

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo será disponibilizado somente a partir de 24/08/2019.

GLAUCO MEIRELES MASCARENHAS MORANDI LUSTOSA

Síntese via método dos precursores poliméricos e caracterização multifuncional de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> modificadas com zinco-nióbio e cobalto-nióbio

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Aparecida Zaghete Bertochi  
Orientadora

Araraquara  
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

L968s Lustosa, Glauco Meireles Mascarenhas Morandi  
Síntese via método dos precursores poliméricos e  
caracterização multifuncional de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>  
modificadas com zinco-nióbio e cobalto-nióbio / Glauco  
Meireles Mascarenhas Morandi Lustosa. –  
Araraquara : [s.n.], 2017  
125 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química  
Orientador: Maria Aparecida Zaghete Bertochi

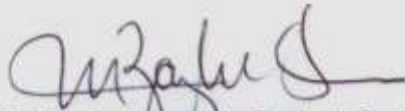
1. Compostos de estanho. 2. Eletroforese.  
3. Nanopartículas. 4. Fotocatálise. 5. Materiais-Propriedades  
elétricas. I. Título.

GLAUCO MEIRELES MASCARENHAS MORANDI LUSTOSA

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Doutor em  
Química.

Araraquara, 24 de agosto de 2017.

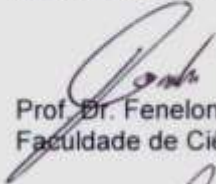
BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Maria Aparecida Zaghete Bertochi (Orientadora)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



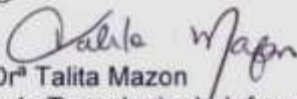
Prof. Dr. Mario Cilense  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes  
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru - SP



Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa  
Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal – FATEC, Jaboticabal - SP



Profª Drª Talita Mazon  
Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer – CTI, Campinas - SP

## DADOS CURRICULARES

### IDENTIFICAÇÃO

**Nome Completo:** Glauco Meireles Mascarenhas Morandi Lustosa

**Nome em citações bibliográficas:** LUSTOSA, G. M. M. M.; LUSTOSA, GLAUCO M. M. M.; LUSTOSA, GLAUCO MEIRELES MASCARENHAS MORANDI

**email:** glauco.morandi@gmail.com

### ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química de Araraquara

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química

Laboratório Interdisciplinar em Eletroquímica e Cerâmica

Rua Prof. Francisco Degni, 55, Bairro: Quitandinha, Araraquara, SP

### FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- **Graduação:** Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas - Universidade Federal do Piauí, Teresina/PI. Conclusão: 10 de dezembro de 2011.
- **Mestrado:** Mestre em Química - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara/SP. Conclusão: 22 de janeiro de 2014.

### PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

#### Artigos Publicados

- LUSTOSA, G.M.M.M.; MOITA NETO, J.M., DA SILVA, C.E. Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 5, p. 973-980, 2013. DOI:10.5935/1984-6835.20130070
- LUSTOSA, G.M.M.M.; COSTA, J.P.C.; PERAZOLLI, L.A.; ZAGHETE, M.A. Electrical Properties at Grain Boundaries Influenced by Cr<sup>3+</sup> Diffusion in SnO<sub>2</sub>.ZnO.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Films Varistor Prepared by Electrophoresis Deposition. MRS Proceedings, v.1675, p. 197-202, 2014. DOI: 10.1557/opl.2014.875.
- LUSTOSA, G.M.M.M.; COSTA, J.P.C.; PERAZOLLI, L.A.; STOJANOVIC B.D.; ZAGHETE, M.A. Electrophoretic deposition of (Zn, Nb)SnO<sub>2</sub>-films varistor superficially modified with Cr<sup>3+</sup>. Journal of the European Ceramic Society, v. 35, n. 7, p. 2083-2089, 2015. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.022.

- AMORESÍ, R.A.C.; FELIX, A.A.; LUSTOSA, G.M.M.M.; Gasparotto, Gisane; SIMÕES, A.Z.; ZAGHETE, M.A. Role of morphological characteristics on the conductive behavior of LaNiO<sub>3</sub> thin films. *Ceramics International*, v. 42, n. 14, p. 16242-16247, 2016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.155
- LUSTOSA, G.M.M.M.; COSTA, J.P.C.; PERAZOLLI, L.A.; STOJANOVIC B.D.; ZAGHETE, M.A. Potential barrier of (Zn,Nb)SnO<sub>2</sub>-films induced by microwave thermal diffusion of Cr<sup>3+</sup> for low-voltage varistor. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 99, n. 1, p. 152-152, 2016. DOI: 10.1111/jace.13924

### **Capítulos de Livros Publicados**

- LUSTOSA, G.M.M.M.; JACOMACI, N.; COSTA, J.P.C.; PERAZOLLI, L.A.; ZAGHETE, M.A. New approaches to preparation of SnO<sub>2</sub>-based Varistors: Chemical Synthesis, Dopants and Microwave Sintering. In: *Advanced Ceramic Processing*, InTech Open, cap. 2, 2015. ISBN 978-953-51-4414-4. DOI: 10.5772/61206.
- ZAGHETE, M.A.; LUSTOSA, G.M.M.M.; TEIXEIRA, G.F.; AMORESÍ, R.A.C.; BIASOTO, G.; FERNANDES, S.L.; LONGO, E. Multifunctional Complex Oxides Processing. In: *Recent Advances in Complex Functional Materials-From Design to Application*, Springer, cap. 1, 2017. ISBN 978-3-319-53898-3. DOI: 10.1007/978-3-319-53898-3

### **Capítulos de Livros Aceitos para Publicação**

- LUSTOSA, G.M.M.M.; TEIXEIRA, G.F.; COSTA, J.P.C.; KISEN, C.Y.; PERAZOLLI, L.A.; ZAGHETE, M.A. SnO<sub>2</sub>-Thick Films Obtained by Electrophoretic Deposition and Their Technological Applications. In: *Electrophoretic Deposition (EPD): Advances in Applications and Research*, NovaPublisher, cap. 2, 2017.
- LUSTOSA, G.M.M.M.; TEIXEIRA, G.F.; BASTOS, W.B.; ZANETTI, S.M.; PERAZOLLI, L.A.; ZAGHETE, M.A. Nanosize Ferroelectrics: Preparation, Properties, Application. In: *Magnetic, Ferroelectric and Multiferroic Metal Oxides*, Elsevier, cap. 16, 2018.
- TEIXEIRA, G.F.; LUSTOSA, G.M.M.M.; ZANETTI, S.M.; ZAGHETE, M.A. Chemical Synthesis and Epitaxial Growth Methods for Preparation of Ferroelectric Ceramics and Thin Films. In: *Magnetic, Ferroelectric and Multiferroic Metal Oxides*, Elsevier, cap. 3, 2018.

## Trabalhos Apresentados em Congressos

- LUSTOSA, G.M.M.M.; GASPAROTTO, Gisane; JACOMACI, N.; AGUIAR, E.C.; FOSCHINI, C.R.; ZAGHETE, M.A.; VARELA, J.A. PERAZOLLI, L.A. Electric properties control in SnO<sub>2</sub> varistors. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis/SC, 2012.
- JACOMACI, N.; GASPAROTTO, Gisane; LUSTOSA, G.M.M.M.; ZAGHETE, M.A.; AGUIAR, E. C.; FOSCHINI, C. R.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A. Microwave sintering kinetics of SnO<sub>2</sub> ceramics modified with ZnO. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis/SC, 2012.
- LUSTOSA, G.M.M.M.; GASPAROTTO, Gisane; JACOMACI, N.; COSTA, J.P.C.; VARELA, J.A.; PERAZOLLI, L.A.; ZAGHETE, M.A. SnO<sub>2</sub> films modified by chromium ions obtained by EPD and sintered in a microwave oven. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Campos do Jordão/SP, 2013.
- JACOMACI, N.; SENOS, A.M.R.; MANTAS, P.Q.; FERNANDES, C.M.; LUSTOSA, G.M.M.M.; VARELA, J.A.; PERAZOLLI, L.A. Microstructural analysis of SnO<sub>2</sub> modified with ZnO sintered in microwave oven and conventional oven. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Campos do Jordão/SP, 2013.
- ZAGHETE, M.A.; LUSTOSA, G.M.M.M.; GASPAROTTO, Gisane; JACOMACI, N.; COSTA, J.P.C.; VARELA, J.A.; PERAZOLLI, L.A. SnO<sub>2</sub> films-based varistor obtained by electrophoretic deposition. In: 6th International Conference on Electroceramics, João Pessoa/PB, 2013.
- LUSTOSA, G.M.M.M.; COSTA, J.P.C.; PERAZOLLI, L.A.; ZAGHETE, M.A. Modification of potential barrier by Cr<sup>3+</sup> diffusion on (Nb, Zn)SnO<sub>2</sub>-based varistor films. In: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, João Pessoa/PB, 2014.
- LUSTOSA, G.M.M.M.; JACOMACI, N.; ZAGHETE, M.A.; PERAZOLLI, L.A. Investigation of the sintering kinetics of SnO<sub>2</sub>:ZnO system under conventional and microwave heating. In: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, João Pessoa/PB, 2014.

- ZAGHETE, M.A.; LUSTOSA, G.M.M.M.; COSTA, J.P.C.; PERAZOLLI, L.A. Electrical Properties at Grain Boundaries Influenced by  $\text{Cr}^{3+}$  Diffusion in  $\text{SnO}_2\text{.ZnO.Nb}_2\text{O}_5$ -Films Varistor Prepared by Electrophoresis Deposition. In: MRS Spring Meeting, San Francisco/Califórnia/EUA, 2014.
- LUSTOSA, G.M.M.M.; JACOMACI, N.; PERAZOLLI, L.A.; ZAGHETE, M.A. Photocatalytic activity of  $\text{SnO}_2$ -nanopowder modified with electrons acceptor and donor. In: XXIV International Materials Research Congress, Cancun/México, 2015.
- LUSTOSA, G.M.M.M.; JACOMACI, N.; COSTA, J.P.C.; PERAZOLLI, L.A.; ZAGHETE, M.A. Thickness vs varistors property of  $(\text{Zn,Nb})\text{SnO}_2$ -based film obtained by electrophoretic deposition.. In: XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro/RJ, 2015.
- JACOMACI, N.; LUSTOSA, G.M.M.M.; PERAZOLLI, L.A.; MAZON, T.; ZAGHETE, M.A. Photocatalytic property of ZnO doped  $\text{SnO}_2$  powder. In: XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro/RJ, 2015.
- AMORES, R.A.C.; RANIERI, M.G.A.; LUSTOSA, G.M.M.M.; SIMOES, A.Z.; LONGO, E.; ZAGHETE, M.A. Preparation and characterization of  $\text{LaNiO}_3$  thin films. In: XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro/RJ, 2015.
- ZAGHETE, M.A.; LUSTOSA, G.M.M.M.; JACOMACI, N.; COSTA, J.P.C.; PERAZOLLI, L.A.  $\text{SnO}_2$  films-based varistor prepared by electrophoretic deposition. In: 6th International Conference on Advanced Nanomaterials, Aveiro/Portugal, 2015.
- ZAGHETE, M.A.; JACOMACI, N.; LUSTOSA, G.M.M.M.; PERAZOLLI, L.A.; MAZON, T. Synthesis of ZnO Nanoflowers and Their Photocatalytic Activity. In: 6th International Conference on Advanced Nanomaterials, Aveiro/Portugal, 2015.
- LUSTOSA, G.M.M.M.; COSTA, J.P.C.; PERAZOLLI, L.A.; ZAGHETE, M.A. Co- and Zn- effect on  $\text{SnO}_2$ -based varistor film. In: XV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Campinas/SP, 2016.
- LUSTOSA, G.M.M.M.; COSTA, J.P.C.; PERAZOLLI, L.A.; ZAGHETE, M.A. Chemical synthesis and microwave sintering of  $\text{SnO}_2$ -based nanoparticles for varistor films. In: 18th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics Barcelona/Espanha, 2016.



## **PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS**

- XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado no período de 23 a 27 de setembro de 2012 no Costão do Santinho Resort, Florianópolis/SC.
- XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado no período de 29 de setembro a 03 de outubro de 2013 no Campos do Jordão Convention Center, Campos do Jordão/SP.
- Workshop Franco-Brasileiro em Técnicas Experimentais Associadas à Radiação X, realizado no período de 24 a 25 de outubro de 2013, Araraquara/SP.
- XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado no período de 28 de setembro a 02 de outubro de 2014 no Centro de Convenções de João Pessoa "Poeta Ronaldo Cunha Lima, João Pessoa/PB.
- XXIV International Materials Research Congress, realizado no período de 16 a 20 de agosto de 2015 no JW Marriott Cancun Resort & Spa, Cancún/México.
- I Workshop on Advanced and Functional Materials, realizado no período de 03 a 06 de agosto de 2015, no Instituto de Química da UNESP, Araraquara/SP.
- XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado no período de 27 de setembro a 01 de outubro de 2015 no Centro de Convenções SulAmérica, Rio de Janeiro/RJ.
- 18th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics (ICMSCMP), realizado no período de 03 a 04 de outubro de 2016 no Hotel Frontair Congress, Barcelona/Espanha.
- XV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado no período de 25 a 29 de setembro de 2016 no Centro de Convenções Expo Dom Pedro, Campinas/SP.

