GLAUCO MEIRELES MASCARENHAS MORANDI LUSTOSA

Síntese via método dos precursores poliméricos e caracterização multifuncional de nanopartículas de SnO_2 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.ª Dr.ª Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Orientadora

Araraquara
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Lustosa, Glauco Meireles Mascarenhas Morandi
L968s Síntese via método dos precursores poliméricos e caracterização multifuncional de nanopartículas de SnO_2 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.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

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^{3+} Diffusion in SnO_2.ZnO.Nb_2O_5-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_2-films varistor superficially modified with Cr^{3+}. Journal of the European Ceramic Society, v. 35, n. 7, p. 2083-2089, 2015. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.022.

- AMORESI, 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 $LaNiO_3$ 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_2-films induced by microwave thermal diffusion of Cr^{3+} 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_2-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.; AMORESI, 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_2-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. Eletric properties control in SnO_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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^{3+} diffusion on (Nb, Zn)SnO_2-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_2: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 Cr^{3+} Diffusion in SnO_2.ZnO.Nb_2O_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 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 (Zn,Nb)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 SnO_2 powder. In: XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro/RJ, 2015.
- AMORESI, R.A.C.; RANIERI, M.G.A.; LUSTOSA, G.M.M.M.; SIMOES, A.Z.; LONGO, E.; ZAGHETE, M.A. Preparation an characterization of $LaNiO_3$ 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. 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. Syntesis 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 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 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 pire.

(Autor desconhecido)

RESUMO

O objetivo deste projeto foi sintetizar dois sistemas à base de dióxido de estanho (SnO_2), sendo um dopado com zinco e nióbio e outro dopado com cobalto e nióbio, respectivamente (Zn,Nb)-SnO_2 e (Co,Nb)-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)/SiO_2 (10000 A°)/Ti (200 A°)/Pt (1500 A°) 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 (Zn,Nb)-SnO_2 foram tratados termicamente a 600 °C por 10 minutos e os filmes de (Co,Nb)-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, (Zn,Nb)-SnO_2 e (Co,Nb)-SNO_2 respectivamente. Após a sinterização os filmes para avaliação da propriedade varistora foram modificados através da deposição de ions Cr^{3+} por eletroforese, seguido de tratamento térmico de 15 minutos na mesma temperatura em que foram sinterizados. Os ions 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 (α) e a resistividade do contorno de grão, características necessárias a um varistor. Ambos os sistemas à base de 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 (Zn,Nb)-SnO_2 em 90 minutos de análise. Por sua vez, o sistema (Co,Nb)-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 O_2 apresentou melhores resultados com coeficiente de não-linearidade (α) entre 11,4 e 15,1; tensão de ruptura (220 V < V_R < 242 V) e corrente de fuga (I_F ~10^{-8} A/cm²), 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 (SnO_2) systems, one doped with zinc and niobium and one doped with cobalt and niobium, respectively (Zn, Nb)-SnO_2 and (Co, Nb)-SnO_2, and conduce 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 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 Si (100)/SiO_2 (10000 A°)/Ti (200 A°)/Pt (1500 A°) 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 (Zn, Nb)-SnO_2 films were heat treated at 600 °C for 10 minutes and the (Co, Nb)-SnO_2 films at 500 °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 °C for 40 minutes and 900 °C for 30 minutes for the compositions, (Zn, Nb)-SnO_2 and (Co, Nb)-SnO_2 respectively. After sintering, the films for evaluation of varistor properties were modified by the deposition of Cr^{3+} ions by electrophoresis, followed by a 15 minute heat treatment at the same temperature at which they were sintered. The 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 (α) and resistivity of the grain boundary, characteristics necessary to a varistor. Both 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 (Zn, Nb)-SnO_2 in 90 minutes of analysis. On the other hand, the system (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 O_2 presented better results with coefficient of non-linearity (α) between 11.4 and 15.1; (V_R <242 V) and leakage current (I_F ~ 10^{-8} A/cm²), 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

Figura 1 - Representação da célula unitária do SnO_2. 20

Figura 2 - Representação da estrutura das bandas dos materiais metálicos, semicondutores e isolantes. 21

Figura 3 - Representação da estrutura das bandas dos tipos de semicondutores de acordo com o tipo de dopagem. 22

Figura 4 - Representação esquemática da excitação eletrônica de semicondutores gerando os sítios ativos para aplicação em fotocatálise. 25

Figura 5 - Imagem (a) frente-verso do sensor com os eletrodos interdigitais para caracterização no sistema de self-heating e (b) do semicondutor depositado. 28

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. 29

Figura 7 - Representação esquemática da curva da resposta sensora de um semicondutor submetido à presença de gás redutor. 30

Figura 8 - Princípio de funcionamento de um varistor. 31

Figura 9 - Curva do comportamento não-linear da entre campo elétrico (E) *vs* densidade de corrente (J). Curva característica de um varistor. 32

Figura 10 - Modelo para a barreira de potencial de varistores à base de SnO_2. 34

Figura 11 - Fluxograma das atividades desenvolvidas. 36

Figura 12 - Esquema da síntese pelo método dos precursores poliméricos. 37

Figura 13 - Sistema de deposição por eletroforese para obtenção dos filmes. 41

Figura 14 - Forno microondas e seus componentes utilizados para sinterização. 43

Figura 15 - 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

Figura 16 - Representação da câmara self-heating utilizada para caracterização. 45

Figura 17 - Reator para os experimentos de fotocatálise. 46

Figura 18 - Análise termogravimétrica da solução polimérica de SnO_2. 48

Figura 19 - Difratogramas de Raios-X dos pós calcinados a 600 °C/2 horas. 48

Figura 20 - Difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos pós cerâmicos dos sistemas (Zn,Nb)-SnO2 e (Co,Nb)-SnO_2. 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_2 e (b) (Co,Nb)-SnO_2. 52

Figura 22- (a) Espectros de FTIR-ATR obtidos para os sistemas (Zn,Nb)-SnO_2 e (Co,Nb)-SnO_2. (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_2. 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_2. 56

Figura 26 - Evolução do espectro de absorção para a fotodescoloração da solução aquosa de 4-nitroanilina com (Zn,Nb)-SnO_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 a 300 ºC 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_2 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_2. 77

Figura 42 - Gráfico da resposta sensora do filme (Co,Nb)-SnO_2 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_2 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_2 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_2. 80

Figura 45 - Representação esquemática do modelo estrutural e modelo de bandas do mecanismo condutor do SnO_2 (a) em uma tamosfera 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 concetração 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 °Cpor40 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_2 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_2. 91

Figura 53 - MEV_FEG da superfície e da seção transversal filme de (Zn,Nb)-SnO_2 depositado com 2 kV durante 3 minutos, sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos e atmosfera de O_2. 92

Figura 54 - MEV_FEG da superfície do filme de (Co,Nb)-SnO_2 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_2 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_2 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_2 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_2. 97

Figura 58 - Gráficos de Densidade de Corrente *vs* Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO_2 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^{3+} 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_2 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^{3+} 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_2 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^{3+} 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_2 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^{3+} 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_2 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^{3+} 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_2 depositados com 2 kV durante 30 segundos, sinterizados a 900 °C/40 min sem e com atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr^{3+} 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_2 depositados com 2 kV durante 40 segundos, sinterizados a 900 °C por 40 min sem e com atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr^{3+} 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_2, depositado a 2 kV durante 40 segundos e sinterizado a 900 °C por 30 minutos, com deposição de Cr^{3+} 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_2 da Figura 59. 112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados para o preparo das soluções poliméricas. 37

Tabela 2 - Sistemas utilizados nas composições das soluções poliméricas para obtenção do pó cerâmico após calcinação. 47

Tabela 3 - Valores dos parâmetros *a*, *b* e *c* (Å), do volume da célula unitária ($Å^3$) e densidade (g/cm^3). 49

Tabela 4 - Valores calculados para a energia de absorção do *band gap* (E_g) para os diferentes pós nanoparticulados à base de SnO_2. 56

Tabela 5 - Valores da eficiência na fotodescoloração das soluções à base de anilina. (Lâmpada 11 W, 120 minutos de experimento) 58

Tabela 6 - 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

Tabela 7 - 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

Tabela 8 - Dados extraídos após caracterização sensora na presença de CO (monóxido de carbono - 100 ppm) em diferentes temperaturas do filme (Zn,Nb)-SnO_2 depositado a 2kV durante 30 segundos e tratado termicamente a 600 °C por 10 min em forno microondas. 76

Tabela 9 - Dados extraídos após caracterização sensora dos filmes a 300 °C na presença de monóxido de carbono (100 ppm). 82

Tabela 10 - Comparativo da resposta sensora com os dados na literatura. 84

Tabela 11 - Tamanho médio dos grãos e espessuras dos filmes (Zn,Nb)-SnO_2. 98

Tabela 12 - Tamanho médio dos grãos e espessuras dos filmes (Co,Nb)-SnO_2. 98

Tabela 13 - Propriedades elétricas calculadas para os filmes de (Zn,Nb)-SnO_2. 107

Tabela 14 - Propriedades elétricas calculadas para os filmes de (Co,Nb)-SnO_2. 107

Tabela 15 - Comparativo da propriedade varistora com os dados da literatura. 109

Tabela 16 - Parâmetros da barreira de potencial calculados para os filmes de SnO_2 dopados com zinco e nióbio. 114

Tabela 17 - Parâmetros da barreira de potencial calculados para os filmes de SnO_2 dopado com cobalto e nióbio. 114

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**20**
1.1	**Dióxido de Estanho (SnO_2)**	**20**
1.2	**Fotocatálise**	**24**
1.3	**Sensor De Gás**	**27**
1.4	**Varistor**	**31**
2	**OBJETIVOS**	**35**
3	**PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**	**36**
3.1	**Preparação dos Precursores Poliméricos (Método Pechini)**	**37**
3.1.1	Preparo das Soluções Estoques	38
3.2	**Caracterização Térmica (TG/DTA)**	**39**
3.3	**Obtenção dos Sistemas Nanoparticulados**	**39**
3.4	**Caracterização Estrutural e Morfológica**	**39**
3.4.1	Difração de Raios X	39
3.4.2	Área de superfície pelo método de adsorção de N_2	40
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV)	40
3.5	**Caracterização FTIR**	**40**
3.6	**Preparação e Tratamento Térmico dos Filmes**	**41**
3.7	**Caracterização Elétrica**	**43**
3.8	**Ensaios de Fotocatálise**	**45**
4	**RESSULTADOS E DISCUSSÃO**	**47**
4.1	**Síntese e Caracterização dos Sistemas Cerâmicos**	**47**
4.2	**Propriedade Fotocatalítica**	**54**
4.2.1	Fotodegradação de Compostos a Base de Anilina	57
4.2.2	Fotodegradação da Rodamina	60
4.3	**Deposição dos Filmes e Caracterização Sensora**	**67**
4.4	**Deposição dos Filmes e Caracterização Varistora**	**85**
5	**CONSIDERAÇÕES FINAIS**	**115**
6	**SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**	**116**
	REFERÊNCIAS	**117**

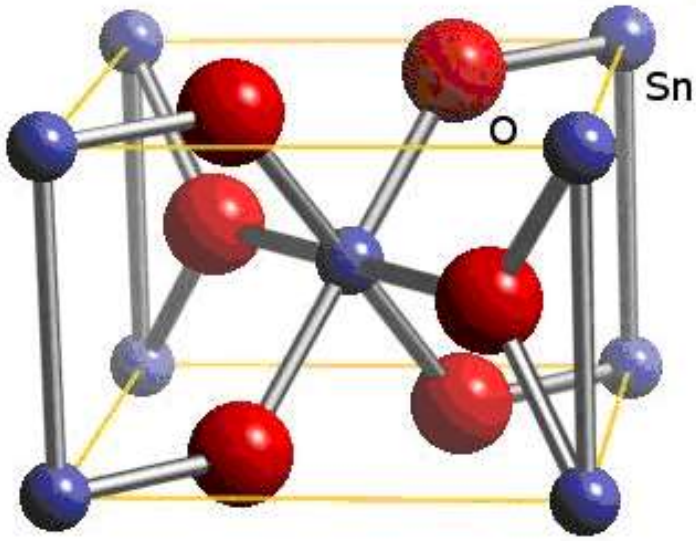
1 INTRODUÇÃO

1.1 Dióxido de Estanho (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 (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 SnO_2 de pureza analítica a partir do mineral cassiterita (99,9%), sendo assim necessário o conhecimento de processamento do 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 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 SnO_2.

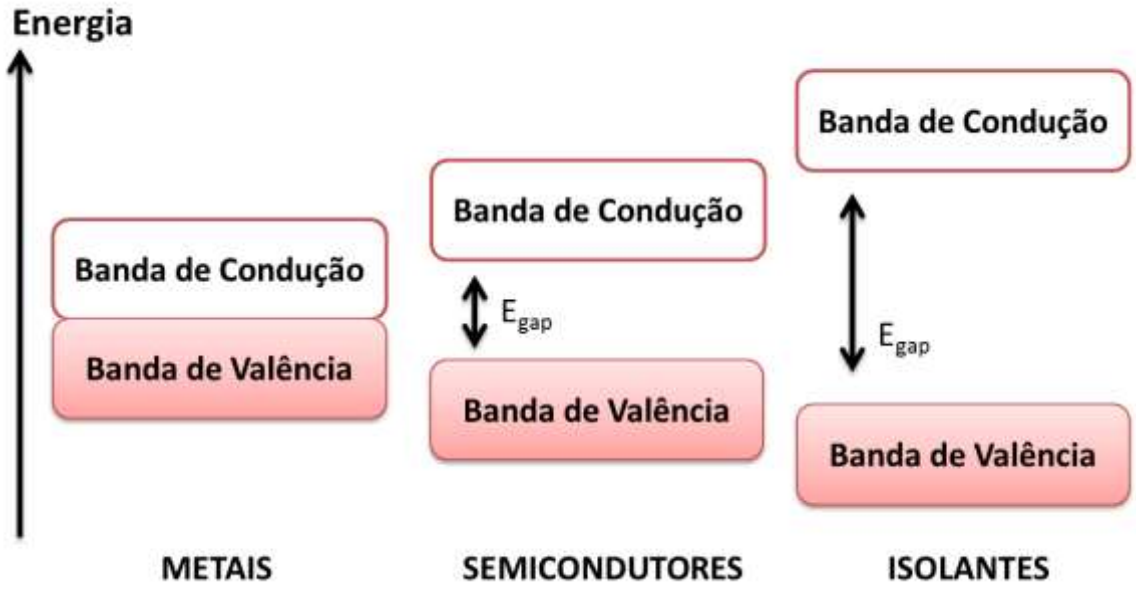


Fonte: Winter (2016).

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_{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 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), fotocatálise (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.

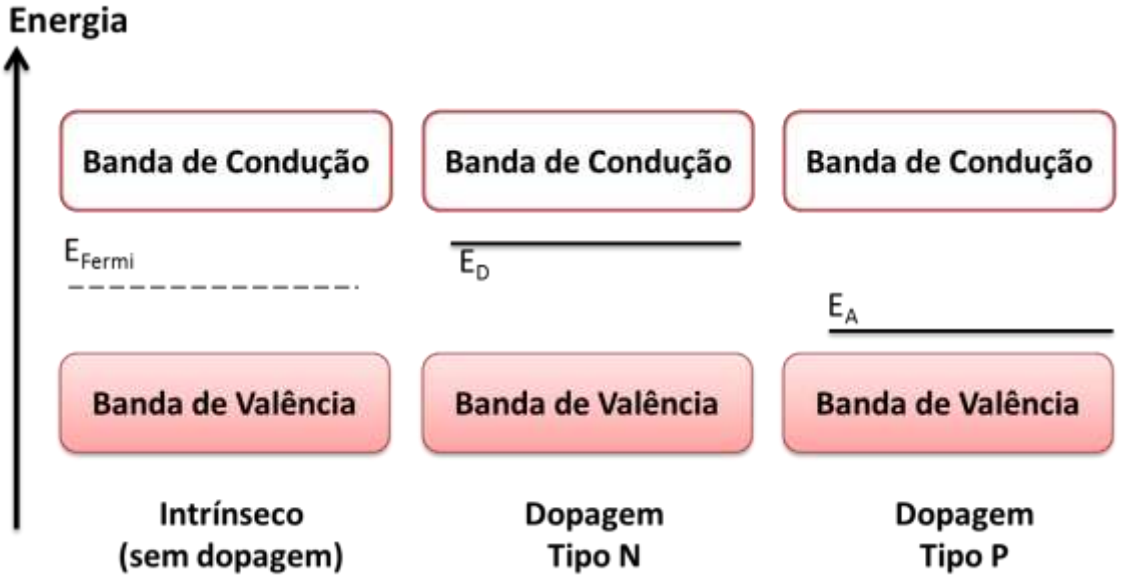


Fonte: o autor.

A introdução de dopantes para modificação da estrutura eletrônica do 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 semicondutor 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 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.

$$SnO \xrightarrow{SnO_2} Sn'_{Sn} + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^X \quad (1)$$

$$SnO_2 \xrightarrow{SnO_2} Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + V_{Sn}^{''''} + 2O_O^X \quad (2)$$

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_2.

$$MO \xrightarrow{SnO_2} M''_{Sn} + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^x \quad (3)$$

Dopantes trivalentes (tipo-p) como, por exemplo, Cr_2O_3 (ZANG, G.-Z. et al., 2014), Er_2O_3 (QI et al., 2005), Sc_2O_3 (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.

$$M_2O_3 \xrightarrow{SnO_2} 2M'_{Sn} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^x \quad (4)$$

Dopantes pentavalentes (tipo-n) como, por exemplo, Nb_2O_5 (BRANKOVIC et al., 2004), V_2O_5 (GAPONOV et al., 2007), Ta_2O_5 (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.

$$2M_2O_5 \xrightarrow{SnO_2} 4M_{Sn}^{\bullet} + V''''_{Sn} + 10O_O^x \quad (5)$$

A partir dos estudos conduzidos é possível ter conhecimento dos efeitos dos dopantes nas propriedades morfológicas e elétricas do SnO_2 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 fotocatálise, sensores de gás e também varistor.

1.2 Fotocatálise

A fotocatálise foi estudada no inicio 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.

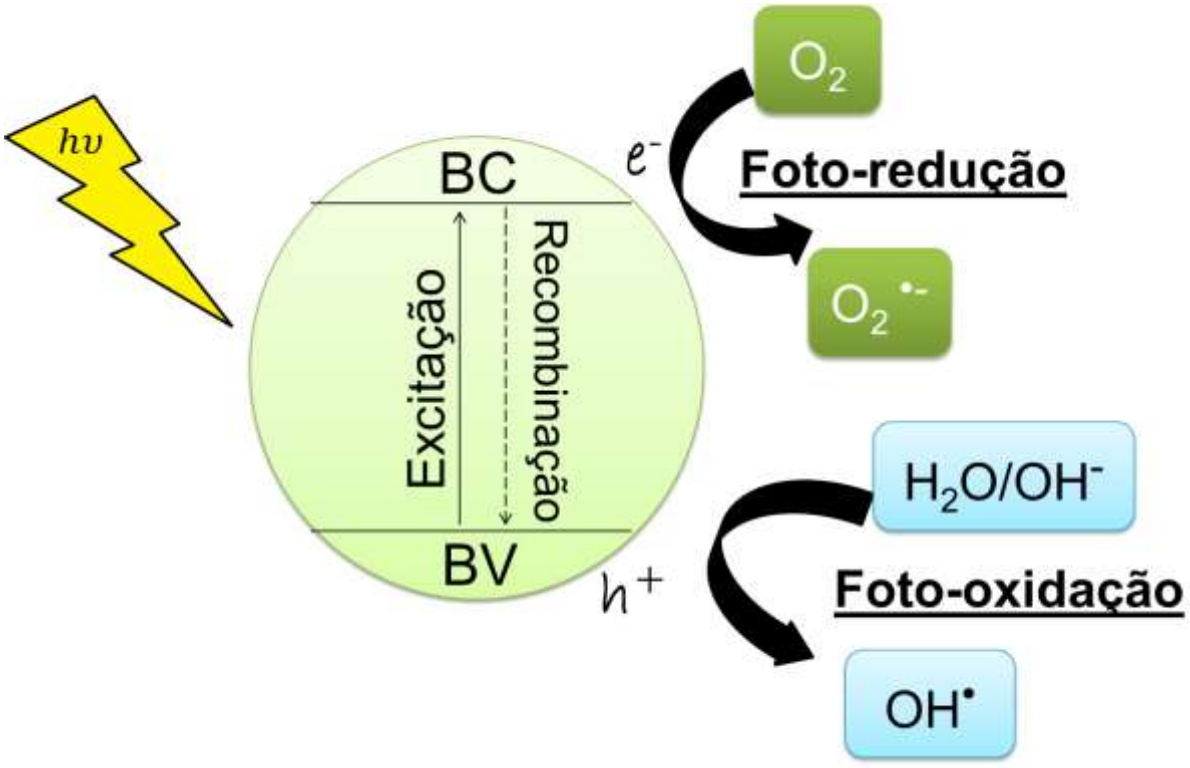
Vários semicondutores são bastante pesquisados para aplicação em fotocatálise para a degradação de moléculas orgânicas e inorgânicas, como por exemplo TiO_2 (BORGES et al., 2016), ZnO (MOUSSA et al., 2016), SnO_2 (ABDELKADER et al., 2016), WO_3 (MOHAMMADI et al., 2016), $KNbO_3$ (HONG et al., 2014), $SrTiO_3$ (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 fotocatálise, 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_2 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 fotocatálise 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 fotocatálise.



Fonte: o autor.

O mecanismo da fotocatálise 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:

$$SnO_2 \xrightarrow{h\upsilon} h^+_{BV} + e^-_{BC} \quad (6)$$

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

$$H_2O_{(ads)} + h^+_{BV} \rightarrow OH^- + H^+ \quad (7)$$

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

$$OH^-_{superf} + h^+_{BV} \rightarrow OH^\bullet \quad (8)$$

Formação do radical superóxido:

$$O_2 + e^-_{BC} \rightarrow O_2^{-\bullet} \quad (9)$$

Formação do peróxido de hidrogênio:

$$O_2^{-\bullet} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet \quad (10)$$

$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (11)$$

$$O_2^{-\bullet} + HO_2^\bullet \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (12)$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (13)$$

Quebra do peróxido em radicais hidroxilas:

$$H_2O_2 + e^-_{BC} \rightarrow OH^\bullet + OH^- \quad (14)$$

$$H_2O_2 + O_2^{-\bullet} \rightarrow OH^\bullet + OH^- + O_2 \quad (15)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2OH^\bullet \quad (16)$$

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 fotocatálise 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_2 é de 3,6 eV, que corresponde à radiação ultravioleta (UV) de onda 344 nm, de acordo com a Equação 17.

$$\lambda = {}^{h.c}/_{h_v} \quad (17)$$

onde λ 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_v 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.

