	56 (93)	31,4 (50,3)	1,78 (1,84)
(Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄	23 (11)	49 (113)	23,7 (32,9)	2,06 (3,43)
Mg₂SnO₄	13 (9)	81 (125)	13,8 (24,5)	5,86 (5,10)

Valores entre parênteses referentes a 900 °C.

A área superficial dos materiais depende do método de síntese muitas vezes. Os processos que necessitam de elevadas temperaturas de calcinação, apresentam na maioria dos casos, materiais com baixas áreas superficiais.

De acordo com a Tabela 12, o aumento da temperatura acarretou uma diminuição do valor da área superficial e um aumento do tamanho da partícula. Essas observações estão em concordância com o método de síntese, que favorece a formação de aglomerados de partícula. Para a fotocatalise, a área superficial é de fundamental importância, pois quanto maior a área, maior pode ser a disponibilidade de sítios ativos. Para os materiais em estudo, as composições intermediárias apresentaram maiores valores de áreas superficiais.

Alguns autores avaliaram a área superficial do Zn₂SnO₄ e Mg₂SnO₄ sintetizados por diferentes rotas. Foletto e colaboradores^[22] através de uma rota hidrotérmica assistida por micro-ondas obtiveram partículas porosas de Zn₂SnO₄ com área superficial específica, variando entre 60-122 m² g⁻¹ em curtos tempos diferentes de síntese. Pelo método hidrotermal convencional, Fu *et al*^[29] sintetizaram partículas nanométricas de Zn₂SnO₄ com área superficial específica entre 63-93 m² g⁻¹ sendo influenciadas pelo tipo de amina utilizada na reação. Aminas de cadeia carbônica mais longas forneceram materiais com área superficial maiores. Lou *et al.*^[66] também obtiveram área superficial para o estanato de zinco no valor de 62 m² g⁻¹ pelo mesmo método. Já pelo método de co-precipitação, Cun *et al.*^[27] verificaram a influência do tratamento térmico nas propriedades texturiais do estanato de zinco, obtendo as seguintes áreas superficiais: S_{Bet(500°C)}= 60 m² g⁻¹; S_{Bet(600°C)}= 39 m² g⁻¹; S_{Bet(700°C)}= 28 m² g⁻¹; S_{Bet(800°C)}= 11 m² g⁻¹ e S_{Bet(900°C)}= 3 m² g⁻¹. Comparado com os resultados obtidos pelo método de Pechini em estudo, o estanato de zinco apresentou área superficial específica superior ao reportado pelo autor nas mesmas temperaturas de calcinação. Também pelo método hidrotermal, Qin e colaboradores^[38] conseguiram obter nanopartículas cúbicas e poliédricas do composto Mg₂SnO₄/SnO₂ com áreas superficiais de 15,78 e 17,45 m² g⁻¹, respectivamente.

Observa-se ainda, que o crescimento do cristalito ocorre com o aumento da temperatura de calcinação e diminui com o aumento da

concentração de magnésio na estrutura do espinélio, o que está de acordo com os valores de FWHM, que são inversamente proporcionais. Os maiores tamanhos de cristalito foram observados para o estanato de zinco. Já a relação entre o tamanho da partícula e o tamanho do cristalito, indica quantos cristalitos há por partícula e de acordo com os resultados obtidos não houve variações significativas com o aumento da temperatura.

3.4 CONCLUSÕES

O método de Pechini modificado mostrou-se eficiente na obtenção da solução sólida (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ (x= 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0). De acordo com os difratogramas de raios-X, a utilização deste método de síntese contribuiu para a obtenção de materiais com boa cristalinidade em temperaturas relativamente baixas (800 e 900 °C). A introdução do íon magnésio na rede do espinélio favoreceu ao aumento dos valores de largura a meia altura referente ao plano (3 1 1), confirmando que o processo de substituição metálica promoveu uma desordem estrutural, sendo mais expressiva para o estanato de magnésio.

Mediante as caracterizações estruturais a médio e curto alcance foi constatado que a substituição do zinco por magnésio na rede cristalina, provocou o surgimento de modos Raman adicionais, deslocamentos das bandas de infravermelho, aumento nos valores de band gap e diferentes perfis de emissão da fotoluminescência. A partir do Raman pode-se concluir que o Zn₂SnO₄ é o espinélio com maior organização à curto alcance.

As propriedades fotoluminescentes foram fortemente influenciadas pela composição da solução sólida, com o Zn₂SnO₄, (Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄ e (Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄ emitindo na região de menor energia, (amarelo-laranja-vermelho), provavelmente devido à criação de defeitos profundos no band gap, induzidos por uma possível distorção dos poliedros, enquanto que (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄ e Mg₂SnO₄ emitiram na região de menor comprimento de onda (violeta-azul), devido à provável formação de defeitos rasos no band gap, favorecendo a uma estrutura menos distorcida a médio alcance. Em relação a área superficial, as composições intermediárias apresentaram maiores valores.

Capítulo 4: Avaliação fotocatalítica dos pós no sistema (Mg,Zn)₂SnO₄

4.1 INTRODUÇÃO

Os processos utilizados na indústria de tratamento de efluentes geralmente requerem longos tempos na degradação das substâncias orgânicas e muitas vezes não conseguem mineralizar esses compostos. Desta forma, vários métodos de tratamento vêm sendo explorados, entre eles estão os processos oxidativos avançados (POAs) que baseiam-se na geração de espécies de oxigênio reativo, entre eles o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}^-$), que apresenta alto poder oxidante, ($E_o = +2,80 \text{ V}$)^[102].

Os radicais hidroxilas podem ser gerados a partir de vários processos como, por exemplo, a partir da fotocatalise heterogênea que é um tipo de POA promissor na chamada tecnologia verde, que vem atraindo cada vez mais o interesse na obtenção e aplicação de semicondutores na purificação de águas^[110]. A fotocatalise heterogênea utiliza a excitação eletrônica de materiais fotoativos, geralmente óxidos semicondutores na produção desses radicais^[168]. Esses óxidos estarão suspensos em meio aquoso e submetidos a irradiação UV ou visível, com energia maior ou igual a seu band gap, de modo a promover a formação desses radicais e até mesmo intermediários de que apresentam baixa reatividade^[168].

Óxidos com estrutura do tipo espinélio vem sendo empregado como fotocatalisador na forma de pó^[115,169-171]. O estanato de zinco merece destaque por apresentar propriedades favoráveis à fotocatalise^[22,26,28,30,172]. O estanato de magnésio também exibe atividade fotocatalítica para degradação de contaminantes orgânicos, embora pouco foi explorado. Heteroestruturas de Mg₂SnO₄/SnO₂ foram avaliadas frente a degradação do corante azul de metileno^[38]. Vale destacar que as fases conjugadas também não foram exploradas como fotocatalisadores.

Este capítulo descreve os resultados referentes aos testes de fotodescoloração das soluções aquosas envolvendo o corante remazol amarelo ouro em diferentes concentrações da solução sólida (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ (x= 0,0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) mol, calcinados à 800 e 900 °C como fotocatalisadores.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 pH de carga zero (pH_{pcz})

A análise do potencial de carga zero (PCZ) foi realizada para a solução sólida (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄ com a finalidade de verificar quão favorável deverá ser a interação desses catalisadores com as moléculas do corante remazol amarelo ouro, e esta análise será realizada através das densidades de carga na superfície do material. O método de adição de pó foi utilizado para determinação do pH de carga zero^[173]. Soluções de NaCl (0,1 mol.L⁻¹) foram preparadas em diferentes valores de pH (3 a 12), pelo ajuste a partir das soluções de HCl (0,1 mol.L⁻¹) e NaOH (0,1 mol.L⁻¹). Os valores de pH foram aferidos utilizando pHmetro DM-22 da Digimed.

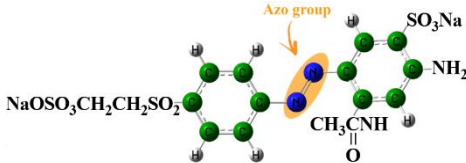
Alíquotas de 30 mL de cada solução foram transferidas para diferentes erlenmeyers previamente identificados, sendo adicionado 20 mg dos sólidos. Em seguida, os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora Tecnal, modelo TE-420, com 200 rotações por minuto (RPM) à temperatura ambiente por um tempo de 24 h. Após o término, determinou-se o pH final para cada amostra.

O valor de PCZ é representado na forma gráfica, a partir da variação de pH que estará locado no eixo Y em função do pH inicial situado no eixo X. O ponto no qual ΔpH é zero, corresponde ao potencial de carga zero (pH_{PCZ}), indicando quão positiva ou negativa encontra-se a superfície de cada material^[174].

4.2.2 Características do corante

O corante azo utilizado nos ensaios fotocatalíticos foi o remazol amarelo ouro (RNL), cedido pela empresa DyStar, sendo utilizado sem nenhum tipo de purificação prévia. Algumas propriedades do corante estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13: Informações sobre o corante remazol amarelo ouro.

Características	RNL
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₁₀ S ₃ . Na ₂ [⁶⁶]
Peso molecular(g/mol)	566
λ_{máx} (nm)	411
pKa	3; 3,5 e 6[¹¹²]
Nomenclatura	Bis-sódio((4-((2-acetamido-4-amino-5-sulfonatofenil)diaznil)fenil)sulfonyl)etilsulfato[⁶⁶]
Fórmula estrutural	

4.2.3 Sistema fotocatalítico

O sistema reacional utilizado tem estrutura de madeira revestido internamente com papel alumínio e com dimensões de 50 cm (altura) x 50 cm (largura) x 50 cm (comprimento), e nas laterais duas ventoinhas de entrada e saída de ar. As amostras foram irradiadas por três lâmpadas da marca OSRAM, modelo Puritec HNS 9W, de irradiação na região do ultravioleta de 254 nm (~4,9 eV) de comprimento de onda, fixadas na parte superior do reator. Um reator de quartzo com capacidade de 150 mL de solução e diâmetro interno de 4,5 cm, foi utilizado para a reação em batelada sob agitação magnética de 1050 rpm (necessários para manter as partículas do catalisador em suspensão).

4.2.4 Ensaios Fotocatalíticos e de Adsorção

Para os ensaios fotocatalíticos, cada reação foi preparada utilizando 100 mL da solução do corante com concentrações de 10 mg.L⁻¹, 20mg.L⁻¹ e 40mg.L⁻¹ sem alteração do pH original (pH 6,0). Esta solução foi obtida a partir da diluição da solução estoque de 100 mg.L⁻¹. Também foram realizados testes em pH 3,0 a 10 mg.L⁻¹ tamponada com uma solução ácido acético/acetato de sódio (2 mol L⁻¹). Ambas as soluções foram guardadas ao abrigo da luz. As massas de catalisador foram fixadas em 66,7 mg dos

materiais puros Zn_2SnO_4 e Mg_2SnO_4 e suas respectivas fases intermediárias $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ com $x = 0,25; 0,50$ e $0,75$ calcinados à 800 e 900°C .

Com o auxílio de uma seringa, foram retiradas aliquotas de 10 mL a cada 1 h , com tempo máximo de exposição de 5 h , sem a necessidade de interrupção da irradiação, sendo centrifugadas por 8 min a 5000 rpm e guardadas em frascos sob abrigo da luz, para serem analisadas no espectrofotômetro UV-Vis, posteriormente.

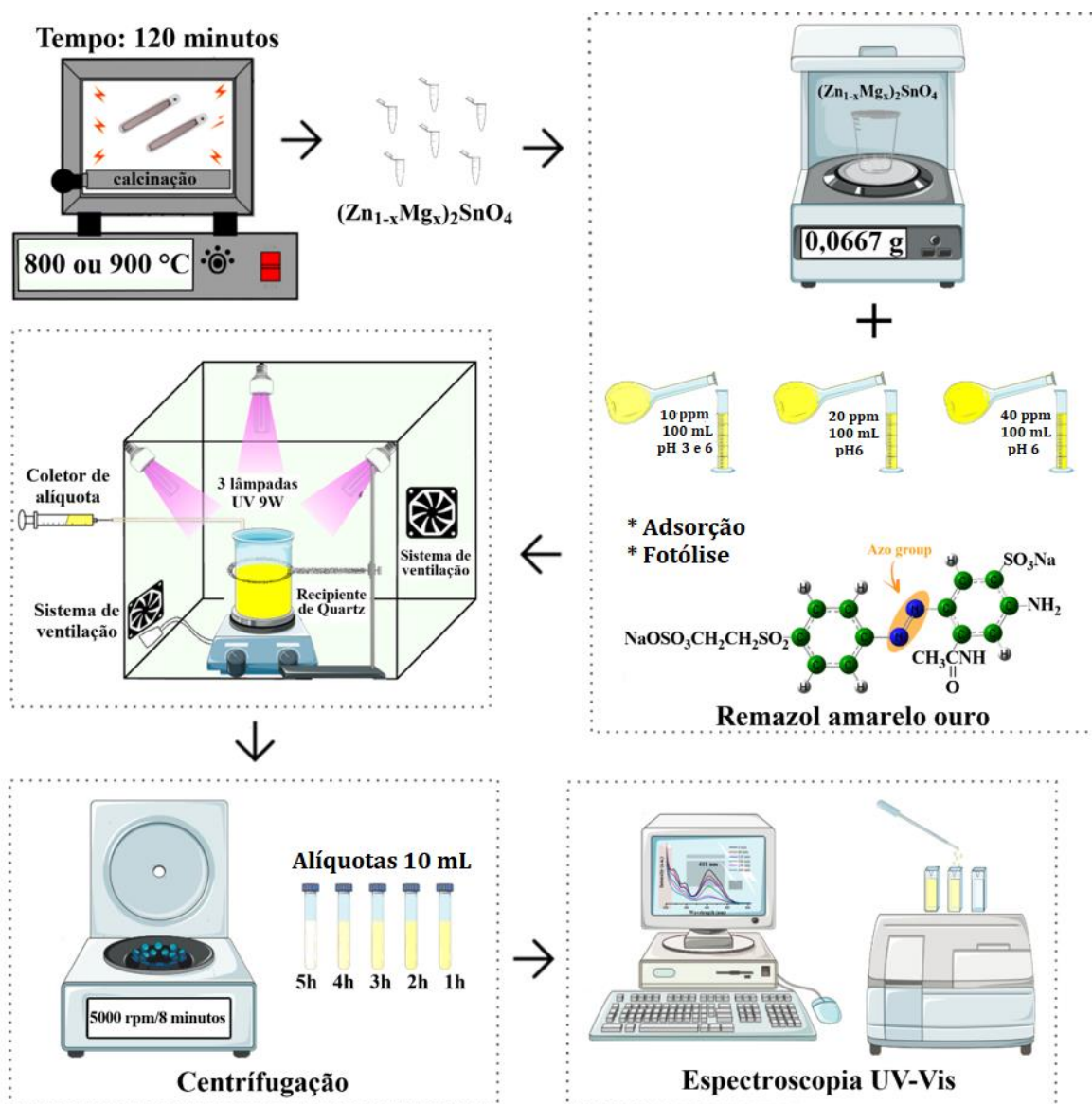


Figura 16: Procedimento experimental dos testes fotocatalíticos.

As análises foram realizadas no espectrofotômetro UV-vis, com varredura de comprimento de onda de 190 a 900 nm . Foram analisadas as três bandas de absorção do corante, com máximos em 411 , 292 e 238 nm . A

descoloração está associada a diminuição da intensidade da banda em 411 nm, referente a ligação do grupo azo ($\text{N}=\text{N}$) e a degradação está relacionada com a diminuição das intensidades nas bandas de absorção em 292 e 238 nm referentes aos grupos 3-amina-acetanilida da molécula, não tão reportados [175].

Para todos os fotocatalisadores também foram realizados testes de adsorção, a 10, 20 e 40 ppm da solução em pH 3 e 6, com a finalidade de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos de fotocatalise. Ensaio de fotólise em pH 3 e 6 sem adição de catalisador também foram executados. Os ensaios fotocatalíticos, foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais LACOM/UFPB. A atividade fotocatalítica foi determinada a partir da (Eq. 10).

$$(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (10)$$

em que (%) é referente à descoloração e C_i = concentração inicial do corante (mg.L^{-1}) e C_f = concentração final do corante (mg.L^{-1}).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

A Figura 17 compõem os gráficos referentes à determinação do pH do PCZ da solução sólida de $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$ para as temperaturas de 800 e 900 °C.