*A Deus pelas vitórias conquistadas.  
A minha família pelo apoio e carinho.  
Aos amigos pelo companheirismo.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente quero agradecer à minha família: meus pais Vamberto e Ivana, minha irmã Lis, meu cunhado Wilton e minha sobrinha Ísis, por todo amor, carinho, incentivo e apoio transmitido a mim nessa minha jornada nesses anos. Aos demais familiares que também torceram pelo meu sucesso, deixo meus agradecimentos.

A todos os professores que participaram da minha formação, em especial a Prof. Zaghete e o Prof. Leinig, pela amizade, confiança, dedicação e orientação desde o meu ingresso no Mestrado em 2012 e também toda a ajuda fornecida para o desenvolvimento do presente projeto de pesquisa.

À FAPESP pela concessão da bolsa (Processo nº 2014/11314-9) e também pelo auxílio na participação e divulgação dos resultados nos Congressos Científicos. CAPES e CNPq também pelo apoio na realização das pesquisas do Doutorado.

Aos amigos do Instituto de Química de Araraquara, do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), do Laboratório de Sinterização Microondas e Fotocatálise (LabSiMF), em especial Guilhermina, João Paulo, Marcelão, Glenda, Gisane, Vinícius, Rafael, Pedro, Prof. Mário Cilense, Sônia, D. Luisa e D. Maria e também do Apoio Técnico pela receptividade, amizade e colaboração.

A todos demais amigos que me acompanham desde a graduação na UFPI, aos que ficaram em Teresina e aos que se aventuraram na pós-graduação em terras paulistas, em especial Ludyane, Marcella, Maxsuellen e Isabela. Aos amigos que chegaram ao decorrer dos últimos anos e também fizeram parte da minha jornada, proporcionando muitos momentos de descontração, conversas e risadas.

*Inspire*

*Respire*

*Não pira.*

*(Autor desconhecido)*

## RESUMO

O objetivo deste projeto foi sintetizar dois sistemas à base de dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), sendo um dopado com zinco e nióbio e outro dopado com cobalto e nióbio, respectivamente  $(\text{Zn,Nb})\text{-SnO}_2$  e  $(\text{Co,Nb})\text{-SnO}_2$ , e realizar as devidas caracterizações a fim de verificar o potencial destes sistemas para aplicações como varistor, sensor de gás e fotocatalisador. Para síntese dos sistemas dopados foi usado o método dos precursores poliméricos (MPP) a partir da mistura estequiométrica dos reagentes, seguida por complexação, polimerização e calcinação e posterior submissão a etapa de moagem para promover a desaglomeração e redução do tamanho das partículas. As nanopartículas foram depositadas em substrato de Si (100)/ $\text{SiO}_2$  (10000 Å)/Ti (200 Å)/Pt (1500 Å) para estudo da propriedade varistora, em substrato de alumina com eletrodos interdigitais para análise da propriedade sensora de gás quando na presença de monóxido de carbono (CO). A obtenção dos filmes ocorreu através da técnica de deposição por eletroforese (EPD), com as seguintes condições: 20 mg do pó suspenso em 20 mL de isopropanol, a qual foi aplicada tensão de 2 kV, por diferentes tempos. Para o estudo fotocatalítico o pó foi disperso na solução objeto de estudo, e manteve-se agitação, aeração e irradiação com luz ultravioleta (9 W e 11 W) para promover a excitação eletrônica e a geração dos sítios ativos de oxirredução (par elétron-buraco,  $e^-/h^+$ ). O tempo máximo de reação foi de 120 minutos. Para o estudo da atividade como sensor de gás os filmes de  $(\text{Zn,Nb})\text{-SnO}_2$  foram tratados termicamente a 600 °C por 10 minutos e os filmes de  $(\text{Co,Nb})\text{-SnO}_2$  a 500 °C por 10 minutos. Esta etapa visou dar resistência mecânica aos filmes sem o crescimento de grãos, mantendo a presença dos poros para aumento da área superficial para adsorção do gás. Os filmes avaliados quanto as propriedades varistoras foram sinterizados a 1000 °C por 40 minutos e 900°C por 30 minutos, para as composições,  $(\text{Zn,Nb})\text{-SnO}_2$  e  $(\text{Co,Nb})\text{-SnO}_2$  respectivamente. Após a sinterização os filmes para avaliação da propriedade varistora foram modificados através da deposição de ions  $\text{Cr}^{3+}$  por eletroforese, seguido de tratamento térmico de 15 minutos na mesma temperatura em que foram sinterizados. Os ions  $\text{Cr}^{3+}$  atuam diretamente na região do contorno de grão influenciando a formação da barreira de potencial. A introdução dos íons cromo, após a sinterização, visa controlar sua difusão por tratamento térmico, com o intuito de promover o aumento do coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) e a resistividade do contorno de grão, características necessárias a um varistor. Ambos os sistemas à base de  $\text{SnO}_2$  apresentaram respostas para as propriedades de interesse, sendo que o melhor resultado de atividade fotocatalítica, na descoloração da solução aquosa de rodamina B, de aproximadamente 80% de eficiência foi para  $(\text{Zn,Nb})\text{-SnO}_2$  em 90 minutos de análise. Por sua vez, o sistema  $(\text{Co,Nb})\text{-SnO}_2$  apresentou melhor resposta sensora e varistora, sendo que para sensor de gás o filme apresentou resposta de 2,6 no sistema self-heating e para a propriedade varistor o filme sinterizado com atmosfera rica em  $\text{O}_2$  apresentou melhores resultados com coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) entre 11,4 e 15,1; tensão de ruptura ( $220 \text{ V} < V_R < 242 \text{ V}$ ) e corrente de fuga ( $I_F \sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ), valores estes que indicam um potencial para aplicação como varistor de baixa tensão utilizado em dispositivos eletrônicos.

**Palavras-chave:** Óxido de estanho. Fotocatálise. Filmes. Eletroforese. Forno microondas. Sensor de gás. Varistor. Difusão de cromo.

## ABSTRACT

The objective of this project was to synthesize two tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ) systems, one doped with zinc and niobium and one doped with cobalt and niobium, respectively ( $\text{Zn, Nb-SnO}_2$  and  $\text{(Co, Nb)-SnO}_2$ ), and conduct the appropriate characterizations to verify the potential use of these systems for applications such as varistor, gas sensor and photocatalyst. The polymer precursors (MPP) method was used for the synthesis  $\text{SnO}_2$ -based systems, this method involves the stoichiometric mixture of the reactants, followed by complexation, polymerization and calcination and subsequent submission to the grinding stage to promote the deagglomeration and reduction of the particle size. The nanoparticles were deposited onto  $\text{Si (100)/SiO}_2 (10000 \text{ \AA})/\text{Ti (200 \AA)/Pt (1500 \AA)}$  substrate for the study of the varistor property and for analysis of the gas sensor property (when in the presence of carbon monoxide - CO) deposited in substrate of alumina with interdigital electrodes. The films were obtained by electrophoresis deposition technique (EPD), with the following conditions: 20 mg of the powder suspended in 20 mL of isopropanol, which was applied at 2 kV voltage, for different times. For the photocatalytic study, the powder was dispersed into the solution under study, and stirring, aeration and submitted to irradiation with ultraviolet light (9 W and 11 W) to promote the electronic excitation and the generation of active oxidation sites (electron-hole,  $e^- / h^+$ ). The maximum reaction time was 120 minutes. For the study of the gas sensor activity the  $\text{(Zn, Nb)-SnO}_2$  films were heat treated at  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  for 10 minutes and the  $\text{(Co, Nb)-SnO}_2$  films at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  for 10 minutes. This stage aimed to promote mechanical resistance to the films avoiding the grain growth, maintaining the presence of the pores to increase the surface area for adsorption of the gas. The films analyzed for the varistor properties were sintered at  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  for 40 minutes and  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  for 30 minutes for the compositions,  $\text{(Zn, Nb)-SnO}_2$  and  $\text{(Co, Nb)-SnO}_2$  respectively. After sintering, the films for evaluation of varistor properties were modified by the deposition of  $\text{Cr}^{3+}$  ions by electrophoresis, followed by a 15 minute heat treatment at the same temperature at which they were sintered. The  $\text{Cr}^{3+}$  ions act directly in the region of the grain boundary influencing the formation of the potential barrier. The introduction of the chromium ions, after sintering, aims to control their diffusion by heat treatment, in order to promote the increase of the coefficient of nonlinearity ( $\alpha$ ) and resistivity of the grain boundary, characteristics necessary to a varistor. Both  $\text{SnO}_2$ -based systems presented responses to the properties of interest, and the best result of photocatalytic activity, in the discoloration of the aqueous solution of rhodamine B, of approximately 80% efficiency was for  $\text{(Zn, Nb)-SnO}_2$  in 90 minutes of analysis. On the other hand, the system  $\text{(Co, Nb)-SnO}_2$  presented better sensor and varistor response, and for gas sensor the film presented a response of 2.6 in the self-heating system and for the varistor property the sintered film with rich atmosphere in  $\text{O}_2$  presented better results with coefficient of nonlinearity ( $\alpha$ ) between 11.4 and 15.1; ( $V_R < 242 \text{ V}$ ) and leakage current ( $I_F \sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ), which indicates a potential for application as low voltage varistor used in electronic devices.

**Keywords:** Tin oxide. Photocatalysis. Films. Electrophoresis. Microwave oven. Gas sensor. Varistor. Chromium diffusion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Representação da célula unitária do SnO <sub>2</sub> .	20
<b>Figura 2</b> - Representação da estrutura das bandas dos materiais metálicos, semicondutores e isolantes.	21
<b>Figura 3</b> - Representação da estrutura das bandas dos tipos de semicondutores de acordo com o tipo de dopagem.	22
<b>Figura 4</b> - Representação esquemática da excitação eletrônica de semicondutores gerando os sítios ativos para aplicação em fotocatalise.	25
<b>Figura 5</b> - Imagem (a) frente-verso do sensor com os eletrodos interdigitais para caracterização no sistema de self-heating e (b) do semicondutor depositado.	28
<b>Figura 6</b> - Representação da interface grão-grão e da barreira de potencial a) na presença de O <sub>2</sub> e b) na presença de gás redutor.	29
<b>Figura 7</b> - Representação esquemática da curva da resposta sensora de um semicondutor submetido à presença de gás redutor.	30
<b>Figura 8</b> - Princípio de funcionamento de um varistor.	31
<b>Figura 9</b> - Curva do comportamento não-linear da entre campo elétrico (E) vs densidade de corrente (J). Curva característica de um varistor.	32
<b>Figura 10</b> - Modelo para a barreira de potencial de varistores à base de SnO <sub>2</sub> .	34
<b>Figura 11</b> - Fluxograma das atividades desenvolvidas.	36
<b>Figura 12</b> - Esquema da síntese pelo método dos precursores poliméricos.	37
<b>Figura 13</b> - Sistema de deposição por eletroforese para obtenção dos filmes.	41
<b>Figura 14</b> - Forno microondas e seus componentes utilizados para sinterização.	43
<b>Figura 15</b> - Sistema de caracterização elétrica em função da temperatura (controlador de tempo e temperatura e câmara do porta-amostra) desenvolvido pelo próprio grupo de pesquisa.	44
<b>Figura 16</b> - Representação da câmara self-heating utilizada para caracterização.	45
<b>Figura 17</b> - Reator para os experimentos de fotocatalise.	46
<b>Figura 18</b> - Análise termogravimétrica da solução polimérica de SnO <sub>2</sub> .	48
<b>Figura 19</b> - Difractogramas de Raios-X dos pós calcinados a 600 °C/2 horas.	48

- Figura 20** - Difractogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos pós cerâmicos dos sistemas (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> e (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub>. 50
- Figura 21** - MEV\_FEG das partículas calcinadas a 600 °C por 2h e moídas em Moinho Atritor por 1 hora. (a) (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> e (b) (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub>. 52
- Figura 22**- (a) Espectros de FTIR-ATR obtidos para os sistemas (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> e (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub>. (b) Região detalhada de baixo comprimento de onda. 53
- Figura 23**- Espectros de UV-VIS por reflectância difusa dos pós SZN e SCN. 55
- Figura 24** - Extrapolação para  $E_g = 0$  dos gráficos de Tauc para obtenção dos valores de band gap do pó do sistema (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub>. 55
- Figura 25** - Extrapolação para  $E_g = 0$  dos gráficos de Tauc para obtenção dos valores de band gap do pó do sistema (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub>. 56
- Figura 26** - Evolução do espectro de absorção para a fotodescoloração da solução aquosa de 4-nitroanilina com (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> de acordo com o tempo de exposição à radiação da ultravioleta da lâmpada (11W). 58
- Figura 27** - Moléculas dos compostos (A) anilina, (B) 4-nitroanilina e (C) 2,4-dinitroanilina. 59
- Figura 28** - Evolução do espectro de absorção para a fotodescoloração da solução aquosa de rodamina B com (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> durante 2 horas de exposição à radiação ultravioleta (9 W). No detalhe, a molécula do corante rodamina B. 61
- Figura 29** - (a) Decaimento da concentração relativa das soluções de rodamina B exposta à radiação ultravioleta com o respectivo fotocatalisador. (b) Curva da cinética de fotodescoloração das soluções de rodamina B com os respectivos pós fotocatalisadores. (Lâmpada 9 W, 120 minutos de experimento) 62
- Figura 30** - Evolução do espectro de absorção para a fotodescoloração da solução aquosa de rodamina B com (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> de acordo com o tempo de exposição à radiação ultravioleta. (Lâmpada 11 W, 90 minutos de experimento) 64
- Figura 31** - Decaimento da concentração relativa das soluções de rodamina B de acordo com o fotocatalisador utilizado e a exposição à radiação ultravioleta (11 W). 65
- Figura 32** - Curva da cinética de fotodescoloração das soluções de rodamina B com os respectivos pós fotocatalisadores. (Lâmpada 11 W, 90 minutos de experimento) 66