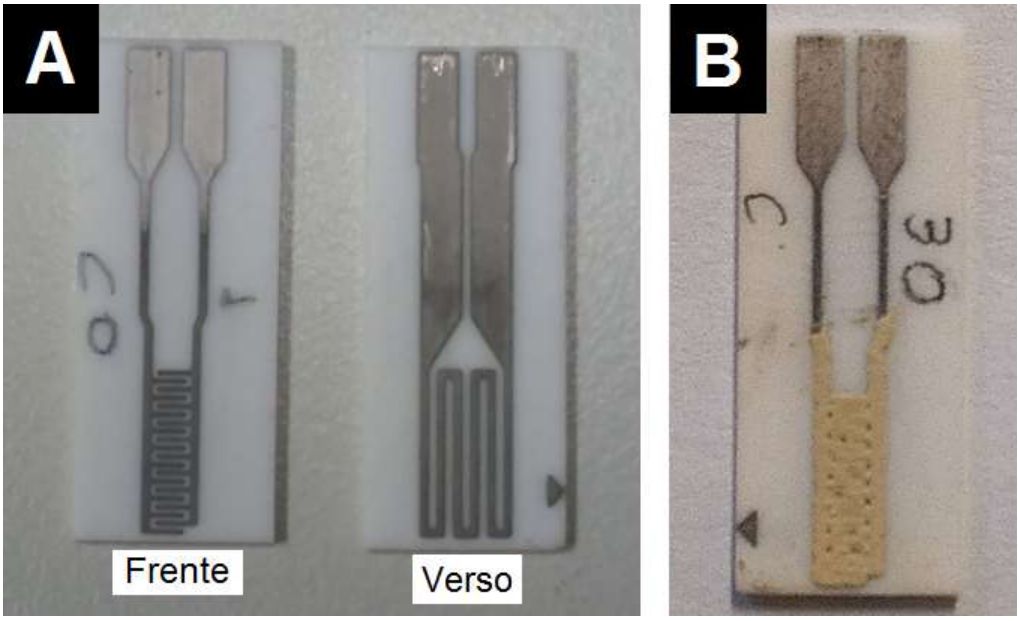
Os sensores de gás servem tanto para o controle das emissões na atmosfera de gases poluentes como também são bastante utilizados em laboratórios e dentro das fábricas, locais que necessitam de detecção rápida devido a possiblidade da existência de pequenos vazamentos que podem causar acidentes nesses 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 semicondutor depositado sobre o substrato com os eletrodos interdigitais (espaçamento entre os eletrodos é de 150 µm), 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 semicondutor 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 semicondutor 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 semicondutor 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).

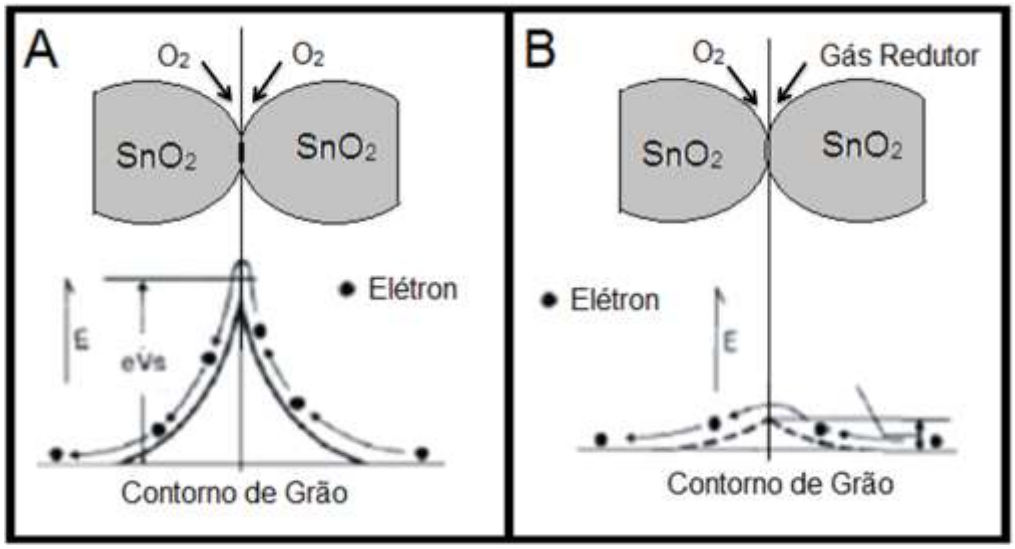
O princípio sensitivo ocorre pela interação química entre o gás adsorvido e o semicondutor, provocando modificação da densidade eletrônica da região grão-grão, resultando na alteração da barreira de potencial formada junção, como demonstrado na Figura 6. O mecanismo relativo ao processo de adsorção de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

$$O_{2ads} + e^- \leftrightarrow O_{2ads}^- \quad \text{(T < 100°C)} \quad (18)$$

$$O_{2ads}^- + e^- \leftrightarrow 2O_{ads}^- \quad \text{(100 °C < T < 300°C)} \quad (19)$$

$$O_{ads}^- + e^- \leftrightarrow O_{ads}^{2-} \quad \text{(T > 300°C)} \quad (20)$$

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).

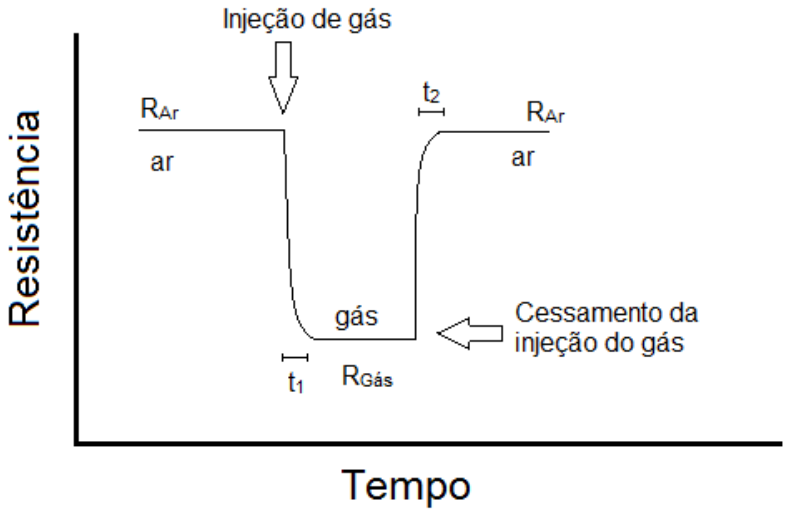
Quando há a exposição do sensor a um ambiente rico em O_2, este é adsorvido pela superfície do sensor, como mostra a Figura 6a, 'capturando' os elétrons livres (resultantes da vacância de oxigênio) da banda de condução, aumentando a barreira de potencial formada na região de contorno de grão e diminuindo 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, consequentemente, a resistência elétrica retorna aos níveis anteriores a da adsorção. Neste processo, um parâmetro importante é o tempo de reposta (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.

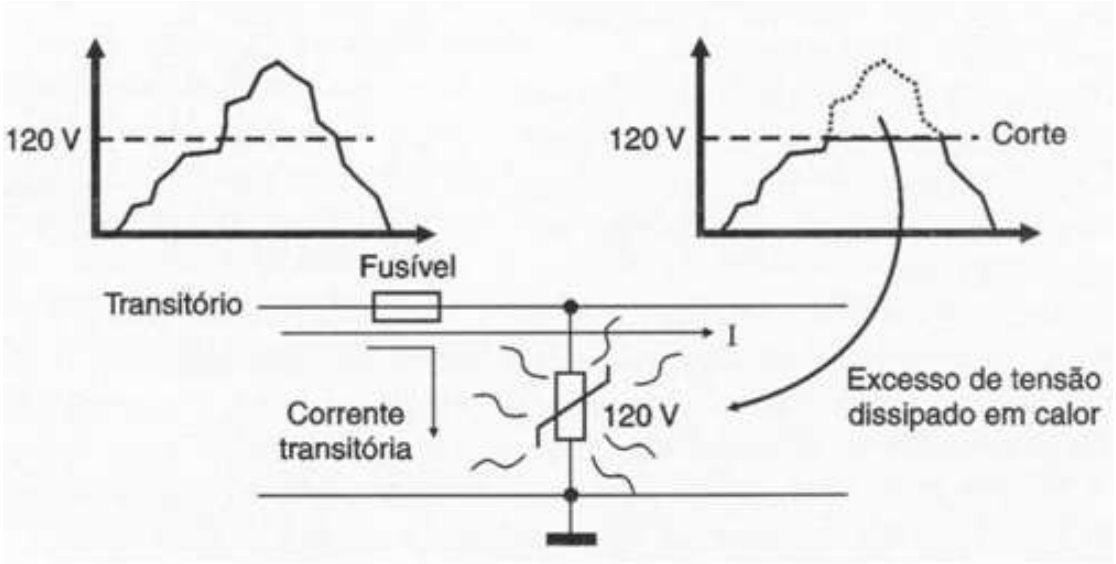
A partir dos dados obtidos da resistência do semicondutor tanto em ar/gás de arraste (R_{Ar}) como na presença do gás ($R_{Gás}$) podem ser utilizados para calcular a sensibilidade do sensor, sendo esta definida pela Equação 21:

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

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 semicondutor e dissipa em forma de calor, protegendo assim o equipamento elétrico.

Figura 8 - Princípio de funcionamento de um varistor.



Fonte: Capelli (2016).

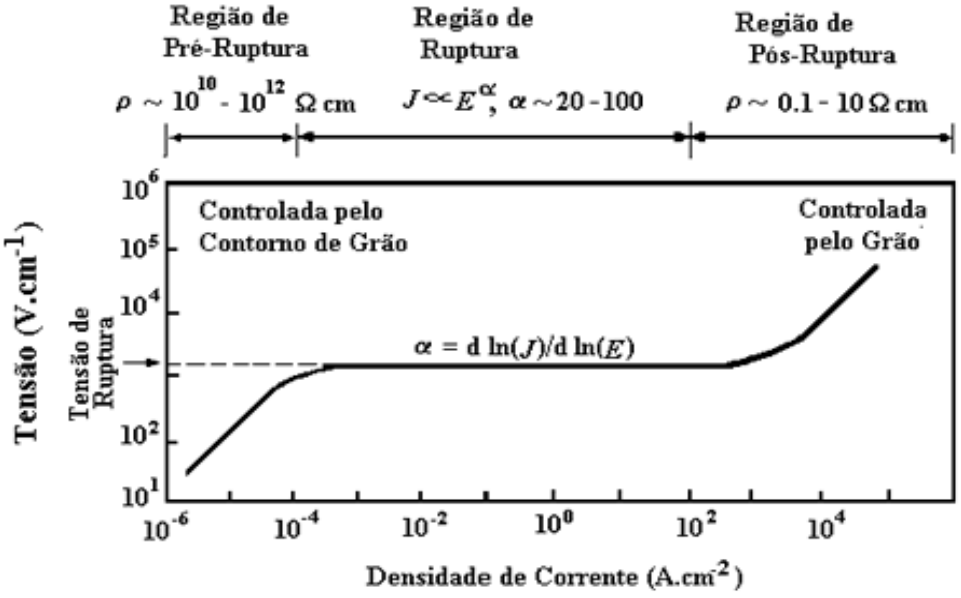
Os varistores foram desenvolvidos em 1930 e tinham em sua composição o carbeto de silício (SiC). A partir de 1968 foi introduzido o varistor de óxido de zinco

(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_2 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_2O_5) para promover a condutividade elétrica do sistema e o cromo (Cr_2O_3) 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 (α), 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).

$$\alpha = \frac{LogJ_2 - LogJ_1}{logE_2 - logE_1} \tag{22}$$

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:

$$E = V/d \tag{23}$$

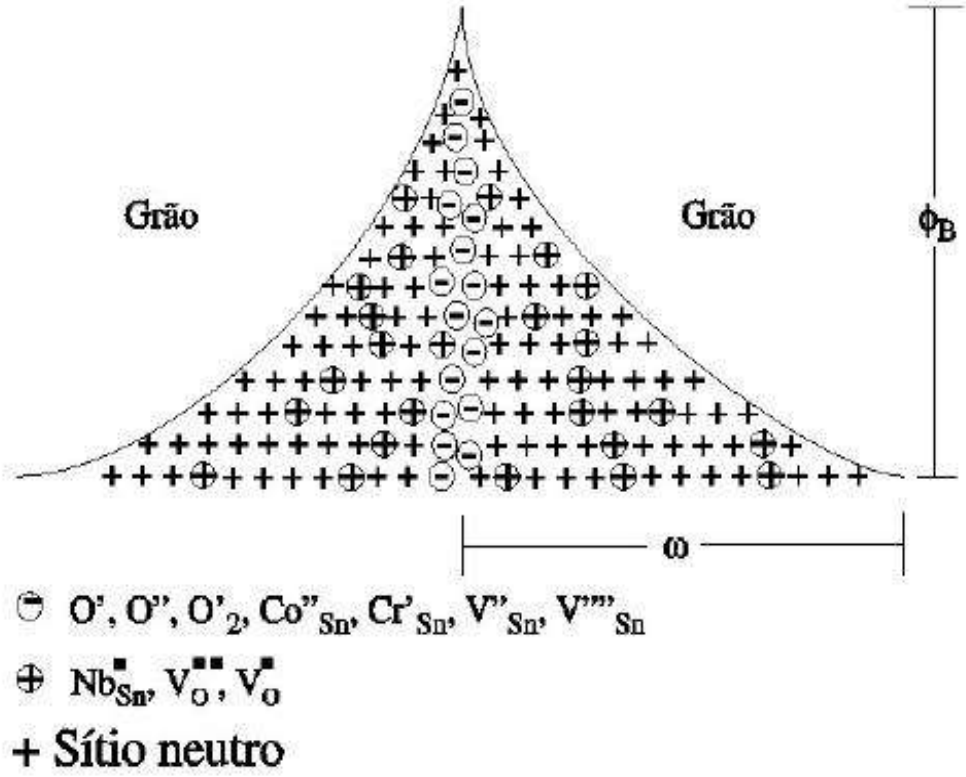
$$J = I/A \tag{24}$$

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 α, adota-se o intervalo da densidade de corrente de 1 mA/cm² a 10 mA/cm², tendo-se então que $J_1 = 1$ e $J_2 = 10$, simplificando a Equação 22 na seguinte equação:

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

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 ($Sn_1^{\bullet\bullet}$ e $Sn_1^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$), vacâncias de oxigênio ($V_o^{\bullet}$ e $V_o^{\bullet\bullet}$) e dopantes doadores ($D_{Sn}^{\bullet}$), 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', 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).

2 OBJETIVOS

Objetivo geral

- ✓ Obter os sistemas cerâmicos (Zn,Nb)-SnO_2 e (Co,Nb)-SnO_2 via síntese química e estudar a aplicação das nanopartículas nas áreas de fotocatálise, sensor de gás e varistor.

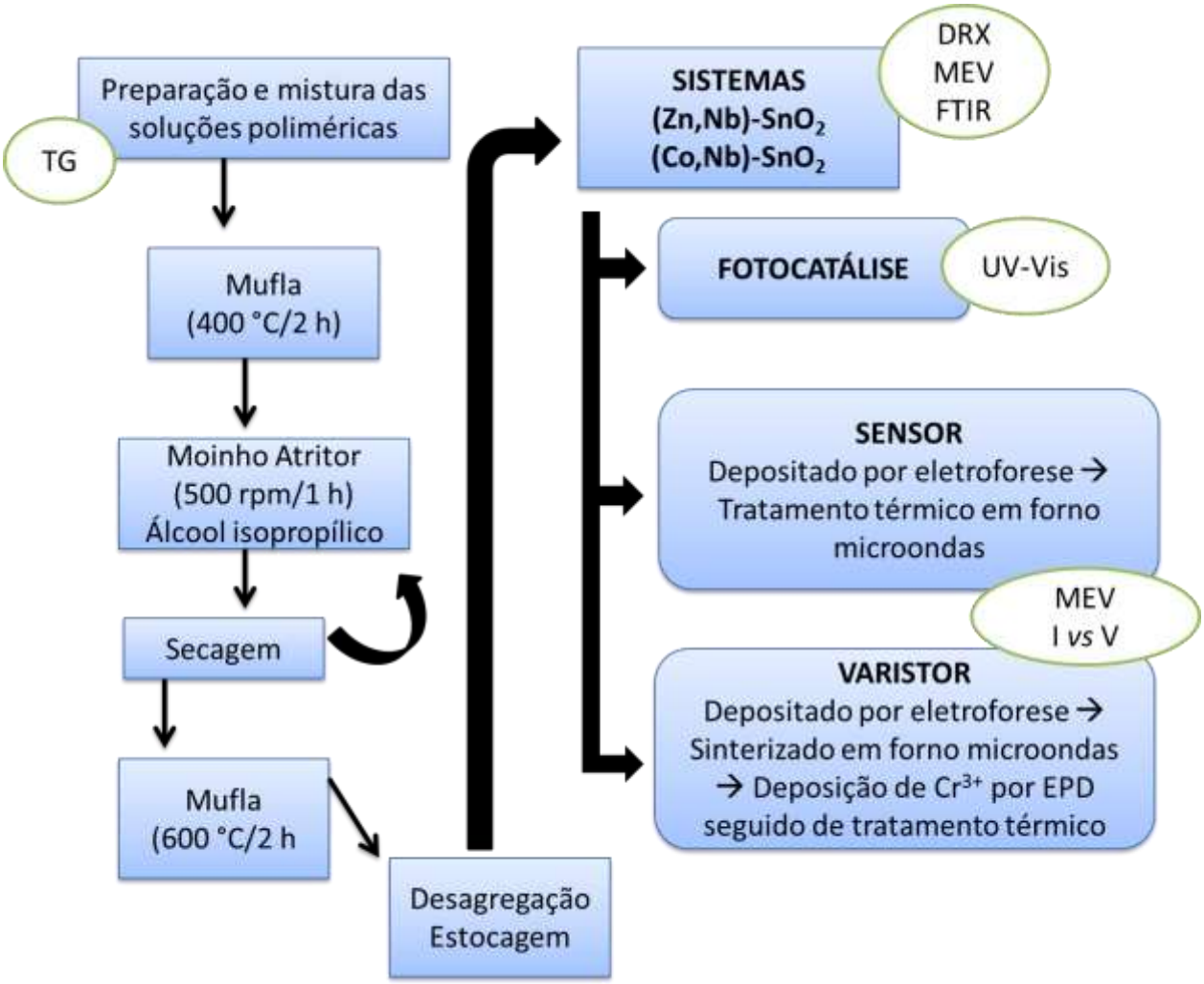
Etapas de Desenvolvimento

- ✓ Síntese das soluções poliméricas dos íons de interesse;
- ✓ Preparação de duas soluções poliméricas precursoras à base de SnO_2 : uma dopada com zinco-nióbio e outra dopada com cobalto-nióbio;
- ✓ Calcinação das soluções precursoras dopadas e posterior moagem;
- ✓ Caracterização estrutural e morfológica dos sistemas cerâmicos obtidos;
- ✓ Avaliação da atividade fotocatalítica dos sistemas cerâmicos obtidos na fotodegradação de poluentes orgânicos;
- ✓ Obtenção de filmes espessos usando a deposição por eletroforese (EPD);
- ✓ Sinterização dos filmes em forno microondas;
- ✓ Avaliação da propriedade sensora através da caracterização elétrica em função da temperatura (I *vs* V) em câmara com atmosfera de CO.
- ✓ Deposição de íons Cr^{3+} via EPD na superfície dos filmes e tratamento térmico (em forno microondas) dos filmes modificados para promover a difusão dos cátions cromo;
- ✓ Caracterização elétrica (I *vs* V) dos filmes modificados com cromo para avaliação da propriedade varistora e da barreira de potencial formada nos contornos de grãos;

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 11 ilustra as etapas de processamento e as técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento do projeto

Figura 11 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.



Fonte: o autor.

Todos os reagentes utilizados, na etapa de síntese dos sistemas de SnO_2 dopados assim como nas etapas de preparação dos filmes, estão descritos na Tabela 1.

Foram preparadas, a partir da mistura de quantidades estequiométricas das soluções poliméricas dos metais, dois sistemas à base de SnO_2 com um dopante aceitador de elétrons e outro dopante doador de elétrons: (1) 98,95 %mol de SnO_2, 1 %mol de Zn^{2+} e 0,05 %mol de Nb^{5+}; (2) 98,95 %mol de SnO_2, 1 %mol de Co^{2+} e 0,05 %mol de Nb^{5+}.

Tabela 1 - Reagentes utilizados para o preparo das soluções poliméricas.*

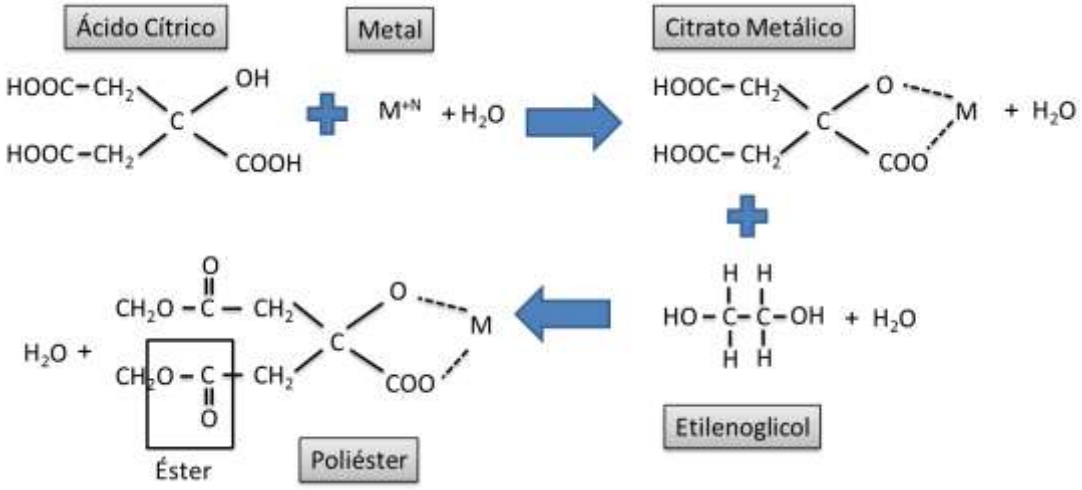
Reagente	Marca	Reagente	Marca
Cloreto de Estanho	Synth	Ácido Cítrico	Merck
Óxido de Zinco	Unimauá	Amônia	Qhemis
Pentóxido de Nióbio	CBMM	Nitrato de prata	Merck
Acetato de Cobalto	Aldrich	Ácido Nítrico	Qhemis
Óxido de Cromo	Aldrich	Ácido Fluorídrico	Synth
Etilenoglicol	Synth	Carbonato de Cálcio	Merck
Álcool Isopropílico	Synth	Iodo	Qhemis

*Todos os reagentes de pureza analítica (PA).