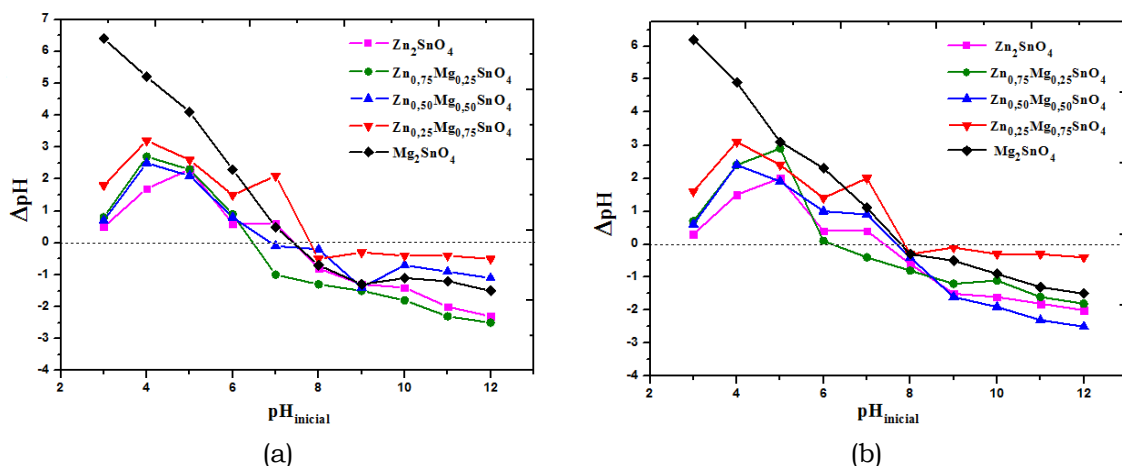


Figura 17: Medidas de pH de carga zero da solução sólida calcinada a 800 (a) e 900 °C (b).

Não foram encontrados referências na literatura a cerca do PCZ dos materiais em estudo, a interpretação do efeito do PCZ para cada espinélio foi realizada a partir de dados envolvendo o TiO₂(P25). O potencial de carga zero para o P25 é de ~6,3. Em condições de pH maiores (ou seja, em meio básico), a superfície do catalisador deverá apresentar-se carregada (TiO⁻), com o processo de adsorção favorecido para espécies catiônicas, em valores de pH menores (ou seja, em meio ácido), indica que cargas positivas são geradas na superfície do material devido a protonação (TiO₂H⁺) e o processo para espécies aniônicas é favorecido^[66,112].

A importância dessa variável para a compreensão da fotocatalise é que cargas opostas favorecem o processo adsorativo. Caso a superfície do catalisador tenha a mesma carga que as espécies do corante a ser adsorvido, podemos observar que a possibilidade de oxidação direta é prejudicada. No caso do remazol amarelo ouro, apesar de ser um corante aniônico, a molécula apresenta sítios com comportamentos diferentes, que podem estar carregados positivamente ou negativamente em diferentes condições de pH.

O ponto de carga zero para os espinélios estudados variaram entre 6,3-8,0, não havendo mudanças significativas em função da temperatura de calcinação. Conforme representado na Tabela 14.

Tabela 14: Valores de pH de carga zero da solução sólida calcinada a 800°C e 900°C.

Composição de Zn_{1-x}Mg_xSnO₄	Valores de pH_{pcz}	
	800°C	900°C
Zn₂SnO₄	7,6	7,4
(Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄	6,6	6,3
(Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄	8,0	7,7
(Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄	7,9	7,9
Mg₂SnO₄	7,6	7,8

A superfície dos espinélios estará positivamente carregada quando o pH for inferior a este valor. Os testes de fotocatalise detalhados no item a seguir foram realizados com as soluções aquosas do corante remazol amarelo ouro em dois pHs diferentes, 3 e 6. Esses valores estão abaixo do PCZ dos espinélios, isso indica que a superfície deverá estar protonada.

4.3.2 Aplicação dos fotocatalisadores na descoloração da solução azo corante

A eficiência fotocatalítica dos pós de Zn₂SnO₄, (Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄, (Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄, (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄ e Mg₂SnO₄ foi avaliada frente a descoloração da solução aquosa do corante remazol amarelo ouro e quantificadas a partir do espectro de absorção do corante.

A descoloração das soluções foi monitorada medindo-se a absorbância em 411 nm atribuída à ligação do grupo cromóforo (-N=N-) da molécula do corante remazol amarelo ouro^[105]. A diminuição na intensidade desta banda é atribuída a quebra da ligação ou redução da concentração do corante em solução por adsorção^[176]. A eficiência fotocatalítica, geralmente, depende de alguns parâmetros operacionais para degradação de moléculas orgânicas^[177,178]. As análises espectroscópicas demonstraram que o procedimento de fotodescoloração/degradação na presença dos catalisadores promoveram diminuições significativas nas bandas de absorção do corante remazol amarelo ouro, afetando diretamente a cinética de reação, quando alguns parâmetros operacionais foram avaliados (tipo de catalisador, temperatura de calcinação dos catalisadores, concentração inicial do corante, pH do meio reacional e tempo de irradiação).

A descoloração/degradação do corante em função da irradiação (fotólise) em pH 6 e 3, sem o uso do catalisador também foi quantificada. Observou-se uma pequena diminuição na banda de absorção e nas demais bandas de degradação após o tempo de 300 minutos. Em pH 6 e 3 a 10 ppm do corante, apresentaram 6 e 11% de descoloração, respectivamente, após 300 minutos de irradiação. Enquanto que a 20 e 40 ppm, uma descoloração de 5% foi observada.

Os espinélios obtidos quando calcinados a 800 e 900 °C, apresentaram cristalinidade alta e bem próximas, além disso, pouca (ZnCO₃ e MgCO₃) ou nenhuma fase secundária (SnO₂) foi encontrada. Portanto, catalisadores calcinados a essas temperaturas foram utilizados nos ensaios de fotocatalise, já que uma maior cristalinidade minimiza a probabilidade de recombinação, uma vez que, elevadas temperaturas de calcinação reduzem

os defeitos estruturais^[179]. Na Figura 18 estão representados os espectros de UV-Vis obtidos para a fotólise e descoloração do corante, utilizando o tempo máximo de 300 minutos para todas os catalisadores calcinados à 800 °C com massa fixa de 10 mg.L⁻¹ em pH 6 da solução do corante.

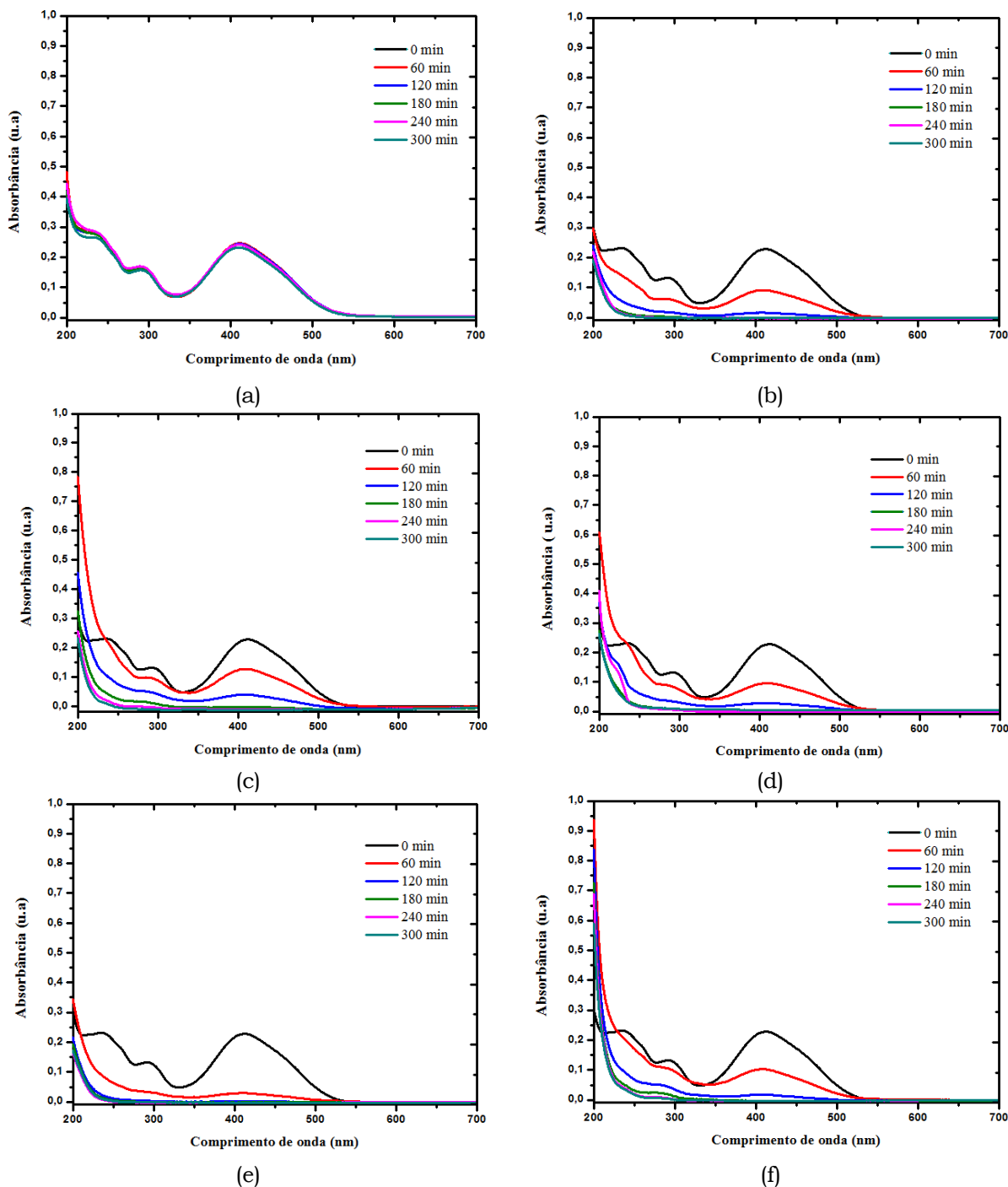


Figura 18: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 6 (a) fotólise sem catalisador; e após fotocatalise utilizando os pós de (b) Zn₂SnO₄, (c) (Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄, (d) (Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄, (e) (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄, (f) Mg₂SnO₄ calcinados à 800°C.

Os resultados mostraram uma tendência não linear entre os percentuais de descoloração para os espinélios após substituição do Zn^{2+} por Mg^{2+} na rede. As fases intermediárias apresentaram maiores diminuições nas bandas de descoloração (411 nm) e degradação (292 e 238 nm) com relação aos espinélios puros. Observou-se maiores percentuais ao longo do tempo, embora que, para as fases intermediárias $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$ e $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ não há mudanças significativas após 120 minutos de reação, já que nesse intervalo obteve-se descolorações acima de 90 % de todo remazol. Do ponto de vista cinético, a reação utilizando a solução sólida de $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ estar sendo favorecida nos tempos iniciais da reação, sendo 87 % de descoloração do corante em apenas 1 hora de exposição á radiação, conforme indicado na Figura 19.

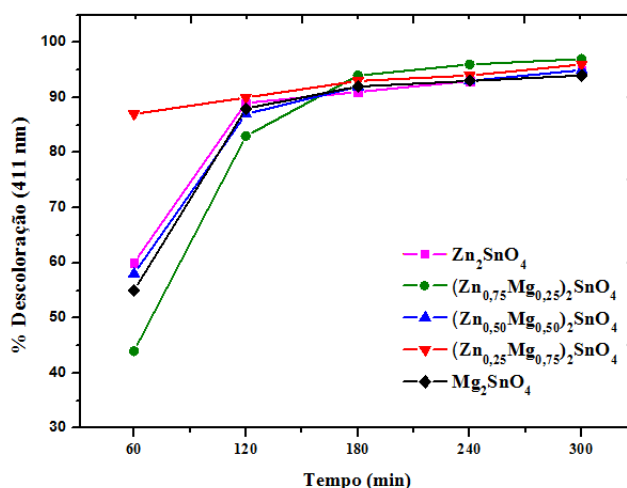


Figura 19: Percentuais de descoloração referente a banda 411 nm em pH 6, utilizando a solução sólida calcinada à 800 °C.

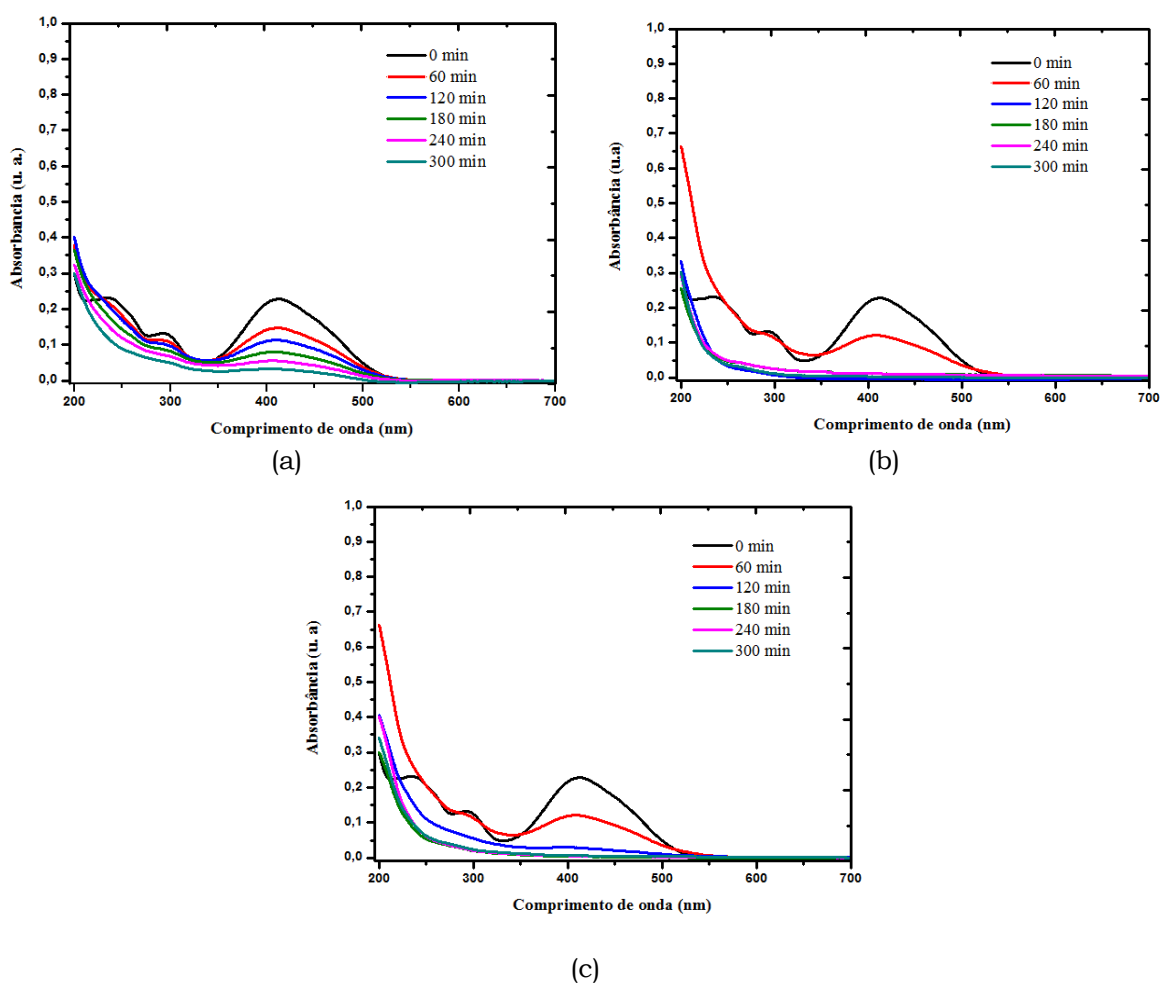
Ao se observar os espectros de luminescência das amostras calcinadas a 800 °C representados na Figura 13, percebe-se que a intensidade da FL para a mistura $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ é menor em relação aos outros espinélios. Sabe-se que a emissão da FL é o resultado da recombinação dos pares e^-/h^+ fotoexcitados. A menor intensidade da FL indica uma menor taxa de recombinação sob irradiação^[180].