- Figura 33** - MEV\_FEG do filme sensor de (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositado a 2 kV durante 30 segundos e tratado termicamente 600 °C por 10 minutos. Diferentes magnificações. 68
- Figura 34** - MEV\_FEG do filme sensor de (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositado a 2 kV durante 30 segundos e tratado termicamente 600 °C por 10 minutos com atmosfera rica em oxigênio. Diferentes magnificações. 69
- Figura 35** - MEV\_FEG do filme sensor de (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositado a 2 kV durante 30 segundos e tratado termicamente 500 °C por 10 minutos. Diferentes magnificações. 70
- Figura 36** - MEV\_FEG do filme sensor de (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositado a 2 kV durante 1 minuto e tratado termicamente 500 °C por 10 minutos. Diferentes magnificações. 71
- Figura 37** - MEV\_FEG do filme sensor de (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositado a 2 kV durante 1 minuto e tratado termicamente 500 °C por 10 minutos com atmosfera rica em oxigênio. Diferentes magnificações. 72
- Figura 38** - Gráfico da resposta sensora do filme (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> a 200 °C na presença de monóxido de carbono nas concentrações de 10, 20 40 e 100 ppm. Filme depositado a 2 kV durante 30 seg, tratado a 600 °C por 10 min, atmosfera ambiente. 74
- Figura 39** - Gráfico da resposta sensora do filme (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> a 250 °C na presença de monóxido de carbono nas concentrações de 10, 20 40 e 100 ppm. Filme depositado a 2 kV durante 30 seg, tratado a 600 °C por 10 min, atmosfera ambiente. 75
- Figura 40** - Gráfico da resposta sensora do filme (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> a 300 °C na presença de monóxido de carbono nas concentrações de 10, 20 40 e 100 ppm. Filme depositado a 2 kV durante 30 seg, tratado a 600 °C por 10 min e atmosfera ambiente. 76
- Figura 41** - Gráfico da resposta sensora do filme (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> a 300 °C na presença de monóxido de carbono nas concentrações de 10, 20 40 e 100 ppm. Filme depositado a 2 kV durante 30 seg, tratado a 600 °C por 10 min, atmosfera de O<sub>2</sub>. 77
- Figura 42** - Gráfico da resposta sensora do filme (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> a 300 °C na presença de monóxido de carbono nas concentrações de 10, 20 40 e 100 ppm. Filme depositado a 2 kV durante 30 seg, tratado a 500 °C por 10 min, atmosfera ambiente. 78
- Figura 43** - Gráfico da resposta sensora do filme (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> a 300 °C na presença de monóxido de carbono nas concentrações de 10, 20 40 e 100 ppm. Filme depositado a 2 kV durante 1 min, tratado a 500 °C por 10 min, atmosfera ambiente. 79

- Figura 44** - Gráfico da resposta sensora do filme (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> a 300 °C na presença de monóxido de carbono nas concentrações de 10, 20 40 e 100 ppm. Filme depositado a 2 kV durante 1 min, tratado a 500 °C por 10 min, atmosfera de O<sub>2</sub>. 80
- Figura 45** - Representação esquemática do modelo estrutural e modelo de bandas do mecanismo condutor do SnO<sub>2</sub> (a) em uma atmosfera rica em oxigênio e (b) em uma atmosfera rica em CO. 81
- Figura 46** - Variação da resposta ( $R_{Ar}/R_{Gás}$ ) dos filmes de acordo com a concentração do gás na câmara da análise. 83
- Figura 47** - MEV\_FEG do filme SZN depositado com 2 kV durante 1 minuto e sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos. (a) vista da superfície; (b) vista transversal. 86
- Figura 48** - MEV\_FEG do filme SZN depositado com 2 kV durante 2 minutos e sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos. (a) vista da superfície; (b) vista transversal. 87
- Figura 49** - MEV\_FEG do filme SZN depositado com 2 kV durante 3 minutos e sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos. (a) vista da superfície; (b) vista transversal. 88
- Figura 50** - MEV\_FEG (a) da superfície e (b) da seção transversal do filme SZN depositado com 2 kV durante 4 minutos e sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos. 89
- Figura 51** - MEV\_FEG do filme SZN depositado com 2 kV durante 5 minutos e sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos. (a) vista da superfície; (b) vista transversal. 90
- Figura 52** - MEV\_FEG do filme de (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositado com 2 kV durante (a) 1 e (b) 2 minutos. Filmes sinterizados em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos e atmosfera de O<sub>2</sub>. 91
- Figura 53** - MEV\_FEG da superfície e da seção transversal filme de (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositado com 2 kV durante 3 minutos, sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos e atmosfera de O<sub>2</sub>. 92
- Figura 54** - MEV\_FEG da superfície do filme de (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositado com 2 kV durante 40 segundos e sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos. 93
- Figura 55** - Filmes de (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositados a 2 kV durante 40 segundos e sinterizados em forno microondas a 900 °C por (a) 30 e (b) 40 minutos. 95
- Figura 56** - MEV\_FEG dos filmes de (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositados a 2 kV durante (a) 30 e (b) 40 segundos. Amostras sinterizadas em forno microondas a 900 °C por 30 minutos. 96

- Figura 57** - (a) Vista da superfície e (b) da seção transversal dos filmes de (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositados a 2 kV durante 30 e (c) 40 segundos. Amostras sinterizadas em forno microondas a 900 °C por 30 segundos com atmosfera de O<sub>2</sub>. 97
- Figura 58** - Gráficos de Densidade de Corrente vs Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositados com 2 kV durante 1 minutos, sinterizados a 1000 °C por 40 min em atmosfera ambiente e atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr<sup>3+</sup> e posteriormente tratados a 1000 °C por 15 minutos. 100
- Figura 59** - Gráficos de Densidade de Corrente vs Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositados com 2 kV durante 2 minutos, sinterizados a 1000 °C por 40 min em atmosfera ambiente e atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr<sup>3+</sup> e posteriormente tratados a 1000 °C por 15 minutos. 101
- Figura 60** - Gráficos de Densidade de Corrente vs Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositados com 2 kV durante 3 minutos, sinterizados a 1000 °C por 40 min em atmosfera ambiente e atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr<sup>3+</sup> e posteriormente tratados a 1000 °C por 15 minutos. 102
- Figura 61** - Gráficos de Densidade de Corrente vs Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositados com 2 kV durante 4 minutos, sinterizados a 1000 °C por 40 min em atmosfera ambiente e atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr<sup>3+</sup> e posteriormente tratados a 1000 °C por 15 minutos. 103
- Figura 62** - Gráficos de Densidade de Corrente vs Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositados com 2 kV durante 5 minutos, sinterizados a 1000 °C por 40 min em atmosfera ambiente e atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr<sup>3+</sup> e posteriormente tratados a 1000 °C por 15 minutos. 104
- Figura 63** - Gráficos de Densidade de Corrente vs Campo Elétrico para os filmes (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositados com 2 kV durante 30 segundos, sinterizados a 900 °C/40 min sem e com atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr<sup>3+</sup> e posteriormente tratados a 900 °C por 15 minutos. 105
- Figura 64** - Gráficos de Densidade de Corrente vs Campo Elétrico para os filmes (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositados com 2 kV durante 40 segundos, sinterizados a 900 °C por 40 min sem e com atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr<sup>3+</sup> e posteriormente tratados a 900 °C por 15 minutos. 106
- Figura 65** - Curvas J vs E em diferentes temperaturas para o Filme (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub>, depositado a 2 kV durante 40 segundos e sinterizado a 900 °C por 30 minutos, com deposição de Cr<sup>3+</sup> e posterior tratamento a 900 °C por 15 minutos. 111

**Figura 66** - Curvas dos pontos  $\ln(J_0/T^2)$  obtidos através extrapolação para  $E = 0$ .  
Filme (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> da Figura 59.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Reagentes utilizados para o preparo das soluções poliméricas.	37
<b>Tabela 2</b> - Sistemas utilizados nas composições das soluções poliméricas para obtenção do pó cerâmico após calcinação.	47
<b>Tabela 3</b> - Valores dos parâmetros $a$ , $b$ e $c$ (Å), do volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> ) e densidade (g/cm <sup>3</sup> ).	49
<b>Tabela 4</b> - Valores calculados para a energia de absorção do <i>band gap</i> ( $E_g$ ) para os diferentes pós nanoparticulados à base de SnO <sub>2</sub> .	56
<b>Tabela 5</b> - Valores da eficiência na fotodescoloração das soluções à base de anilina. (Lâmpada 11 W, 120 minutos de experimento)	58
<b>Tabela 6</b> - Valores da eficiência na fotodescoloração das soluções aquosas da rodamina B analisadas e suas respectivas constantes cinéticas. (Lâmpada 9 W, 120 minutos de experimento)	63
<b>Tabela 7</b> - Valores da eficiência na fotodescoloração das soluções aquosas da rodamina B analisadas e suas respectivas constantes cinéticas. (Lâmpada 11 W, 90 minutos de experimento)	66
<b>Tabela 8</b> - Dados extraídos após caracterização sensora na presença de CO (monóxido de carbono - 100 ppm) em diferentes temperaturas do filme (Zn,Nb)-SnO <sub>2</sub> depositado a 2kV durante 30 segundos e tratado termicamente a 600 °C por 10 min em forno microondas.	76
<b>Tabela 9</b> - Dados extraídos após caracterização sensora dos filmes a 300 °C na presença de monóxido de carbono (100 ppm).	82
<b>Tabela 10</b> - Comparativo da resposta sensora com os dados na literatura.	84
<b>Tabela 11</b> - Tamanho médio dos grãos e espessuras dos filmes (Zn,Nb)-SnO <sub>2</sub> .	98
<b>Tabela 12</b> - Tamanho médio dos grãos e espessuras dos filmes (Co,Nb)-SnO <sub>2</sub> .	98
<b>Tabela 13</b> - Propriedades elétricas calculadas para os filmes de (Zn,Nb)-SnO <sub>2</sub> .	107
<b>Tabela 14</b> - Propriedades elétricas calculadas para os filmes de (Co,Nb)-SnO <sub>2</sub> .	107
<b>Tabela 15</b> - Comparativo da propriedade varistora com os dados da literatura.	109
<b>Tabela 16</b> - Parâmetros da barreira de potencial calculados para os filmes de SnO <sub>2</sub> dopados com zinco e nióbio.	114
<b>Tabela 17</b> - Parâmetros da barreira de potencial calculados para os filmes de SnO <sub>2</sub> dopado com cobalto e nióbio.	114

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>1.1</b>	<b>Dióxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>)</b>	<b>20</b>
<b>1.2</b>	<b>Fotocatálise</b>	<b>24</b>
<b>1.3</b>	<b>Sensor De Gás</b>	<b>27</b>
<b>1.4</b>	<b>Varistor</b>	<b>31</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>35</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação dos Precursores Poliméricos (Método Pechini)</b>	<b>37</b>
3.1.1	Preparo das Soluções Estoques	38
<b>3.2</b>	<b>Caracterização Térmica (TG/DTA)</b>	<b>39</b>
<b>3.3</b>	<b>Obtenção dos Sistemas Nanoparticulados</b>	<b>39</b>
<b>3.4</b>	<b>Caracterização Estrutural e Morfológica</b>	<b>39</b>
3.4.1	Difração de Raios X	39
3.4.2	Área de superfície pelo método de adsorção de N <sub>2</sub>	40
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV)	40
<b>3.5</b>	<b>Caracterização FTIR</b>	<b>40</b>
<b>3.6</b>	<b>Preparação e Tratamento Térmico dos Filmes</b>	<b>41</b>
<b>3.7</b>	<b>Caracterização Elétrica</b>	<b>43</b>
<b>3.8</b>	<b>Ensaio de Fotocatálise</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>RESSULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese e Caracterização dos Sistemas Cerâmicos</b>	<b>47</b>
<b>4.2</b>	<b>Propriedade Fotocatalítica</b>	<b>54</b>
4.2.1	Fotodegradação de Compostos a Base de Anilina	57
4.2.2	Fotodegradação da Rodamina	60
<b>4.3</b>	<b>Deposição dos Filmes e Caracterização Sensora</b>	<b>67</b>
<b>4.4</b>	<b>Deposição dos Filmes e Caracterização Varistora</b>	<b>85</b>
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>115</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>116</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>117</b>

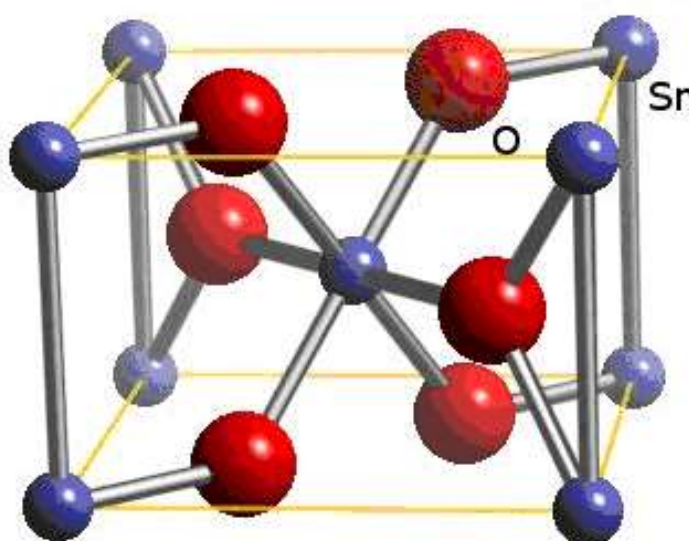
## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Dióxido de Estanho ( $\text{SnO}_2$ )

De acordo com informações do Departamento Nacional de Produção Mineral em 2014, foram contabilizadas 4,5 milhões de toneladas em reservas mundiais de estanho contido (Sn), associadas à cassiterita ( $\text{SnO}$ ). O Brasil é detentor de 9% dessas reservas, sendo considerada a terceira maior do mundo, sendo a região amazônica e a província estanífera de Rondônia as maiores reservas nacionais. Em 2014 foram exploradas 25.534 toneladas métricas (t), colocando o país como o terceiro maior produtor mundial. As reservas brasileiras de estanho produzem  $\text{SnO}_2$  de pureza analítica a partir do mineral cassiterita (99,9%), sendo assim necessário o conhecimento de processamento do  $\text{SnO}_2$  para a obtenção de novos materiais que possam ter aplicação tecnológica, como por exemplo dispositivos eletrônicos, a partir de uma matéria prima nacional. (SUMÁRIO MINERAL, 2015)

A estrutura cristalina rutilo do  $\text{SnO}_2$ , apresentada na Figura 1, tem célula unitária tetragonal, com parâmetros de rede  $a = b = 0,473$  nm e  $c = 0,318$  nm, determinados experimentalmente pela técnica de Difração de Raio X (DRX) por Yamanaka (YAMANAKA, 2000).