3.1 Preparação dos Precursores Poliméricos (Método Pechini)

O método dos precursores poliméricos (adaptado da síntese Pechini) (LUSTOSA et al., 2016; STOJANOVIC et al., 2001) consiste na formação de um quelato entre os cátions metálicos com ácido carboxílico (geralmente solução aquosa de ácido cítrico) e posterior adição de etilenoglicol, mantendo sob agitação e aquecimento a 130 °C para promover a poliesterificação, de acordo com a Figura 12. A imobilização dos íons metálicos na forma de complexo reduz consideravelmente o grau de segregação dos metais durante pirólise do material orgânico, assegurando a homogeneidade composicional.

Figura 12 - Esquema da síntese pelo método dos precursores poliméricos.



Fonte: o autor.

3.1.1 Preparo das Soluções Estoques

A solução de estanho foi sintetizada a partir do cloreto de estanho (II) ($SnCl_2.2H_2O$) dissolvido em solução aquosa de ácido nítrico 65% (HNO_3) com pH ~4. Após a dissolução do cloreto adicionou-se solução aquosa de hidróxido de amônio (NH_4OH) até o pH 8 e formar um precipitado branco. A remoção dos íons cloreto (Cl^-) foi feita por sucessivas lavagens do precipitado com água alcalina (elevação do pH da água a ~9 com adição de NH_4OH) para evitar a dissolução do precipitado e perda de material, seguido por separação por centrifugação. A eliminação dos íons cloro é controlada com teste com solução aquosa de $AgNO_3$. Ao precipitado de hidróxido de estanho foi adicionado uma solução aquosa de ácido cítrico, com pH em torno de 5, mantido sob agitação e aquecimento (± 80 °C) até completa dissolução do precipitado e em seguida fez-se adição de etilenoglicol com elevação da temperatura a 130 °C.

Para o preparo da solução de zinco fez-se a dissolução do óxido de zinco em solução aquosa de HNO_3 65% com pH ~4, seguido de ajuste do pH para 8 com a adição de NH_4OH, ocasionando a precipitação de hidróxido de zinco de coloração branca, que foi filtrado e dissolvido em uma solução aquosa de ácido cítrico, mantida a ± 80 °C. Após a dissolução do precipitado, fez-se a adição de etilenoglicol e aumentou-se a temperatura do sistema a 130 °C.

Para o preparo da solução de cobalto usou-se o acetato de cobalto (II) que foi dissolvido em água deionizada. Após completa solubilização fez a adição de ácido cítrico sob agitação e aquecimento (± 80 °C), com posterior adição de etilenoglicol e elevação da temperatura a 130 °C.

A solução de nióbio foi preparada após dissolver o óxido de nióbio (Nb_2O_5) em ácido fluorídrico, sob agitação e temperatura ambiente, seguido de um ajuste do pH da solução para 8 com a adição de hidróxido de amônio, para precipitar o hidróxido de nióbio. O precipitado foi lavado com água alcalina para a eliminação de íons fluoreto (F^-), com auxílio de centrífuga. O teste com carbonato de cálcio ($CaCO_3$) foi usado para indicar a ausência dos íons F^-. Após completa solubilização, fez-se a adição de ácido cítrico sob agitação e aquecimento (± 80 °C), com posterior adição de etilenoglicol e elevação da temperatura 130 °C.

As soluções foram preparadas utilizando a razão molar de 1:4:16 (metal:ácido cítrico:etilenoglicol), foram concentradas e reservadas. A padronização ocorreu por gravimetria a 900 °C por 2h, para posterior preparação dos sistemas propostos.

3.2 Caracterização Térmica

A termogravimetria (TG/DTA) foi realizada para extrair informações sobre a estabilidade térmica das soluções poliméricas precursoras dos sistemas a base de SnO_2. Foi utilizado o equipamento Netszch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. O padrão utilizado foi a alfa alumina (α-Al_2O_3), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) com à taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de ar sintético de 30 cm^3/min.

3.3 Obtenção dos Sistemas Nanoparticulados

A mistura estequiométrica das soluções, correspondentes a cada sistema foi mantida em aquecimento a 130 °C e agitação constante por 1 hora. A temperatura foi então elevada para 250 °C e mantida até poliesterificação do material, que foi posteriormente levado à calcinação parcial em forno tipo mufla a 400 °C por 2 horas, seguido por uma etapa de moagem em meio etílico a uma velocidade de 500 rpm durante 1 hora em moinho Szegvari Attritor Tipo 01HD para transformar o resíduo polimérico pré-calcinado (puff) em um pó fino que retornou para calcinação final em forno tipo mufla a 600 °C por 2 horas. O pó obtido após calcinação foi moído novamente a 500 rpm durante 1 hora em meio etílico e posteriormente levado para secagem.

3.4 Caracterização Estrutural e Morfológica

3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Medidas de DRX foram realizadas para obter informações sobre a estrutura cristalina das amostras. As análises foram realizadas em difratômetro Rigaku, modelo RINT2000, com uma varredura angular em 2θ de 20 a 80º, com incremento

Δ2θ = 0,02° e radiação Cu Kα (40 kV, 20 mA). Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*) do software *Search Match* para identificação dos produtos obtidos. Os dados obtidos foram tratados usando o software GSA-expegui, baseado no cif file (YAMANAKA; KURASHIMA; MIMAKI, 2000), conhecido como "Rietveld refinement method" (método de refinamento de Rietveld), para obter informações sobre a célula unitária após a introdução dos dopantes.

3.4.2 Área de Superfície pelo método de adsorção de N_2

Os pós dos sistemas cerâmicos, após moagem e secagem, foram caracterizados quanto a sua área superficial específica pelo método de adsorção de N_2 (S_{BET}) baseado na determinação de monocamadas de gás adsorvido nas partículas que constituem o material analisado. O método fornece informação da área superficial específica a partir do volume de gás usado nos fenômenos de adsorção-dessorção de N_2. As análises foram realizadas no equipamento ASAP 2010 micromerits.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

Informações sobre a característica morfológica das amostras como tamanho, forma e estado de aglomeração das partículas foram obtidas a partir de um Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (MEV_FEG). O equipamento utilizado foi do modelo JEOL 7500F – Field emission scanning microscope.

3.5 Caracterização FTIR

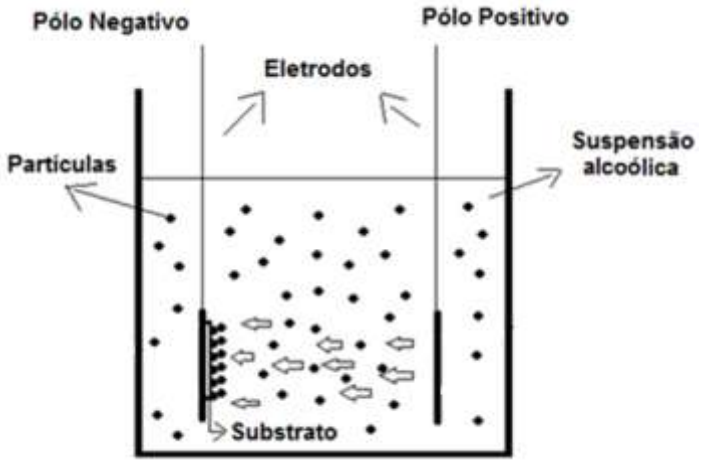
A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada num equipamento modelo VERTEX 70 – Bruker. A resolução espectral usada foi de 4 cm^{-1}. A relação sinal/ruído foi otimizada através de realização de 64 varreduras na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1}.

3.6 Preparação e Tratamento Térmico dos Filmes

O pó dos sistemas foi utilizado para obtenção do filme através da técnica de deposição por eletroforese (EPD), um processamento de filmes de baixo custo que apresenta facilidade de controle da espessura, de forma uniforme e em um curto período de tempo. Para que ocorra a deposição é necessário que as 41artículas tenham carga superficial para serem atraídas pela corrente elétrica que é gerada a partir da aplicação de um campo elétrico na célula de deposição. As cargas de superfície atuam também na estabilidade da suspensão das partículas (BESRA; LIU, 2007; CAPRONI; MUCILLO, 2012; CORNI; RYAN; BOCCACCINI, 2008). Para melhor deposição dos filmes os solventes orgânicos são mais indicados para tal uso pois são mais viscosos (auxiliando na suspensão das partículas) e também evitam eletrólise, que gera desprendimento de gases nos eletrodos e prejudica na formação de filmes densos e de espessura regular (HARBACH, 1998ª; HARBACH 1998b).

Foram utilizadas 20 mg do pó em 20 ml de álcool isopropílico para preparar a suspensão no laboratório como mostrado na Figura 13. Foi utilizada uma fonte de alta tensão FUG DC Power Suplly, a tensão aplicada foi de 2 kV durante diferentes tempos. O substrato para a deposição das partículas e formação do filme foi acoplado no pólo negativo. Para os filmes sensores foram utilizados substratos de alumina com eletrodos interdigitais e para os filmes varistores foram utilizados substratos de Si (100)/SiO_2 (10000 A°)/Ti (200 A°)/Pt (1500 A°).

Figura 13 – Sistema de deposição por eletroforese para obtenção dos filmes.



Fonte: o autor.

Os filmes obtidos por deposição no sistema de eletroforese foram então levados para tratamento térmico em forno microondas de 750 W, adaptado pelo próprio grupo de pesquisa. Foram realizados testes com variação de temperatura e de tempo de sinterização. Para os filmes sensores foram utilizadas temperaturas de 500 e 600 °C por 10 min para conferir resistência mecânica e evitar o crescimento dos grãos; e para os filmes varistores foram utilizadas as temperaturas de 900 e 1000 °C por 30 e 40 minutos com o intuito de promover o crescimento dos grãos.

Para o tratamento térmico o filme foi colocado em um cadinho porta-amostra (cadinho de alumina) envolto por um susceptor térmico de carbeto de silício e ambos isolados termicamente por placas de alumina porosa, como mostrado na Figura 14. Os filmes foram então levados para caracterização por MEV_FEG para avaliação da espessura e homogeneidade da camada depositada, morfologia do arranjo das partículas e presença de poros.

A sinterização (tratamento térmico a altas temperaturas) é uma etapa que visa a densificação do material e nela ocorrem vários processos como o aumento do tamanho dos grãos, diminuição dos poros, facetamento das partículas com formação dos pescoços entre os grãos (região denominada contorno de grão). Vários são os mecanismos presentes durante esta etapa, sendo os principais a difusão de massa (no interior e na superfície do grão), evaporação e condensação na região entre os grãos e também redistribuição superficial de massa (PEREIRA, 2003; SOUSA et al., 2001). O uso de forno microondas é uma tecnologia recente que possui vantagens em relação à sinterização convencional em forno tipo mufla, entre elas podemos citar duas importantes: (1) aquecimento rápido e homogêneo da amostra que promove difusão de massa e (2) menor tempo e temperatura de sinterização que minimiza o crescimento de grãos e o aparecimento de formas irregulares. O uso de menor tempo e temperatura reflete em redução nos custos energéticos do processo (MENEZES et al., 2007; SANTOS et al., 2006).

Figura 14 – Forno microondas e seus componentes utilizados para sinterização.

Fonte: o autor.

Após a etapa de sinterização, cátions cromo foram depositados na superfície dos filmes varistores, visto que a ação deste íon é na região de contorno de grão, a aplicação direta na superfície do material reduz tempo e temperatura de tratamento térmico para a difusão destes íons para a região do contorno de grão caso fossem introduzidos na matriz cerâmica durante a etapa de síntese. Os filmes sinterizados foram levados novamente ao sistema de deposição por eletroforese (Figura 13), acoplado no pólo negativo e imerso em 20 mL de uma solução de Cr^{3+} 0,3 M, com tensão aplicada de 2 kV durante 3 min. Após a retirada do substrato, os filmes foram levados para secagem em estufa e posteriormente a tratamento térmico (1000 °C/15 minutos) em forno microondas para promover a difusão dos íons Cr^{3+} e modificar a barreira de potencial que se forma na região do contorno de grão.

3.7 Caracterização Elétrica

Para estudo da propriedade varistora, os filmes foram obtidos em substratos de Si(100)/TiO_2(10.000 A°)/Ti(200 A°)/Pt(1500 A°). Eletrodos circulares de platina (300 µm de diâmetro) foram depositados na superfície dos filmes para caracterização elétrica, utilizando a técnica de *DC Sputtering* acoplado a uma fonte Sorensen DCS 600-1.7. A análise Tensão *x* Corrente dos filmes foi realizada utilizando uma fonte de tensão Keithley 2410-C fazendo contato elétrico com a

platina do substrato e dos eletrodos depositados na superfície do material, avaliando assim o valor da corrente que é conduzida através do filme. Também foram realizadas medidas de tensão *x* corrente em temperatura ambiente e na faixa de 50 a 300 °C, fazendo a análise elétrica em intervalos de 50 °C (20 min de estabilização da temperatura) para obter informações sobre altura e largura da barreira de potencial que é formada na região de contorno de grão. As amostras foram colocadas dentro de um forno produzido pela Microtube, com um controlador de temperatura da marca Flyever, modelo FE50RP (Figura 15).

Figura 15 – Sistema de caracterização elétrica em função da temperatura (controlador de tempo e temperatura e câmara do porta-amostra) desenvolvido pelo próprio grupo de pesquisa.

Fonte: o autor.

Para estudo da propriedade sensora, os filmes foram obtidos em substratos de alumina com eletrodos interdigitais com espaçamento de 150 µm entre eles (Figura 5) em uma câmara do tipo *self-heating* de capacidade de 330 cm^3, desenvolvida pelo próprio grupo de pesquisa, como demonstrado na Figura 16. A atividade foi avaliada de acordo com suas respostas elétricas em diferentes temperaturas e concentrações de gases. A condutância aproximada do sensor, tanto para o ar (G_{AR}) quanto para o gás (G_{GAS}) e a expressão da sensibilidade resposta (S) podem ser expressas pelas Eq. 26 a 28.

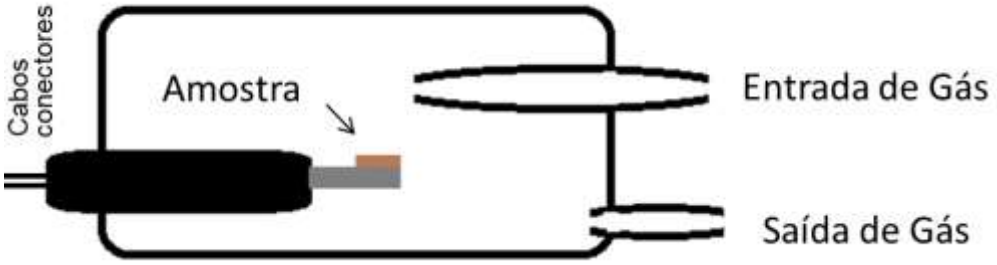
$$G_{AR} = G_0 \exp(eV_{AR}/KT) \quad (26)$$

$$G_{GAS} = G_0 \exp(eV_{GAS}/KT) \quad (27)$$

$$S = G_{GAS}/G_{AR} \quad (28)$$

sendo G_0 a condutância intrínseca do semicondutor, eV_{ar} e $eV_{gás}$ são os valores das barreiras de potencial entre os contorno de grão nos ambientes e KT uma constante cinética em função da temperatura.

Figura 16 - Representação da câmara self-heating utilizada para caracterização.



Fonte: o autor.

Foram feitas medidas sensoras para o Monóxido de Carbono (CO) aplicando tensão DC de 1 V com monitoramento nas mudanças da resistência dos filmes com o uso de fonte de voltagem (Keithley, modelo 6487) quando expostos a diferentes fluxos do gás (10, 20, 40 e 100 ppm), usando fluxo ar sintético como gás de arraste. As medidas de sensor de gás foram realizadas em 200 °C, 250 °C e 300 °C (KOU et al., 2016; SONKER et al., 2013; WEBER et al., 2001).

3.8 Ensaios de Fotocatálise

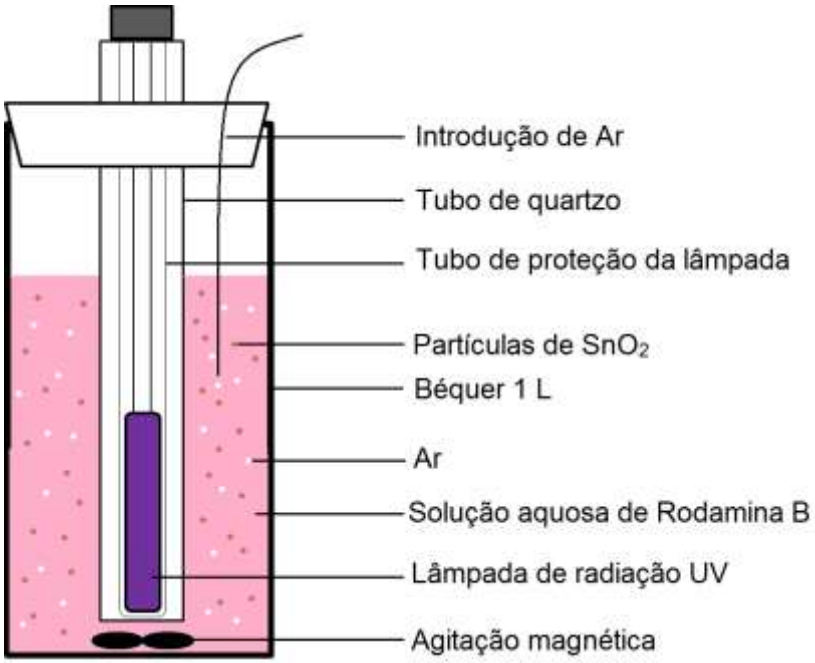
A atividade fotocatalítica do pó nanoparticulado à base de SnO_2 foi avaliada a partir da fotodegradação de soluções aquosas de anilina, 4-nitroanilina, 2,4-dinitroanilina e do corante Rodamina B, em um reator com agitação e aeração constante, como demostrado na Figura 17.

Foram preparadas 700 mL da solução a ser fotodegradada, com adição do fotocatalisador, mantendo o experimento sob radiação ultravioleta de diferentes intensidades (UV Lamps Helfont CS0916PH 9W, pico de emissão 253 nm) e lâmpada Osram Puritec HNS S11W, pico de emissão 254 nm), agitação e aeração constante.

Para os ensaios de fotocatálise foram retiradas alíquotas de 5 mL nos tempos pré-determinados de um total de 2 horas de experimento, centrifugadas a 3000 rpm

por 15 minutos, e então analisadas e obtidas os espectros de absorção na região do UV/Vis/NIR analisadas através do equipamento UV-Vis Perkin Elmer Lambda 1050.

Figura 17 - Reator para os experimentos de fotocatálise.



Fonte: o autor.

A eficiência na fotodegradação foi verificada a partir da dimunição da intensidade do principal pico do espectro de absorção de cada composto analisado: 280 nm para anilina, 380 nm para 4-nitroanilina (PNA), 346 nm para 2,4-dinitroanilina (DNA) e 554 nm para a rodamina B. A concentração relativa (C) e a constante de velocidade (k) de fotodegradação foram calculadas pelas Equações 29 e 30 (ABDELKADER et al., 2016; MANFROI et al., 2014).

$$C = A/A_0 \quad (29)$$

$$\ln(A_0/A) = kt \quad (30)$$

sendo A_0 a absorbância inicial (tempo = o min), A a absorbância da alíquota retirada no tempo t para análise e k a constante de velocidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e Caracterização dos Sistemas Cerâmicos

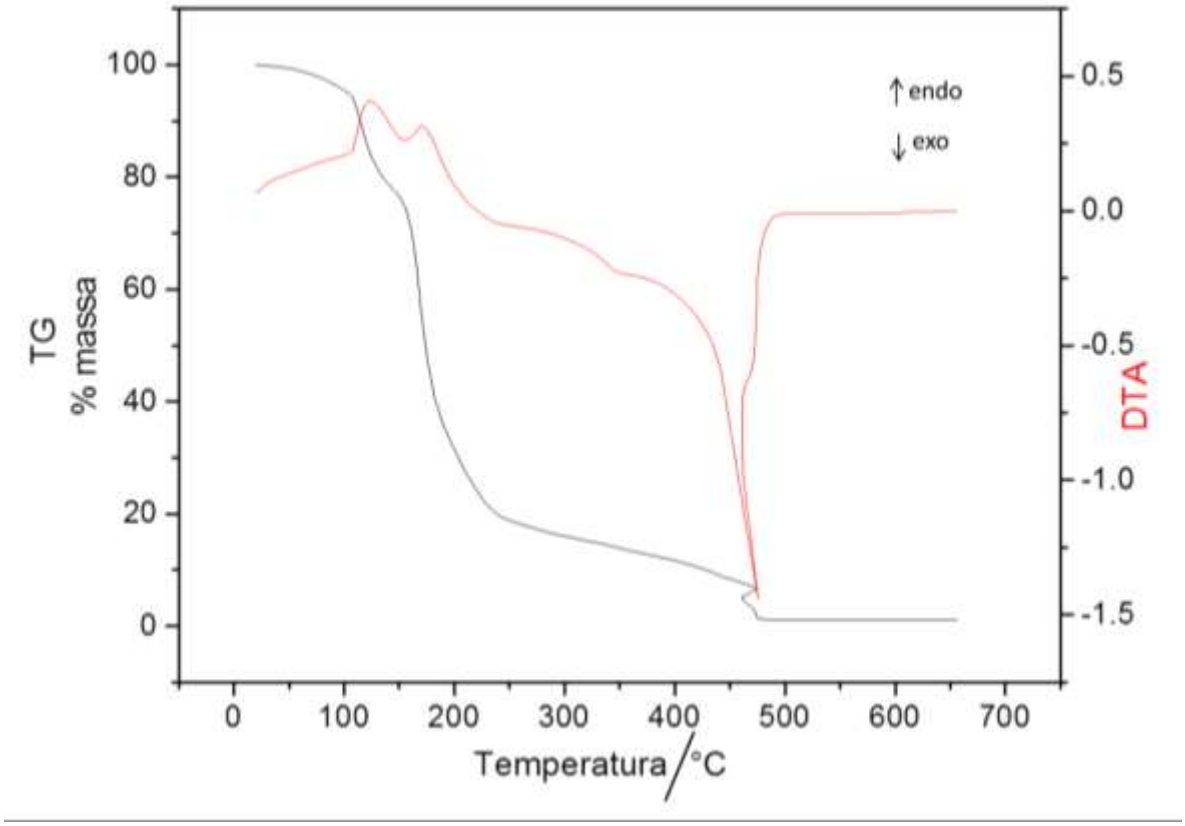
A síntese das soluções dos íons de interesse (Sn^{4+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Nb^{5+}) foram obtidas a partir do Método Pechini (como descrito na seção 3.1.1). Foram preparados dois sistemas, a partir da adição e mistura de quantidades estequiométricas das soluções previamente sintetizadas, como identificado na Tabela 2 e com respectivos códigos para posteriores identificações. A escolha da dopagem com 1 %mol do metal zinco/cobalto e 0,05 %mol do metal nióbio se deu por observar na literatura que quantidades maiores do que estas citadas geram defeitos que induzem a um maior crescimento de grão e também aumento da condutividade, que prejudicam na obtenção das propriedades de interesse.