Desta forma, pode-se afirmar que o maior desempenho fotocatalítico para a composição $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ no tempo inicial pode estar associado a uma menor taxa de recombinação quando comparado aos demais fotocatalisadores. Para as fases puras, o estanato de zinco e estanato de

magnésio também podem ser considerados ótimos fotocatalisadores para descoloração do remazol, é tanto que, após 2h de reação, 89% de todo corante foi descolorido, tendo após 3h de radiação um ganho pequeno na atividade.

A eficiência fotocatalítica de partículas do estanato de zinco também foi comprovada por Lou *et al.* [41], que obtiveram resultados com uma descoloração acima de 90 % após exposição à luz UV na fotodegradação do corante azul reativo.

Avaliando a influência do tratamento térmico, ensaios de fotocatalise com os catalisadores calcinados à 900 °C foram realizados, sob as mesmas condições citadas anteriormente. Os espectros de UV-Vis em pH 6 após fotocatalise estão representados na Figura 20 para todos os espinélios.



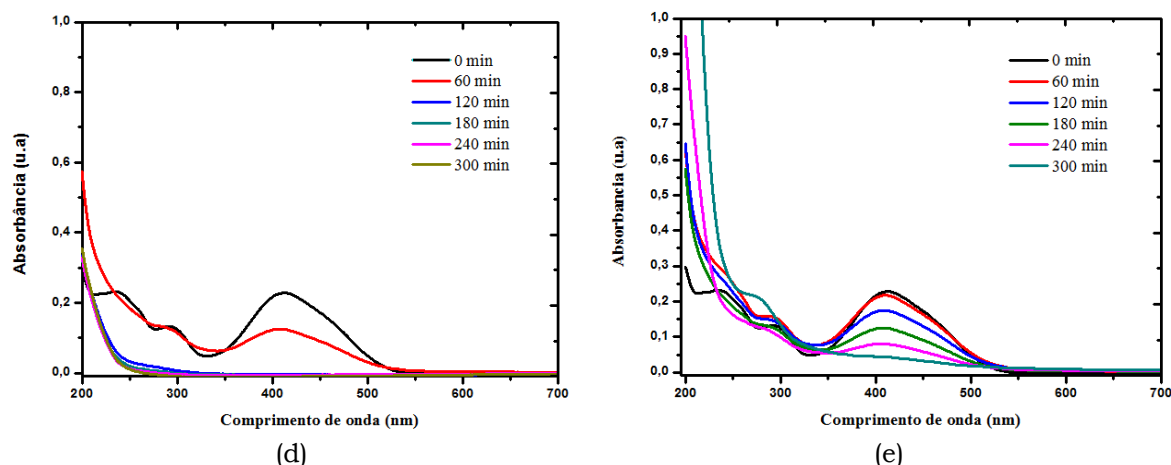


Figura 20: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 6 após Fotocatálise utilizando os pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados à 900°C .

As misturas $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$ e $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ apresentaram durante o processo de reação o mesmo perfil após 2h de irradiação, com percentagens de descoloração bem próximas e pouco ganho de atividade, como observado na Figura 21. O Zn_2SnO_4 atingiu uma eficiência de 87 % para o tempo de 5 h e o Mg_2SnO_4 um valor de 83 % para esse mesmo tempo, eficiência bem próxima à encontrada nos ensaios realizados com os catalisadores calcinados a 800°C em tempos de reação inferiores.

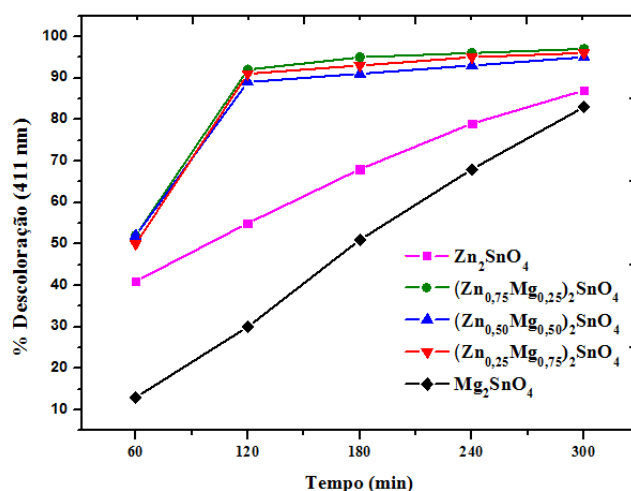


Figura 21: Percentuais de descoloração referente a banda 411 nm em pH 6, utilizando a solução sólida calcinada a 900°C .

A quantidade de sítios ativos dispostos na superfície de um semicondutor afeta diretamente a reação de descoloração de corantes.

Temperaturas de calcinação mais elevadas proporcionam áreas superficiais inferiores. Alguns autores atribuem a alta eficiência de semicondutores as suas áreas superficiais, que quanto maiores, mais sítios disponíveis na superfície desses materiais. Desta forma, a menor eficiência das fases puras Zn_2SnO_4 e Mg_2SnO_4 pode estar relacionada com a área superficial, que quando tratados termicamente a 900°C , apresentam menores valores, conforme a Tabela 12.

Relacionando a fotocatalise com a fotoluminescência, o aumento da intensidade da FL observado a partir do aumento da temperatura de calcinação para o estanato de zinco e estanato de magnésio Figura 12 pode estar relacionada com o aumento da taxa de recombinação e^-/h^+ e, conseqüentemente, diminuição na eficiência fotocatalítica. Com isso, ensaios subsequentes foram realizados com os fotocatalisadores calcinados à 800°C .

A interpretação dos efeitos do pH nas reações fotocatalíticas é de fundamental importância. A variação do pH da solução não só afeta a estrutura do substrato, mas também as propriedades superficiais do catalisador (tamanho dos agredados e as cargas na superfície) bem como, na formação das espécies responsáveis no processo fotocatalítico.

A carga superficial do semicondutor pode ser alterada pelo pH da solução. Com base no valor do ponto isoelétrico do semicondutor, a superfície poderá apresentar um carregamento positivo ou negativo, ou até mesmo neutro. Para os substratos, o pH reacional pode contribuir no processo de protonação ou desprotonação em função do pK_a , dos mesmos. Por exemplo, o remazol apresenta 3 valores de pK_a , sendo desprotonado em $\text{pH} = 3$ o grupo sulfônico, em $\text{pH} = 3,5$ o grupo sulfato e em $\text{pH} = 6,0$ o grupo amida^[105,182], conforme reações apresentadas na Figura 22.

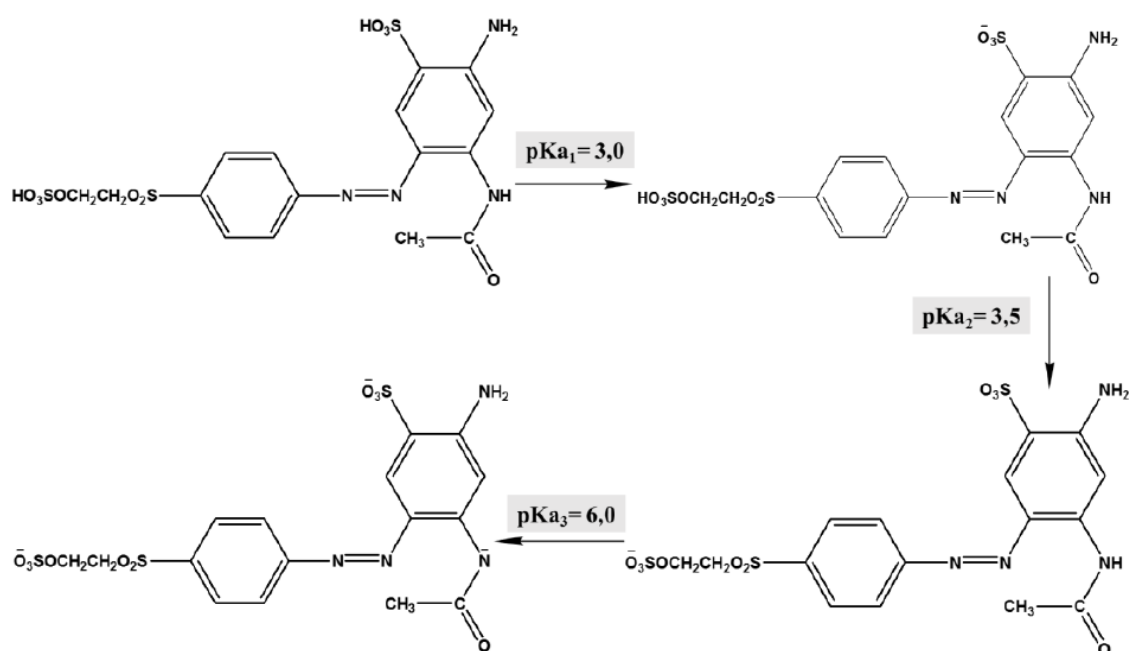


Figura 22: Reações de desprotonação da molécula do remazol amarelo ouro acidificada em $pK_{a1}=3$, $pK_{a2}=3,5$ e $pK_{a3}=6$ ^[71].

A mudança de pH também causaria mudanças na formação das espécies reativas que são responsáveis na formação dos radicais $\bullet OH$, bem como no tipo de mecanismo. Em soluções ácidas, as moléculas são adsorvidas na superfície do catalisador, sendo oxidadas pelos buracos (h^+) na banda de valência e reduzidas por elétrons na banda de condução. Para as soluções neutras e alcalinas, a formação do radical $\bullet OH$ é favorecida devido à presença de íons OH^- presentes na superfície do catalisador^[178,183].

Desta forma, a influência do pH nos testes fotocatalíticos foi verificada. Os espectros de UV-Vis obtidos para fotólise, como também para os testes pós fotocatalise em pH 3 da solução aquosa do corante estão representados na Figura 23 para todos os espinélios calcinados a 800°C.

Diminuições nas bandas de absorção em 238 e 292 nm, foram observadas, em todas as condições de reações citadas anteriormente, indicando que há uma possível degradação do corante, sendo que as composições intermediárias da solução sólida apresentaram os melhores resultados.

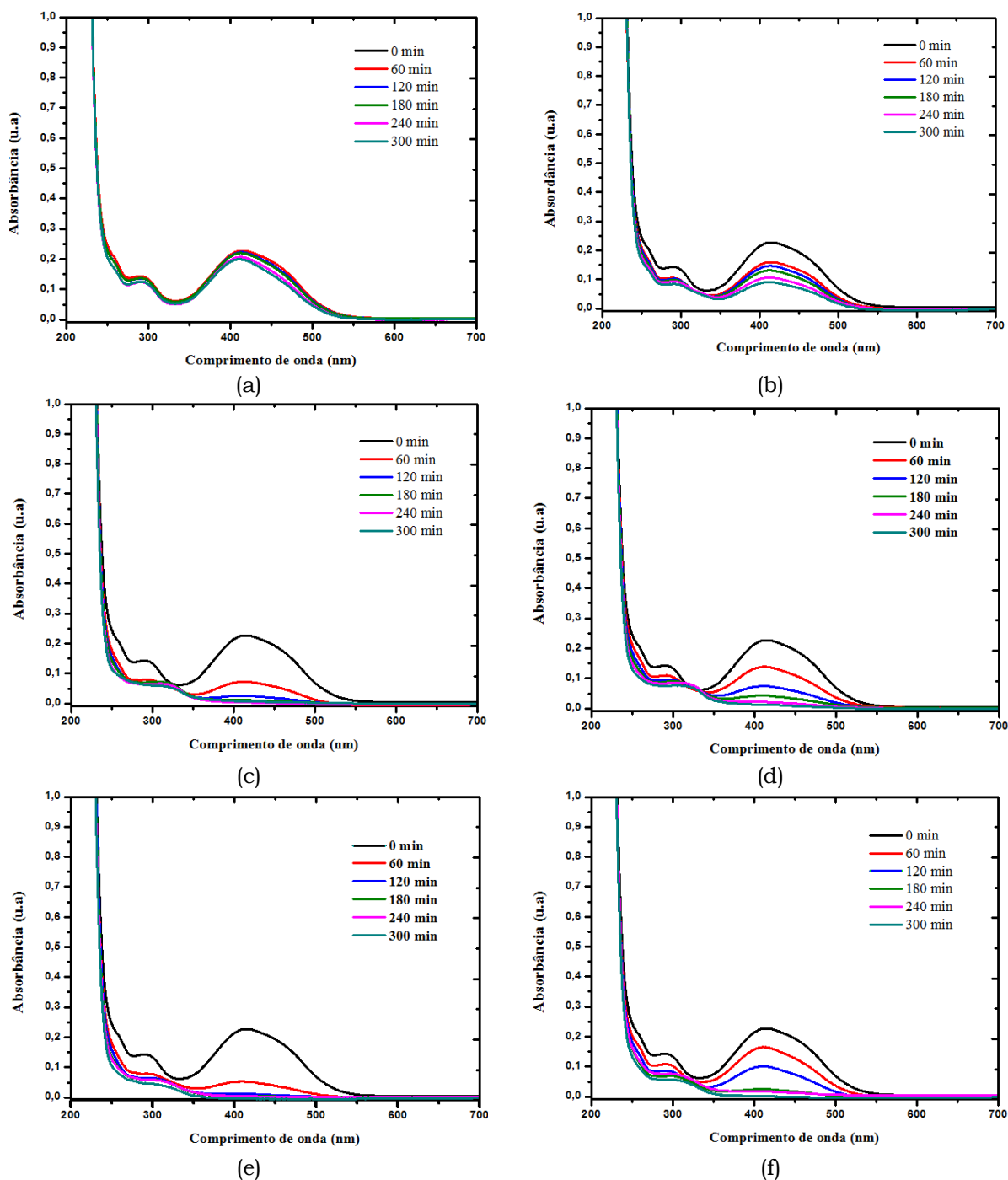


Figura 23: Espectros de UV-Vis das soluções do corante em pH 3 (a) fotólise sem catalisador; e após fotocatalise utilizando os pós de (b) Zn₂SnO₄, (c) (Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄, (d) (Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄, (e) (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄, (f) Mg₂SnO₄ calcinados à 800°C.

O mecanismo envolvendo o processo fotocatalítico é de extrema importância na elucidação da degradação abordada. No mecanismo direto a adsorção não leva a quebra da ligação N=N, para corantes azo, e a descoloração estar relacionada com a diminuição da concentração do corante na solução^[176]. Já o mecanismo indireto, os radicais hidroxilas,

espécies que reagem com o substrato, são formados devido à transferência de elétrons e buracos da superfície para os compostos intermediários adsorvidos ^-OH , O_2 e H_2O ^[105].

Verificou-se a possibilidade de descoloração por mecanismo direto a partir da análise de adsorção, uma vez que a adsorção do corante na superfície do catalisador é uma etapa prévia para a foto-oxidação ocorrer^[181]. Os resultados dos testes de adsorção, embora o pH 3 e 6 favoreçam a capacidade de adsorção deste corante nas superfícies dos catalisadores, ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 6,3-8,0$), a descoloração por adsorção foi inferior a 5% para todas as condições já citadas anteriormente no tempo máximo de irradiação. Esta baixa adsorção indica um possível mecanismo indireto para todos os materiais, a partir da transferência de cargas no meio reacional gerando espécies radicalares.

A mudança de pH da solução do corante teve efeitos significativos na reação fotocatalítica. A partir dos percentuais de descoloração em pH 3, representados na Figura 24, pode-se concluir que para os tempos iniciais os valores de descoloração foram inferiores aos obtidos em pH 6 Figura 19 utilizando os catalisadores Mg_2SnO_4 e $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$ na reação.

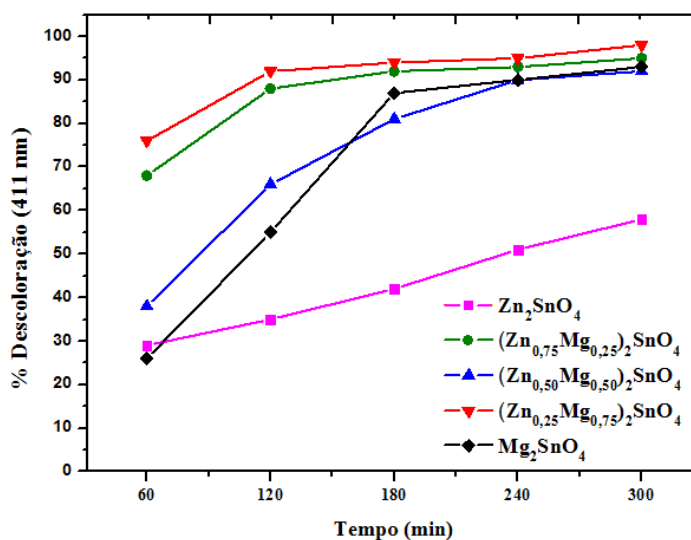


Figura 24: Percentuais de descoloração referente a banda 411 nm em pH 3, utilizando a solução sólida calcinada à 800 °C.