**Figura 1** - Representação da célula unitária do  $\text{SnO}_2$ .

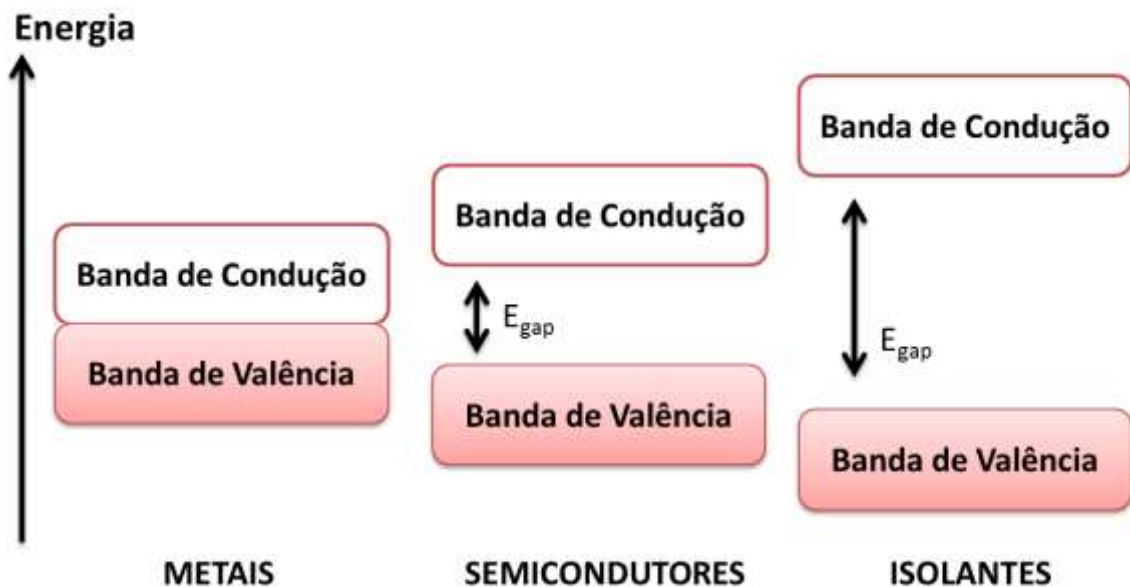


**Fonte:** Winter (2016).

O dióxido de estanho puro é classificado como um semicondutor do tipo n, apresentando condução eletrônica intermediária entre os elementos condutores e isolantes, ou seja, apresenta uma região de energia proibida ( $E_{\text{gap}}$  ou  $E_g$ , *band gap*) entre as bandas de valência e a banda de condução na faixa de 1 eV até 5 eV, como pode ser observado na Figura 2 (VIANA JUNIOR, 2014).

O band gap do dióxido de estanho é 3,5 eV (AHMED et al., 2011), que confere aplicabilidade em diversas áreas devido suas propriedades eletrônicas e ópticas (bem como a possibilidade de modificação do band gap através da adição de dopantes e assim alteração das propriedades apresentadas pelo  $\text{SnO}_2$ ), como por exemplo varistores (GLOT et al., 2015; LU et al., 2012; LUSTOSA et al., 2015; SHAHRAKI et al., 2015), sensor de gás (BRUNET et al., 2012; HE et al., 2012; YANG et al., 2017), baterias (WANG, Y., 2006; WANG, Z. et al., 2011), fotocatalise (GUAN et al., 2013; RASHAD et al., 2014), células solares (EL-ETRE, 2010; SENEVIRATHNA et al., 2007), entre outras.

**Figura 2** - Representação da estrutura das bandas dos materiais metálicos, semicondutores e isolantes.



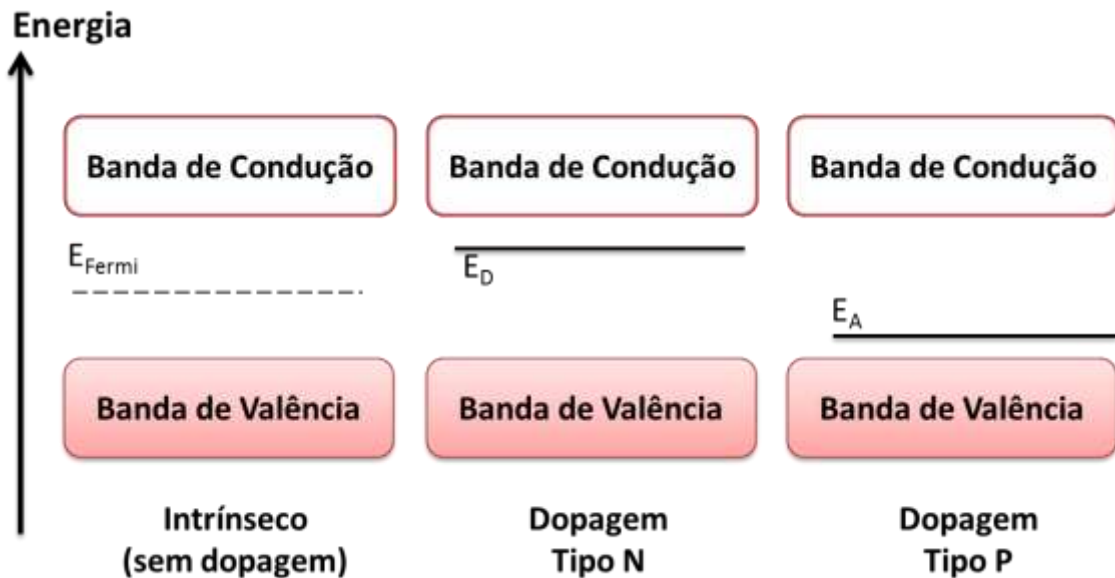
**Fonte:** o autor.

A introdução de dopantes para modificação da estrutura eletrônica do  $\text{SnO}_2$  pode ser realizada na etapa de síntese dos semicondutores e podem ser de elementos que tenha um excesso de elétrons (gerando um nível de energia doadora



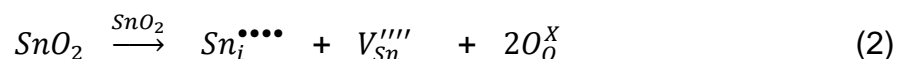
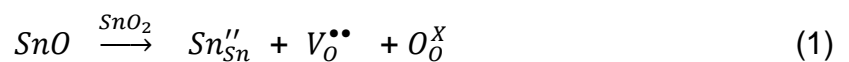
de elétrons  $E_D$  - dopagem do tipo n) ou por elementos com menor quantidade de elétrons (neste caso gerando buracos em um nível de energia aceitador de elétrons  $E_A$  - dopagem do tipo p), em relação ao semiconductor em questão. Os defeitos gerados a partir da introdução dos elementos dopantes alteram o nível da Energia de Fermi (energia do nível ocupado mais energético em um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero absoluto) dentro da estrutura eletrônica, como mostrado na Figura 3. (VIANA JUNIOR, 2014)

**Figura 3** - Representação da estrutura das bandas dos tipos de semicondutores de acordo com o tipo de dopagem.



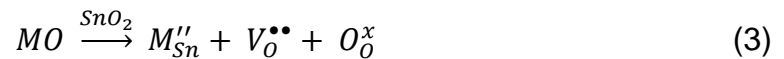
**Fonte:** o autor.

A condução eletrônica no  $\text{SnO}_2$  ocorre pela presença de defeitos intrínsecos como vacância de oxigênio, átomos de estanho intersticiais e também por defeitos originários a partir da adição de dopantes em sua estrutura que vão atuar como aceitadores ou doadores de elétrons (LEITE et al., 2010), como mostra as Equações 1 e 2. A notação utilizada foi a de Kröger e Vink.

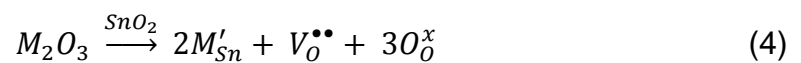


Há na literatura vários trabalhos sobre dióxido de estanho dopado com diferentes elementos (dopagem tipo-n e tipo-p), em variadas morfologias (nanopartículas, nanofitas, nanobastões, etc) processados na forma de filmes finos, filmes espessos, bulk ou mesmo na utilização como pó nanoparticulado.

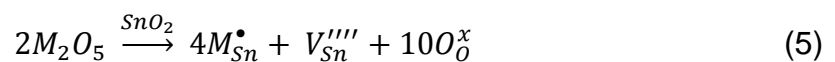
Dopantes bivalentes (tipo-p) como, por exemplo, CoO (PUNGINSANG et al., 2015), ZnO (LEE, H. et al., 2006), CuO (CHOI et al., 2013), substituem os íons de estanho na rede cristalina e atuam gerando defeitos aceitadores de elétrons (como vacância de oxigênio), como mostrado na Equação 3, e induzem o transporte de massa na rede, aumentando a densificação e crescimento de grãos na etapa sinterização (altas temperaturas). Os defeitos do tipo  $M''_{Sn}$  capturam os elétrons liberados por outros dopantes e criam uma barreira de potencial na região de contorno de grão, contribuem para o aumento da resistividade do SnO<sub>2</sub>.



Dopantes trivalentes (tipo-p) como, por exemplo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZANG, G.-Z. et al., 2014), Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (QI et al., 2005), Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZANG, G. et al., 2004), também atuam como aceitadores de elétrons e tem principal função atuar na região de contorno de grão aumentando a resistividade, devido a uma maior adsorção de espécies aceitadores de elétrons na superfície do grão, contribuindo para o aumento da barreira de potencial formada na região, como mostra a Equação 4.



Dopantes pentavalentes (tipo-n) como, por exemplo, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BRANKOVIC et al., 2004), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (GAPONOV et al., 2007), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (DHAGE; RAVI; YANG, 2008), doam elétrons para a rede cristalina, geram vacâncias de estanho, e contribuem para elevar a condutividade elétrica devido ao aumento da concentração de elétrons, como demonstrado na Equação 5.



A partir dos estudos conduzidos é possível ter conhecimento dos efeitos dos dopantes nas propriedades morfológicas e elétricas do SnO<sub>2</sub> e assim realizar a síntese e adotar um processamento de acordo com a aplicação desejada.

Neste trabalho foi realizada a obtenção do dióxido de estanho dopado através de síntese química adaptada do Método Pechini. Ao pó nanoparticulado foram aplicados novos tipos de processamento, deposição de filmes por eletroforese, tratamento térmico em forno microondas, deposição de íons cromo para modificação da barreira de potencial, e realizado estudos para verificação da sua propriedade elétrica e da possibilidade de multifuncionalidade do sistema cerâmico com aplicação nas áreas de fotocatalise, sensores de gás e também varistor.

## 1.2 Fotocatálise

A fotocatalise foi estudada no início de 1972 (FUJISHIMA, 1972) visando o desenvolvimento de um sistema que fosse eficiente para realização de tratamento da água para permitir o seu reaproveitamento, sendo este tema de bastante interesse mundial nos dias atuais, pois é crescente a poluição das águas combinado com o mau uso dos recursos naturais, devido ao desenvolvimento industrial e à pouca atenção dada ao meio ambiente pelos governantes dos países.