O resultado da análise térmica diferencial apresentado na Figura 18 indica dois eventos endotérmicos significativos: o primeiro endotérmico com início em 100-170 °C associada à desidratação da amostra e pico exotérmico entre 400-500 °C representando a decomposição da matéria orgânica da solução polimérica (eliminação e/ou oxidação de carbonatos) e a cristalização da fase cerâmica. A partir de 500 °C não é observado perda de massa do material, indicando que toda a matéria orgânica foi eliminada. Após a adição estequiométrica dos reagentes, a mistura foram polimerizada em chapa aquecedora e em seguida foi levada à calcinação em forno tipo mufla a 600 °C por 2 horas para promover e garantir a total eliminação de matéria orgânica e cristalização dos sistemas. Após calcinação os sistemas foram caracterizados estrutural e morfologicamente (Figuras 19 a 21).

Tabela 2 - Sistemas utilizados nas composições das soluções poliméricas para obtenção do pó cerâmico após calcinação.

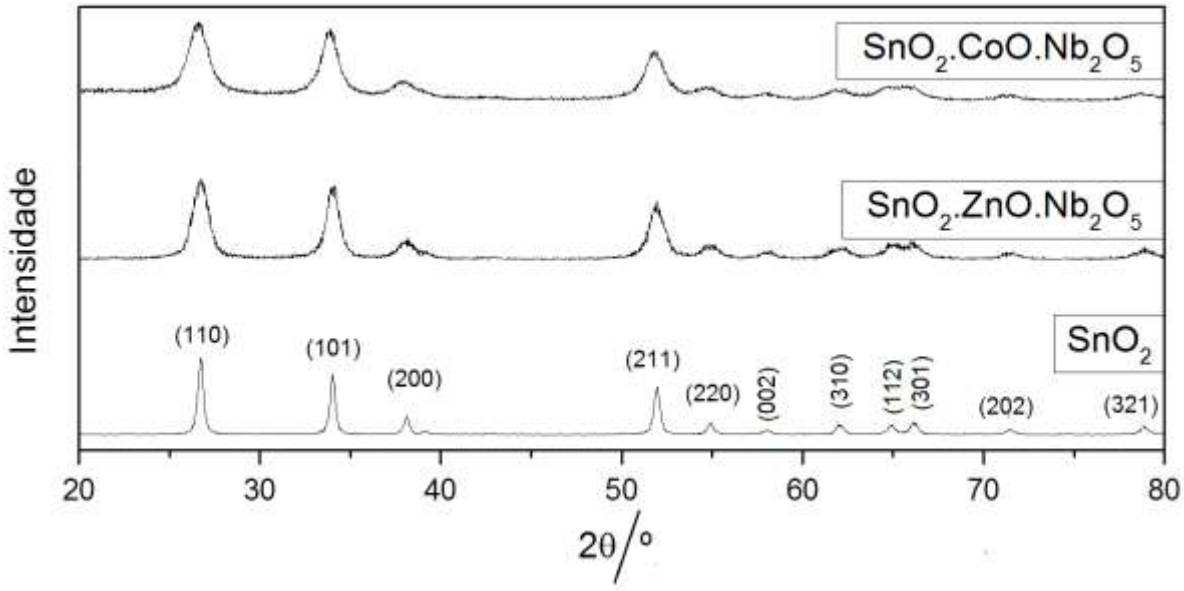
Sistemas Preparados (%mol)	Códigos
(98,95) SnO_2 + (1,0) ZnO + (0,05) Nb_2O_5	(Zn,Nb)-SnO_2 SZN
(98,95) SnO_2 + (1,0) CoO + (0,05) Nb_2O_5	(Co,Nb)-SnO_2 SCN

Figura 18 - Análise termogravimétrica da solução polimérica de SnO_2.



Fonte: o autor.

Figura 19 - Difratogramas de Raios-X dos pós calcinados a 600 °C por 2 horas.



Fonte: o autor.

Utilizando a base de dados JCPDS-ICDD para analisar os picos apresentados na Figura 18, foi possível atribuir aos materiais a fase cristalina rutilo do dióxido de estanho (JCDPS nº 41-1445). Não foram observados picos referentes à formação de fases secundárias, indicando a obtenção uma solução sólida homogênea.

A partir dos dados obtidos nas análises de DRX foi realizado refinamento através do método de Rietveld para obtenção de informações sobre a composição cristalina e sobre as distorções de rede geradas pela adição dos agentes modificadores à rede cristalina do SnO_2, dados apresentados na Tabela 3. A Figura 20 ilustra os difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos sistemas (Zn,Nb)-SnO_2 e (Co,Nb)-SnO_2, SZN e SCN respectivamente.

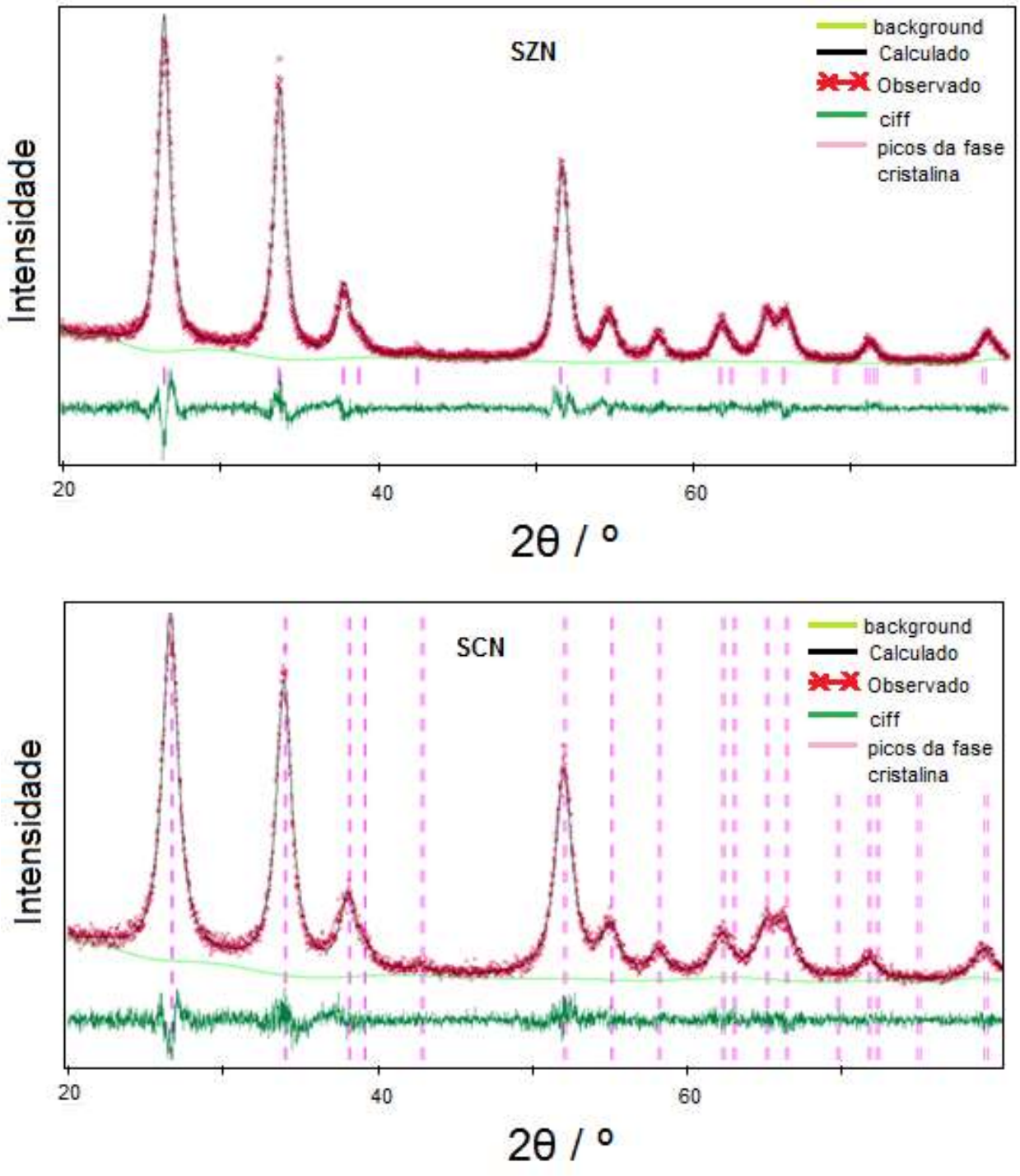
Através dos difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld podemos observar em preto os difratogramas de Raios X com as curvas calculadas de ajuste sobrepostas na cor vermelho. Os picos de Bragg relativos à fase cristalinas rutilo estão identificados abaixo do DRX refinado, e logo em seguida os resíduos dos ajustes calculados. Observa-se que as curvas calculadas possuem um ótimo ajuste sobre os difratogramas e que os sobrepõem ao longo dos mesmos. No GSAS é fornecido o fator R_F^2 para avaliar a qualidade geral dos refinamentos, sendo obtidos os valores de 3,61% para o SZN e 2,51% para o SCN, mostrando que as curvas se ajustaram àquelas que serviram para originar o padrão de difração. O fator de perfil ponderado (R_{wp}) para as amostras foi de 9,47% para SZN e 8,02% para SCN, dentro do limite de 10% para consideração de um refinamento otimizado. Outro fator indicado para verificar a qualidade do ajuste é o χ^2 , e os valores observados foram de 1,312 e 1,005 respectivamente para os sistemas SZN e SCN, indicando coerência dos dados obtidos e analisados, visto que valores acima de 1,5 para χ^2 indicam modelo inadequado.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros *a*, *b* e *c* (Å), volume da célula unitária ($Å^3$) e densidade (g/cm^3).

Amostra	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**	**Volume da célula ($Å^3$)**	**Densidade (g/cm^3)**
*SnO_2	4,7397	4,7397	3,1877	71.610	6.990
SZN	4.7550±0.0005	4.7542±0.0005	3.1983±0.0004	72.291±0.024	6.923
SCN	4.7350±0.0008	4.7350±0.0008	3.1865±0.0006	71.445±0.034	7.005

*cif. 92552 ICSD(YAMANAKA; KURASHIMA; MIMAKI, 2000)

Figura 20 - Difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos pós cerâmicos dos sistemas (Zn,Nb)-SnO_2 e (Co,Nb)-SnO_2.



Fonte: o autor.

As análises estruturais das amostras foram realizadas através do método de refinamento de Rietveld utilizando o software gsas-expegui, tendo como base o arquivo cif. 92552 ICSD que corresponde à estrutura cristalina tetragonal do SnO_2

em sua fase rutilo (YAMANAKA, 2000). A Tabela 3 indica os parâmetros de rede, bem como o volume da célula unitária e de sua densidade teórica, de acordo com a natureza do agente modificador utilizado durante a síntese que indica a ocorrência da dopagem/substituição desses íons nos sítios do Sn^{4+} (raio iônico: 0,69 Å; raio covalente: 1,4 Å) na rede da matriz cerâmica. Observa-se que o sistema dopado com íon Zn^{2+} (raio iônico: 0,74 Å; raio covalente: 1,3 Å) há um aumento dos parâmetros de rede, evidenciado pelo aumento do volume da célula unitária e diminuição de sua densidade. Já para o sistema dopado com cobalto observa-se uma retração da célula unitária do estanho e consequentemente um aumento de sua densidade teórica, sugerindo que o cobalto se encontra no estado de oxidação 3+ (raio iônico: 0,64 Å), já que o mesmo é pertinente à faixa de temperatura de 300-680 °C (CERRI et al., 1996) gerando vacâncias de oxigênio, proporcionando o aumento do coeficiente de difusão dos íons e promove a sinterização, de acordo com a Equação 31, sendo que acima dessa faixa de temperatura o estado de oxidação é +2 (raio iônico: 0,74 Å). Embora haja a modificação dos parâmetros de rede não foi observada mudança na estrutura cristalina da matriz do SnO_2.

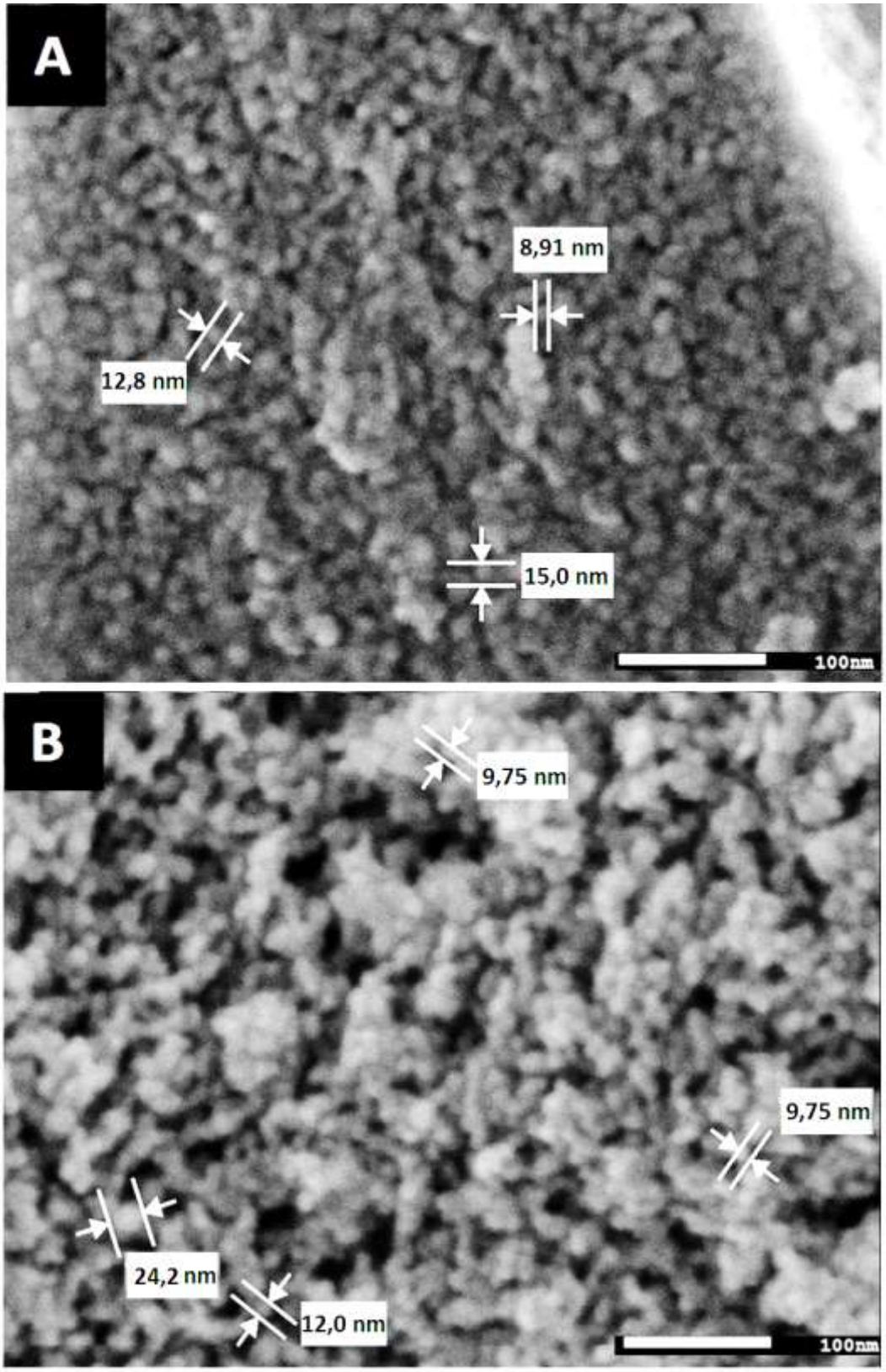
$$Co_2O_3 \xrightarrow{SnO_2} 2Co'_{Sn} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^x \qquad (31)$$

A determinação da área superficial dos sistemas preparados foi através do método BET (S_{BET}). Foram obtidos para o sistema (Zn,Nb)-SnO_2 área superficial de 157,1 m²/g e para o sistema (Co,Nb)-SnO_2 área superficial de 141,8 m²/g, indicando que o uso de zinco gerou um pó com área 10% maior que pode implicar em uma melhor vantagem para aplicação como fotocatalisador, pois assim maior será a geração dos pares elétron-buraco.

Após as etapas de calcinação e moagem, os pós dos sistemas sintetizados também foram caracterizados morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV_FEG), apresentadas na Figura 21, sendo possível observar que foram obtidas partículas de morfologia esféricas uniformes de tamanho nanométrico.

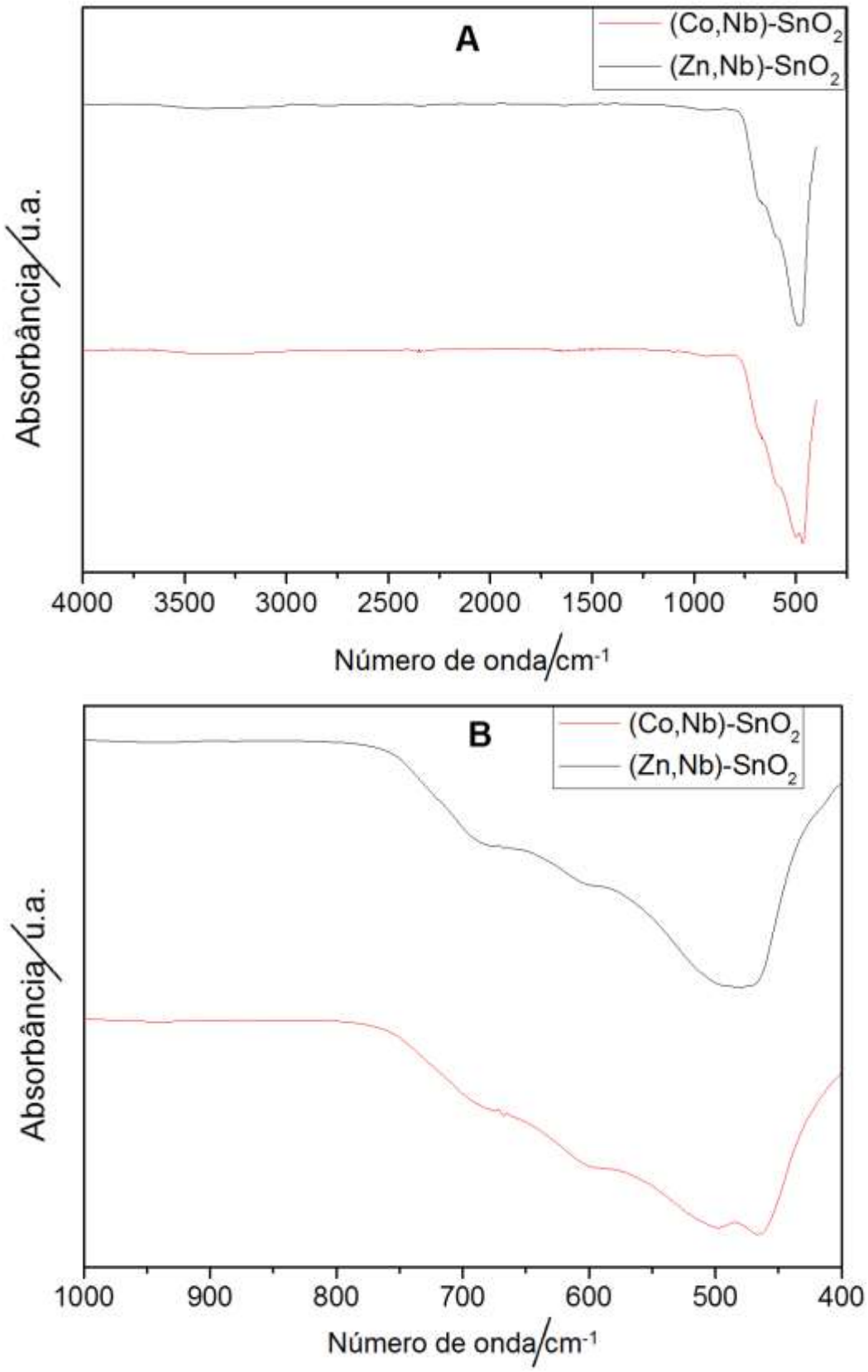
Os pós nanoparticulados de (Zn,Nb)-SnO_2 e (Co,Nb)-SnO_2 também foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho usando a técnica de FTIR-ATR, sendo os espectros obtidos apresentados na Figura 22.

Figura 21 - MEV_FEG das partículas calcinadas a 600 °C por 2h e moídas em Moinho Atritor por 1 hora. (a) (Zn,Nb)-SnO_2 e (b) (Co,Nb)-SnO_2.



Fonte: o autor.

Figura 22 - (a) Espectros de FTIR-ATR obtidos para os sistemas (Zn,Nb)-SnO_2 e (Co,Nb)-SnO_2. (b) Região detalhada de baixo comprimento de onda.



Fonte: o autor.