No caso do estanato de magnésio, a percentagem de descoloração foi reduzida nas duas primeiras horas, no entanto, após 3 horas de exposição à

luz UV, a percentagem de descoloração (cerca de 88%, para uma concentração inicial de 10 ppm) é muito semelhante ao alcançado em pH 6 da solução do corante. Diferentemente, os percentuais de descoloração para o Zn₂SnO₄ reduziram pela metade em todo processo fotocatalítico com a diminuição do pH.

Já os resultados das composições intermediárias (Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄ e (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄ verificou-se que a partir de duas horas de reação, os percentuais foram semelhantes aos ensaios realizados em pH 6, permanecendo praticamente inalterados nas últimas horas de reação.

Acredita-se que a eficiência destes fotocatalisadores em meio ácido não pode ser atribuída a um mecanismo direto já que pouca adsorção foi observada. Ela pode estar relacionada com a presença dos radicais •OH formados em condições ácidas, devido à maior quantidade de íons H₃O⁺ ou através da reação entre a água e os buracos fotogerados^[183]. Resultados semelhantes também foram reportados por outros autores que observaram uma melhor eficiência em pH ligeiramente alcalino^[177,178,184]. Em pH baixo, as partículas de TiO₂ sofriam aglomeração e conseqüentemente redução da área superficial específica como também, a ligação azo é susceptível ao ataque eletrofílico pelos radicais hidroxilas. Em soluções ácidas, o íon H⁺ encontra-se em excesso, e esse íons podem interagir com as ligações do grupo azo, diminuindo assim, a densidade eletrônica nessa ligação. Conseqüentemente a reatividade diminui^[183].

Em linhas gerais, as melhores condições até o momento foram em pH 6 e temperatura de calcinação dos catalisadores a 800 °C. Como o processo de descoloração saturou para as composições intermediárias em tempos acima de 3h e concentração do corante a 10 mg.L⁻¹, reações com soluções a 20 mg.L⁻¹ do corante foram realizadas. Os espectros da solução do corante a 20 mg.L⁻¹ em pH 6 após fotocatalise, utilizando todos os espinélios calcinados a 800 °C, estão representados na Figura 25.

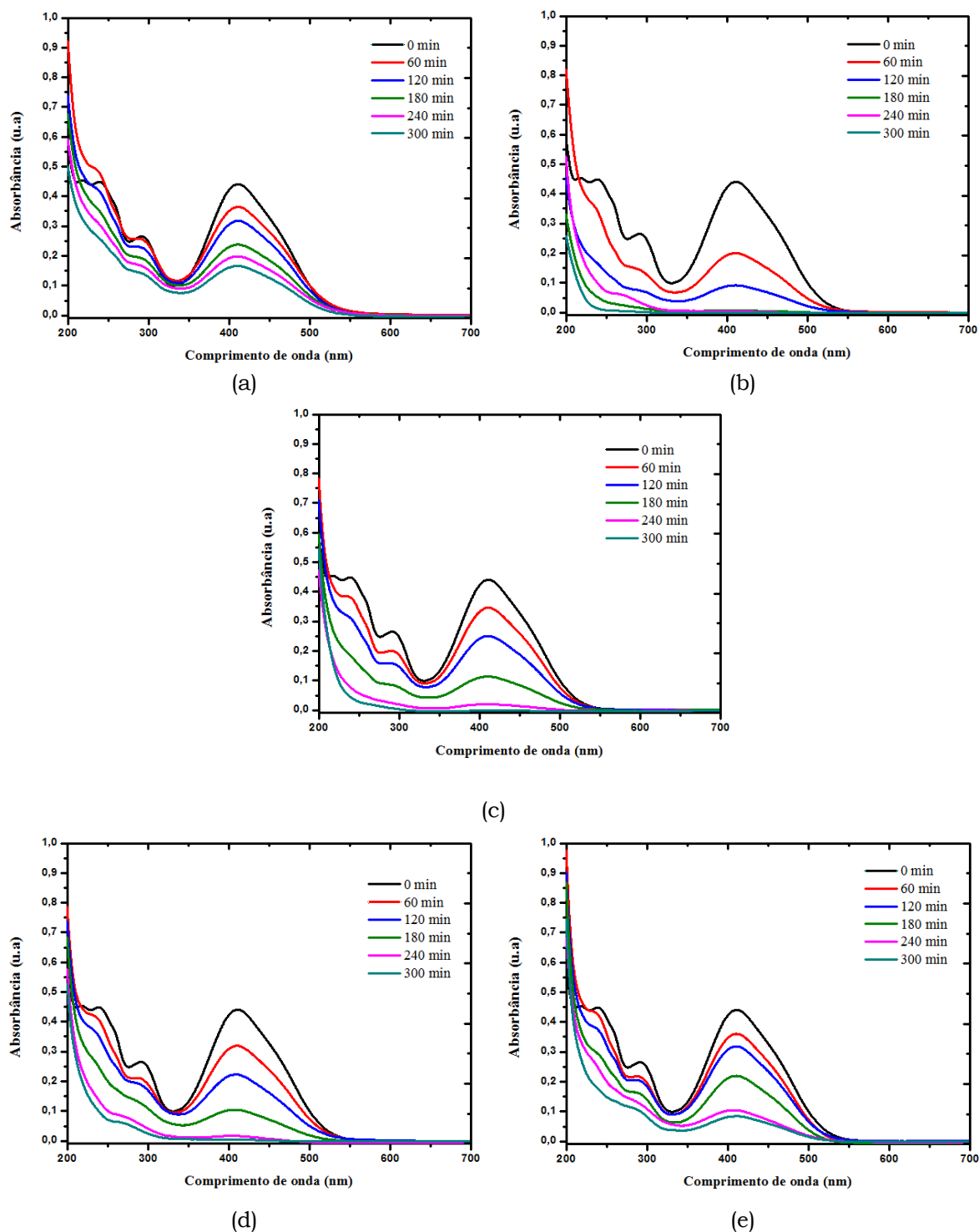


Figura 25: Espectros de UV-Vis das soluções do corante a 20 mg.L⁻¹ em pH 6 após fotocatalise utilizando os pós de (a) Zn₂SnO₄, (b) (Zn_{0,75}Mg_{0,25})₂SnO₄, (c) (Zn_{0,50}Mg_{0,50})₂SnO₄, (d) (Zn_{0,25}Mg_{0,75})₂SnO₄, (e) Mg₂SnO₄ calcinados à 800°C.

Esperava-se que, com o aumento da concentração do corante, a eficiência fotocatalítica seria reduzida, ocasionada pela maior quantidade de moléculas a serem descoloridas para a mesma quantidade de sítios ativos na superfície do catalisador. Mas, diminuições acentuadas nas intensidades das

bandas em 411, 292 e 238 nm para todos os tempos e todos os catalisadores foram observadas. Para os espinélios das fases intermediárias $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$ e $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ o aumento da concentração inicial do corante não prejudica a eficiência fotocatalítica destes materiais.

Mesmo com o dobro da concentração da solução do corante, as misturas mostraram uma eficiência de 90 % de descoloração para os tempos de 4 e 5h, conforme representado na Figura 26. Além disso, o espinélio de composição $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$ apresentou no tempo de 2h de reação um desempenho de 79 % de descoloração total da solução do corante, chegando a saturação após o tempo de 3h de exposição a luz UV. Com isso, ensaios a 40 mg.L^{-1} da solução do corante foram realizados.

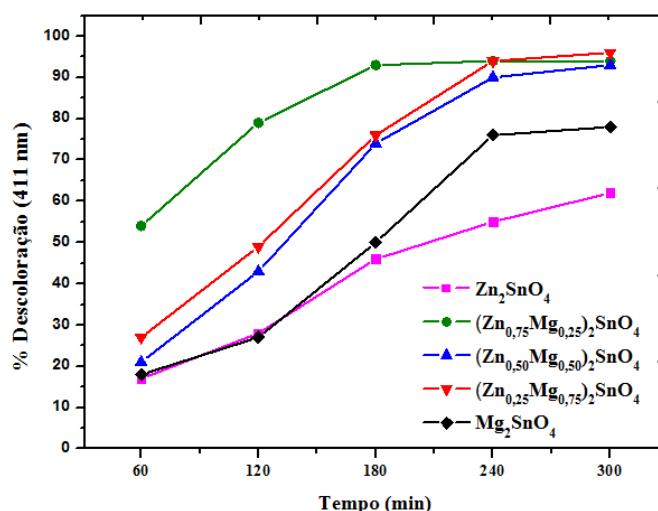
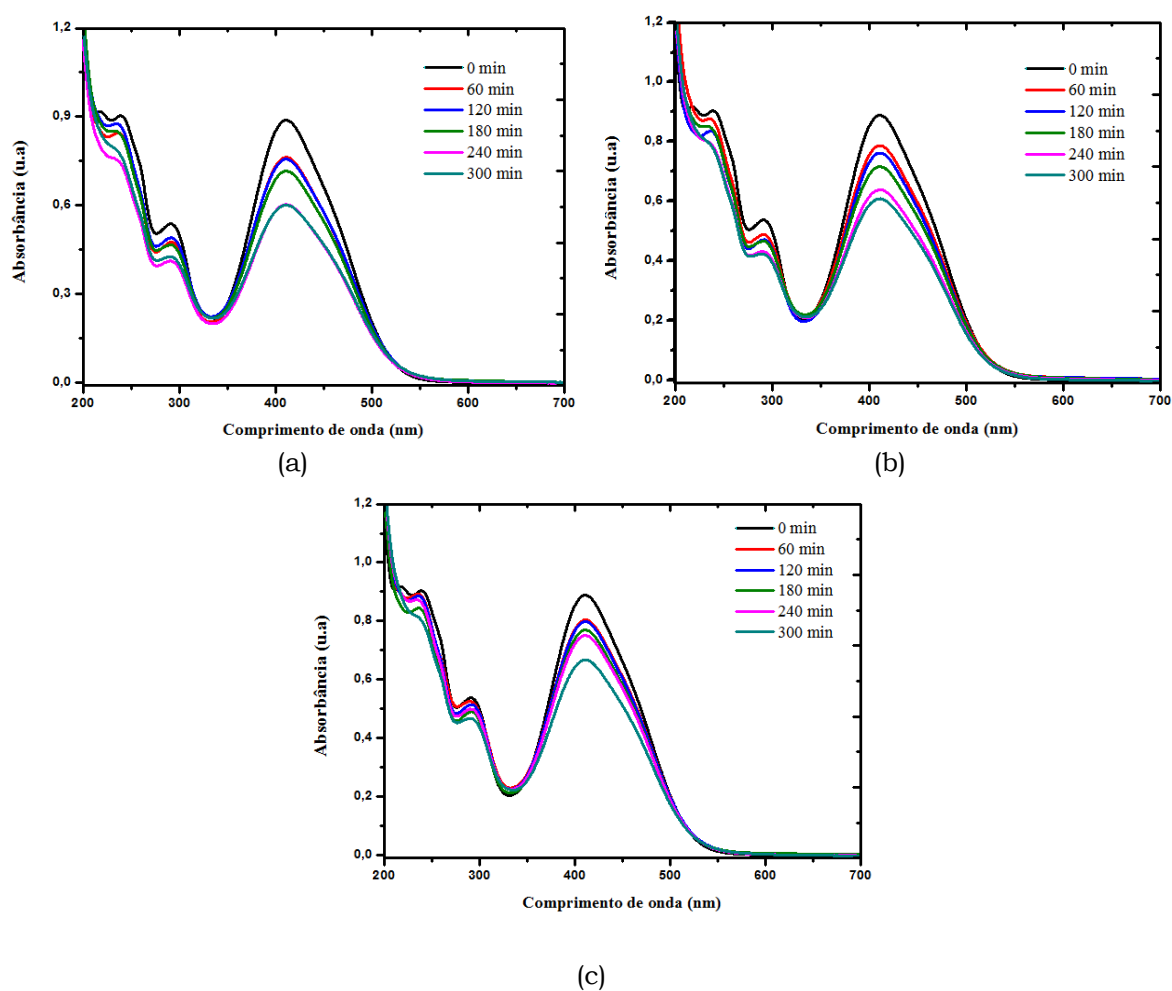


Figura 26: Percentuais de descoloração referente a banda 411 nm a 20 mg.L^{-1} em pH 6, utilizando a solução sólida calcinada à 800°C .

A eficiência fotocatalítica dos espinélios em estudo pode estar relacionada à sua estrutura cristalina, que devido à grande quantidade de sítios disponíveis e a desordem catiônica, o espinélio apresenta um grande número de vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias podem servir como centros de captura de elétrons para limitar a recombinação dos pares de elétrons-buracos, consequentemente, os buracos fotogerados na banda de valência oxidam a água e formam os radicais hidroxilas que levam à oxidação fotocatalítica do corante. Além disso, as vacâncias de oxigênio

também podem gerar espécies ativas na superfície do catalisador e reagir com o corante orgânico^[38]. Já as composições intermediárias apresentaram maiores valores de áreas superficiais, em relação aos espinélios puros, portanto, pode-se inferir que o desempenho fotocatalítico das misturas pode estar associado também a este fator.

Os espectros da solução do corante a 40 mg.L⁻¹ em pH 6 após fotocatalise utilizando todos os espinélios calcinados a 800 °C estão representados na Figura 27.



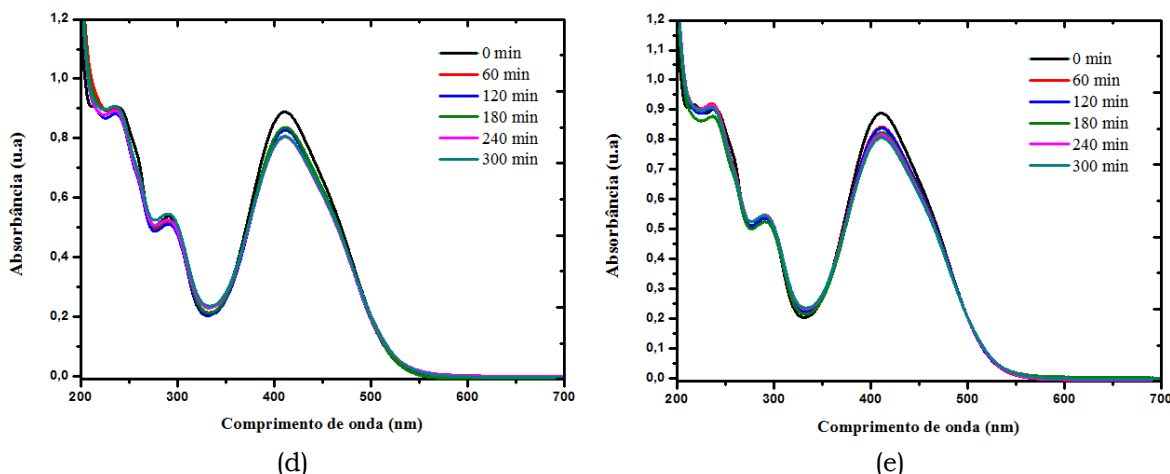


Figura 27: Espectros de UV-Vis das soluções do corante a 40 mg.L^{-1} em pH 6 após fotocatalise utilizando os pós de (a) Zn_2SnO_4 , (b) $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, (c) $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, (d) $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$, (e) Mg_2SnO_4 calcinados à 800°C .

Quanto aos testes de adsorção para as concentrações de 20 e 40 mg.L^{-1} da solução do corante, não foi observada diminuição significativa nas bandas de adsorção do corante ($\sim 5\%$ de descoloração em 5h). Para os ensaios fotocatalíticos utilizando soluções com concentração 40 mg.L^{-1} do corante, observou-se que as bandas de descoloração e degradação tiveram diminuições não tão acentuadas quanto as realizadas com as soluções de 10 e 20 mg.L^{-1} . Neste caso, o Zn_2SnO_4 apresentou melhor descoloração com cerca de 32 % em 240 minutos de reação, seguida por $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$ com 30% para o mesmo tempo, conforme Figura 28. Portanto, esses fotocatalisadores foram os mais ativos para a fotodescoloração da solução com maior concentração do remazol amarelo ouro. Enquanto para os espinélios $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 a reação fotocatalítica saturou já nos tempos iniciais de irradiação. A diminuição da descoloração do corante após certo limite de tempo é atribuída principalmente à desativação de sítios ativos por deposição dos subprodutos gerados no processo de degradação do corante^[184]. Como também, a dificuldade de penetração da radiação na solução com maior concentração de moléculas do substrato.