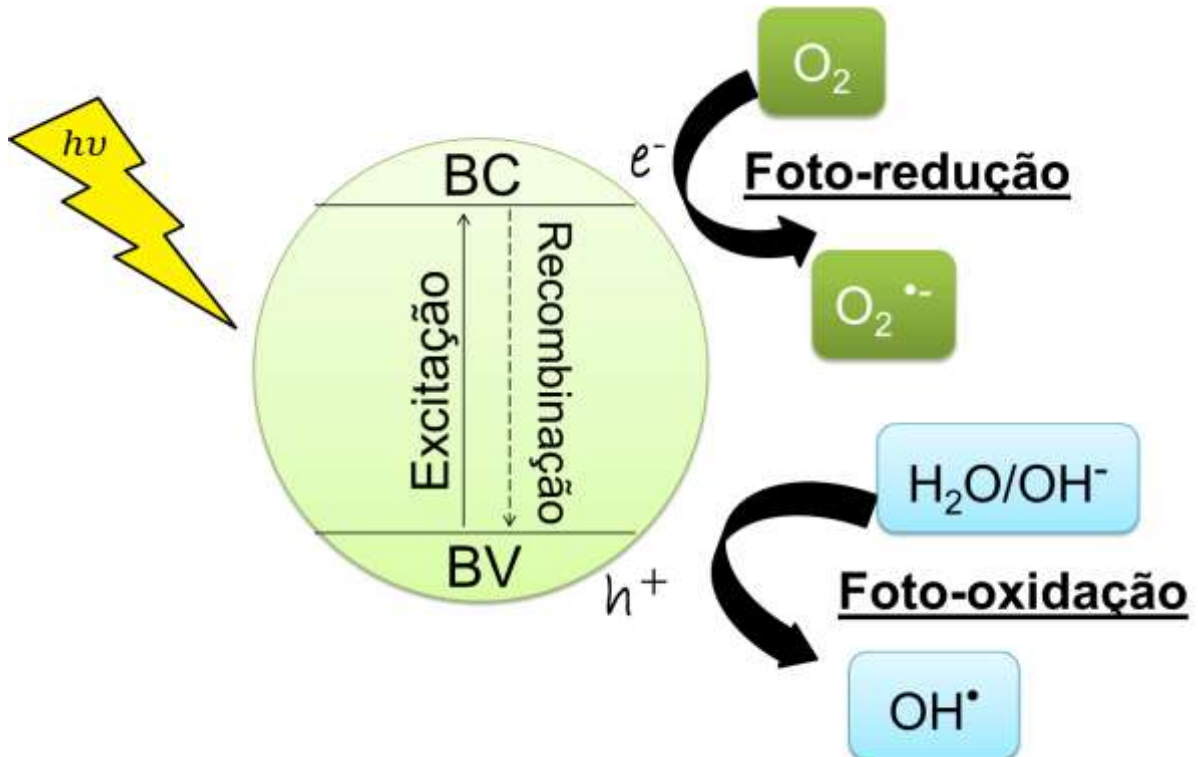
Vários semicondutores são bastante pesquisados para aplicação em fotocatalise para a degradação de moléculas orgânicas e inorgânicas, como por exemplo TiO<sub>2</sub> (BORGES et al., 2016), ZnO (MOUSSA et al., 2016), SnO<sub>2</sub> (ABDELKADER et al., 2016), WO<sub>3</sub> (MOHAMMADI et al., 2016), KNbO<sub>3</sub> (HONG et al., 2014), SrTiO<sub>3</sub> (LIU et al., 2006), devido apresentarem um ambiente com alto potencial de oxirredução quando ocorre a excitação dos elétrons em sua estrutura eletrônica e também pelo fato de serem mais resistentes ao envenenamento, podendo ser utilizados dispersos na solução ou imobilizados em substratos (ADAM et al., 2013; FELTRIN et al., 2013; MILLS; LE HUNTE, 1997).

Dentre os semicondutores estudados, a estabilidade química e eletrônica do dióxido de estanho são os principais fatores que influenciam na pesquisa da sua aplicabilidade em fotocatalise, sendo que suas propriedades ainda podem ser melhoradas de diferentes formas como a adição de dopantes que irão criar defeitos em sua estrutura. Há muitos estudos sobre a dopagem do SnO<sub>2</sub> que visam inibir o crescimento de grão e aumentar o tempo que o elétron permanece excitado. Dentre

os variados elementos utilizados como dopantes podemos citar os metais de transição como ferro, cobalto, zinco, entre outros (ENTRADAS et al., 2014; OTHMEN et al., 2016; RASHAD et al., 2014), e também íons terras raras como európio, cério e outros (AL-HAMDI et al., 2014), que são responsáveis pela redução do tamanho de grão, aumentando assim a área superficial e otimizando o processo de transferência de carga entre a superfície da partícula do semicondutor e o contaminante.

O processo de fotocatalise pode ser definido como uma reação de excitação eletrônica em um catalisador que é promovida pela absorção de energia da luz (fotorreação) acelerando o processo que reduz a água em compostos com poder de oxidação para degradação dos compostos orgânicos, como esquematizado na Figura 4.

**Figura 4** - Representação esquemática da excitação eletrônica de semicondutores gerando os sítios ativos para aplicação em fotocatalise.



**Fonte:** o autor.

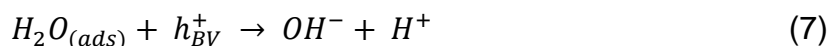
O mecanismo da fotocatalise é baseado da absorção de energia do fóton de luz pelo semicondutor, sendo esta energia igual ou maior que a energia do *band gap*, ocasionando a excitação do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando um buraco na BV e um elétron livre na BC, sítios oxidantes e redutores, conhecidos como par elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ), que promovem reações químicas, degradando os compostos (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; SERPONE, 1995; ZIOLLI; JARDIM, 1998).

As Equações 6 a 16 resumem as principais reações que acontecem após a irradiação do semicondutor, no caso em questão o dióxido de estanho (SERPONE, 1995; TEIXEIRA; JARDIM, 2004), representando reações que geram radicais nos sítios ativos ( $e^-$ ,  $h^+$ ) e estes atacam o composto orgânico adsorvido na superfície do semicondutor.

Fotoativação do semicondutor:



Reação entre o buraco ( $h^+$ ) e a água adsorvida na superfície da partícula:



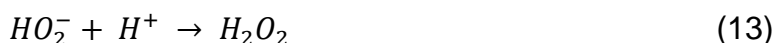
Reação entre o buraco ( $h^+$ ) e íons hidroxila:



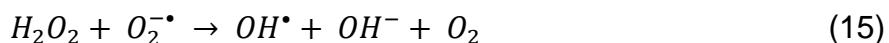
Formação do radical superóxido:



Formação do peróxido de hidrogênio:



Quebra do peróxido em radicais hidroxilas:



Os radicais hidroxilas possuem elevado potencial de redução-oxidação (2,8 V), além de serem estáveis sobre variação de pH. Dentre as principais vantagens desse tipo de fotocatalise podemos citar a mineralização dos poluentes que dispensa, muitas vezes, a necessidade de um posterior tratamento, devido ao forte poder de oxidação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A energia necessária para promover a excitação eletrônica do SnO<sub>2</sub> é de 3,6 eV, que corresponde à radiação ultravioleta (UV) de onda 344 nm, de acordo com a Equação 17.

$$\lambda = h \cdot c / h_{\nu} \quad (17)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda (nm),  $h$  é a constante de Planck ( $4,136 \times 10^{-15}$  eV.s),  $c$  é a velocidade da luz ( $2,998 \times 10^8$  m/s),  $h_{\nu}$  é a energia de ativação (3,6 eV).

### 1.3 Sensor de Gás

A poluição das águas não é o único problema ambiental decorrente do desenvolvimento industrial. Atualmente também causa bastante preocupação o lançamento de gases tóxicos na atmosfera pelas indústrias e veículos automotores. Devido à necessidade de quantificar e monitorar a presença de certos componentes gasosos na atmosfera, sendo estes prejudiciais à saúde e à natureza, foram desenvolvidos os sensores de gás.

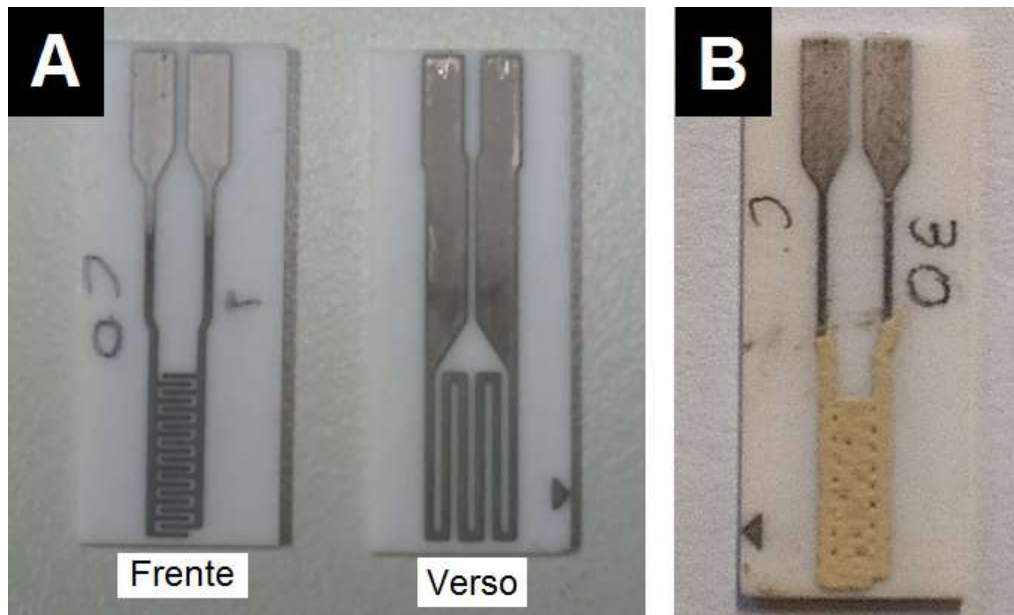
Os sensores de gás servem tanto para o controle das emissões na atmosfera de gases poluentes como também são bastante utilizados em laboratórios e dentro das fábricas, locais que necessitam de detecção rápida devido a possibilidade da existência de pequenos vazamentos que podem causar acidentes nesses ambientes.

Os primeiros sensores desenvolvidos foram para detecção de gases explosivos na década de 1920 (PANDEESWARI; JEYAPRAKASH, 2016). A partir de então com o desenvolvimento da tecnologia e conhecimento sobre química, vários tipos de sensores foram sendo estudados de acordo com o mecanismo de detecção, sendo os mais estudados os sensores infravermelhos, eletroquímicos, catalíticos e os semicondutores (LEE, E. et al., 2011; LEE, M. et al., 2007; PRADHAN et al., 2008; WANG, L. et al., 2012).

O sensor a base de semicondutor é constituído de um substrato com um par de eletrodos interdigitais que aumentam a área do filme e otimizam a

análise/detecção, um sistema de aquecimento que pode ser em todo o ambiente ou *in-sit* (aquecimento diretamente no substrato que denominado de *self-heating*) e o óxido metálico semiconductor depositado sobre o substrato com os eletrodos interdigitais (espaçamento entre os eletrodos é de 150  $\mu\text{m}$ ), como demonstrado na Figura 5.

**Figura 5** - Imagem (a) frente-verso do sensor com os eletrodos interdigitais para caracterização no sistema de self-heating e (b) do semiconductor depositado.



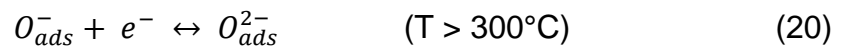
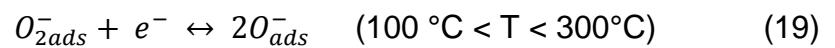
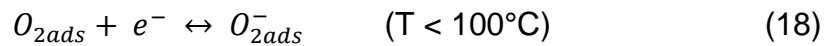
**Fonte:** o autor.

O uso de semicondutores para a preparação de sensores apresenta vantagens em relação aos demais tipos de sensores como, por exemplo, o baixo custo de processamento, simplicidade no design, facilidade de medição e também pelo seu maior tempo de vida útil, visto que a modificação eletrônica do semiconductor é reversível, possibilitando assim a sua reutilização (KIM et al., 2011; TAMAKI et al., 2008; ZHANG, L. et al., 2012).

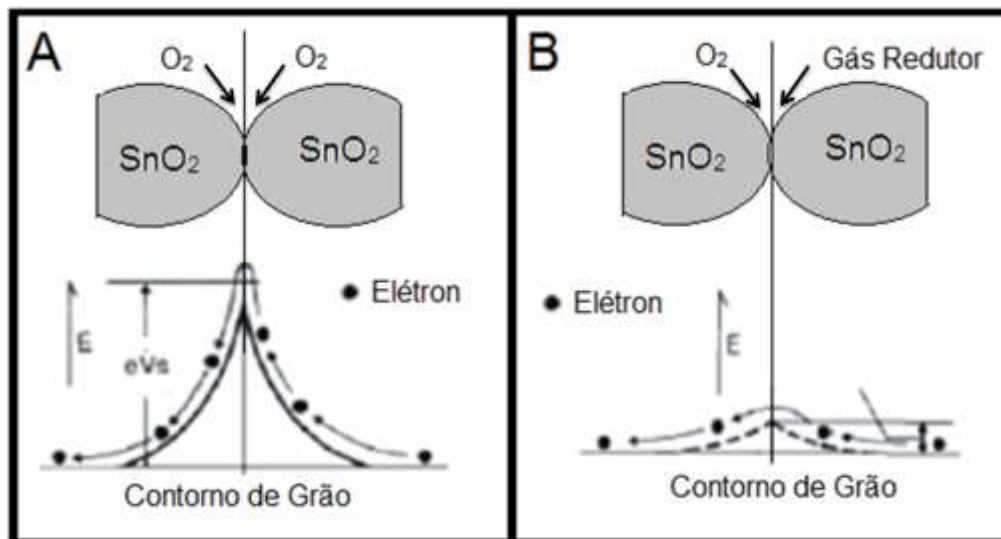
Pesquisas sobre o sensor de gás a base de semiconductor de dióxido de estanho vem sendo realizadas (MILLER et al., 2006; SALEHI, 2003; SUMAN et al., 2015; WU; LI; SUN, 2010; YANG et al., 2017; ZHAN et al., 2013) principalmente devido à estabilidade térmica e química do dióxido de estanho quando submetidos a diferentes atmosferas, ao comportamento elétrico de suas diferentes morfologias nanoestruturadas e pela possibilidade de introduzir diferentes dopantes para

melhorar a performance sensora, que baseia em reações superficiais que alteram as características elétricas dos grãos semicondutores (resistência ou impedância) indicando assim a detecção do gás de interesse (GASPARETTI, 2007; SUMAN et al., 2015; WEBER et al., 2000).