Os espectros da Figura 22 não evidenciam bandas associadas a traços residuais de matéria orgânica, oriunda da síntese. A região de interesse é a de 400 a 1000 cm^{-1} (Figura 22b). Analisando as bandas de SnO_2 na fase pura (AMALRIC-POPESCU, 2001) com as bandas dos sistemas modificados via síntese química verifica-se redução nas frequências de absorção. A adição dos íons modificadores resulta em várias interações metal-metal e metal-oxigênio ocasionando aumento da largura das bandas características das vibrações das ligações, ampliando o intervalo de absorção desde 530 até 730 cm^{-1}: Sn-O (526, 540, 556, 561, 610, 617, 648, 650 cm^{-1}), O-Sn-O (665, 667, 669, 680 cm^{-1}) e Sn-O-Sn (737, 707 cm^{-1}), resultante da incorporação dos dopantes na rede de SnO_2: banda 700-600 cm^{-1} característica da deformação angular Nb-O-Nb, 438 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Zn-O, 570 e 660 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações Co-O dos íons Co^{3+} nos sítios octaédricos e dos íons Co^{2+} nos sítios tetraédricos.

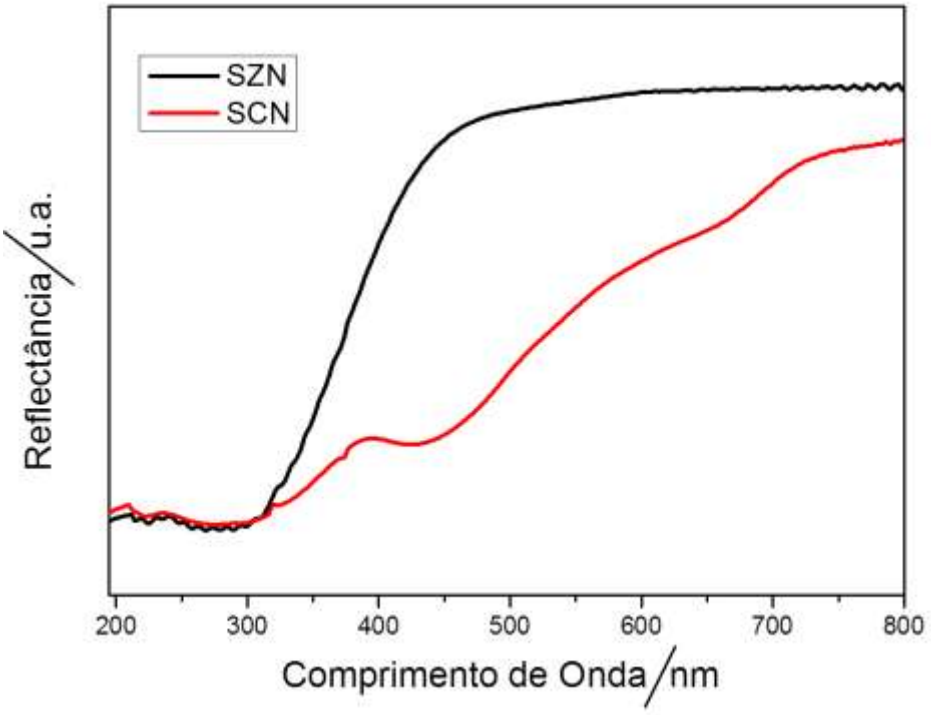
4.2 Propriedade Fotocatalítica

Inicialmente foram obtidos os espectros de UV-Vis por reflectância difusa para os pós nanoparticulados, apresentados na Figura 23. É possível que os materiais possuem intensa absorção em 292 nm para o sistema (Zn,Nb)-SnO_2 e 344 nm para o sistema (Co,Nb)-SnO_2, sendo que o espectro deste apresentou formação de um ombro na região de 320-440 nm, indicando uma transição intermediária (característica de sólidos com baixa cristalinidade) entre as bandas de valência e de condução. Este ombro apresentou intensa absorção em 240 nm, e então calculado um valor de band gap intermediário de 1,98 eV.

Os valores de *band gap* para as amostras sintetizadas neste trabalhado foram calculados através da função de Kubelka-Munk (Equação 32), em que é relacionada a função remissão F(R) com a medida de reflectância pelo espectrofotômetro e, a partir do quadrado da multiplicação da função remissão pela energia de fótons versus a energia de fótons, $(F(R).E)^2$ *vs* E é possível obter os gráficos de Tauc (Figuras 24 e 25), e a partir da extrapolação a 0 fazer a determinação do valor numérico do band gap, mostrado na Tabela 4. (BERNARDES et al., 2011; DAI, 2012; LAGORIO, 2004; WOOD; TAUC, 1972)

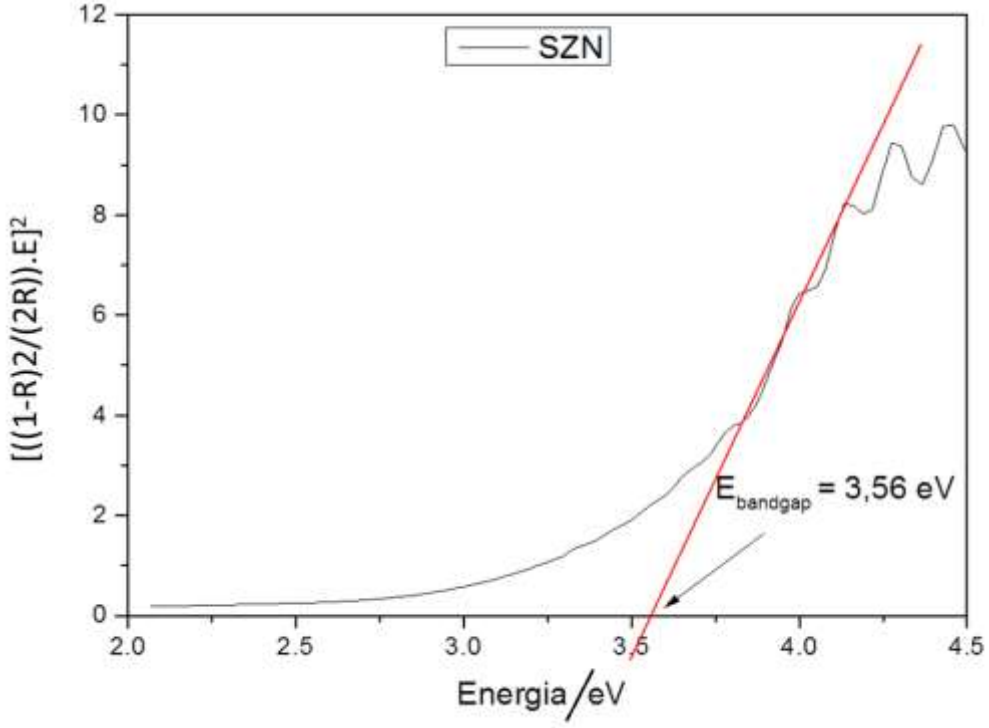
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (32)$$

Figura 23 - Espectros de UV-VIS por reflectância difusa dos pós SZN e SCN.



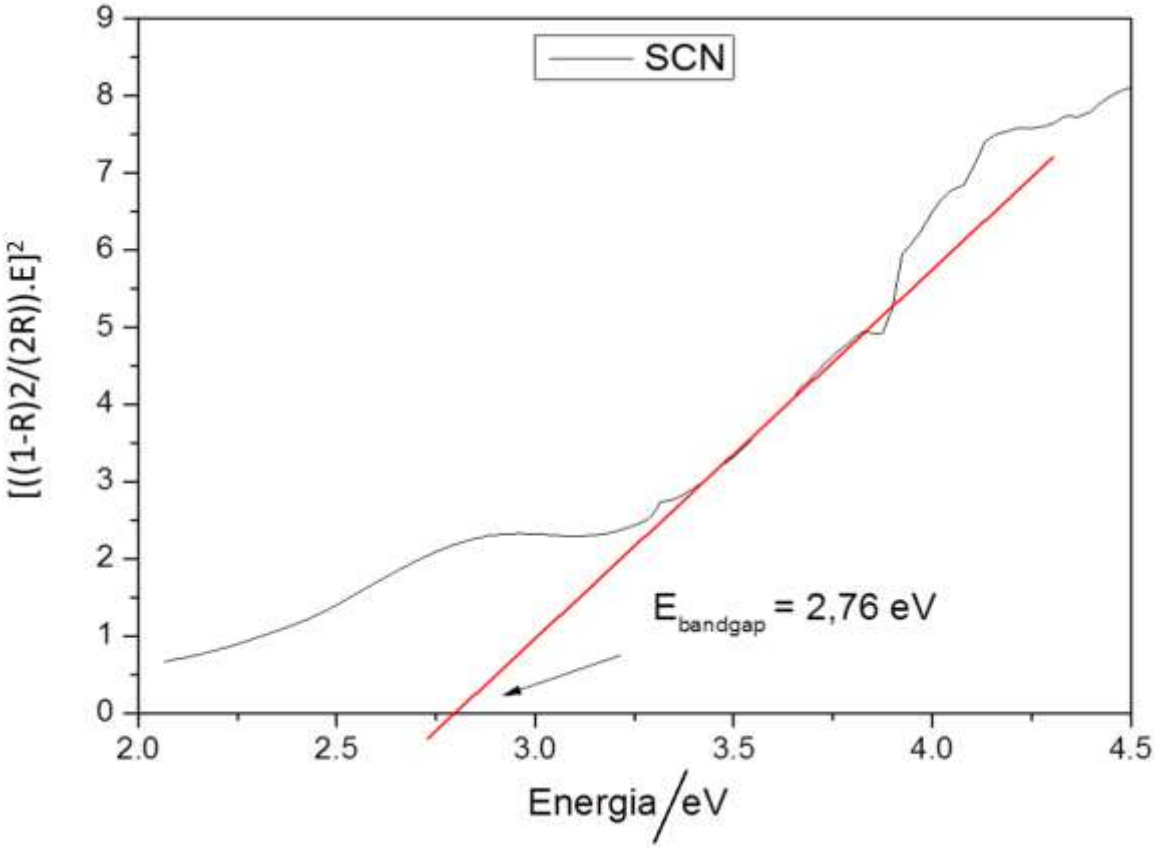
Fonte: o autor.

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_2.



Fonte: o autor.

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_2.



Fonte: o autor.

Tabela 4 - Valores calculados para a energia de absorção do *band gap* (E_g) para os diferentes pós nanoparticulados à base de SnO_2.

Sistema	Energia de band gap - E_g (eV)
SZN - (Zn,Nb)-SnO_2	3,56
SCN - (Co,Nb)-SnO_2	2,76

Pode-se observar o valor calculado para as amostras são distintas e menores que o valor teórico (E_g ~ 3,5 eV), indicando que os sistemas possuem diferentes potenciais para uso em fotocatálise.

4.2.2 Fotodegradação de Compostos à Base de Anilina

A investigação inicial da propriedade fotocatalítica dos sistemas nanoestruturados à base de SnO_2 foi conduzida com o estudo da fotodescoloração de soluções aquosas (700 mL, 20 mg/L) de compostos orgânicos de potencial carcinogênico como anilina, 4-nitroanilina e a 2,4-dinitroanilina, contendo 0,2 g do catalisador ativado por exposição a radiação ultravioleta (UV Lamps Helfont CS0916PH 9W), mantido sob agitação magnética e aeração controlada. Foram retiradas alíquotas nos tempos pré-determinados, centrifugadas e então analisadas por espectroscopia no UV-Vis.

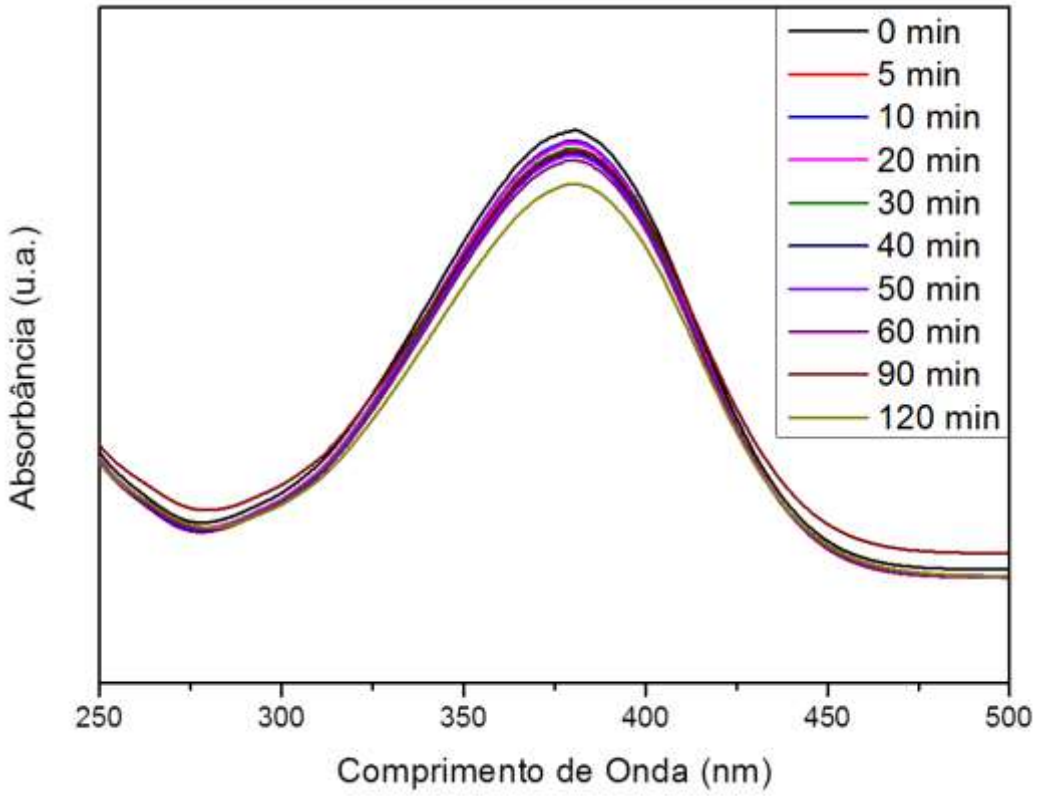
A eficiência (%) na fotodescoloração das soluções foi calculada pela Equação 33:

$$Eficiência = \frac{A_0 - A_t}{A_0}\ x\ 100 \qquad (33)$$

em que A_0 é a intensidade da absorbância inicial do pico principal no tempo = 0 min, e A_t é a absorbância do pico no tempo de retirada da alíquota.

Os dados obtidos indicaram baixa eficiência na fotodegradação dos compostos de anilina, eficiência menor que 15% em relação ao decaimento dos picos principais de absorbância, tanto para o uso do (Zn,Nb)-SnO_2 quanto para o uso do (Co,Nb)-SnO_2 como fotocatalisador após 2 horas de exposição à radiação ultravioleta, como indicado na Tabela 5. A Figura 26 apresenta a evolução, com o prosseguimento do experimento, do pico principal da curva de absorbância da solução aquosa de 4-nitroanilina mostrando uma pequena diferença entre os picos de absorção inicial e final.

Figura 26 - Evolução do espectro de absorção para a fotodescoloração da solução aquosa de 4-nitroanilina com (Zn,Nb)-SnO_2 de acordo com o tempo de exposição à radiação da lâmpada ultravioleta (11W).

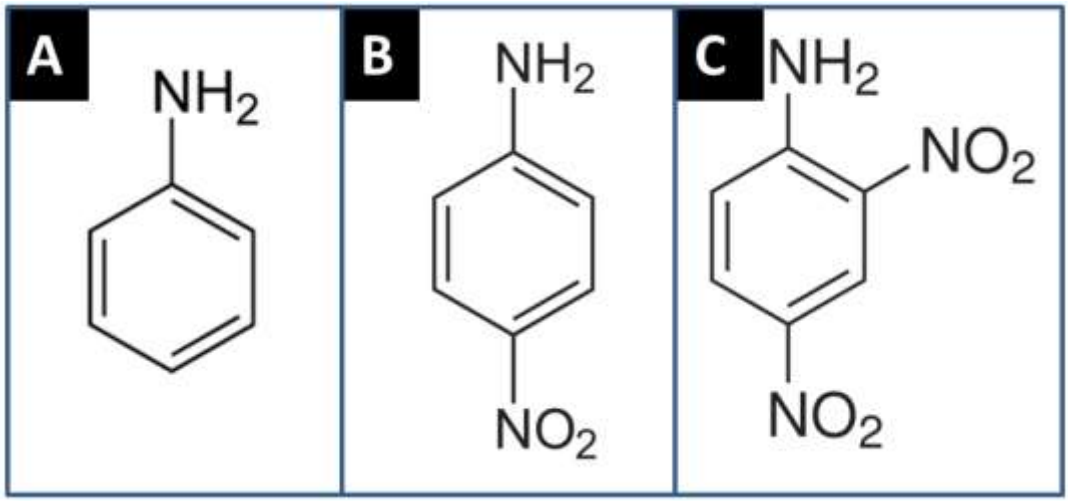


Fonte: o autor.

Tabela 5 - Valores da eficiência na fotodescoloração das soluções à base de anilina. (Lâmpada 11 W, 120 minutos de experimento)

Amostra (pico de absorção)	Fotocatalisador	Eficiência (%)
Solução Aquosa de Anilina (280 nm)	Fotólise	9,2
	(Zn,Nb)-SnO_2	12,1
	(Co,Nb)-SnO_2	10,6
Solução Aquosa de 4-nitroanilina (380 nm)	Fotólise	8,1
	(Zn,Nb)-SnO_2	11,7
	(Co,Nb)-SnO_2	8,8
Solução Aquosa de 2,4-dinitroanilina (346 nm)	Fotólise	7,8
	(Zn,Nb)-SnO_2	10,9
	(Co,Nb)-SnO_2	8,6

Figura 27 - Moléculas dos compostos (a) anilina, (b) 4-nitroanilina e (c) 2,4-dinitroanilina.



Fonte: Anilina (2016), Dinitroaniline (2016), P-nitroanilina (2016).

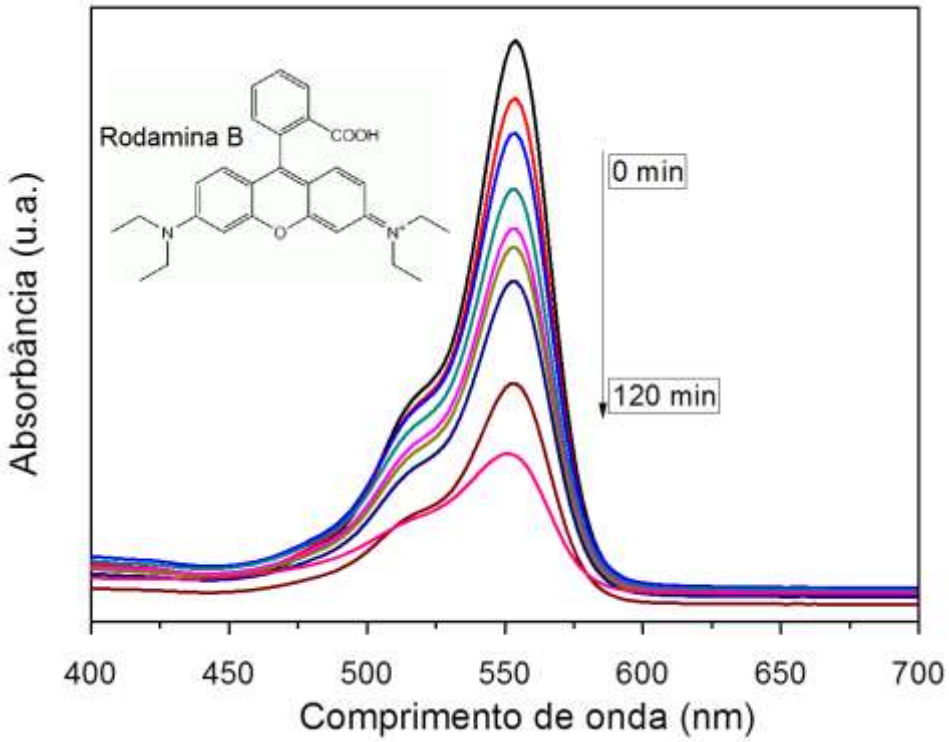
O processo de fotocatálise é, resumidamente, baseado na irradiação de um material semicondutor em que ocorre excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron/buraco (e^-/h^+) que induz as reações de oxidação e redução e assim promove a fotodegradação do composto (ABDELKADER et al., 2016; MANFROI et al., 2014). O que observamos e propomos no caso dos compostos de anilina e seus derivados na execução deste projeto é que o elétron excitado é absorvido pelas moléculas, entrando em ressonância com a estrutura aromática (Figura 27) e, devido à concentração da densidade eletrônica da pequena cadeia aromática, torna-o indisponível a formação do par elétron/buraco para a função oxidativa no processo de fotocatálise, resultando em pouca eficiência (observado na Tabela 5), sendo que a formação de uma heterojunção SnO_2:Metal (ex: platina, ouro, prata) pode aumentar a eficiência a partir da captura do elétron do semicondutor que retarda a recombinação eletrônica e favorecer para formação dos radicais de alto poder oxidativo para degradação dos compostos orgânicos.

4.2.2 Fotodegradação da Rodamina B

Prosseguindo na avaliação da potencialidade da fotoatividade dos sistemas, foram conduzidos novos experimentos relacionados à fotodescoloração do composto Rodamina B, um corante altamente utilizado pela indústria têxtil e que, se não tratado corretamente, é um dos principais responsáveis pela contaminação dos corpos de águas (rio, lagos, etc). Para a realização da fotocatálise foi adicionada à solução aquosa de rodamina B (700 mL, $1x10^{-5}$ mol/L) 0,28 g do fotocatalisador. Inicialmente foram realizados experimentos com a solução mantida sob radiação ultravioleta 9 W, e posteriormente realizados experimentos com radiação 11 W. O tempo máximo de exposição do experimento à radiação ultravioleta foi de 120 minutos, com retirada de alíquotas em tempos pré-determinados para obtenção e avaliação do espectro de absorção e verificação da evolução do decaimento do pico principal de absorção do espectro da rodamina B (544 nm).