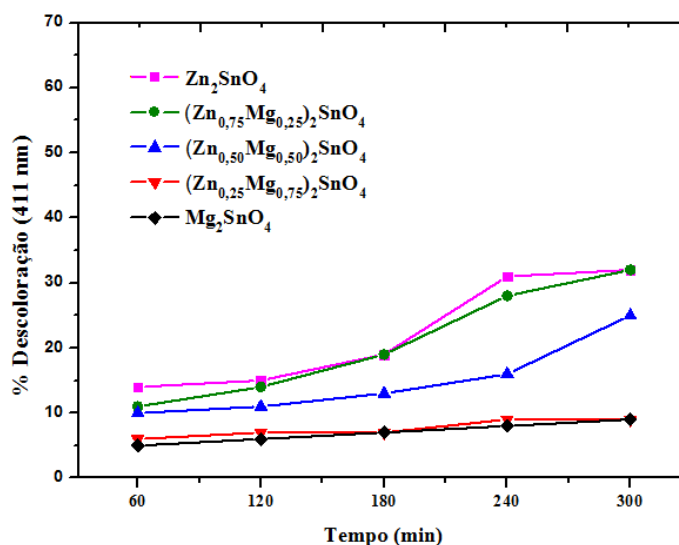


Figura 28: Percentuais de descoloração referente a banda 411 nm a 40 mg.L⁻¹ em pH 6, utilizando a solução sólida calcinada à 800 °C.

Os processos de transferências de carga devem ser considerados na avaliação dos resultados fotocatalíticos. A literatura reporta que uma maior mobilidade eletrônica pode aumentar a taxa de transferência dos elétrons fotogerados no semicondutor, evitando a recombinação elétron buraco e aumentando a meia vida dos portadores de cargas fotogerados^[185]. De acordo com Jeyadheepan e Sanjeeviraja^[186], uma desordem local nos sítios de Zn^{2+} e Sn^{4+} na estrutura espinélio limita significativamente a mobilidade dos carregadores de cargas. Isso ocorre porque, no espinélio, há a formação de uma cadeia tipo rutilo, com octaedros compartilhando arestas. A elevada proximidade cátion-cátion aumenta a mobilidade eletrônica. Quando os octaédros são deformados, pode ocorrer uma mudança nesse compartilhamento de arestas, reduzindo a mobilidade.

A eficiência fotocatalítica do Zn_2SnO_4 , apesar de seu menor band gap, pode ser atribuída à sua estrutura cristalina. No presente trabalho, os resultados da espectroscopia Raman indicaram que Zn_2SnO_4 é um material com maior organização a curto alcance quando calcinado a 800 °C e, conseqüentemente, tem uma mobilidade eletrônica maior que a do Mg_2SnO_4 , por exemplo, que apresenta uma estrutura mais distorcida. Essas observações podem explicar a eficiência fotocatalítica do Zn_2SnO_4 , pois sendo este um material menos distorcido estruturalmente a recombinação elétron buraco é dificultada.

4.4 CONCLUSÕES

Os resultados dos testes fotocatalíticos mostraram que as soluções sólidas sintetizadas no presente trabalho apresentaram eficiência na descoloração das soluções aquosas do corante remazol amarelo ouro para todas as condições avaliadas. Tal fato pode estar relacionado com as vacâncias de oxigênio, que são geradas previsivelmente em uma estrutura espinélio, e podem atuar como centros de captura de elétrons limitando a recombinação dos portadores de carga, podendo também gerar espécies ativas na superfície do catalisador e reagir com a molécula do corante orgânico.

Os espinélios $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, e $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ exibiram um melhor desempenho em relação aos espinélios puros, nos ensaios realizados a 10 e 20 mg.L^{-1} da solução do corante em pH 6, apresentando percentuais de descoloração em torno de 90% para os tempos iniciais. Esse comportamento também foi mais pronunciado quando os testes ocorrem em pH mais baixo da solução e com prevalência do mecanismo indireto. A eficiência das composições intermediárias pode ser atribuída também a maior área superficial específica obtida ($21\text{-}27\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), quando calcinados a 800°C .

Apesar dos menores valores de área superficial o Zn_2SnO_4 ($14\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e Mg_2SnO_4 ($13\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), os espinélios calcinados a 800°C apresentaram resultados satisfatórios. As percentagens de descoloração diminuíram com o aumento da concentração inicial do corante para 40 mg.L^{-1} , mantendo uma quantidade fixa de catalisador, sendo o Zn_2SnO_4 mais ativo nessa condição. Esse comportamento pode estar relacionado com a menor distorção do Zn_2SnO_4 que faz com que a recombinação elétron-buraco seja dificultada.

Capítulo 5: Avaliação da atividade antimicrobiana do sistema (Mg,Zn)₂SnO₄

5.1 INTRODUÇÃO

As infecções ocasionadas por micro-organismos patogênicos é um problema de saúde pública. Estima-se que, até 2050 mais de 10 milhões de pessoas morrerão todos os anos devido à resistência bacteriana^[187]. O aumento de focos e de infecções patogênicas, resistência bacteriana aos antibióticos, mutações bacterianas e infecções hospitalares, despertaram interesse de muitos pesquisadores em obter novos agentes antimicrobianos que confirmem esta propriedade^[128,188].

Os agentes antimicrobianos são materiais que podem eliminar ou inibir o crescimento desses micro-organismos sendo amplamente utilizados em vários segmentos. As propriedades antibacterianas, químicas e catalíticas dos óxidos metálicos os tornam materiais para uso em revestimentos para dispositivos biomédicos, como cateteres, implantes dentários, adesivos, biossensores, biomateriais, modificação de DNA, embalagens alimentícias entre outros^[189-191]. Os óxido metálicos são mais estáveis e amplamente utilizados em biocidas e desinfetantes e têm vida mais longa do que os materiais orgânicos^[191,192].

Muitas pesquisas comprovaram que óxidos metálicos simples como óxido de magnésio (MgO), dióxido de titânio (TiO₂), óxido de estanho (SnO₂), óxido de cério (CeO₂) e óxido de zinco (ZnO) vem ganhando destaque, por apresentar potencial atividade frente a diferentes bactérias e fungos^[193-197]. As bactérias podem ser classificadas de acordo com a composição e estrutura da parede celular em Gram-positivas e Gram-negativas.

A parede celular de bactérias Gram-positivas é constituída por múltiplas camadas de peptideoglicano, formando uma estrutura espessa e rígida de ~20–80nm. A superfície do peptideoglicano é constituída de polissacarídeos neutros e ácidos, ácidos teicóicos e diferentes proteínas. Já a parede celular de bactérias Gram-negativas, é mais complexa, não contém ácidos teicóicos é constituída de finas camadas de peptideoglicano com espessura de ~7–8 nm e a membrana é formada por lipoproteínas e fosfolipídeos^[128].

Embora os mecanismos de ação das partículas dos óxidos dependam de vários fatores (tipo de bactéria, tamanho da partícula, área superficial, morfologia, pH do meio, exposição à luz, entre outros), muitos estudos destacam a liberação dos íons metálicos em solução e a geração de espécies reativas de oxigênio por contato direto que podem interagir com a parte negativa das bactérias levando a morte celular através da força eletrostática [128,198,199].

Esta etapa do trabalho tem como objetivo avaliar a atividade antimicrobiana da solução sólida (Zn_{1-x}Mg_x)₂SnO₄, frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (S. aureus) e *Escherichia coli* (E. coli). No caso dos espinélios, muitos trabalhos reportam a utilização de ferritas^[190,200-202] de NiFe₂O₄, CoFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ no combate a diferentes bactérias, mas para os materiais em estudo, apenas dois trabalhos são reportados na literatura para o Zn₂SnO₄ ^[135,136], não sendo encontrado nenhum relato para o Mg₂SnO₄, nem tão pouco, para a solução sólida (Zn,Mg)₂SnO₄.

5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.2.1 Preparo do inóculo bacteriano

As linhagens bacterianas utilizadas foram das espécies *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). Primeiramente, uma alçada do crescimento bacteriano cultivado em meio ágar nutriente a 37 °C por 24 h foi transferida para um tubo de ensaio contendo uma solução NaCl (0,8%). A suspensão bacteriana foi padronizada para uma densidade equivalente a 0,5 na escala Mac Farland, aproximadamente 1,5. 10⁸ UFC/mL (Unidades Formadoras de Colônias) utilizando-se um espectrofotômetro. Em seguida, o inóculo bacteriano foi preparado a partir da suspensão bacteriana em meio BHI (Brain Heart Infusion Broth) na proporção 1:5.

5.2.2 Microdiluição e determinação pelo Teste de Concentração Inibitória Mínima (CIM)

A determinação do CIM foi realizada utilizando-se a metodologia descrita pela Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, 2012b) adaptada^[203]. A CIM é definida como a concentração mínima de material antibacteriano capaz de inibir o crescimento bacteriano *in vitro*^[204,205]. Para os ensaios, os óxidos Zn_2SnO_4 , $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 utilizados foram calcinados à temperatura de 800°C.

Foram preparadas soluções nas concentrações de 6200 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ para todos os espinélios em água deionizada, com homogeneização feita através do ultrassom (marca Eco-sonics, modelo Q1.8/40 A), por 10 minutos. Tal concentração foi determinada a partir de testes preliminares de modo que a solução ficasse saturada e os materiais não precipitassem nos micropoços da placa durante os ensaios, o procedimento está descrito com base no fluxograma da Figura 29.

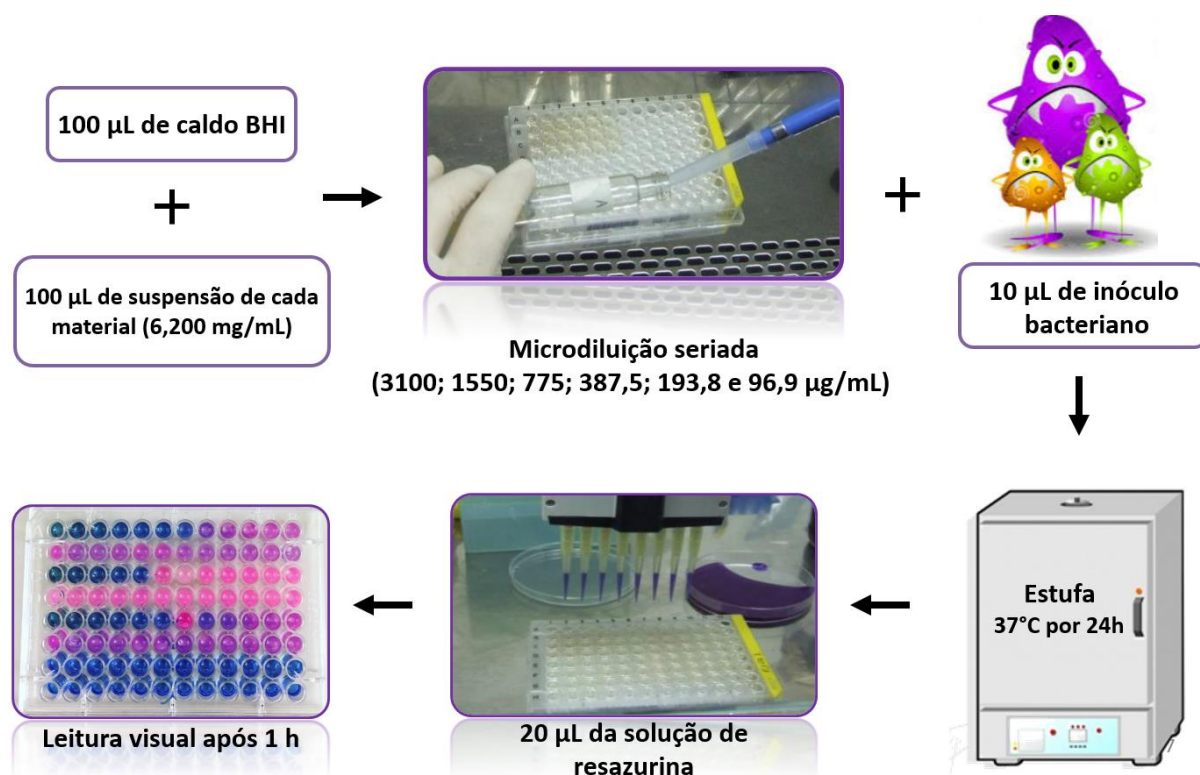


Figura 29: Fluxograma do procedimento referente aos ensaios antimicrobianos.

A técnica de microdiluição foi utilizada para estimar a CIM dos materiais para as suspensões dos inóculos bacterianos das espécies *E. coli* e *S. aureus* em triplicata e com controle de crescimento bacteriano. Os testes

foram realizados em microplacas com 96 poços de fundo chato. A preparação dos micropoços foi realizada pela adição de 100 μL de BHI em cada poço. Em seguida, 100 μL da suspensão do material foi transferida para o primeiro poço e diluída seriadamente na razão de dois a partir da retirada de uma alíquota de 100 μL da cavidade mais concentrada para a cavidade sucessora, seguindo até o sétimo micropoço das colunas verticais de cada placa. Sendo assim as concentrações finais de cada suspensão resultarão em: 3100; 1550; 775; 387,5; 193,8; 96,9; 48,4 $\mu\text{g/mL}$. E por fim, foram adicionados 10 μL do inóculo bacteriano em cada cavidade. No oitavo micropoço apenas a suspensão da bactéria em meio BHI foi adicionada como controle bacteriano.

As placas foram então encubadas em estufa bacteriológica a 37 °C por 24 h. Após este período, o método colorimétrico de oxirredução com resazurina 0,01% (Sigma-Aldrich) foi utilizado. Adicionou-se 20 μL da solução em cada micropoço e após uma hora a leitura visual foi realizada. A mudança de cor da resazurina caracteriza a redução do corante nas cavidades onde havia viabilidade bacteriana (Figura 30). Nos poços onde a cor azul permaneceu, não houve assim, a redução, indicando inviabilidade, podendo desta forma, determinar a CIM [206-208].

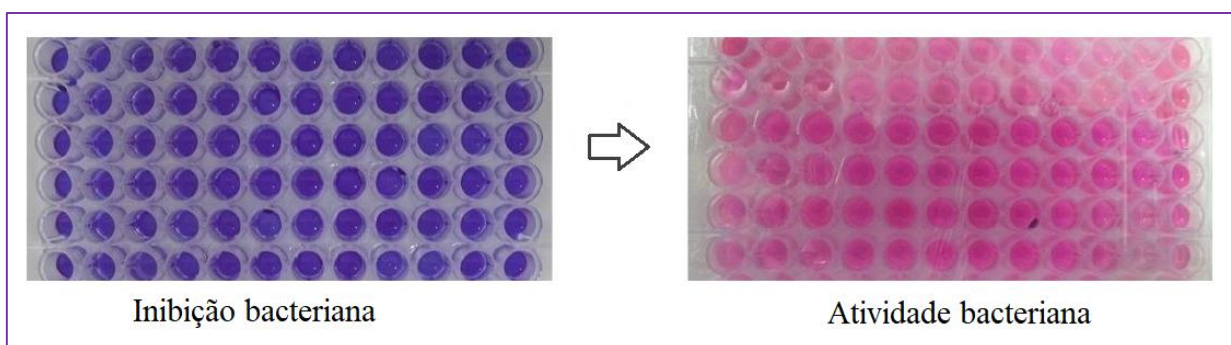


Figura 30: Método colorimétrico para leitura visual do teste CIM.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade antibacteriana dos materiais foram avaliadas frente as espécies bacterianas *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* pelos ensaios de Concentração Mínima Inibitória (CIM). As concentrações mínimas para demonstrar o efeito bactericida dos materiais testados foram determinadas

pela ausência de crescimentos nos micropoços da placa, indicados pelo corante resazurina. Menores valores de CIM indicam uma possível atividade antimicrobiana mais promissora. Os resultados verificados nas placas de microdiluição estão expostos na Tabela 15, para os ensaios realizados com o Zn_2SnO_4 , $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$, $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$ e Mg_2SnO_4 calcinados a 800 °C.