O princípio sensível ocorre pela interação química entre o gás adsorvido e o semicondutor, provocando modificação da densidade eletrônica da região grão-grão, resultando na alteração da barreira de potencial formada na junção, como demonstrado na Figura 6. O mecanismo relativo ao processo de adsorção de oxigênio na superfície pode ser observado nas equações a seguir (IFTEKHAR UDDIN; PHAN; CHUNG, 2015):



**Figura 6** - Representação da interface grão-grão e da barreira de potencial a) na presença de  $O_2$  e b) na presença de gás redutor.



**Fonte:** Adaptado de Gasparetti (2007).

Quando há a exposição do sensor a um ambiente rico em  $O_2$ , este é adsorvido pela superfície do sensor, como mostra a Figura 6a, 'capturando' os elétrons livres (resultantes da vacância de oxigênio) da banda de condução, aumentando a barreira de potencial formada na região de contorno de grão e diminuindo a condução eletrônica do sensor. Quando o sensor é submetido a uma

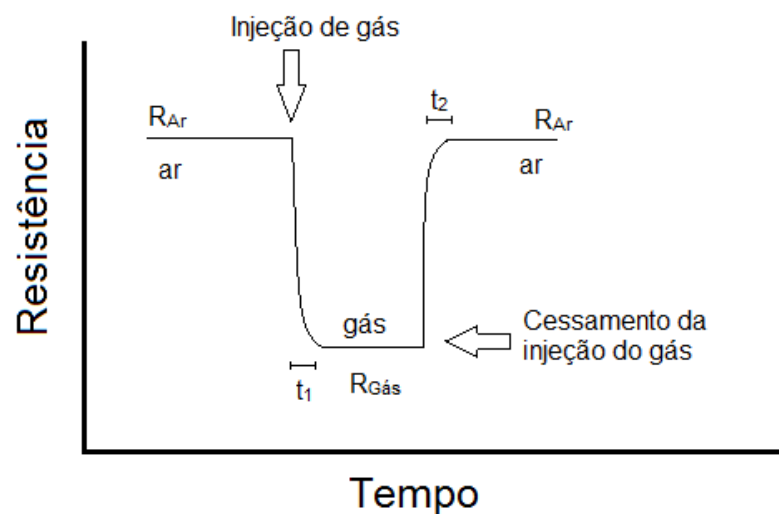


atmosfera de gás que reage com o oxigênio adsorvido ocorre liberação dos elétrons, diminuindo a barreira de potencial e aumentando a condutividade do sensor, como mostra a Figura 6b. A mobilidade eletrônica também é favorecida pelo uso de temperaturas elevadas (GASPARETTI, 2007; IFTEKHAR UDDIN; PHAN; CHUNG, 2015).

A Figura 7 representa uma resposta sensora quando o semicondutor é submetido a uma atmosfera contendo um gás redutor, ocasionando a diminuição da resistividade devido à interação com as espécies ionizadas do oxigênio até atingir um ponto de estabilidade.

Quando é cessada a injeção do gás no ambiente de análise, ocorre a dessorção do gás da superfície do material e, conseqüentemente, a resistência elétrica retorna aos níveis anteriores a da adsorção. Neste processo, um parâmetro importante é o tempo de resposta ( $t_1$ ), definido como o tempo em que há alteração em 90% do valor da resistência/condutividade sem a presença do gás, e o tempo de recuperação ( $t_2$ ), definido como o intervalo de tempo para que o parâmetro elétrico estudado atinja pelo menos 90% do valor inicial. Outros parâmetros como estabilidade e reprodutibilidade também são importantes no desenvolvimento do sensor (IFTEKHAR UDDIN, 2015; SONKER et al., 2013; WEBER et al., 2000; ZHANG, L. et al., 2011)

**Figura 7** - Representação esquemática da curva da resposta sensora de um semicondutor submetido à presença de gás redutor.



Fonte: o autor.

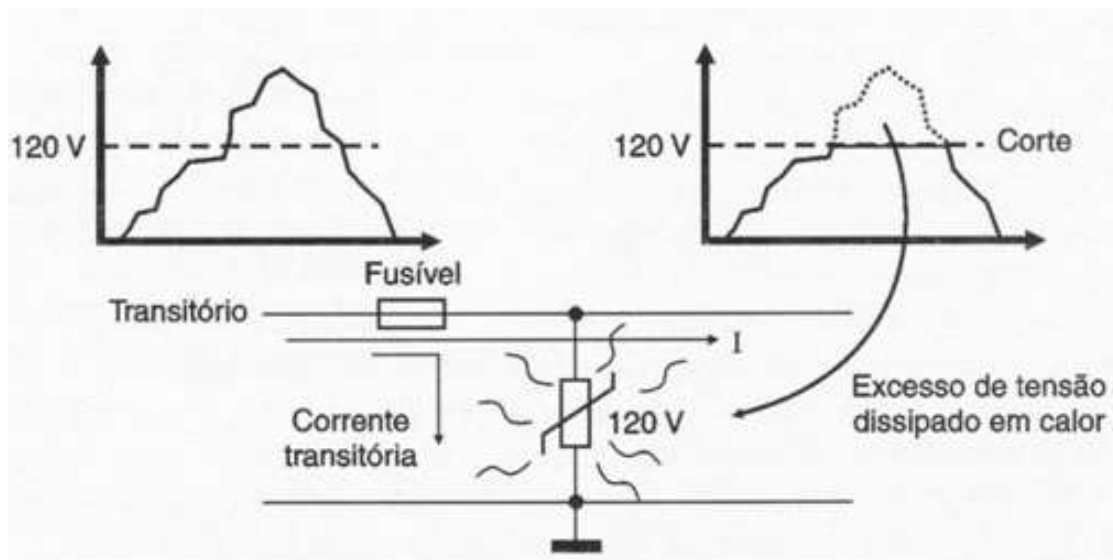
A partir dos dados obtidos da resistência do semiconductor tanto em ar/gás de arraste ( $R_{Ar}$ ) como na presença do gás ( $R_{Gás}$ ) podem ser utilizados para calcular a sensibilidade do sensor, sendo esta definida pela Equação 21:

$$S(\%) = \left( \frac{R_{Ar} - R_{Gás}}{R_{Ar}} \right) \times 100 \quad (21)$$

#### 1.4 Varistor

Além de aplicações em questões ambientais, o dióxido de estanho também é muito estudado quanto ao seu uso como varistor. Um varistor é um dispositivo elétrico utilizado como protetor em equipamentos eletrônicos quando ocorre picos de tensão no sistema de energia elétrica (FURTADO, 2005; PIANARO et al., 1998), como exemplificado na Figura 8. Como pode ser observado, quando ocorre aumento da tensão acima da operação da rede elétrica (no caso 120 V), o varistor passa a armazenar o excesso de tensão no interior dos grãos do semiconductor e dissipa em forma de calor, protegendo assim o equipamento elétrico.

**Figura 8** - Princípio de funcionamento de um varistor.



**Fonte:** Capelli (2016).

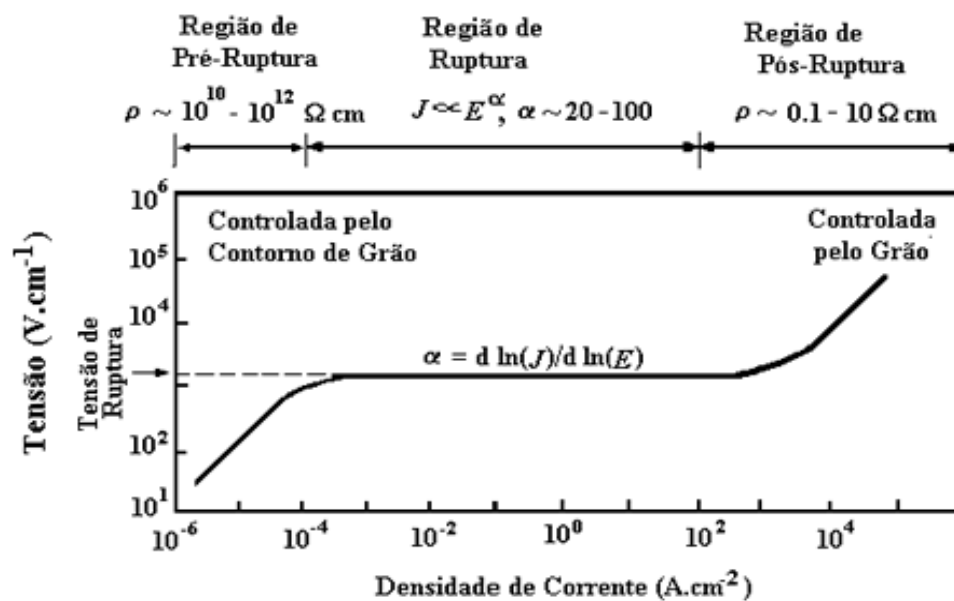
Os varistores foram desenvolvidos em 1930 e tinham em sua composição o carbeto de silício (SiC). A partir de 1968 foi introduzido o varistor de óxido de zinco

(ZnO) por Matsuoka (MATSUOKA, 1971), que realizou dopagem com manganês e cobalto para melhorar a propriedade elétrica de interesse para varistores, o coeficiente de não-linearidade.

O uso varistores a base de dióxido de estanho foi primeiramente reportado por Pianaro (PIANARO et al., 1995), introduzindo o SnO<sub>2</sub> como uma alternativa aos varistores comerciais de ZnO, devido às semelhanças nas características elétricas não-lineares, além de apresentar uma microestrutura mais simples em que não havia a formação de fases secundárias e de requerer uma menor quantidade de dopantes para que sejam promovidas as propriedades varistoras. Pianaro relatou o uso de cobalto (CoO) para melhorar a taxa de densificação, óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) para promover a condutividade elétrica do sistema e o cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para melhorar o comportamento não-linear.

Os varistores possuem comportamento não-linear entre a tensão vs corrente elétrica, ou seja, não variam de forma constante, como determinado pela Lei de Ohm, sendo esse comportamento conhecido como não-ôhmico. O comportamento não linear é ilustrado na Figura 9 (CLARKE, 1999; PIANARO et al., 1998).

**Figura 9** - Curva do comportamento não-linear da entre campo elétrico (E) vs densidade de corrente (J). Curva característica de um varistor.



**Fonte:** Adaptação de Clarke (1999).

Na curva característica de um varistor (Figura 9) observam-se as regiões Pré-Ruptura, Ruptura e Pós-Ruptura, todas apresentando comportamento distinto (CLARKE, 1999; GUPTA, 1990).

- ✓ A região de pré-ruptura apresenta comportamento linear e é característico quando não há variação da tensão normal de operação. O varistor tem característica resistiva e somente há uma pequena corrente (denominada corrente de fuga  $I_F$ ) que é dispersa pelo dispositivo.
- ✓ A região de ruptura apresenta comportamento não-linear e é caracterizada por uma aumento abrupto da passagem de corrente elétrica quando há uma pequena variação da tensão de operação, este sendo determinado como campo elétrico de ruptura ( $E_R$ ). O varistor tem característica condutora.
- ✓ A região de pós-ruptura apresenta comportamento linear e é caracterizada pela alta densidade de corrente elétrica.

O coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ), que é um dos parâmetros importantes na qualidade de um dispositivo varistor, é determinado pelo comportamento da curva na Região de Ruptura e pode ser calculado a partir da Equação 22 (FENG et al., 2011; HE et al., 2012; MA et al., 2015; ZANG, G.-Z. et al., 2016).

$$\alpha = \frac{\text{Log}J_2 - \text{Log}J_1}{\text{log}E_2 - \text{log}E_1} \quad (22)$$

sendo J a densidade de corrente e E o campo elétrico, calculados através dos dados de corrente elétrica (I) e tensão (V) a partir das equações 23 e 24:

$$E = V/d \quad (23)$$

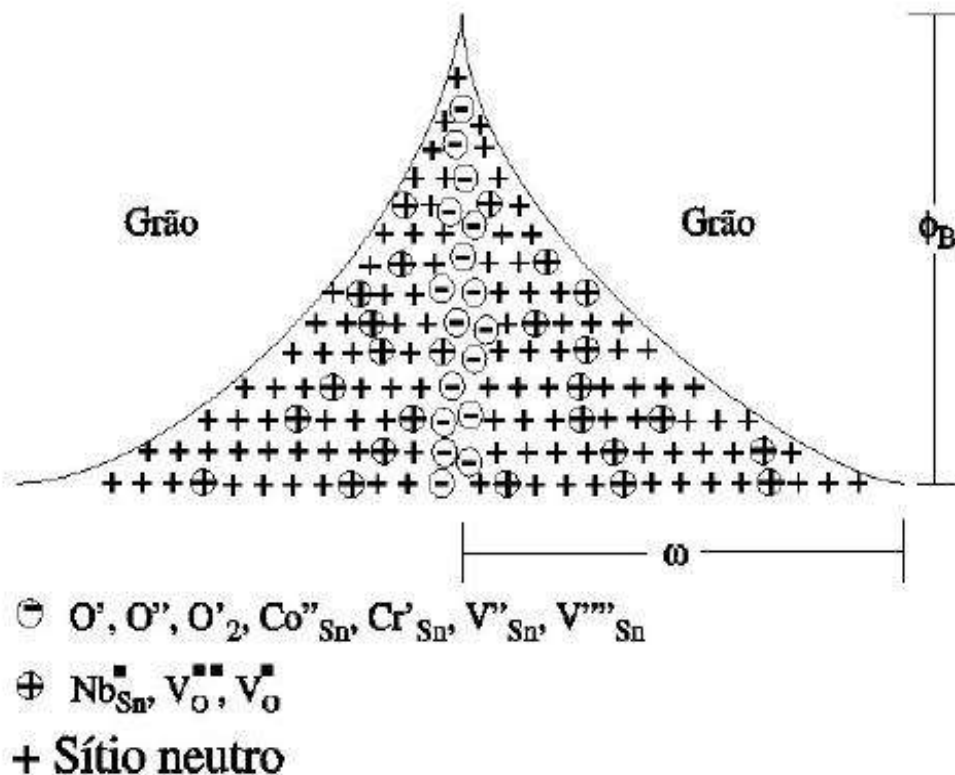
$$J = I/A \quad (24)$$

em que d é a espessura da amostra e A é a área do eletrodo depositado para realização da caracterização elétrica. Para o cálculo do  $\alpha$ , adota-se o intervalo da densidade de corrente de 1 mA/cm<sup>2</sup> a 10 mA/cm<sup>2</sup>, tendo-se então que  $J_1 = 1$  e  $J_2 = 10$ , simplificando a Equação 22 na seguinte equação:

$$\alpha = (\text{log} E_2 - \text{log}E_1)^{-1} \quad (25)$$

A propriedade varistora é dependente de uma barreira de potencial que é formada na região de contorno de grão a partir da introdução dos dopantes que induzem os defeitos na região, como as vacâncias de estanho ( $V_{Sn}''$  e  $V_{Sn}''''$ ), átomos de estanho intersticial ( $Sn_1''$  e  $Sn_1''''$ ), vacâncias de oxigênio ( $V_o^\cdot$  e  $V_o''$ ) e dopantes doadores ( $D_{Sn}^\cdot$ ), assim como ilustrado na Figura 10, um modelo proposto por Bueno, a partir da modificação do modelo de Pianaro, que inclui os defeitos causados pelas espécies de oxigênio adsorvido ( $O^\cdot$ ,  $O''$  e  $O_2'$ ) e dopantes doadores ( $Co_{Sn}''$  e  $Cr_{Sn}'$ ) para a formação da barreira de potencial. A natureza física é descrita como uma dupla barreira do tipo Schottky devido à presença de oxigênio na região dos contornos de grãos (BUENO et al., 1998; FENG et al., 2011; LI, C. P. et al., 2001; ORLANDI et al., 2003).

**Figura 10** - Modelo para a barreira de potencial de varistores à base de  $SnO_2$ .



Fonte: Bueno et al. (1998).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados de DRX foi possível determinar a formação de fase cristalina pura do tipo rutilo (JCDPS nº 41-1445) após a calcinação das soluções poliméricas a 600 °C durante 2 horas, livre da presença de fase secundária ou íons segregados devido à adição dos dopantes na rede cristalina, e livre de matéria orgânica, de acordo com os gráficos da análise por FT-IR.

As nanopartículas de (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> apresentaram melhor uso para a fotodescoloração da solução aquosa de rodamina B, aproximadamente 80% de eficiência e uma constante de velocidade de  $17,6 \times 10^{-3}$ . Os dados indicam a potencialidade da propriedade em questão, sendo possível ser melhorada a partir da etapa de processamento para obter nanopartículas mais desagregadas e de maior área superficial ou até mesmo na produção de filmes que permitam o reuso do material e também quanto aos dopantes (variação da concentração ou uso de outros elementos químicos para fornecer mais elétrons e/ou para aumentar o tempo de recombinação do par elétron/buraco, deixando disponíveis os sítios ativos de oxidação e redução por mais tempo para melhorar a eficiência fotocatalítica).

O filme das nanopartículas do sistema (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> depositado a 2 kV durante 30 segundos apresentou melhor resposta sensora ( $R_{Ar}/R_{Gás} = 2,6$ ) para a análise da detecção do gás CO com concentração de 100 ppm e temperatura de operação de 300 °C. Este filme, tratado termicamente a atmosfera ambiente, apresentou melhor resultado que o tratado em atmosfera rica em O<sub>2</sub> pois a ausência do oxigênio permite maior geração de defeitos superficiais (ex: vacâncias de oxigênio) que influenciam na interação superfície do grão/gás..

Para a análise da aplicação como varistor os filmes sinterizados em atmosfera de O<sub>2</sub> apresentaram melhor resultado, para os filmes de (Zn,Nb)-SnO<sub>2</sub> foram obtidos coeficiente  $\alpha$  na faixa de 8,5 a 11 e para os filmes de (Co,Nb)-SnO<sub>2</sub> coeficiente de não-linearidade de 11,4 e 15,1 respectivamente, para os filme depositado por 30 e 40 segundos. A atmosfera rica em O<sub>2</sub> promove regular crescimento dos grãos, e defeitos que geram transporte de massa que diminuem a porosidade dos materiais. Os filmes dopados com cobalto apresentaram menor corrente de fuga que os filmes dopados com zinco,  $\sim 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> e  $\sim 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> respectivamente. Ambos os sistemas apresentam potencialidade para aplicação varistor, apresentando uma tensão de ruptura menor que 250 Volts.

## REFERÊNCIAS

- ABDELKADER, E.; NADJIA, L.; NACEUR, B.; NOUREDDINE, B. B. SnO<sub>2</sub> foam grain-shaped nanoparticles: synthesis, characterization and UVA light induced photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 679, p. 408-419, 2016.
- ADAM, F.; APPATURI, J. N.; KHANAM, Z.; THANKAPPAN, R.; NAWI, M. A. M. Utilization of tin and titanium incorporated rice husk silica nanocomposite as photocatalyst and adsorbent for the removal of methylene blue in aqueous medium. **Applied Surface Science**, v. 264, p. 718-726, 2013.
- AHMED, A. S.; SHAFEEQ, M. M.; SINGLA M. L.; TABASSUM S.; NAQVIA, A. H.; AZAM, A. Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 1, p. 1-6, 2011.
- AL-HAMDI, A.; SILLANPÄÄ, M.; DUTTA, J. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution by rare earth-doped SnO nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 14, p. 5151-5159, 2014.
- AMALRIC-POPESCU, D.; BOZON-VERDURAZ, F. Infrared studies on SnO<sub>2</sub> and Pd/SnO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, v. 70, n. 1, p. 139-154, 2001.
- ANILINA. In: WIKIPEDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Anilina>>. Acesso em: 10 dez. 2016.
- BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; D'OCA, M. C. M.; WOLKE, S. J. Materiais SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> para a degradação fotocatalítica de diuron. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1343-1348, 2011.
- BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 1, p. 1-61, 2007.
- BORGES, M. E.; SIERRA, M.; CUEVAS, E.; GARCÍA, R. D.; ESPARZA, P. Photocatalysis with solar energy: sunlight-responsive photocatalyst based on TiO<sub>2</sub> loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**, v. 135, p. 527-535, 2016.
- BRANKOVIC, G.; BRANKOVIC, Z.; DAVOLOS, M. R.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. Influence of the common varistor dopants (CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) on the structural properties of SnO<sub>2</sub> ceramics. **Materials Characterization**, v. 52, n. 4/5, p. 243-251, 2004.
- BRUNET, E.; MAIER, T.; MUTINATI, G. C.; STEINHAEUER, S.; KÖCK, A.; GSPAN, C.; GROGGER, W. Comparison of the gas sensing performance of SnO<sub>2</sub> thin film and SnO<sub>2</sub> nanowire sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 165, n. 1, p. 110-118, 2012.

BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Investigation of the electrical properties of SnO<sub>2</sub> varistor system using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, p. 3700-3705, 1998.

CAPRONI, E.; MUCILLO, R. Aplicação da técnica de deposição eletroforética para a obtenção de tubos cerâmicos de zircônia-ítria. **Cerâmica**, v. 58, p. 131-136, 2012.

CAPELLI, A. Descargas atmosféricas saiba como proteger seus equipamentos conhecendo melhor esse fenômeno. **Universo Elétrico**. Figura 19. Disponível em: <<http://eletricidade-eletronica-telecom.blogspot.com.br/2011/12/descargas-atmosfericas-saiba-como.html>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; GOUVÊA, D.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 5, p. 799-804, 1996.

CHOI, S. W.; KATOCH, A.; ZHANG, J.; KIM, S. S. Electrospun nanofibers of CuO-SnO<sub>2</sub> nanocomposite as semiconductor gas sensors for H<sub>2</sub>S detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 176, p. 585-591, 2013.

CLARKE, D. R. Varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.

CORNI, I.; RYAN, M. P.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition: from traditional ceramics to nanotechnology. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1353-1367, 2008.

DAI, S.; YAO, Z. Synthesis of flower-like SnO<sub>2</sub> single crystals and its enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 15, p. 5703-5706, 2012.

DHAGE, S. R.; RAVI, V.; YANG, O. B. Varistor property of SnO<sub>2</sub>-CoO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramic modified by barium and strontium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1/2, p. 483-487, 2008.

DINITROANILINE. In: WIKIPEDIA: the free encyclopedia. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Dinitroaniline>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

EL-ETRE, A. Y.; REDA, S. M. Characterization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin film fabricated by electrodeposition method for dye-sensitized solar cell application. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 22, p. 6601-6606, 2010.

ENTRADAS, T.; CABRITA, J. F.; NUNES, M. R.; MONTEIRO, O. C.; SILVESTRE, A. J. Synthesis of sub-5 nm Co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles and their structural, microstructural, optical and photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 563-571, 2014.

FELIX, A. A.; ORLANDI, M. O.; VARELA, J. A. Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics. **Solid State Communications**, v. 151, n. 19, p. 1377-1381, 2011.



FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JUNIOR, A. de; BERNARDIN, A. M. HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: parte I: síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 620-632, 2013.

FENG, H.; PENG, Z.; FU, X.; FU, Z.; WANG, C.; QUI, L.; WAO, H. Effect of SnO<sub>2</sub> doping on microstructural and electrical properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> based varistor ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 25, p. 7175-7180, 2011.

FRANKE, M. E.; KOPLIN, T. J.; SIMON, U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter? **Small**, v. 2, n. 1, p. 36-50, 2006.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

FURTADO, J. G. M. **Correlações entre fenômenos de grão e de contornos de grão e o desempenho de cerâmicas varistoras**. 2005. 225 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

GAPONOV, A. V.; GLOT, A. B.; IVON, A. I.; CHACK, A. M.; JIMENEZ-SANTANA, G. Varistor and humidity-sensitive properties of SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition. **Materials Science and Engineering B**, v. 145, n. 1/3, p. 76-84, 2007.

GASPARETTI, A. C. Sensores de gás de dióxido de estanho. **Integração**, v. 48, p. 67-70, 2007.

GLOT, A. B.; BULPETT, R.; IVON, A. I.; GALLEGOS-ACEVEDO, P. M. Electrical properties of SnO<sub>2</sub> ceramics for low voltage varistors. **Physica B: Condensed Matter**, v. 457, p. 108-112, 2015.

GUAN, M.; ZHAO, X.; DUAN, L.; CAO, M.; GUO, W.; LIU, J.; ZHANG, W. Controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> nanostructures with different morphologies and the influence on photocatalysis properties. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 11, p. 114302/01-114302/07, 2013.

GUPTA, T. K. Application of zinc oxide varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 1817-1840, 1990.

HARBACH, F.; NIENBURG, H. Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions-I. Basic concepts and application to zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 6, p. 675-683, 1998a.

HARBACH, F.; NIENBURG, H. Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions—II. Beta-alumina and concepts for industrial production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 6, p. 685-692, 1998b.

HE, J.; PENG, Z.; FU, Z.; FU, X. Effect of ZnO doping on microstructural and electrical properties of SnO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based varistors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 528, p. 79-83, 2012.

HONG, Z.; LI, X.; KANG, S.; QIN, L.; MU, J. Enhanced photocatalytic activity and stability of the reduced graphene oxide loaded potassium niobate microspheres for hydrogen production from water reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 24, p. 12515-12523, 2014.

KIM, S. J.; HWANQ, I. S.; NA, C. W.; KIM, I. D.; KANG, Y. C.; LEE, J. H. Ultrasensitive and selective C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sensors using Rh-loaded In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow spheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 46, p. 18560-18567, 2011.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.

KOU, X.; WANG, C.; DING, M.; FENG, C.; LI, X.; MA, J.; ZHANG, H.; SUN, Y. Synthesis of Co-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers and their enhanced gas-sensing properties. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 236, p. 425-432, 2016.

LAGORIO, M. G. Why do marbles become paler on grinding? Reflectance, spectroscopy, color, and particle size. **Journal of Chemical Education**, v. 81, n. 11, p. 1607-1611, 2004.