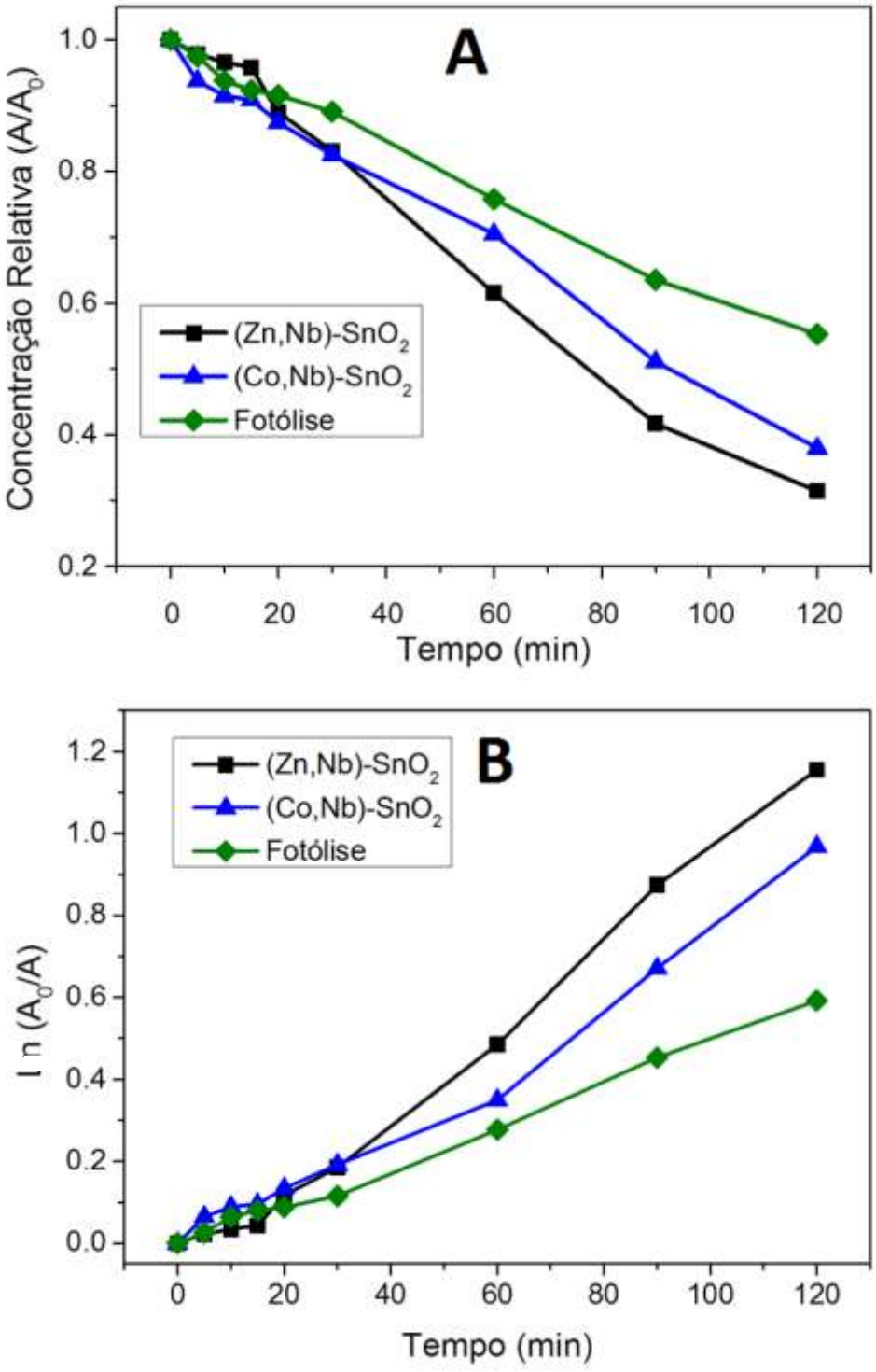
A Figura 28 mostra a evolução do espectro de UV-vis da solução exposta à radiação ultravioleta e com o pó (Zn,Nb)-SnO_2 como fotocatalisador. O comportamento de decaimento do pico principal em 554 nm (Figura 29) também foi observado para os demais experimentos de degradação de solução aquosa de rodamina B com os fotocatalisadores, indicando a degradação das moléculas.

Figura 28 - Evolução do espectro de absorção para a fotodescoloração da solução aquosa de rodamina B com (Zn,Nb)-SnO_2 durante 2 horas de exposição à radiação ultravioleta (9 W). No detalhe, a molécula do corante rodamina B.



Fonte: o autor.

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)



Fonte: o autor.

A partir dos dados obtidos foi possível constatar a eficiência dos sistemas (calculada através da Equação 33 e mostrado na Tabela 6) em relação à fotólise (experimento conduzido somente com a radiação UV, sem a presença de fotocatalisador). Enquanto que a fotólise apresentou descoloração de 44,69%, a amostras contendo zinco tiverem eficiência maior do que as amostras com cobalto, sendo isto devido a uma maior área superficial do pó (para adsorção das moléculas a serem degradadas) e também a uma maior disponibilidade de elétrons na estrutura cristalina (devido à diferença de número atômico e estado de oxidação) para participar das reações de redução-oxidação do processo fotocatalítico.

Tabela 6 - Valores da eficiência na fotodescoloração das soluções aquosas da rodamina B analisadas e suas respectivas constantes cinéticas. (Lâmpada 9 W, 120 minutos de experimento)

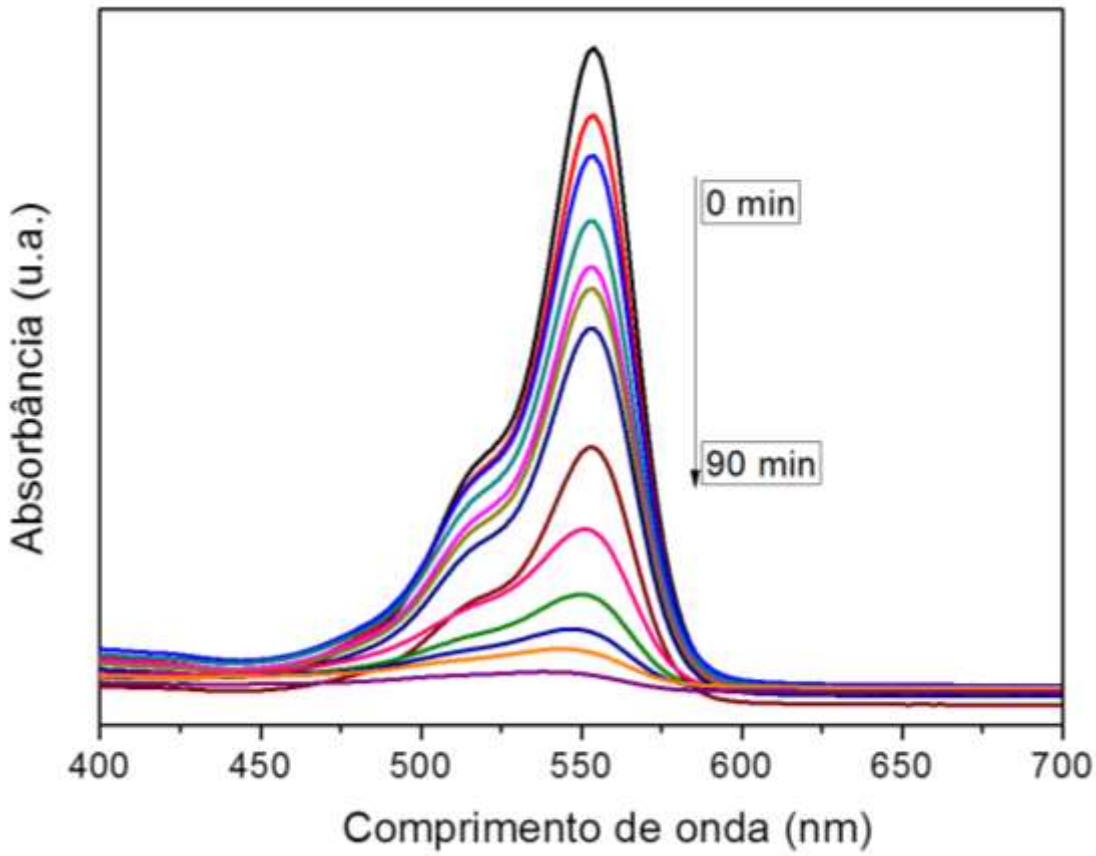
Amostra	Fotocatalisador	Eficiência (%)	Constante cinética
Solução Aquosa de Rodamina B (500 mL, 10^{-5} mol/L)	Fotólise	44,7	$3,5 \times 10^{-3}$
	(Zn,Nb)-SnO_2	68,5	$10,1 \times 10^{-3}$
	(Co,Nb)-SnO_2	62,1	$7,7 \times 10^{-3}$

Foram realizados novos experimentos fazendo uso da lâmpada Osram Puritec HNS S11W de emissão ultravioleta para verificar se há alteração da eficiência na fotodegradação da solução aquosa de Rodamina B. Foram preparados 700 mL de solução aquosa de rodamina B (10^{-5} mol/L), contendo 0,28 g do pó fotocatalisador com duração de 90 minutos de experimento. Alíquotas foram retiradas nos tempos pré-determinados de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 90 minutos, centrifugadas e analisadas por espectrofotometria de absorção.

Na Figura 30 é apresentada a evolução do espectro de UV-vis da solução analisada contendo (Zn,Nb)-SnO_2 como fotocatalisador exposta à radiação ultravioleta durante 90 minutos. O decaimento do pico principal (554 nm) também foi observado para o experimento contendo (Co,Nb)-SnO_2 como fotocatalisador, o que indica ocorrência da fotodegradação das moléculas de rodamina B. Nas Figuras 31 e 32 são apresentados os dados comparativos do decaimento do pico principal e da cinética de reação para os experimentos realizados, os parâmetros da eficiência e

da cinética da fotodegradação da solução para os sistemas sintetizados estão apresentados na Tabela 7.

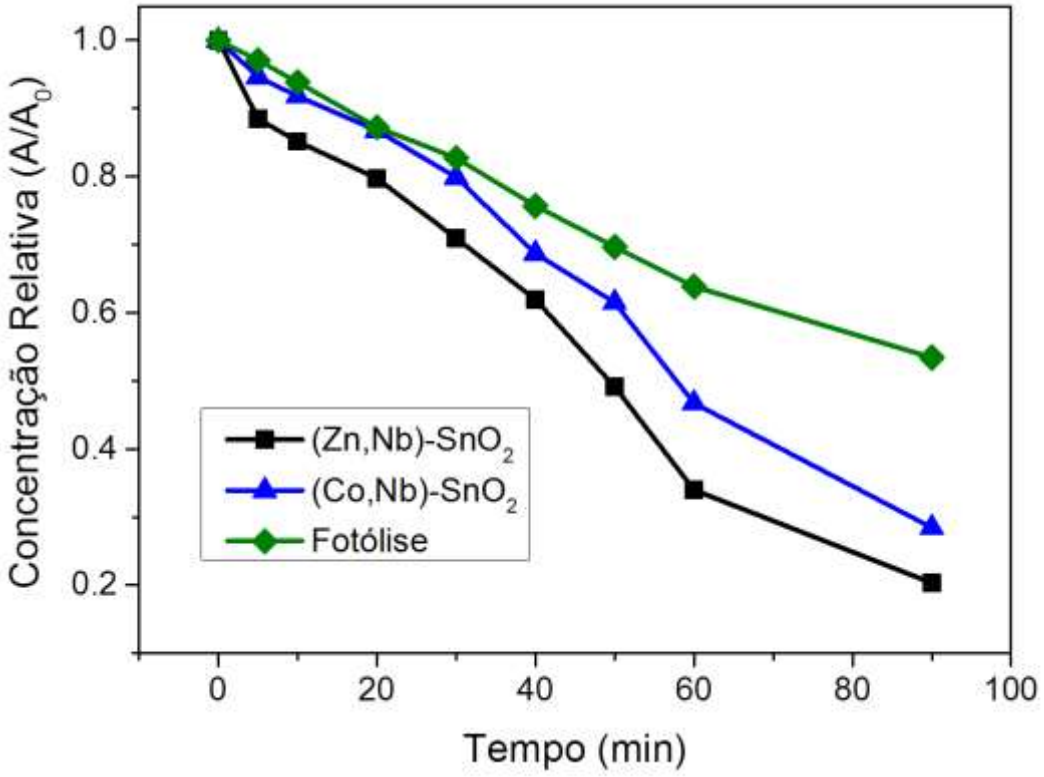
Figura 30 - Evolução do espectro de absorção para a fotodescoloração da solução aquosa de rodamina B com (Zn,Nb)-SnO_2 de acordo com o tempo de exposição à radiação ultravioleta. (Lâmpada 11 W, 90 minutos de experimento)



Fonte: o autor.

Como observado na Figura 30, há uma intensificação no decaimento do pico principal do espectro UV-Vis da solução aquosa de Rodamina B, em um tempo inferior, quando comparado à fotodescoloração da solução submetida à radicação UV da lâmpada de 9 W (Figura 28). Na Figura 31 é feita a comparação da evolução da eficiência entre os fotocatalisadores à base de SnO_2. Todos os materiais apresentaram eficiência superior ao experimento de fotólise e, novamente, o (Zn,Nb)-SnO_2 apresentou melhor resultado de 79,7% na fotodescoloração da solução aquosa de rodamina B. As curvas cinética dos ensaios fotocatalíticos são mostradas na Figura 32, e os dados de eficiência e constante cinética dos experimentos de fotocatálise com os pós de SnO_2 estão apresentados na Tabela 7.

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).



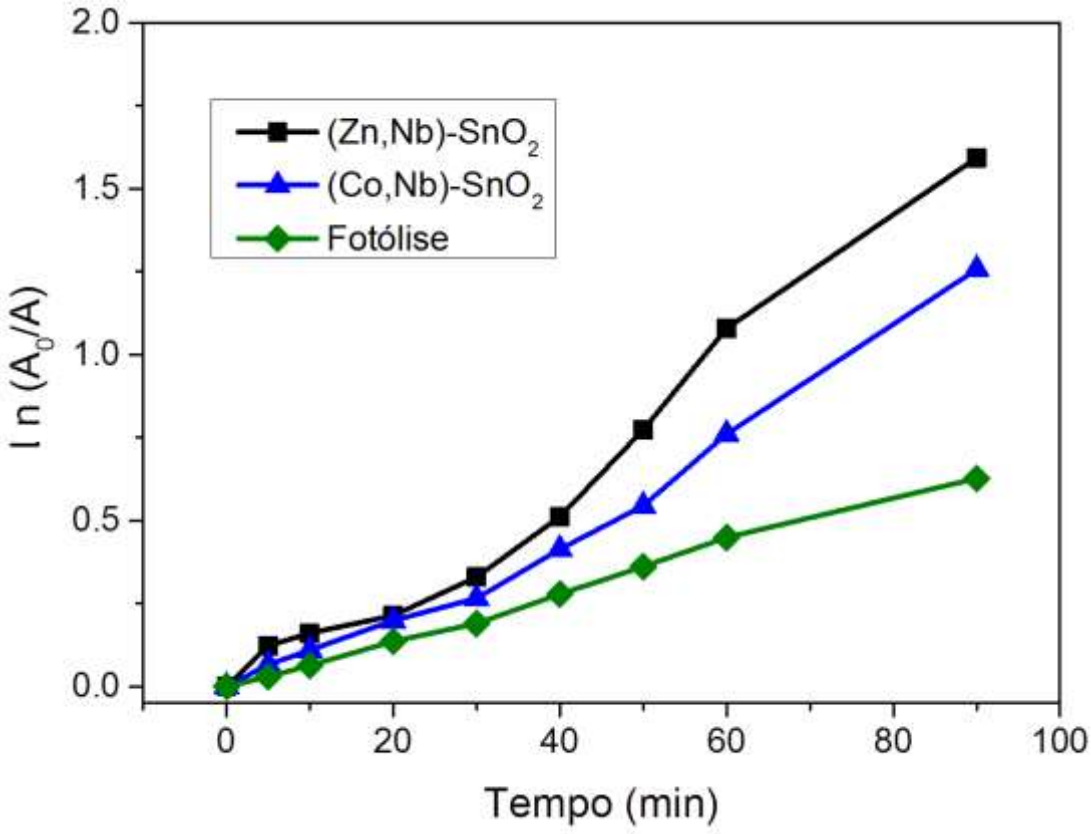
Fonte: o autor.

A utilização de uma lâmpada mais forte em 2 Watts indicou um discreto aumento (4 % maior) na eficiência de fotodegradação da fotólise com 30 minutos a menos de reação. Levando em consideração o tempo de 90 minutos quando utilizada a lâmpada de 9 W, foi constatado eficiências de 58,3% para (Zn,Nb)-SnO_2 e 48,9% para o (Co,Nb)-SnO_2, resultados estes que, quando modificado o sistema para uso da lâmpada de 11 W, foram melhorados em 36,7% e 46,2% respectivamente, evidenciando sua potencialidade para aplicações fotocatalíticas.

A eficiência maior do sistema de SnO_2 dopado com zinco (~80%) frente ao sistema dopado com cobalto (71%) pode ser relacionado com a natureza química do dopante em questão, visto que o zinco tem número atômico maior (Z = 30) que o cobalto (Z = 27), há uma quantidade maior de elétrons disponíveis para a excitação da banda de valência para a banda de condução, além de maior área superficial para gerar maior quantidade de pares elétrons/buraco (e^-/h^+) que influenciará na

produção de radicais hidroxilas e consequentemente no resultado final da eficiência fotocatalítica.

Figura 32 - Curva da cinética de fotodescoloração das soluções de rodamina B com os respectivos pós fotocatalisadores. (Lâmpada 11 W, 90 minutos de experimento)



Fonte: o autor.

Tabela 7 - Valores da eficiência na fotodescoloração das soluções aquosas da rodamina B analisadas e suas respectivas constantes cinéticas. (Lâmpada 11 W, 90 minutos de experimento)

Amostra	Fotocatalisador	Eficiência (%)	Constante cinética
Solução Aquosa de Rodamina B (700 mL, 10^{-5} mol/L)	Fotólise	46,5	$7{,}1 \times 10^{-3}$
	$(Zn,Nb)\text{-}SnO_2$	79,7	$17{,}7 \times 10^{-3}$
	$(Co,Nb)\text{-}SnO_2$	71,5	$13{,}5 \times 10^{-3}$

4.3 Deposição dos Filmes e Caracterização Sensora

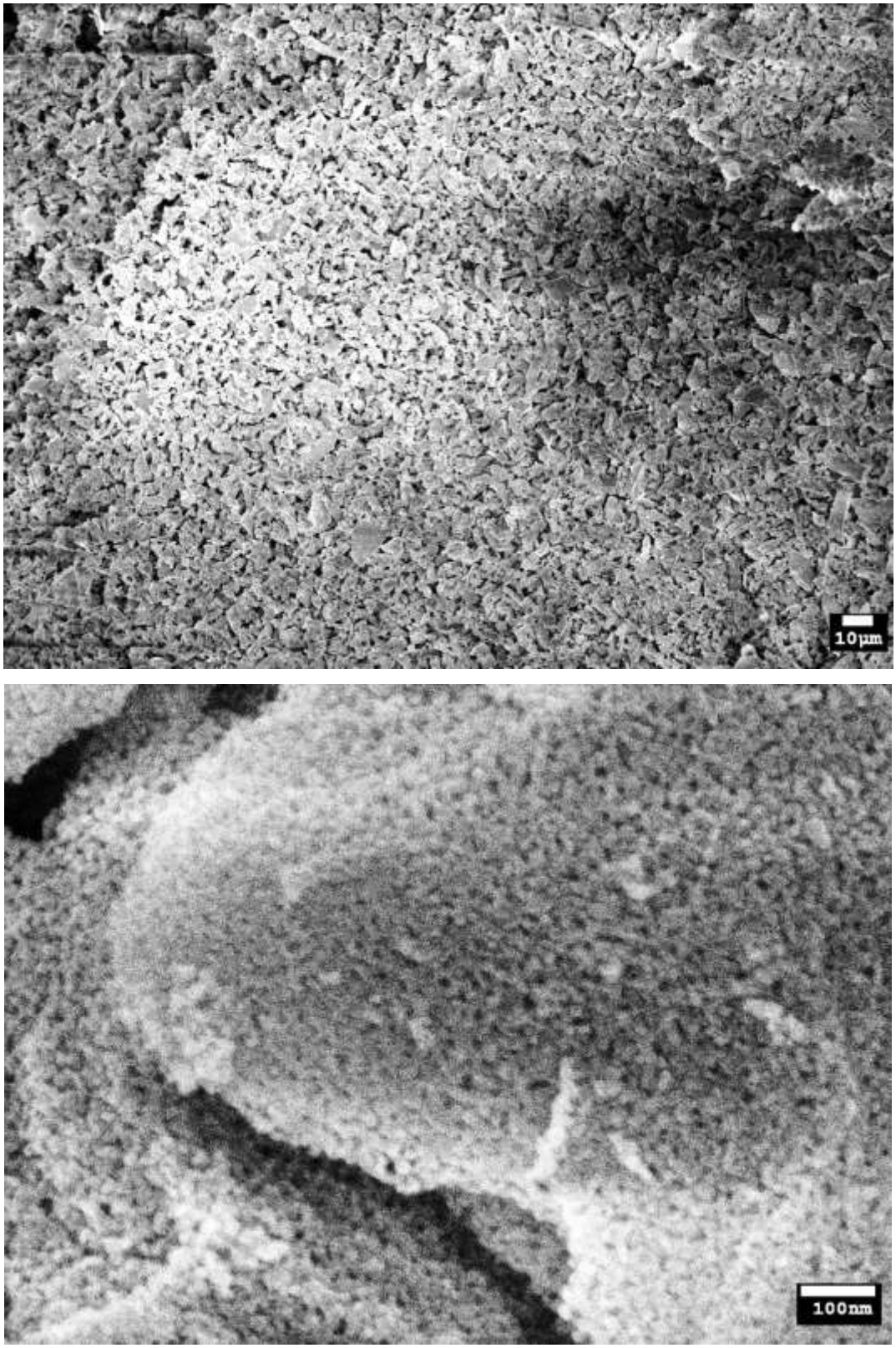
A obtenção dos filmes para avaliação da propriedade sensora ocorreu conforme procedimento descrito no item 3.6. A deposição das partículas foi em substrato de alumina com eletrodos interdigitais de ouro, o qual foi acoplado ao pólo negativo da célula eletroforética para a deposição das partículas da suspensão. Devido à baixa condutividade do substrato, foi necessária a adição de iodo à suspensão alcóolica das partículas para conferir carga superficial e melhorar a taxa de deposição das mesmas através da eletroforese.

Para a obtenção dos filmes de (Zn,Nb)-SnO_2 (Figuras 33 e 34) foram adicionadas 6 mg de iodo. Após homogeneização, a suspensão foi levada ao sistema de deposição eletroforética e aplicada 2 kV durante 30 segundos na célula do sistema de eletroforese. Após a deposição das partículas, os filmes de (Zn,Nb)-SnO_2 foram tratados termicamente em forno microondas a 600 °C por 10 minutos (taxa de aquecimento = 10 °C/min), tanto em atmosfera de ar ambiente como também com injeção de O_2.