Tabela 15: Concentração inibitória mínima (CIM) da solução sólida calcinada a 800°C frente as bactérias *S. aureus* e *E. coli*.

Composição de $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SnO}_4$	S. aureus CIM ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	E. coli CIM ($\mu\text{g} / \text{mL}$)
Zn_2SnO_4	3100	775
$(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})_2\text{SnO}_4$	387,5	193,8
$(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$	775	96,9
$(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})_2\text{SnO}_4$	387,5	193,8
Mg_2SnO_4	1550	775

Observa-se a partir dos resultados da CIM, que todos os materiais apresentaram inibição frente as duas bactérias testadas. A atividade antimicrobiana dos materiais foi interpretada como ativa ou não, conforme os seguintes critérios^[209]: entre 50-500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ considerada forte/ótima atividade; 600-1500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ moderada atividade; e maior que 1500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ = fraca atividade.

Diante desses resultados, as misturas que apresentaram maior área superficial, e conseqüentemente, menor tamanho de partícula forneceram maior inibição para as linhagens de *E. coli* e *S. aureus*, sendo mais ativa para a *E. coli*. Destaque para a solução $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})_2\text{SnO}_4$ que apresentou CIM 96,9 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Uma maior sensibilidade da espécie *E. coli* foi observada em relação a *S. aureus* frente a ação inibitória dos materiais. Resultados semelhantes sobre a atividade antibacteriana foram relatados por Baek *et al.*^[210] para CuO .

De um modo geral, os materiais investigados produziram inibição forte frente a todas as linhagens, com excessão do estanato de zinco e estanato de magnésio, que para a linhagem de *S. aureus*, forneceram baixa sensibilidade ao material.

A variação da atividade antimicrobiana entre as bactérias é ocasionada pela diferença na estrutura da parede celular e na composição das bactérias. Para a ação das espécies metálicas frente à bactéria, o mecanismo de ação bacteriana baseia-se principalmente em interações eletrostáticas e reações do metal com a membrana bacteriana, a partir de grupos presentes em lipoproteínas e fosfolipídios e penetração celular causando desnaturação de proteínas citoplasmáticas e interação com DNA e RNA bacteriano. Esses processos causam deformação do micro-organismo, inibição de processos vitais e impedem a replicação da bactéria^[128].

Como já citado anteriormente, as bactérias são compostas de parede celular, membrana celular e citoplasma, onde a parede celular que fica fora da membrana celular é composta por uma camada homogênea de peptidoglicano (composta de aminoácidos e açúcares). A maior seletividade observada para *E. coli* pode ser explicada com base na carga de superfície, estrutura da parede celular e composição da bactéria.

As bactérias Gram-positivas têm uma parede celular mais espessa (~20–80nm) em relação a parede da bactéria na Gram-negativa (~7–8 nm^[128]), sendo assim, acredita-se que as partículas poderiam penetrar mais facilmente nas bactérias Gram-negativas em comparação com as bactérias Gram-positivas. As estruturas das bactérias estão representadas na Figura 31.

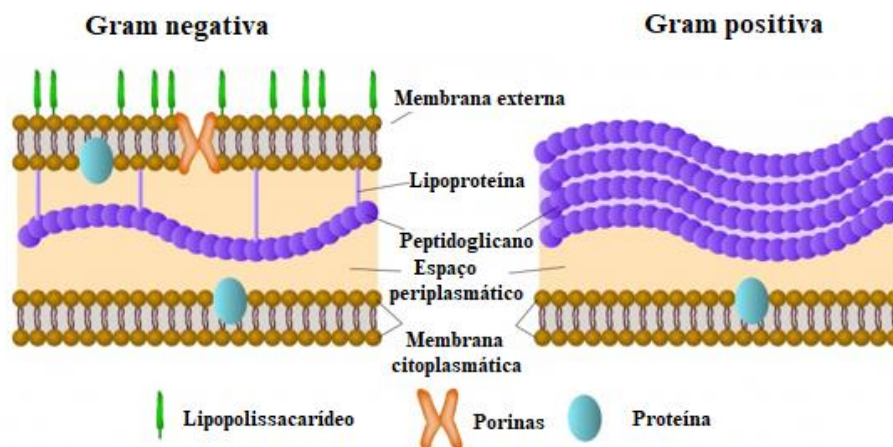


Figura 31: Representação das estruturas das bactérias Gram-positiva e Gram-negativa^[211].

Além disso, a tolerância observada por bactérias Gram-positivas em concentrações mais baixas de agentes antimicrobianos é devido à presença do poliglutamato, um revestimento extra da parede celular^[212], impedindo que as partículas atinjam e penetrem na superfície da célula em concentrações mais baixas. Além do mais, a bactéria *E. coli* possui 44,2 mV a mais de carga superficial negativa (se uma bactéria possuir -100 mV de carga, a *E. coli* terá uma carga de -144,2 mV), em comparação com qualquer outra bactéria Gram-positiva/negativa^[213]. A maior carga superficial negativa para *E. coli* é atribuída à presença de camada adicional de LPS (Lipopolissacarídeo) negativamente carregada^[214]. Isso resulta em maior nível de interação eletrostática entre a *E. coli* e os materiais em estudo, em comparação com qualquer outra bactéria.

A interação entre partículas e as bactérias leva à formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) e estresse oxidativo^[215]. Conforme relatado por Chen *et al*^[216]., *E. coli* tem a menor capacidade de combater o estresse oxidativo formado durante a interação em comparação com quatro espécies bacterianas testadas, e portanto, leva à maioria das mortes por células bacterianas.

5.4 CONCLUSÕES

Os óxidos espinélio em estudo apresentaram grande eficiência com relação a inibição do crescimento das linhagens bacterianas quando testados *in vitro* pelo método de Concentração Inibitória Mínima (CIM). As composições intermediárias forneceram maiores valores de CIM, o que pode estar relacionado ao maior valor de área superficial, pois, desta forma, disponibilizará uma maior superfície de contato para interação entre as bactérias e os materiais. Uma maior sensibilidade da espécie *E. coli* foi observada em relação a *S. aureus* frente à ação inibitória dos materiais.

Capítulo 6: Perspectivas

Partindo dos resultados deste trabalho e com os questionamentos que ainda permanecem em aberto, sugere-se como trabalhos futuros:

- ✓ Realizar refinamento Reitveld, para melhor compreensão dos resultados com relação a distribuição dos íons metálicos nos sítios tetraédricos e octaédricos;
- ✓ Realizar medidas de XPS da solução sólida para identificar a existência de íons metálicos com diferentes números de oxidação (Sn^{2+} e Sn^{4+});
- ✓ Realizar estudo cinético e determinação dos mecanismos de reação;
- ✓ Determinar os subprodutos das reações de descoloração do remazol amarelo ouro;
- ✓ Avaliar a atividade antimicrobiana dos materiais frente a outras linhagens bacterianas para uma melhor elucidação do mecanismo inibitório envolvido;
- ✓ Realizar cálculos computacionais para compreender as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos espinélios.

Referências

- [1] KURT, E. S.; WILLS, J. M. Structure of Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**. 82, 3279, 1999.
- [2] MASINA, P. *et al.* Synthesis, structural and magnetic properties of Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ nanoferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 381, 41-49, 2015.
- [3] BRAGG, W. H. The structure of the spinel group of crystals. **Philosophical Magazine**. 30, 305-15, 1915.
- [4] NISHIKAWA, S. Structure of some crystals of the spinel group. **Mathematical Physico Society Tokyo**. 8, 199-209, 1915.
- [5] Crystal structure data for vesta: Disponível em: http://www.misasa.okayama.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?Vesta_data. Acesso em 08 de Março de 2017.
- [6] POSNJAK, E.; BARTH, T. A New Type of Crystal Fine-Structure: Lithium Ferrite (Li₂O·Fe₂O₃). **Physical Review**. 38, 2234-2239, 1931.
- [7] VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel. **The Journal of Chemical Physics**. 15, 174, 1947.
- [8] XIONG, A. L., *et al.* Synthesis of size-controllable monodispersed ferrite nanosphere. **Journal of Materials Chemistry**. 20, 5086-5094, 2010.
- [9] FRITSCH, D.; EDERER, C.; Effect of epitaxial strain on the cation distribution in spinel ferrites CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄: A density functional theory study. **Applied Physics Letters**. 99, 81-91, 2011.
- [10] QIAO, X.; HUANG, Y.; SEO, H. J. Optical property and visible-light-driven photocatalytic activity of inverse spinel LiNiVO₄ nanoparticles prepared by Pechini method. **Applied Surface Science**. 321, 488-494, 2014.
- [11] HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. ed. 4. Harper Collins College Publishers, 1993. p. 411-412.
- [12] ATKINS, P. W. *et al.* **Química Inorgânica**. ed. 4. Bookman, Porto Alegre, 848 p. 2008.
- [13] DATTA, R. K.; ROY, R. Order-Disorder in MgAl₂O₄. The systems: MgAl₂O₄-LiAl₅O₈, MgAl₂O₄-NiCr₂O₄, MgAl₂O₄-NiAl₂O₄, and NiAl₂O₄-ZnAl₂O₄. **Americal Mineralogist**. 53, 1476, 1968.
- [14] PORTA, P.; ANICHINI, A.; BUCCIARELLI, U. Distribution of nickel ions among octahedral and tetrahedral sites in Ni_xZn_{1-x}Al₂O₄ spinel solid solutions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. 175, 1876, 1978.

- [15] GILLOT, B. *et al.* Ionic configuration and cation distribution in cubic nickel manganite spinels Ni_xMn_{3-x}O₄ (0.57 ≤ x ≤ 1) in relation with thermal histories. **Solid State Ionics**. 58, 155, 1992.
- [16] JACOB, K. T.; FITZENER, K. Ion-exchange equilibria between (Mn,Co) solid solution and (Mn,Co)Cr₂O₄ and (Mn,Co)Al₂O₄ spinel solid solutions at 1100 °C. **Journal Materials Science**. 12, 481, 1977.
- [17] O'NELL, H.S.; NAVROTSKY, A. Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions. **American Mineralogist**. 69, 733, 1984.
- [18] ZIÓLKOWSKI, J. *et al.* Distribution of cations in mixed Zn-Mn-Al-O containing spinels, model catalysts for the reduction of nitrobenzene to nitrobenzene. **Journal. Catalysis**. 160, 1, 1985.
- [19] CHI, Z. A. *et al.* Photoluminescence and persistent luminescence properties of non-doped and Ti⁴⁺-doped Mg₂SnO₄ phosphors. **Chinese Physics B**. 20, 9 2011.
- [20] JACULINE, M. M.; RAJ, C. J.; DAS, J. Hydrothermal synthesis of highly crystalline Zn₂SnO₄ nanoflowers and their optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**. 577, 131-137, 2013.
- [21] ALPUCHE-AVILLES, M. A.; WU, Y. Photoelectrochemical Study of the Band Structure of Zn₂SnO₄ Prepared by the Hydrothermal Method. **Journal of the American Chemical Society**. 131, 3216-3224, 2009.
- [22] FOLETTO, E. L. *et al.* Application of Zn₂SnO₄ photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. **Ceramics International**. 39, 4569-4574, 2013.
- [23] YU, J. H; CHOI, G. M. J. Selective CO gas detection of Zn₂SnO₄. **Journal of Electroceramics**. 8, 249-255, 2002.
- [24] LI, L. B. *et al.* Hierarchical macroporous Zn₂SnO₄-ZnO nanorod composite photoelectrodes for efficient CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells. **Applied Materials & Interfaces**. 5, 11865-11871, 2013.
- [25] BELLIARD, P. A *et al.* Novel tin oxide based anodes for lithium batteries, **Solid State Ionics**. 135, 163-167, 2002.
- [26] FOLLETO, E. L. *et al.* Adsorption of textile dye on zinc stannate oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. **Separation Science and Technology**. 46, 2510-2516, 2011.
- [27] CUN, W. *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn₂SnO₄. **Journal of Materials Science**. 37, 2989-2996, 2002.

- [28] ANCHIETA, C.G. *et al.* Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant. **Ceramics International**. 40, 4173-4178, 2014.
- [29] FU, X. *et al.* Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Zn₂SnO₄. **Journal of Solid State Chemistry**. 182, 517-524, 2009.
- [30] ZHAO, J. *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Zn-doped SnO₂/Zn₂SnO₄ coupled nanocomposites. **International Journal of Photoenergy**. 7, 2014.
- [31] CHEN, Y. C. Elucidating the dielectric properties of Mg₂SnO₄ ceramics at microwave Frequency. **Journal of Alloys and Compounds**. 509, 9650-9653, 2011.
- [32] CHEN, Y. C.; WANG, Y. N.; HSU, C. H. Enhanced microwave dielectric properties Mg₂SnO₄ ceramics by substituting Mg²⁺ with Ni²⁺. **Materials Chemistry and Physics**. 133, 829-833, 2012.
- [33] XIAO, T. *et al.* Synthesis of SnO₂/Mg₂SnO₄ nanoparticles and their electrochemical performance for use Li-ion battery electrodes. **Electrochimica Acta**. 54, 2396-2401, 2009.
- [34] AZAD, A.M. Mg₂SnO₄ ceramics I: Synthesis-processing-microstructure correlation. **Ceramics International**. 27, 325-334, 2001.
- [35] KITaura, M. *et al.* Photoluminescence enhancement in manganese-doped magnesium stannate phosphors synthesized by millimeter-wave irradiation. **Radiation Measurements**. 45, 503-505, 2010.
- [36] LEI, B. *et al.* Green emitting long lasting phosphorescence (LLP) properties of Mg₂SnO₄: Mn²⁺ phosphor. **Journal of Luminescence**, 118, 173-178, 2006.
- [37] ZHANG, J. *et al.* The photoluminescence, after glow and up conversion photostimulated luminescence of Eu³⁺ doped Mg₂SnO₄ phosphors. **Journal of Luminescence**. 132, 23-26, 2012.
- [38] QIN, Y. *et al.* Facile synthesis and photocatalytic performance of Mg₂SnO₄/SnO₂ heterostructures. **Journal of Materials Science**. 50, 5865-5872, 2015.
- [39] COFFEN, W. W. Ceramic and dielectric properties of the stannates. **Journal of the American Ceramic Society**. 36, 207-214, 1953
- [40] HASHEMI, T. *et al.* Sintering behavior of zinc stannate. **Journal of Materials Science Letters**. 9, 776-778 1990.

- [41] LOU, X. *et al.* Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of Zn₂SnO₄ nanocrystal. **Materials Science and Engineering A**. 432, 221–225, 2006.
- [42] FIROO, A. A. *et al.* High photocatalytic activity of Zn₂SnO₄ among various nanostructures of Zn_{2x}Sn_{1-x}O₂ prepared by a hydrothermal method. **Chemical Engineering Journal**. 165, 735–739, 2010.
- [43] LU, Z.; TANG, Y. Two-step synthesis and ethanol sensing properties of Zn₂SnO₄-SnO₂ nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**. 92, 5–9, 2005.
- [44] WANG, S. *et al.* Coprecipitation synthesis of hollow Zn₂SnO₄ spheres. **Materials Letters**. 61, 3005–3008, 2007.
- [45] WANG, K. *et al.* Hydrothermal synthesis of flower-like Zn₂SnO₄ composites and their performance as anode materials for lithium-ion batteries. **Ceramics International**. 40, 8021–8025, 2014.
- [46] YUAN, W. S. *et al.* Synthesis and electrochemical properties of Zn₂SnO₄ and Zn₂Sn_{0,8}Ti_{0,2}O₄/C. **Transactions Nonferrous Metals Society of China**. 22, 858–864, 2012.
- [47] LEHNEN, T.; ZOPES, D; MATHUR, S. Phase-selective microwave synthesis and inkjet printing applications of Zn₂SnO₄ (ZTO) quantum dots. **Journal Materials Chemical**. 22, 17732, 2012.
- [48] ZHAO, Y. *et al.* Polyaniline (PANI) coated Zn₂SnO₄ cube as anode materials for lithium batteries. **Polymer Testing**. 32, 1582–1587, 2013.
- [49]. COSTA, J. M. *et al.* Structural and photocatalytic properties of Mg₂SnO₄ spinel obtained by modified Pechini method. **Materials Letters**. 236, 320–323, 2019.
- [50] BERBENNI, V. *et al.* Mechanically assisted solid synthesis of Mg₂SnO₄. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 110, 831–837, 2012.
- [51] XU, P.; TANG, M.; NINO, J. C. In situ studies of ion irradiated inverse spinel compound magnesium stannate (Mg₂SnO₄). **Journal of Nuclear Materials**. 389, 410–415, 2009.
- [52] ZHOU, J. *et al.* Low-temperature densification of Mg₂SnO₄ ceramics with LiF-Fe₂O₃-V₂O₅. **Additive Materials Letters**. 139, 169–172, 2015.
- [53] AZAD, A. *et al.* Mg₂SnO₄. Ceramics II. Electrical characterization. **Ceramic International**. 27, 335–341, 2001.
- [54] LEI, S. *et al.* Preparation of Mn₂SnO₄ nanoparticles as the anode material for lithium secondary battery. **Materials Research Bulletin**. 44, 393–397, 2009.