LEE, E. B.; HWANG, I. S.; CHA, J. H.; LEE, H. J.; PAK, J. J.; LEE, J. H.; JU, B. K. Micromachined catalytic combustible hydrogen gas sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 153, n. 2, p. 392-397, 2011.

LEE, H. J.; KIM, C. D.; KANG, S. H.; KIM, W.; LEE, J. S.; CHUNG, G. S. Influence of sintering temperature on conduction behaviors for CoO- and ZnO- doped SnO<sub>2</sub> varistor ceramics. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 49, n. 6, p. 2423-2427, 2006.

LEE, M. S.; SOHN, J.; SHIM, J.; LEE, W. M. Miniaturized electrochemical methanol sensor without gas diffusion backings. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 124, n. 2, p. 323-328, 2007.

LEITE, D. R.; CILENSE, M.; ORLANDI, M. O.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. The effect of TiO<sub>2</sub> on the microstructural and electrical properties of low voltage varistor based on (Sn,Ti)O<sub>2</sub> ceramics. **Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science**, v. 207, n. 2, p. 457-461, 2010.

LI, C.; LV, M.; ZUO, J.; HUANG, X. SnO<sub>2</sub> highly sensitive CO gas sensor based on quasi-molecular-imprinting mechanism design. **Sensors**, v. 15, n. 2, p. 3789-3800, 2015.

LI, C. P.; WANG, J. F.; SU, W. B.; CHEN, H. C.; WANG, W. X.; ZHUANG, D. X.; XU, L. Nonlinear electrical properties of cobalt doped SnO<sub>2</sub>-Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varistors. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 16, n. 1, p. 3-9, 2001.

LIU, J. W.; CHEN, G.; LI, Z. H.; ZHANG, Z. G. Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO<sub>3</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 12, p. 3704-3708, 2006.

LU, Z. Y.; GLOT, A. B.; IVON, A. I.; ZHOU, Z. Y. Electrical properties of new tin dioxide varistor ceramics at high currents. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 14, p. 3801-3807, 2012.

LUSTOSA, G. M. M. M.; COSTA, J. P. C.; PERAZOLLI, L. A.; STOJANOVIC, B. D.; ZAGHETE, M. A. Electrophoretic deposition of (Zn, Nb)SnO<sub>2</sub>-films varistor superficially modified with Cr<sup>3+</sup>. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 7, p. 2083-2089, 2015.

LUSTOSA, G. M. M. M.; COSTA, J. P. C.; PERAZOLLI, L. A.; STOJANOVIC, B. D.; ZAGHETE, M. A. Potential barrier of (Zn,Nb)SnO<sub>2</sub>-films induced by microwave thermal diffusion of Cr<sup>3+</sup> for low-voltage varistor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 1, p. 152-157, 2016.

MA, S.; XU, Z.; CHU, R.; HAO, J.; LI, W.; CHENG, L.; LI, G. Influence of SnO<sub>2</sub> on ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistor ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 12490-12494, 2015.

MANFROI, D. C.; ANJOS, A.; CAVALHEIRO, A. A.; PERAZOLLI, L. A.; ZAGHETE, M. A. Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: photocatalytic and structural properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14483-14491, 2014.

MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 736-746, 1971.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.

MILLER, T. A.; BAKRANIA, S. D.; PEREZ, C.; WOOLDRIDGE, M. S. Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications. **Functional Nanomaterials**, v. 1, p. 1-24, 2006.

MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 1, p. 1-35, 1997.

MOHAMMADI, S.; SOHRABI, M.; GOLIKAND, A. N.; FAKHRI, A. Preparation and characterization of zinc and copper co-doped WO<sub>3</sub> nanoparticles: application in photocatalysis and photobiology. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 161, p. 217-221, 2016.

MOUSSA, H.; GIROT, E.; MOZET, K.; ALEM, H.; MEDJAHDI, G.; SCHNEIDER, R. ZnO rods/reduced graphene oxide composites prepared via a solvothermal reaction for efficient sunlight-driven photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 11-21, 2016.

ORLANDI, M. O.; BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Nonohmic behavior of SnO<sub>2</sub>.MnO<sub>2</sub>-based ceramics. **Materials Research**, v. 6, p. 279-283, 2003.

OTHMEN, W. B. H.; SIEBER, B.; CORDIER, C.; ELHOUCHE, H.; ADDAD, A.; GELLOZ, B.; MOREAUS, M.; BARRAS, A.; FÉRID, M.; BOUKHERROUB, R. Iron addition induced tunable band gap and tetravalent Fe ion in hydrothermally prepared SnO<sub>2</sub> nanocrystals: application in photocatalysis. **Materials Research Bulletin**, v. 83, p. 481-490, 2016.

PANDEESWARI, R.; JEYAPRAKASH, B. G. Vapour sensing property of metal oxide thin films at ambient condition: influencing factors: a review. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, v. 7, n. 1, p. 1221-1231, 2016.

PEREIRA, G. J.; GOUV, D. Densificação rápida de cerâmicas de SnO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 49, p. 116-119, 2003.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO<sub>2</sub>-based varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, n. 10, p. 692-694, 1995.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical properties of the SnO<sub>2</sub>-based varistor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 9, n. 2, p. 159-165, 1998.

P-NITROANILINA. WIKIPEDIA: la enciclopedia libre. Disponível em: <<https://es.wikipedia.org/wiki/P-nitroanilina>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

PRADHAN, B.; SETYOWATI, K.; LIU, H.; WALDECK, D. H.; CHEN, J. Carbon nanotube-polymer nanocomposite infrared sensor. **Nano Letters**, v. 8, n. 4, p. 1142-1146, 2008.

PUNGINSANG, M.; WISITSORA, A.; TUANTRANONT, A.; PHANICHPHANT, S.; LIEWHIRAN, C. Effects of cobalt doping on nitric oxide, acetone and ethanol sensing performances of FSP-made SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 210, p. 589-601, 2015.

QI, P.; WANG, J. F.; SU, W. B.; CHEN, H. C.; ZHANG, G. Z.; WANG, C. M.; MING, B. Q. (Er, Co, Nb)-doped SnO<sub>2</sub> varistor ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, n. 2/3, p. 578-584, 2005.

RASHAD, M. M.; ISMAIL, A. A.; OSAMA, I.; IBRAHIM, I. A.; KANDIL, A. H. T. Photocatalytic decomposition of dyes using ZnO doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by solvothermal method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 71-77, 2014.

SALEHI, A. A highly sensitive self heated SnO<sub>2</sub> carbon monoxide sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 96, n. 1/2, p. 88-93, 2003.

SANTOS, P. A.; MARUCHIN, S.; MENEGOTO, G. F.; ZARA, A. J.; PIANARO, S. A. The sintering time influence on the electrical and microstructural characteristics of SnO<sub>2</sub> varistor. **Materials Letters**, v. 60, n. 12, 1554-1557, 2006.

SCHIERBAUM, K. D.; WEIMAR, U.; GÖPEL, W.; KOWALKOWSKI, R. Conductance, work function and catalytic activity of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 3, n. 3, p. 205-214, 1991.

SENEVIRATHNA, M. K. I.; PITIGALA, P. K. D. D. P.; PREMALAR, E. V. A.; TENNAKONE, K.; KUAMA, G. R. A.; KONNO, A. Stability of the SnO<sub>2</sub>/MgO dye-sensitized photoelectrochemical solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 6, p. 544-547, 2007.

SERPONE, N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, n. 1/4, p. 369-379, 1995.

SHAHRAKI, M. M.; BAHREVAR, M. A.; MIRGHAFOURIAN, S. M. S.; GLOT, A. B. Novel SnO<sub>2</sub> ceramic surge absorbers for low voltage applications. **Materials Letters**, v. 145, p. 355-358, 2015.

SONKER, R. K.; SHARMA, A.; SHAHABUDDIN, M.; TOMAR, M.; GUPTA, V. Low temperature sensing of NO<sub>2</sub> gas using SnO<sub>2</sub>-ZnO nanocomposite sensor. **Advanced Materials Letters**, v. 4, n. 3, p. 196-201, 2013.

SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; BACELAR, W. K.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> based electronic ceramics. **Cerâmica**, v. 2, n. 303, p. 136-143, 2001.

STOJANOVIC, B. D.; FOSCHINI, C. R.; CILENSE, M.; ZAGHETE, M. A.; CAVALHEIRO, A. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A. Structural characterization of organometallic-derived 9.5/65/35 PLZT ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, n. 1/3, p. 136-141, 2001.

SUMAN, P. H.; FELIX, A. A.; TULLER, H. L.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. Comparative gas sensor response of SnO<sub>2</sub>, SnO and Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanobelts to NO<sub>2</sub> and potential interferents. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 208, p. 122-127, 2015.

SUMÁRIO MINERAL. Brasília, DF: DNPM/MME, v. 35, 2015. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015/view>>. Acesso em: 26 dez. 2016.

TAMAKI, J.; HASHISHIN, Y.; UNO, Y.; DAO, D. V.; SUGIYAMA, S. Ultrahigh-sensitive WO<sub>3</sub> nanosensor with interdigitated Au nano-electrode for NO<sub>2</sub> detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 132, n. 1, p. 234-238, 2008.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: UNICAMP/IQ/LQA, 2004. Caderno Temático, v. 3. Disponível em <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 26 dez. 2016.

UDDIN, A. S. M. I.; PHAN, D. T.; CHUNG, G. S. Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 207, pt. A, p. 362-369, 2015.

VIANA JUNIOR, E. R. **Propriedades elétricas e fotoelétricas de nanofitas de SnO<sub>2</sub>**. 2014. 99 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

WANG, J. F.; SU, W. B.; CHEN, H. C.; WANG, W. X.; ZANG, G. Z.; LI, C. P.; BODDE, S. (Pr, Co, Nb)-doped SnO<sub>2</sub> varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 2, p. 331-334, 2005.

WANG, L.; KANK, Y.; LIU, X.; ZHANG, S.; HUANG, W.; WANG, S. ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 162, n. 1, p. 237-243, 2012.

WANG, Y.; ZENG, H. C.; LEE, J. Y. Highly reversible lithium storage in porous SnO<sub>2</sub> nanotubes with coaxially grown carbon nanotube overlayers. **Advanced Materials**, v. 18, n. 5, p. 645-649, 2006.

WANG, Z.; LUAN, D.; BOEY, F. Y. C.; LOU, X. W. Fast formation of SnO<sub>2</sub> nanoboxes with enhanced lithium storage capability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 13, p. 4738-4741, 2011.

WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Development of gas sensors based on nanostructured SnO<sub>2</sub>: the influence of microstructure on sensors performance. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 156-159, 2000.

WEBER, I. T.; ANDRADE, R.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Study of the SnO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system for an ethanol vapour sensor: a correlation between microstructure and sensor performance. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 72, n. 2, p. 180-183, 2001.

WINTER, M. **Tin**: tin dioxide. Solid state structure. Disponível em: <[https://www.webelements.com/compounds/tin/tin\\_dioxide.html](https://www.webelements.com/compounds/tin/tin_dioxide.html)>. Acesso em: 10 dez. 2016.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

WU, Q.; LI, J.; SUN, S. Nano SnO<sub>2</sub> gas sensors. **Current Nanoscience**, v. 6, n. 5, p. 525-538, 2010.

YAMANAKA, T.; KURASHIMA, R.; MIMAKI, J. X-ray diffraction study of bond character of rutile-type SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 215, n. 7, p. 424-428, 2000.

YANG, J.; WANG, S.; ZHANG, L.; DONG, R.; ZHU, Z.; GAO, X. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-doped SnO<sub>2</sub> hollow spheres for phenylamine gas sensor application. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 239, p. 857-864, 2017.

ZANG, G.; WANG, J.; CHEN, H.; SU, W.; WANG, W.; WANG, C.; QI, P. Effects of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  on the microstructure and varistor properties of (Co, Ta)-doped  $\text{SnO}_2$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 377, n. 1/2, p. 82-84, 2004.

ZANG, G.-Z.; ZHOU, F. Z.; CAO, J. X.; WANG, X. F.; WANG, Z. W.; LI, L. B.; LI, G. R. Varistor and dielectric properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  doped  $\text{SnO}_2$ - $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  composite ceramics. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 12, p. 1682-1686, 2014.

ZANG, G.-Z.; WANG, X. F.; LI, L. B.; ZHOU, F. Z. Varistor and dielectric properties of  $\text{SiO}_2$  doped  $\text{SnO}_2$ - $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ceramic composites. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 18124-18127, 2016.

ZHAN, S.; LI, D.; LIANG, S.; CHEN, X.; LI, X. A novel flexible room temperature ethanol gas sensor based on  $\text{SnO}_2$  doped poly-diallyldimethylammonium chloride. **Sensors**, v. 13, n. 4, p. 4378-4389, 2013.

ZHANG, J.; BIAN, L.; REN, W.; WANG, L.; XU, J. Improvement in the non-linear electrical characteristics of the  $\text{SnO}_2$ - $\text{Co}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  varistor material with  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  additive. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9399-9402, 2015.

ZHANG, L.; ZHAO, J.; ZHENG, J.; LI, L.; ZHU, Z. Hydrothermal synthesis of hierarchical nanoparticle-decorated ZnO microdisks and the structure-enhanced acetylene sensing properties at high temperatures. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 158, n. 1, p. 144-150, 2011.

ZHANG, L.; ZHAO, J.; LU, H.; ZHENG, J.; LI, H.; ZHU, Z. Facile synthesis and ultrahigh ethanol response of hierarchically porous ZnO nanosheets. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 209-215, 2012.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por  $\text{TiO}_2$ . **Quimica Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.