Para a suspensão contendo (Co,Nb)-SnO_2 (Figuras 35 a 37), foi necessário adição de 12 mg de iodo. Os filmes deste sistema foram depositados com aplicação de 2 kV por tempos diferentes: 30 e 60 segundos, a fim de verificar a influência da espessura na resposta sensora. Os filmes de (Co,Nb)-SnO_2 foram tratados utilizando menor temperatura (500 °C/10 minutos) pois o cobalto induz mais defeitos na rede cristalina e promove um maior transporte de massa e favorece ao crescimento de grãos, visando evitar a formação de fase líquida e fechamento dos poros. O uso de maior tempo de deposição está relacionado com maior quantidade de material depositado, gerando filme mais espesso e menos porosos, minimizando a área contato/adsorção do gás, e consequentemente na geração da resposta.

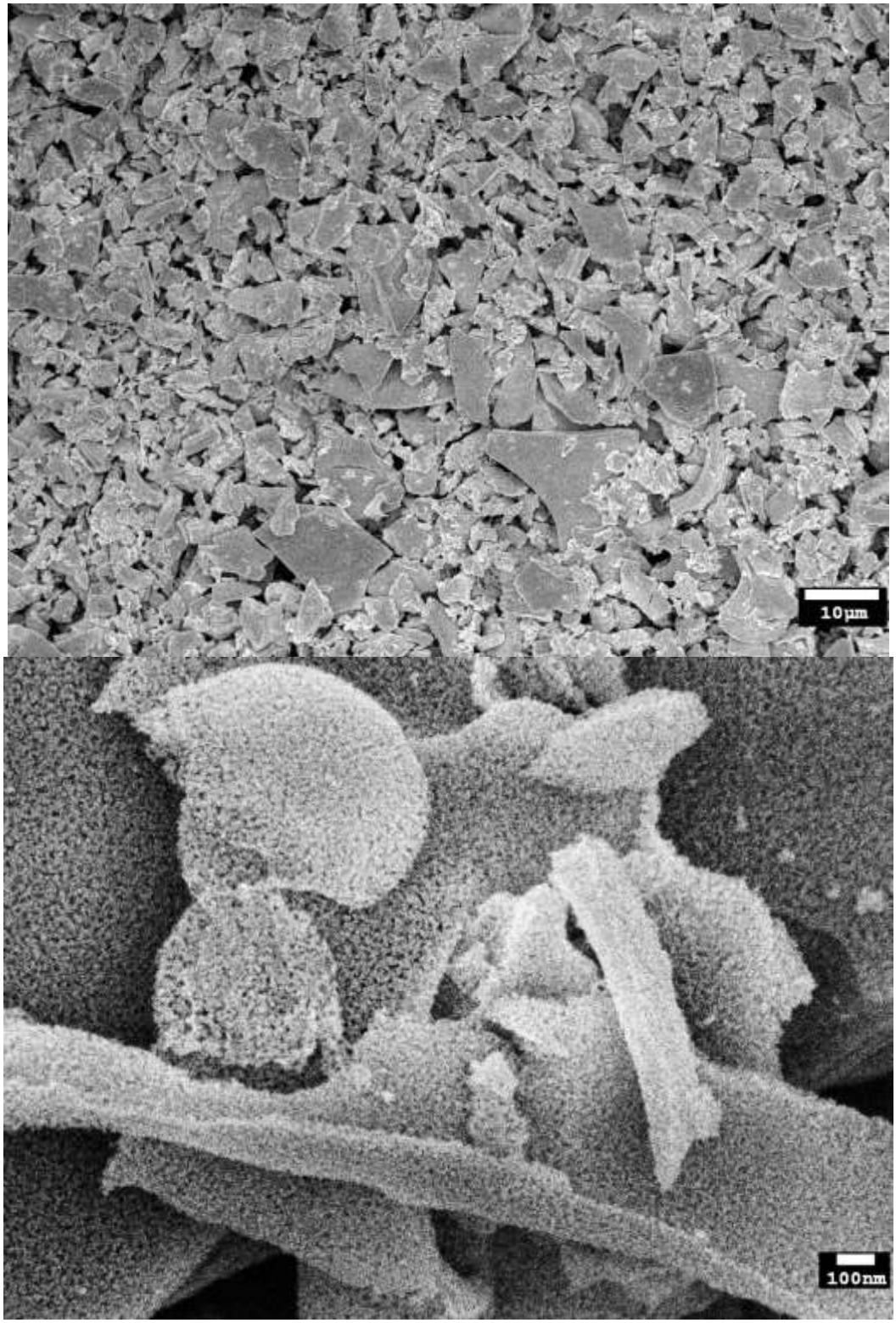
Em todos os filmes (Figuras 33 a 37) é possível observar filmes porosos contendo aglomerados de grãos nanométricos, Quando se utiliza atmosfera rica em O_2, o oxigênio fica adsorvido na superfície do grão, diminuindo defeitos superficiais como concentração de vacâncias de oxigênio na superfície e ocasionam diminuição da resposta sensora.

Figura 33 - MEV_FEG do filme sensor de (Zn,Nb)-SnO_2 depositado a 2 kV durante 30 segundos e tratado termicamente 600 °C por 10 minutos. Diferentes magnificações.



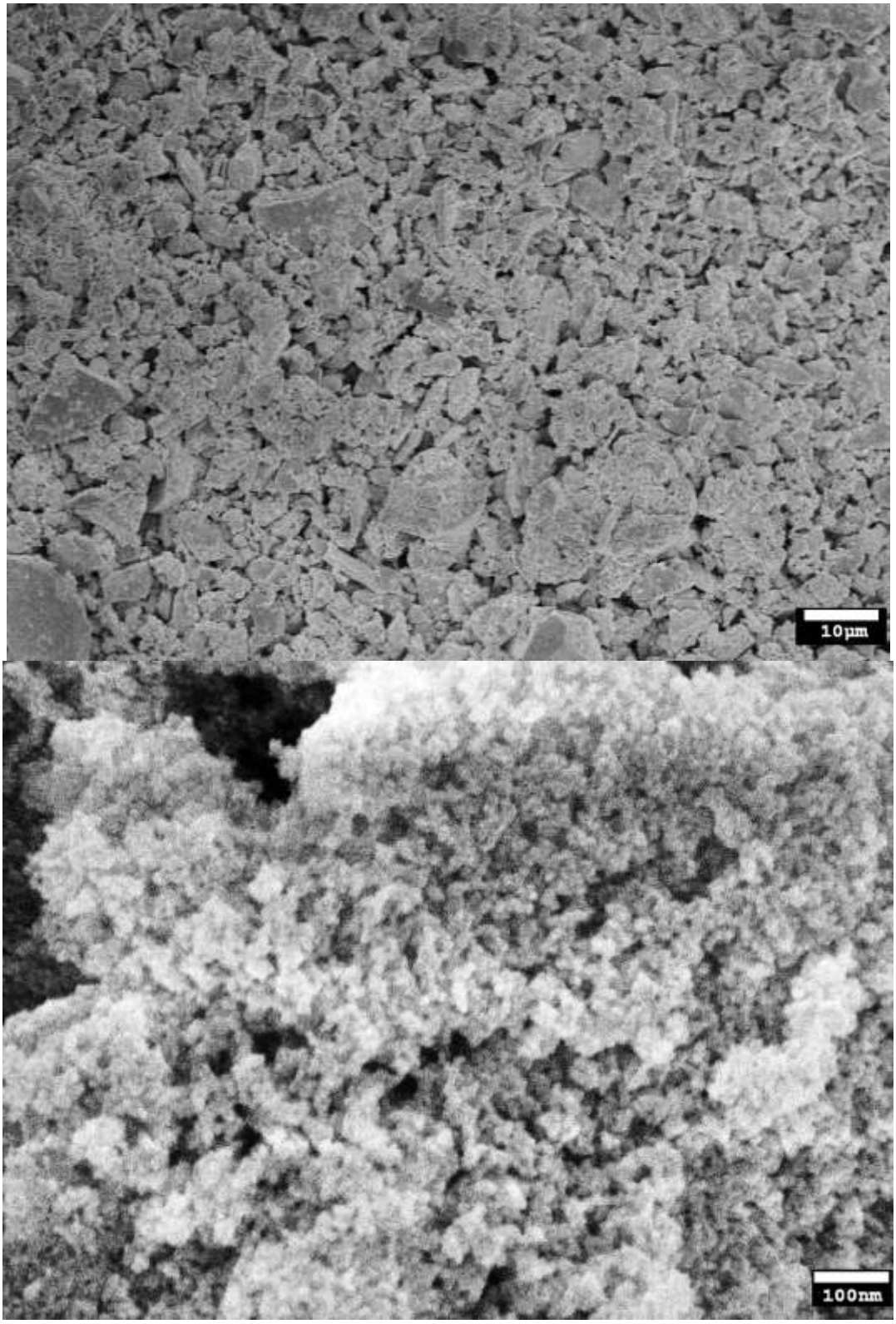
Fonte: o autor.

Figura 34 - MEV_FEG do filme sensor de (Zn,Nb)-SnO_2 depositado a 2 kV durante 30 segundos e tratado termicamente 600 °C por 10 minutos com atmosfera rica em oxigênio. Diferentes magnificações.



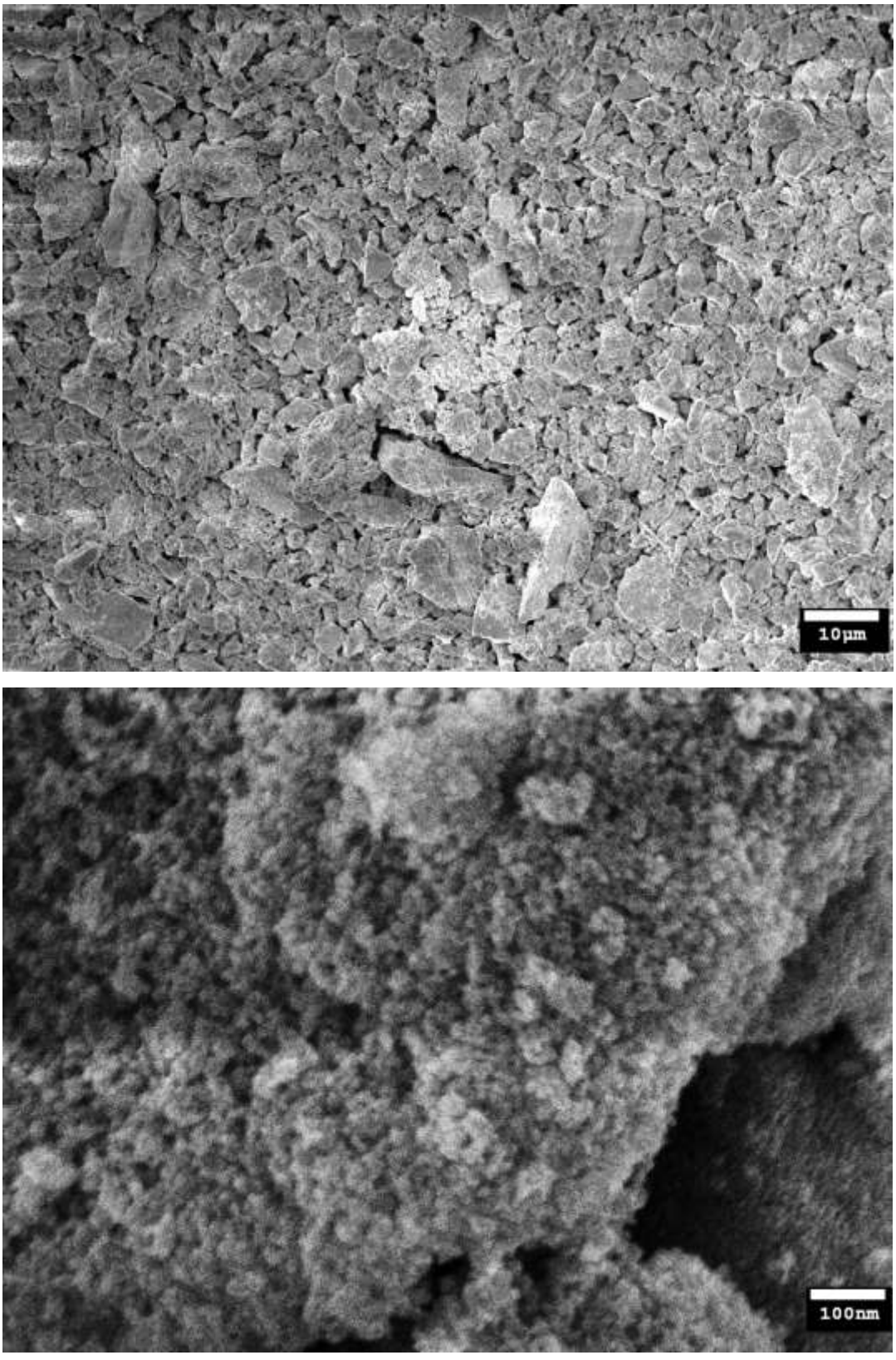
Fonte: o autor.

Figura 35 - MEV_FEG do filme sensor de (Co,Nb)-SnO_2 depositado a 2 kV durante 30 segundos e tratado termicamente 500 °C por 10 minutos. Diferentes magnificações.



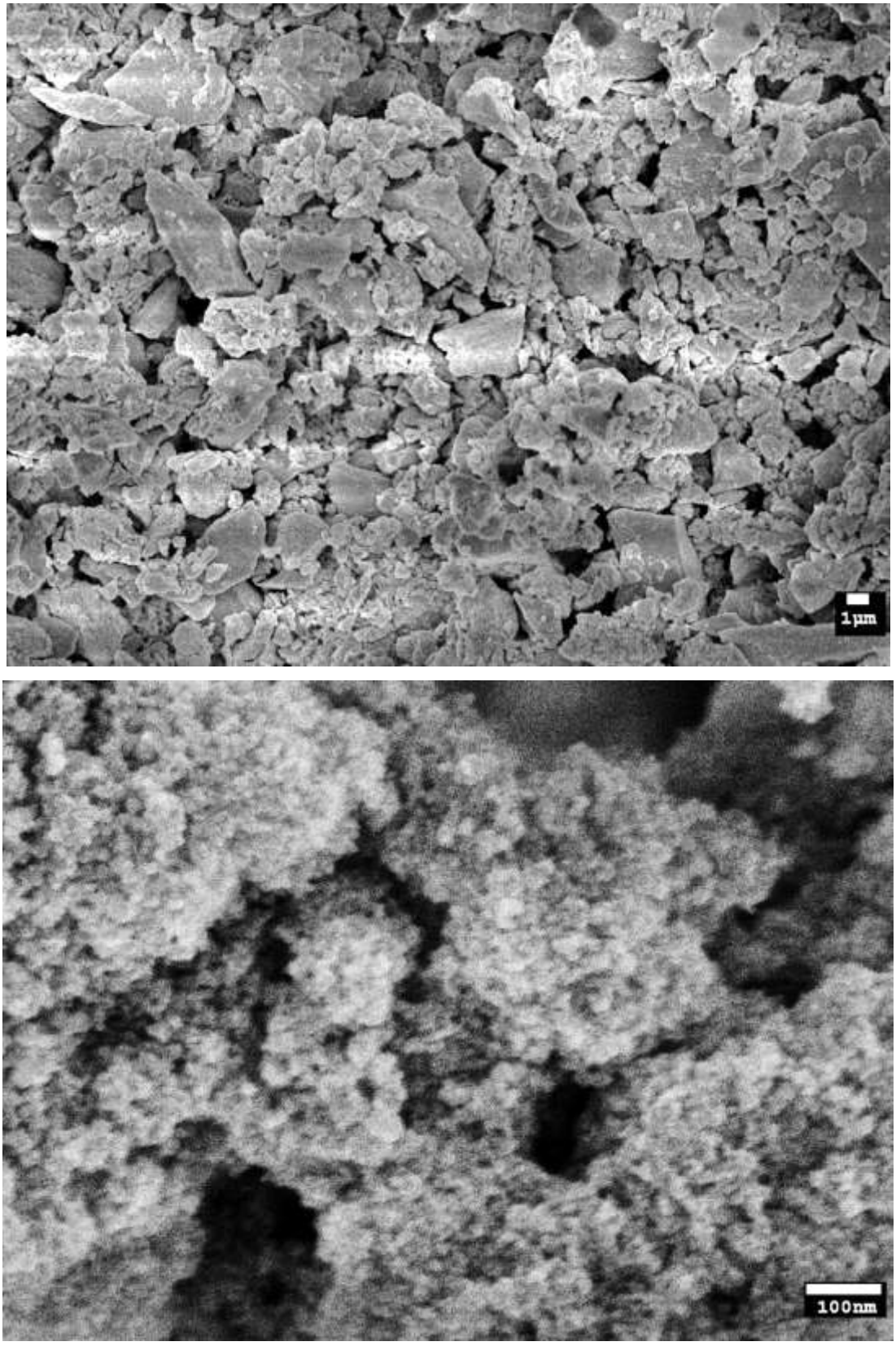
Fonte: o autor.

Figura 36 - MEV_FEG do filme sensor de (Co,Nb)-SnO_2 depositado a 2 kV durante 1 minuto e tratado termicamente 500 °C por 10 minutos. Diferentes magnificações.



Fonte: o autor.

Figura 37 - MEV_FEG do filme sensor de (Co,Nb)-SnO_2 depositado a 2 kV durante 1 minuto e tratado termicamente 500 °C por 10 minutos com atmosfera rica em oxigênio. Diferentes magnificações.



Fonte: o autor.

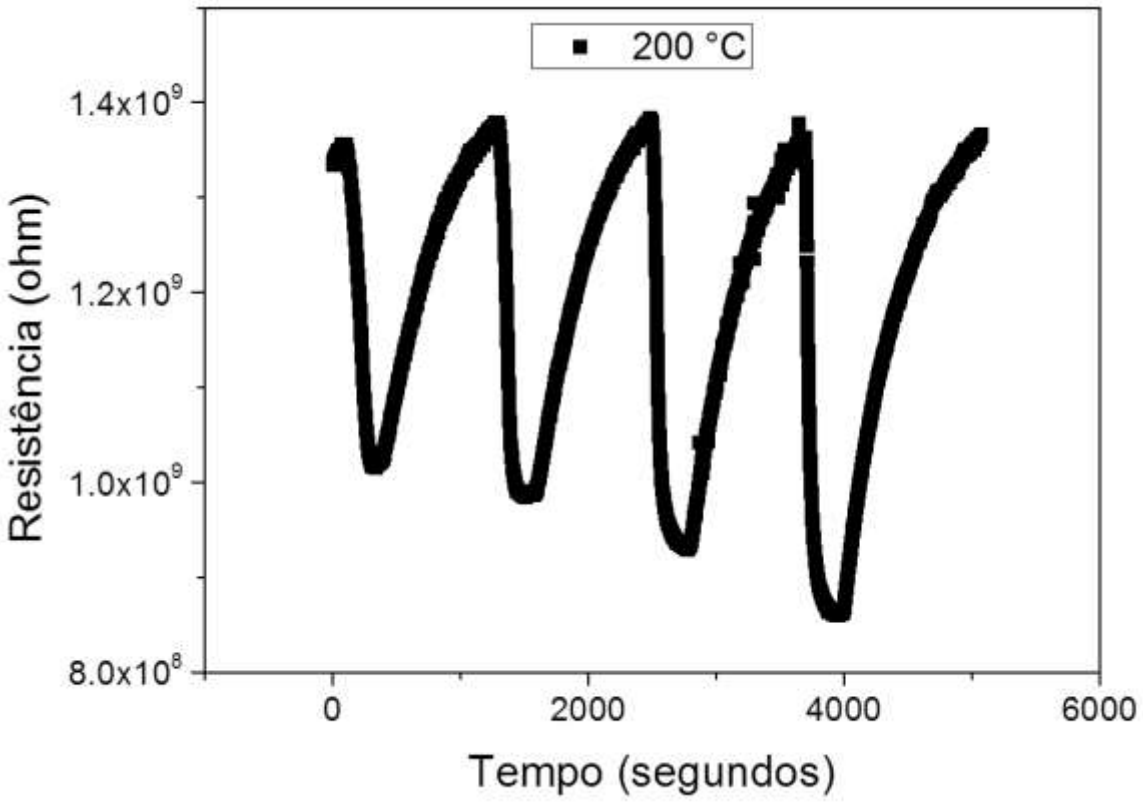
Os filmes depositados no substrato de alumina foram caracterizados quanto à sua atividade sensora sendo exposto por 5 minutos na presença do gás monóxido de carbono em diferentes quantidades. Inicialmente ocorreu a caracterização a 10 ppm e depois a concentração foi aumentada gradativamente para 20, 40 e por fim 100 ppm. Ao término da injeção de gás e registro da resposta elétrica numa determinada concentração, foi realizada a limpeza do ambiente e da superfície do filme utilizando fluxo de ar sintético por 30 minutos na câmara de análise, seguindo então para a caracterização elétrica na presença de uma maior concentração de gás.

Inicialmente foi realizada análise exploratória para determinação da temperatura de trabalho (Figuras 38 a 40) na qual o sensor apresenta melhor resposta, utilizando 200, 250 e 300 °C. Foi determinada a temperatura de operação de 300 °C para as demais análises pois esta apresentou a melhor dessorção do gás, indicado pela formação da linha base. Nas temperaturas de 200 e 250 °C a formação da linha base poderia ser observada com um tempo maior da injeção do gás de arraste para desorção do gás da superfície dos grãos de SnO_2. Após a extração dos dados e o calculo da relação $R_{Ar}/R_{Gás}$ é possivel observar que a resposta é semelhante nas temperaturas analisadas, de acordo com a Tabela 8. Verifa-se também que ocorre diminuição da resistência quando aumenta a temperatura de análise.

Os filmes foram então caracterizados a 300 °C na presença do gás monóxido de carbono utilizando, gradativamente, concentrações de 10, 20, 40 e 100 ppm, mostrados nas Figuras 40 a 44. Nestes gráficos é possível observar a formação da linha base (desorção do gás da superficie dos filmes) e também o curto tempo de resposta para detecção do gás na câmara de análise, observado pelo parâmetro t_1 indicado na Figura 7, demonstrando assim rapidez na detecção do gás e na possibilidade de reutilização do filme para novas caracterizações. Os dados das resistencias e das repostas sensoras para a maior concentração estão apresentados na Tabela 9.