- [55] TANG, H. *et al.* Structure and electrochemical properties of Mg₂SnO₄ nanoparticles synthesized by a facile co-precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**. 159, 167-172, 2015.
- [56] PFAFF, G. Synthesis of magnesium stannates by thermal decomposition of peroxo-precursors. **Thermochima Acta**. 237, 83-90, 1994.
- [57] COSTA, J. M. Espinélios Zn₂SnO₄-Zn₂TiO₄ obtidos pelo método Pechini modificado, aplicados na descoloração de azo corante. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal da Paraíba, 2015.
- [58] TSEGA, M.; DEJENE, F. B. Photoluminescence and thermoluminescence properties of sol-gel auto-combustion driven Mg₂SnO₄ nanophosphor. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**. 7, 11, 183-189, 2018.
- [59] KOVACHEVA, D. *et al.* Structural and humidity sensing characteristics of Zn_{2-x}Mg_xSnO₄ spinels. **Journal of materials science letters**. 20, 1597-1599, 2001.
- [60] CHEN, Y. Elucidating the microwave dielectric properties of (Mg_{1-x}Zn_x)₂SnO₄ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**. 527, 84-89, 2012.
- [61] KITAURA, M. *et al.* Characterization of zinc magnesium stannate phosphor fine particles synthesized by electromagnetic wave heating. **Journal of Vacuum Science & Technology B**. 28 (2), 2010.
- [62] LIU, X. Synthesis phase structure and dielectric property of the ZnO-MgO-SnO₂ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**. 568, 131-135, 2013.
- [63] LIU, X. *et al.* Phase structure and the dielectric properties of the (Zn,Mg)₂(Ti,Sn)O₄ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**. 610, 544-548, 2014.
- [64] SILVA, M. R. S. *et al.* Influence of the network former on the properties of magnesium spinels. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 87, 753-757, 2007.
- [65] LUCENA, G. L. *et al.* New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. **Cerâmica**. 350, 249-253, 2013.
- [66] LIMA, L. C. Espinélios do sistema Mg₂TiO₄-Mg₂SnO₄ obtidos pelo método Pechini modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana. **Dissertação de Mestrado**. 2016.
- [67] **Maggio P Pechini**. U. S. Patent N°. 3.330.697, 1967.
- [68] MOURÃO, H. A. J. L; DE MENDONÇA, V. R. Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. **Química Nova**. 32, 2181-2190, 2009.

- [69] LAZAREVIC, Z. Z. *et al.* The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**. 30, 623-628, 2009.
- [70] JANA, P. *et al.* Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO₂-free hydrogen production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**. 35, 10285-10294, 2010.
- [71] HONORIO, L. M. C. Propriedade fotocatalítica de SrSnO₃ e derivados: Eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica. **Tese de Doutorado**. 2018.
- [72] LEAL, S. H. B. S. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico. **Tese de Doutorado**. 2006.
- [73] SILVA, A. S. B. Síntese e caracterização de KNbO₃ aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa. **Dissertação de Mestrado**. 2014.
- [74] OLIVEIRA, A. L. M. *et al.* Effect of the composition on the thermal behavior of the SrSn_{1-x}Ti_xO₃ precursor prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 114, 565-572, 2012.
- [75] TEIXEIRA, A. R. F. *et al.* SrSnO₃ perovskite obtained by the modified Pechini method—Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 369, 181-188, 2019.
- [76] LUCENA, G. L. *et al.* Structural changes in Fe-doped SrSnO₃ perovskites during thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 115, 137-144, 2014.
- [77] OLIVEIRA, A. L. M. Síntese e Caracterização de pós e filmes de SrSn_{1-x}Ti_xO₃. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal da Paraíba, 2013.
- [78] ALVES, M. C. F. *et al.* Influence of the network modifier on the characteristics of MSnO₃ (M=Sr and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition. **Journal of Solid State Chemistry**. 199, 34-41, 2013.
- [79] LONG, J. *et al.* Luminescent performances of Mn⁴⁺ ions during the phase evolution from MgTiO₃ to Mg₂TiO₄. **Materials Research Bulletin**. 85, 243-239, 2017.
- [80] LEITE, E. R. *et al.* Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. **Advanced Materials Optics Electronics**. 10, 235-240, 2000.

- [81] ORHAN, E. *et al.* Origin of photoluminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study. **Journal Solid State Chemistry**. 177, 3879- 3885, 2004.
- [82] FREITAS, G. F. G. *et al.* Photoluminescence in amorphous zirconium titanate. **Applied Physics A: Materials Science Processing**. 78, 355-358, 2004.
- [83] FREITAS, G. F. G. *et al.* Luminescence in semi-crystalline zirconium titanate doped with lanthanum. **Materials Science Engineering A**. 434, 19-22, 2006.
- [84] CAVALCANTE, L. S. *et al.* Synthesis, characterization, anisotropic growth and photoluminescence of BaWO₄. **Crystal growth & design**. 9, 1002-1012, 2009.
- [85] ZHANG, Y.; HOLZWATH, N. A. W.; WILLIAMS, R. T. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄. **Physical Review B**. 57, 12738-12750, 1998.
- [86] CUI, C. *et al.* Unique photoluminescence properties of highly crystallized BaMoO₄ film prepared by chemical reaction. **Materials Letters**. 61, 4525-4527, 2007.
- [87] MARQUES, A. P. A. Photoluminescence properties of BaMoO₄ amorphous thin films. **Journal Solid State Chemistry**. 178, 2346-2353, 2005.
- [88] JOSEPH, L. A. *et al.* Investigations on structural and optical properties of hydrothermally synthesized Zn₂SnO₄ nanoparticles. **Physics Research International**. 2016.
- [89] WANG, J. X. Growth and characterization of axially periodic Zn₂SnO₄ (ZTO) nanostructures. **Journal of Crystal Growth**. 267, 177-183, 2004.
- [90] SU, Y. *et al.* Self-catalytic formation and characterization of Zn₂SnO₄ nanowires. **Materials Letters**. 61, 351-354, 2007.
- [91] VALEUR, B.; SANTOS, M. N. B. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. **Journal of Chemical Education**. 6, 88, 731-738, 2011.
- [92] LUCENA, P. R. *et al.* Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**. 50, 314, 2004.
- [93] MORAIS, E. A. Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO₂ dopados com íons terras-raras Er³⁺ e Eu³⁺. **Tese doutorado**, 2008.
- [94] SALES, H. B. Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ avaliação fotocatalítica de pós e filmes finos obtidos por PLD. **Tese doutorado**, 2014.

- [95] ALI, M. B. *et al.* Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn₂SnO₄ nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**. 457, 360–369, 2015.
- [96] WANG, J. X. *et al.* Synthesis, structure, and photoluminescence of Zn₂SnO₄ single crystal nanobelts and nanorings. **Solid State Communications**. 131, 435–440, 2004.
- [97] HU, Q. R. *et al.* Synthesis and photoluminescence of Zn₂SnO₄ nanowires. **Journal of Alloys and Compounds**. 484, 25–27, 2009.
- [98] FEIHONG, X. *et al.* Reversible white-brown photochromism in a self-activated long-persistent phosphor Mg₂SnO₄. **Optical Materials Express**. 7, 3, 2017.
- [99] ZHANG, J. *et al.* Up-Conversion photostimulated luminescence of Mg₂SnO₄ for optical storage. **Chinese Physics Letters**. 28, 027802, 2011.
- [100] KIM, K. N. *et al.* High luminance of new green emitting phosphor, Mg₂SnO₄:Mn. **Journal of Luminescence**. 99, 169–173, 2002.
- [101] JIN, C. *et al.* Synthesis of biaxial MgO/Mg–Sn–O nanowire heterostructures and their structural and luminescence properties. **Journal of Alloys and Compounds**. 541, 163–167, 2012.
- [102] BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectron-fenton and solar photoelectron-fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 25, 393–417, 2014.
- [103] SERPONE, N. *et al.* On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid 1980s. **Photochemical & Photobiological Sciences**. 11, 1121, 2012.
- [104] CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química nova**. 32, 2423–2428, 2009.
- [105] MOURA, K. F. *et al.* Effect of Fe³⁺ Doping in the Photocatalytic Properties of BaSnO₃ Perovskite. **Materials Research**. 20, 317–324, 2017.
- [106] MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações e tecnologias ambientais. **Química Nova**. 8, 30, 2001–2006, 2007.
- [107] SALES, H. B. *et al.* Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. **Solid State Science**, 28, 67–73, 2014.
- [108] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental. **Química nova**. 21, 69–72, 1998.

- [109] SATRIO, J. A. B. *et al.* Triphase catalysis: a rigorous mechanistic model for nucleophilic substitution reactions based on a modified Langmuir-Hinshelwood/Eley-Rideal approach. **Chemical Engineering Science**. 55, 5013-5033, 2000.
- [110] KIM, K.; IHM, S. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. **Journal of Hazardous Materials**. 186, 16-34, 2011.
- [111] ZENG, J. *et al.* Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized Zn₂SnO₄ nanocrystals. **Journal Physcal Chemistry C**. 112, 4159-4167. 2008.
- [112] TEIXEIRA, T. P. F. Avaliação da eficiência do uso de Hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluente de indústria têxtil. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.
- [113] OLIVEIRA, A. C. M. Influência das variáveis de TiO₂ quitosana sobre o desempenho fotocatalítico na produção de hidrogênio a partir de etanol-água. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Tiradentes. 2013.
- [114] BERGER, C. Degradação fotocatalítica de 4-clorofenol em meio aquoso utilizando catalisadores modificados de dióxido de titânio. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de Santa Catarina. 2011.
- [115] ZHAO, Q. *et al.* Synthesis of hollow cubic Zn₂SnO₄ sub-microstructures with enhanced photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**. 671, 328-333, 2016.
- [116] JIA, T. *et al.* Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Zn-Doped SnO₂/Zn₂SnO₄ Coupled Nanocomposites. **International Journal of Photoenergy**. 1-7, 2014.
- [117] GILL, E. E.; FRANCO, O. L.; HANCOCK, R. E. W. Antibiotic Adjuvants: Diverse Strategies for Controlling Drug-Resistant Pathogens. **Chemical Biology & Drug Design**. 85, 56-78, 2015.
- [118] SONG, Z. *et al.* Enhanced efficacy and anti-biofilm activity of novel nanoemulsions against skin burn wound multi-drug resistant MRSA infections. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**. 6, 12, 1543-1555, 2016.
- [119] RAJNI, S.; SMITHA, M. S.; SINGH, S. P. The Role of Nanotechnology in Combating Multi-Drug Resistant Bacteria. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. 7, 14, 4745-4756, 2014.
- [120] SEDGHI, R.; SHAHBANI, A. Electrospun biocompatible core/shell polymer-free core structure nanofibers with superior antimicrobial potency against multi drug resistance organisms. **Polymer**. 101, 151-157, 2016.

- [121] TALEBIAN, N.; ZAVVARE, H. S. H. Enhanced bactericidal action of SnO₂ nanostructures having diferente morphologies under visible light: Influence of surfactante. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**. 130, 132-139, 2014.
- [122] CAI, Y. *et al.* Sol-gel preparation of Ag-doped MgO nanoparticles with high efficiency for bacterial inactivation. **Ceramics International**. 43, 1066–1072, 2017.
- [123] ABARRATEGUI, C. L. *et al.* The intrinsic antimicrobial activity of citric acid-coated manganese ferrite nanoparticles is enhanced after conjugation with the antifungal peptide Cm-p5. **International Journal of Nanomedicine**. 11, 3849–3857, 2016.
- [124] ZHANG, L. *et al.* Antibacterial activities of mechanochemically synthesized perovskite strontium titanate ferrite metal oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 456, 169–175, 2014.
- [125] EZHILARASI, A. A. *et al.* Green synthesis of NiO nanoparticles using Moringa oleifera extract and their biomedical applications: Cytotoxicity effect of nanoparticles against HT-29 cancer cells. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**. 164, 352–360, 2016.
- [126] AZAM, A. *et al.* Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. **International Journal of Nanomedicine**. 7, 6003–6009, 2012.
- [127] FU, G.; VARY, P. S.; LIN, C. Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings. **The Journal of Physical Chemistry B**. 18, 109, 8889–8898, 2005.
- [128] SIRELKHATIM, A. *et al.* Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. **Nano-Micro Letters**. 3, 7, 219-242, 2015.
- [129] FIRMINO, H. C. T. *et al.* Atividade antimicrobiana de nanopartículas de óxido de cério. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. 2, 12, 64-95, 2017.
- [130] SHOCKMAN, G. D.; BARRETT, J. F. Structure, function and assembly of cell walls of gram-positive bacteria. **Annual Reviews Microbiology**. 37, 501-527, 1983.
- [131] PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli. **Applied and Environmental Microbiology**. 6, 73, 1712-1720, 2007.

- [132] WAHAB, R. *et al.* Formation of ZnO Micro-Flowers Prepared via Solution Process and their Antibacterial Activity. **Nanoscale Research Letters**. 5, 10, 1675-1681, 2010.
- [133] PREMANATHAN, M. *et al.* Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**. 2, 7, 184-192, 2011.
- [134] BARRY, A. L. *et al.* **Methods for Determining Bactericidal Activity of Antimicrobial Agents; Approved Guideline**. National Committee for Clinical Laboratory Standards, CLSI, Wayne. 19, 1999.
- [135] EMIMA, J. *et al.* Hydrothermal synthesis of zinc stannate nanoparticles for antibacterial applications. **Journal of Taibah University for Science**. 10, 601-606, 2016.
- [136] DINESH, S. *et al.* Hydrothermal synthesis of zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanoparticles and its application towards photocatalytic and antibacterial activity. **Journal Materials Science: Materials in Electronics**. 27, 9668-9675, 2016.
- [137] AL-SHAHRANI, A. A. Sintering behavior and thermal property of Mg₂SnO₄. **Journal of Materials Science: Materials in electronics**. 16, 193-196, 2005.
- [138] NIKOLIC, N. *et al.* The influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation. **Journal of the European Ceramic Society**. 21, 2071-2074, 2001.
- [139] DU, Y.; DING, P. Thermal evaporation route to zinc stannate nanowires and the cathode luminescence of the individual nanowires. **Journal of Alloys and Compounds**. 16, 14-16, 2010.
- [140] SHIMADA, S.; KODAIRA, K.; MATSUSHITA, T. Crystal growth of SnO₂ and Me₂SnO₄ (Me= Mg, Zn, Co) by flux method. **Journal of Crystal**. 59, 662-664, 1982.
- [141] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**. 5, 3144, 1972.
- [142] SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. ed. 6. Pearson Education do Brasil, 2008, p. 81.
- [143] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica A**. 751-767, 1976.
- [144] GANGULY, P. *et al.* Deviation from Vegard's law: Changes in the c-axis parameter in La_{2-x}Sr_xCuO₄ in relation to the insulator-superconductor-metal transition. **Physical Review B**. 47, 991, 1993.

- [145] FONG, C. Y.; WEBER, W.; PHILLIPS, J. C. Violation of Vegard's law in covalent semiconductor alloys; **Physical Review B**. 14, 5387. 1976.
- [146] NAKAMOTO, K. *et al.* **Journal of the American Chemical Society**. 1957; 79: 4904.
- [147] ZHANG, Z. *et al.* Temperature- and pH-Dependent Morphology and FT-IR Analysis of Magnesium Carbonate Hydrates. **The Journal Physical Chemistry B**. 110, 12969-12973, 2006.
- [148] FROST, R. *et al.* Infrared and infrared emission spectroscopy of the zinc carbonate mineral smithsonite. **Spectrochimica Acta Part A**. 70, 1120-1126, 2008.
- [149] PREMKUMAR, V. K; SIVAKUMAR, G. Hydrothermally synthesized cubic magnesium stannate (Mg₂SnO₄) nanoparticles and its electrochemical performances. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. 28, 14226-14233, 2017.
- [150] ZHANG, Z. *et al.* Temperature- and pH-Dependent Morphology and FT-IR Analysis of Magnesium Carbonate Hydrates. **Journal Physical Chemistry B**. 110, 12969-12973, 2006.
- [151] KIM, D. W. *et al.* Synthesis and photovoltaic property of fine and uniform Zn₂SnO₄ nanoparticles. **Nanoscale**. 4, 557-56, 2012.
- [152] WHITE, W. B.; DEANGELIS, B. A. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. **Spectrochimica Acta**. 23, 985-995, 1967.
- [153] SUMITHRA, S.; JAYA, N. V. Band gap tuning and room temperature ferromagnetism in Co doped Zinc stannate nanostructures. **Physica B: Condensed Matter**. 493, 35-42, 2016.
- [154] ZHANG, D. *et al.* Fabrication of polypyrrole/ Zn₂SnO₄ nanofilm for ultra-highly sensitive ammonia sensing application. **Sensors and Actuators B: Chemical**. 274, 575-586, 2018.
- [155] JAYAPRAKASH, N.; KALAISELVI, N.; SUN, Y. K. Combustion synthesized LiMnSnO₄ cathode for lithium batteries. **Electrochemistry Communications**. 10 455-460, 2008.
- [156] JAYABAL, P. Microwave assisted synthesis of zinc stannate nanocubes for dye sensitized solar cell application. **Superlattices and Microstructures**. 75, 775-784 2014.
- [157] HUANG, H. *et al.* Preparation of hollow Zn₂SnO₄ boxes@C/grapheme ternary composites with a triple buffering structure and their electrochemical performance for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**. 147, 201-208, 2014.

- [158] POROTNIKOV, N. V. **Russal Journal Inorganic Chemistry**. 28, 1653–1655, 1983.
- [159] DIMITRUEVSKA, M. *et al.* Eu³⁺-Doped Wide Band Gap Zn₂SnO₄ Semiconductor Nanoparticles: Structure and Luminescence. **The Journal of Physical Chemistry C**. 120, 18887–18894, 2016.
- [160] PARTHIBAVARMAN, M. *et al.* Microwave synthesis, characterization and humidity sensing properties of single crystalline Zn₂SnO₄ nanorods. **Vacuum**. 86, 1488–1493, 2012.
- [161] ANNAMALAI, A. *et al.* Properties of hydrothermally synthesized Zn₂SnO₄ nanoparticles using Na₂CO₃ as a novel mineralizer. **Materials Characterization**. 61, 873–881, 2010.
- [162] BOHNEMANN, J. *et al.* High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO₃. **Chemical Engineering Journal**. 155, 905, 2009.
- [163] HAQUE, M. M.; MUNEER, M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Journal of Hazardous**. 145, 51–57, 2007.
- [164] ZHANG, J. *et al.* The persistent luminescence and up conversion photostimulated luminescence properties of nondoped Mg₂SnO₄ material. **Journal of applied physics**. 108, 123518, 2010.
- [165] BEHRH, G. K. *et al.* Oxygen-vacancy-induced midgap states responsible for the fluorescence and the long-lasting phosphorescence of the inverse spinel Mg(Mg,Sn)O₄ **Chemistry of Materials**. 29, 1069–1075, 2017.
- [166] XU, H. Exploring the self-redox reaction mechanism of Mn-doped Mg₂(Ti/Sn)O₄ with its precise dopant position. **Materials Research Bulletin**. 110, 112–119, 2019.
- [167] LONGO, V. L. *et al.* First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskites, **Theoretical Chemistry Accounts**, 124, 385, 2009.
- [169] ASGHAR, A.; ABDUL, A. R.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**. 87, 826–838, 2015.
- [169] BORHAN, A. L. *et al.* Photocatalytic activity of spinel ZnFe_{2-x}Cr_xO₄ nanoparticles on removal orange azo dye from aqueous solution. **Applied Surface Science**. 45, 1655–1660, 2014.
- [170] XU, X. *et al.* Photocatalytic H₂ generation from spinels ZnFe₂O₄, ZnFeGaO₄ and ZnGa₂O₄. **Journal the Institute of Chemical Engineers**. 199, 22–26, 2013.

- [171] NAN, C. *et al.* Template-assisted route to porous zinc ferrite film with enhanced visible-light induced photocatalytic performance. **Materials Letters**. 106, 5-7, 2013.
- [172] FOLETTO, E. L.; JAHN, S. L.; MOREIRA, R. F. P. M. Hydrothermal preparation of Zn₂SnO₄ nanocrystals and photocatalytic degradation of a leather dye. **Journal Applied Electrochemistry**. 40, 59-63, 2010.
- [173] CRISTIANO, E. *et al.* comparison of point of zero charge measurement methodology. **Clays and Clay Minerals** 59, 107-115, 2011.
- [174] MAHMOOD, T. *et al.* Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 50, p.10017-10023, 2011.
- [175] CASTANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, 29, 5,983-989, 2016.
- [176] STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**. 3, 47, 189-201, 2004.
- [177] AHMED, S.; HASHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**. 92, 3, 311-330, 2011.
- [178] AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**. 170, 2-3, 520-529, 2009.
- [179] WANG, W. *et al.* Microwave hydrothermal synthesis of MSnO₃ (M²⁺ = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺): effect of M²⁺ on crystal structure and photocatalytic properties. **Journal of Materials Science**. 49,1893-1902, 2014.
- [180] LONGO, V. M. *et al.* Strong violet blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: Joint experimental and theoretical study. **Acta Materialia**. 56, 10, 2191 - 2202, 2008.
- [181] SALEH, T. A.; GUPTA, V. K. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. **Journal of Colloid and Interface Science**. 371, 1, 101-106, 2012.
- [182] TEIXEIRA, T. P. F. *et al.* Calcined Layered Double Hydroxides for Decolorization of Azo Dye Solutions: Equilibrium, Kinetics, and Recycling Studies. **Environmental Engineering Science**. 7, 29, 685-692, 2012.

- [183] MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M.; Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. **Dyes and Pigments**. 68, 2–3, 133-142, 2006.
- [184] RAUF, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**. 276, 1-3, 13-27, 2011.
- [185] HOSSAIN, M. M.; KU, B. C.; HALN, J. R. Synthesis of an efficient white-light photocatalyst composite of graphene and ZnO nanoparticles: application to methylene blue dye decomposition. **Applied Surface Science**. 2015.
- [186] JEYADHEEPAN, K.; SANJEEVIRAJA, C. Preparation and crystal structures of some A^{IV}B₂O₄ compounds: powder X-ray diffraction and rietveld analysis. **Journal of chemistry**. 245918-1 245918-6, 2014.
- [187] KRAKER, M.E. A.; STEWARDSON, A. J; HARBARTH, S. Will 10 Million People Die a Year due to Antimicrobial Resistance by 2050? **PLoS Med**, 13, 2016.
- [188] BANIN, E.; HUGHES, D.; KUIPERS, O. P. Editorial: Bacterial pathogens, antibiotics and antibiotic resistance. **FEMS Microbiology Reviews**. 3, 41, 450–452, 2017.
- [189] MATAI, I. *et al.* Antibacterial activity and mechanism of Ag–ZnO nanocomposite on *S. aureus* and GFP-expressing antibiotic resistant *E. coli*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. 115, 359-367, 2014.
- [190] PEREIRA, S. V. *et al.* Antibacterial action of doped CoFe₂O₄ nanocrystals on multidrug resistant bacterial strains. **Materials Science and Engineering: C**. 52, 282-287, 2015.
- [191] KARTHIK, K. *et al.* Multifunctional properties of microwave assisted CdO–NiO–ZnO mixed metal oxide nanocomposite: enhanced photocatalytic and antibacterial activities. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. 7, 29, 5459–5471, 2018.
- [192] STELLA, J. *et al.* A facile synthesis and spectral characterization of Cu²⁺ doped CdO/ZnS nanocomposite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 384, 6-12, 2015.
- [193] PHUKAN, A; BHATTACHARJEE, R. P.; DUTTA, D. K. Stabilization of SnO₂ nanoparticles into the nanopores of modified Montmorillonite and their antibacterial activity. **Advanced Powder Technology**. 28, 139–145, 2017.
- [194] PAWAN, K. M. *et al.* Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications. **Drug Discovery Today**. 12, 22, 1825-1834, 2017.

- [195] SUNDRARAJAN, M.; SURESH, J.; GANDHI, R. R. A comparative study on antibacterial properties of MgO nanoparticles prepared under different calcination temperature. **Journal of Nanomaterials and Biostructures**. 3, 7, 983-989, 2012.
- [196] FARIAS, I. A. P.; SANTOS, C. C. L.; SAMPAIO, F. C. Antimicrobial Activity of Cerium Oxide Nanoparticles on Opportunistic Microorganisms: A Systematic Review. **Hindawi BioMed Research International**. 14, 2018.
- [197] STANKIC, S. *et al.* Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties. **Journal Nanobiotechnol**. 14, 73, 2016.
- [198] LIU, Y. *et al.* Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli. **Journal Applied Microbiology**. 4, 107, 1193-1201, 2009.
- [199] KRISHNA, R. R.; KODALI, R. T.; MANNA, A. C. Size-Dependent Bacterial Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles. **Langmuir**. 7, 27, 4020-4028, 2011.
- [200] ASHOUR, A. H. *et al.* Antimicrobial activity of metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel technique. **Particuology**. 40, 141-151, 2018.
- [201] JESUDOSS, S. K. *et al.* Studies on the efficient dual performance of Mn_{1-x}Ni_xFe₂O₄ spinel nanoparticles in photodegradation and antibacterial activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**. 165, 121-132, 2016.
- [202] NANDHINI, J. Comparative studies of microwave and Sol-Gel-Assisted combustion methods of NiFe₂O₄ nanostructures: synthesis, structural, morphological, opto-magnetic, and antimicrobial activity. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**. 30, 1213-1220, 2017.
- [203] Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard—Ninth Edition. Volume 32 Number 2 ISSN 2162-2914.
- [204] ZOMENHAN, L. C. P. *et al.* Evaluation of the in vitro antimicrobial activity of an ethanol extract of Brazilian classified propolis on strains of Staphylococcus aureus **Brazilian Journal of Microbiology**. 4, 42, 2011.
- [205] YOUSEF, J. M.; DANIAL, E. N. In Vitro antibacterial activity and minimum inhibitory concentration of zinc oxide and nano-particle zinc oxide against pathogenic strains. **Journal of Health Sciences**. 2, 38-42, 2012.
- [206] SARKER, S. D.; NAHAR, L.; KUMARASAMY, Y. Microtitre plate-based antibacterial assay incorporating resazurin as an indicator of cell growth, and its application in the in vitro antibacterial screening of phytochemicals. **Methods**. 4, 42, 321-324, 2007.

- [207] ELSHIKH, M. *et al.* Resazurin-based 96-well plate microdilution method for the determination of minimum inhibitory concentration of biosurfactants. **Biotechnology Letters**. 6, 38, 1015–1019, 2016.
- [208] DRIESSCHE, V. D. *et al.* Optimization of resazurin-based viability staining for quantification of microbial biofilms. **Journal of Microbiological Methods**. 98, 31-34, 2014.
- [209] SARTORATTO, A. *et al.* Composition and antimicrobial activity of essential oils from aromatic plants used in Brazil. **Brazilian Journal of Microbiology**. 4, 35, 2004.
- [210] BAEK, Y. W.; NA, Y. J. Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Streptococcus aureus*. **Science of The Total Environment**. 8, 409, 1603-1608, 2011.
- [211] Blog Cientista: Reino Monera. Disponível em: <http://blogcientistabiologia.blogspot.com/2017/04/reino-monera.html>. Acessado em: 20 de Janeiro de 2019.
- [212] PRAMANIK, A. *et al.* A novel study of antibacterial activity of copper iodide nanoparticle mediated by DNA and membrane damage. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. 96, 50-55, 2012.
- [213] HALDER, S. *et al.* Alteration of Zeta potential and membrane permeability in bacteria: a study with cationic agents. **Springerplus**. 672, 2015.
- [214] ABBASZADEGAN, A. *et al.* The Effect of Charge at the Surface of Silver Nanoparticles on Antimicrobial Activity against Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria: A Preliminary Study. **Journal of Nanomaterials**. 8 pages, 2015.
- [215] ANNE, M. P. *et al.* Gram positive and Gram negative bacteria differ in their sensitivity to cold plasma. **Scientific Reports**. 6:38610, 2016.
- [216] CHEN, Q. *et al.* Biological responses of Gram-positive and Gram negative bacteria to nZVI (Fe⁰), Fe²⁺ and Fe³⁺. **RSC Advances**. 3, 13835, 2013.



Structural and photocatalytic properties of Mg_2SnO_4 spinel obtained by modified Pechini method

J.M. Costa ^a, L.C. Lima ^a, M.S. Li ^b, I.M.G. Santos ^a, M.R.S. Silva ^{a,*}, A.S. Maia ^{a,*}

^a NPE-LACOM, UFPB, 58051-900 João Pessoa, PB, Brazil

^b IFSC, USP, 13566-590 São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 August 2018

Received in revised form 8 October 2018

Accepted 21 October 2018

Available online 22 October 2018

Keywords:

Mg_2SnO_4

Inverse spinel

Photocatalyst

Modified Pechini method

Ceramics

Semiconductors

ABSTRACT

Mg_2SnO_4 was successfully synthesized by modified Pechini method. The influence of calcination temperature on structural and morphological properties was investigated. Material was evaluated on photo-discoloration of golden yellow Remazol dye at different concentrations under UVC irradiation. X-ray diffraction patterns indicate the formation of an inverse cubic spinel phase with good crystallinity and high purity. FTIR and Raman spectroscopy results reinforced the synthesis of this type of structure. PL emission spectra clearly exhibit two emission bands, which are originated from defects created inside the band gap possibly related to oxygen vacancies. Photocatalytic efficiency of magnesium stannate may be related to this defects.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Heterogeneous photocatalysis is recognized as a promising technology for degradation of contaminants. Several semiconductors have been studied as photocatalysts for this purpose, among them, spinel oxides have attracted considerable attention [1]. In this work, magnesium orthostannate was assessed photocatalytically and, to our best knowledge, its performance as photocatalyst is only reported on $\text{Mg}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ heterostructures [2]. Thus, our study can be considered as the first attempt to evaluate the photocatalytic properties of Mg_2SnO_4 particles with high purity.

Mg_2SnO_4 crystallizes with inverse spinel structure [3–5]. This material presents interesting electrical properties [6–10] and is considered a potential candidate for use in Li-ion battery electrodes [6]. Moreover, Mg_2SnO_4 is also considered a host material of phosphors [3–5]. The main synthesis process is the ceramic method, comprising more than half of the reports [3–5,8,9], but other techniques, such as coprecipitation [7] and hydrothermal [2] are also employed. In this work, Mg_2SnO_4 were prepared by modified Pechini method [11], which led to a significant reduction of synthesis time.

2. Material and methods

Mg_2SnO_4 was synthesized by modified Pechini method [12]. Fig. S1 (SI-Section 1) contains a schematic flowchart of the synthesis process. Precursor powder was characterized by thermal analysis (TG-DTA). Confirmation of spinel phase was evaluated by X-ray diffraction (XRD), Infrared (FTIR) and Raman spectroscopies. Optical properties were studied by UV–Vis diffuse reflectance and Photoluminescent emission spectroscopy (PL). Morphological features were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM). Specific surface area was analyzed by BET method. More details about the analysis conditions are provided in SI (Section 2).

Photocatalytic efficiency was evaluated by golden yellow Remazol dye RNL photo-discoloration. Fig. S3 (SI-Section 3) presents the methodology scheme used for the photocatalytic tests. Adsorption experiments (without irradiation) and blank experiments (without catalyst) under UVC irradiation were conducted in similar conditions of photocatalytic tests (Fig. S4).

3. Results and discussion

Fig. 1a displays the thermal behavior (TG/DTA) of the precursor powder which led to formation of Mg_2SnO_4 . A mass loss of about 52% is mostly assigned to organic material decomposition. Thermal stability is achieved from 540 °C, which suggest the obtaining of Mg_2SnO_4 from this temperature. Indeed, in according to XRD

* Corresponding authors.

E-mail addresses: mare_silva@pq.cnpq.br (M.R.S. Silva), arymaia@quimica.ufpb.br (A.S. Maia).