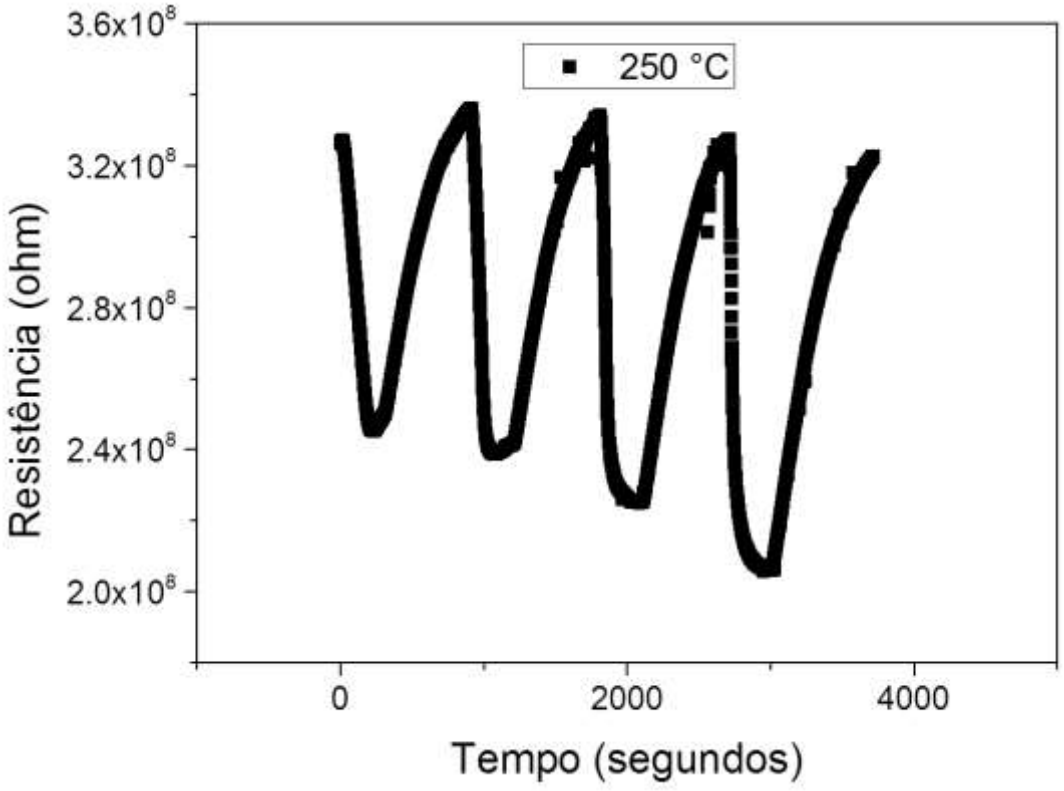
A resposta sensora, representando a variação da resistência elétrica dos materiais, foi determinada pela relação $R_{ar}/R_{gás}$, onde Rgás é a resistência elétrica medida quando os materiais foram expostos ao gás monóxido de carbono e Rar é a resistência elétrica medida na presença em atmosfera de ar sintético

Figura 38 - Gráfico da resposta sensora do filme (Zn,Nb)-SnO_2 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.



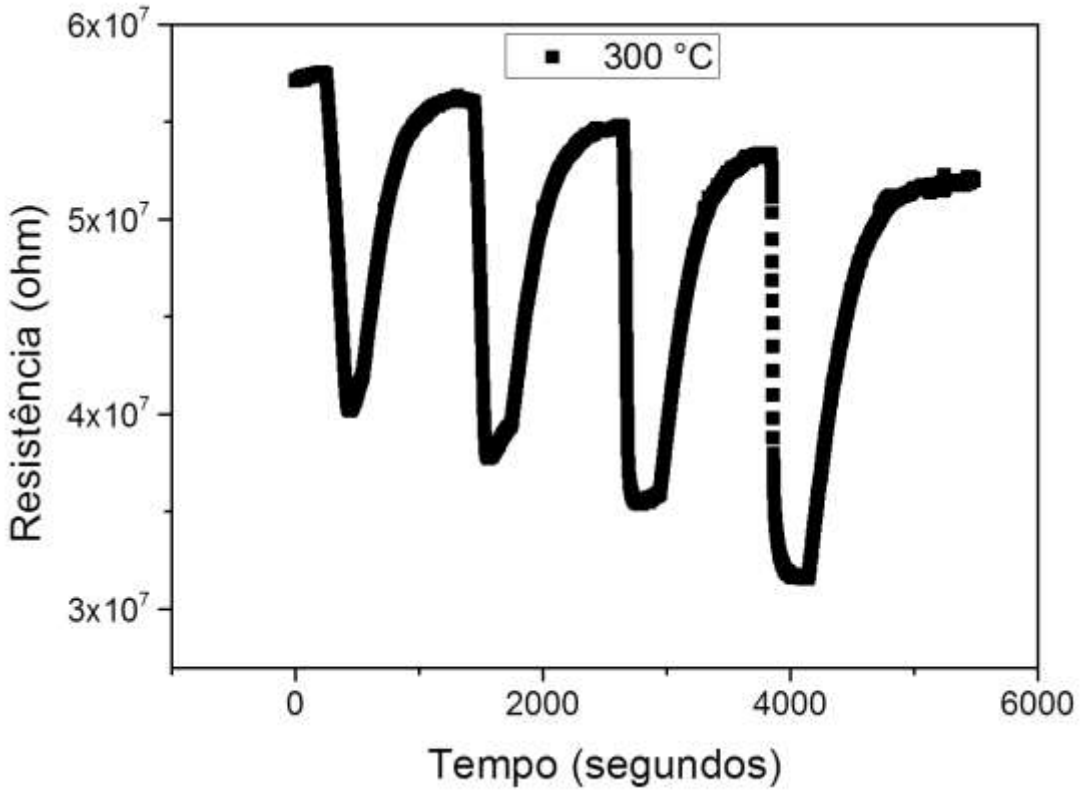
Fonte: o autor.

Figura 39 - Gráfico da resposta sensora do filme (Zn,Nb)-SnO_2 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.



Fonte: o autor.

Figura 40 - Gráfico da resposta sensora do filme (Zn,Nb)-SnO_2 a 300 ºC 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.

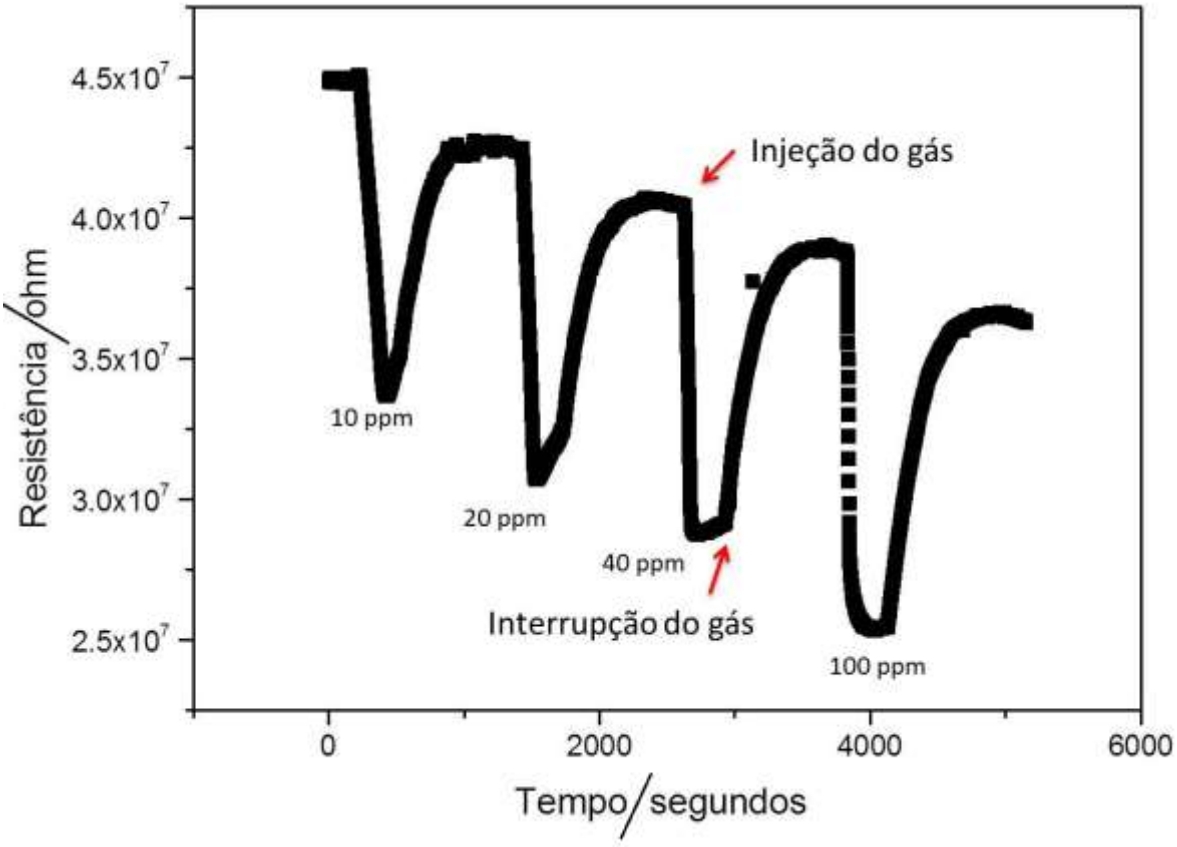


Fonte: o autor.

Tabela 8 - Dados extraídos após caracterização sensora na presença de CO (monóxido de carbono - 100 ppm) em diferentes temperaturas do filme (Zn,Nb)-SnO_2 depositado a 2kV durante 30 segundos e tratado termicamente a 600 °C por 10 min em forno microondas.

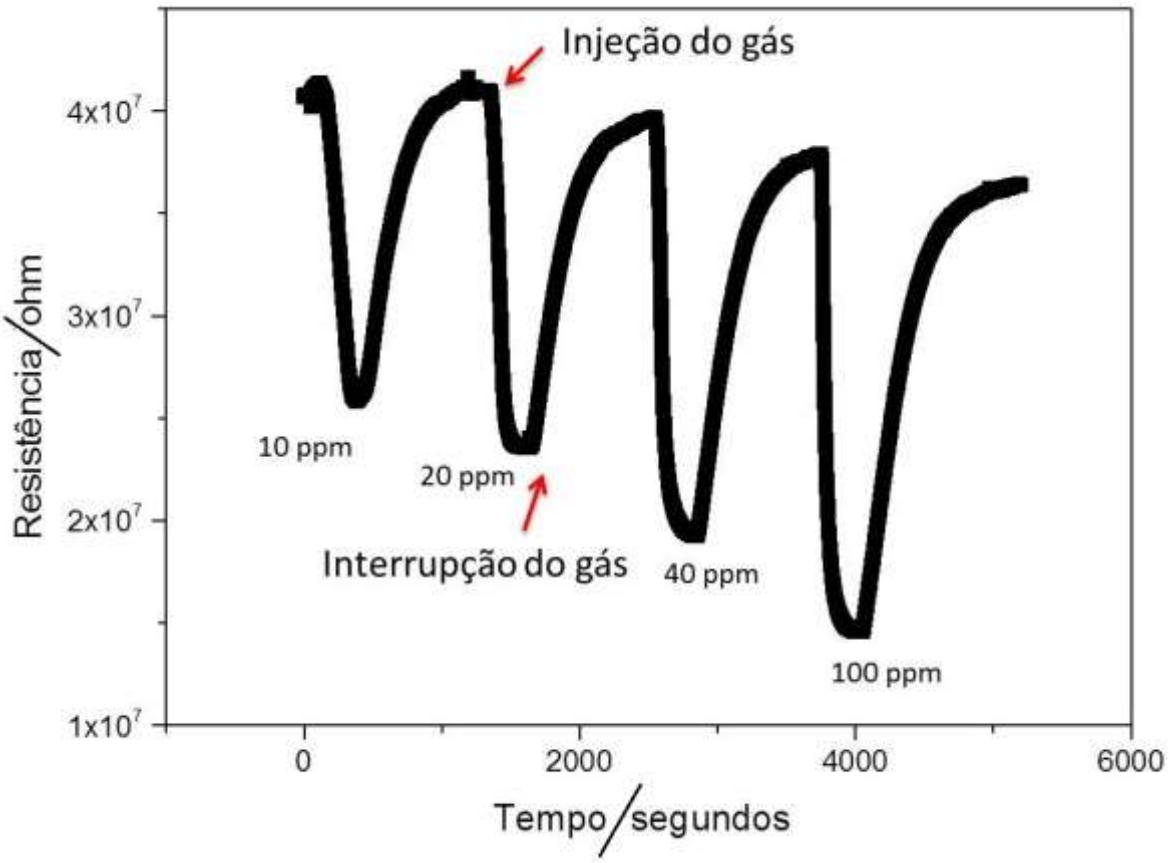
Temperatura de Análise / °C	Resistência (R_{Ar}) na presença de ar sintético / Ω	Resistência ($R_{Gás}$) na presença de gás / Ω	Resposta ($R_{Ar}/R_{Gás}$)
200	$1{,}41x10^9$	$8{,}62x10^8$	1,6
250	$3{,}37x10^8$	$2{,}06x10^8$	1,6
300	$5{,}17x10^7$	$3{,}15\ x10^7$	1,6

Figura 41 - Gráfico da resposta sensora do filme (Zn,Nb)-SnO_2 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_2.



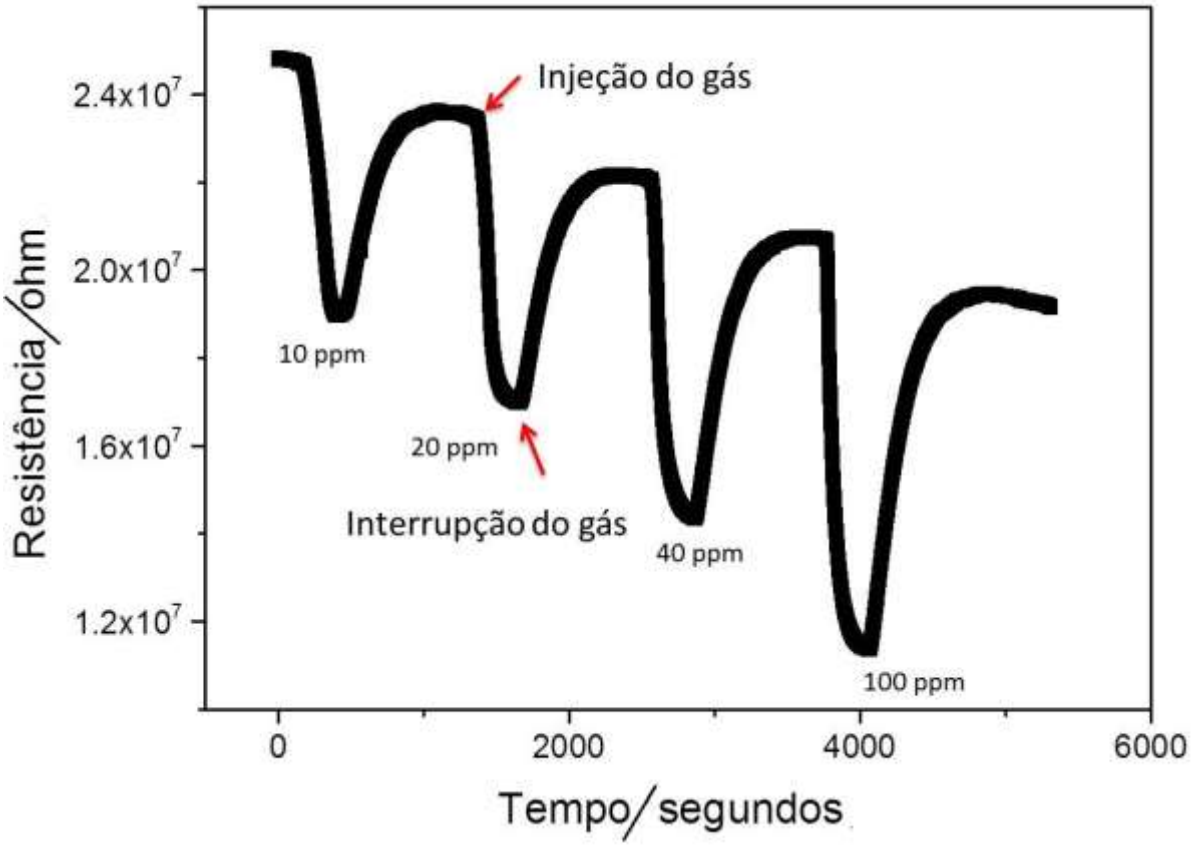
Fonte: o autor.

Figura 42 - Gráfico da resposta sensora do filme (Co,Nb)-SnO_2 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.



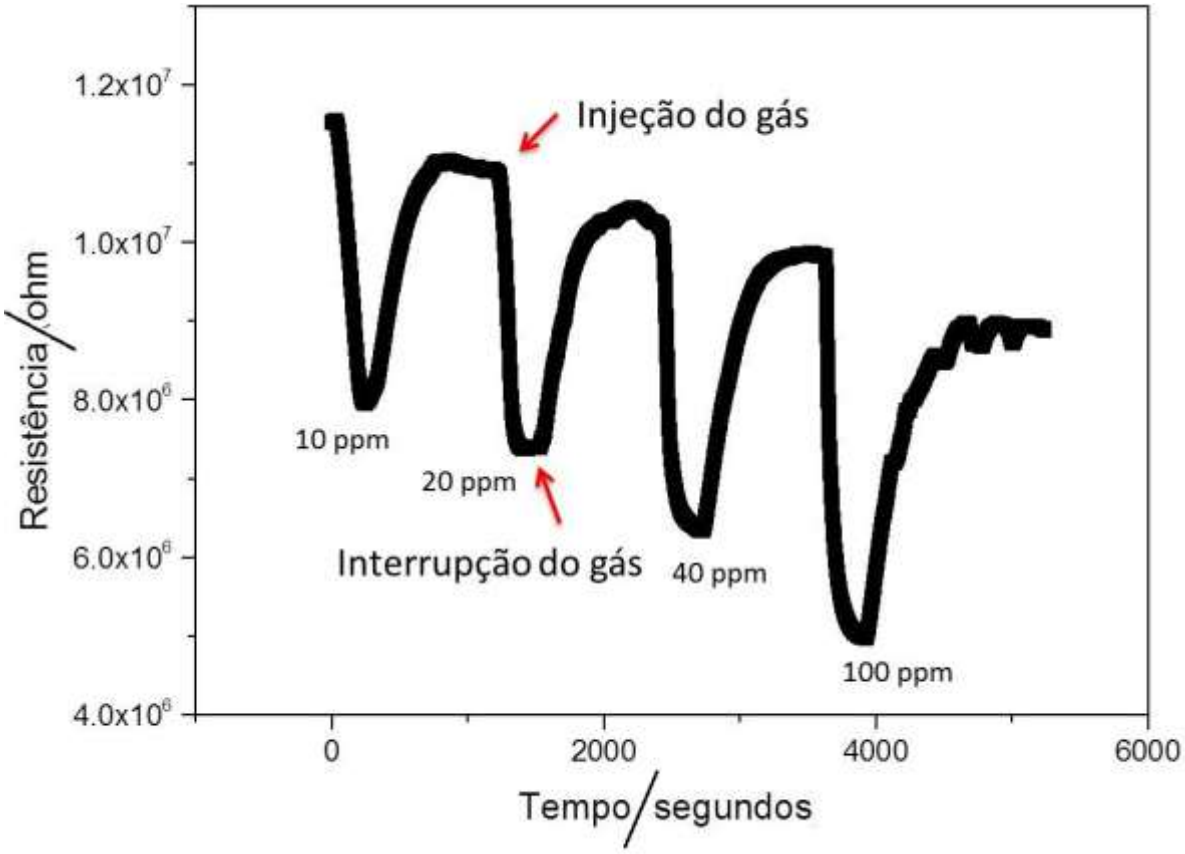
Fonte: o autor.

Figura 43 - Gráfico da resposta sensora do filme (Co,Nb)-SnO_2 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.



Fonte: o autor.

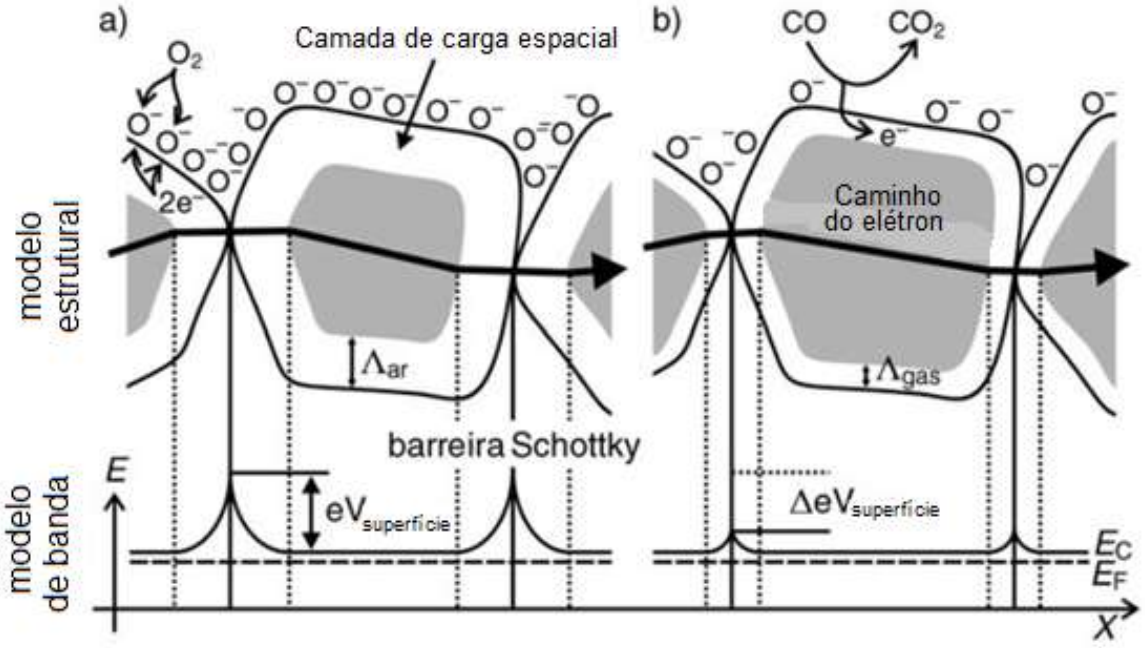
Figura 44 - Gráfico da resposta sensora do filme (Co,Nb)-SnO_2 a 300 °C na presença de monóxido de carbono nas concentrações de 10, 20 40 e 100 ppm. Filme depositado a 2 kV durante 1 min, tratado a 500 °C por 10 min, atmosfera de O_2.



Fonte: o autor.

Na presença do gás monóxido de carbono as espécies O^- que estão adsorvidas na superfície do filme interagem com as partículas gasosas (processo de oxidação) e ocorre a liberação dos elétrons ligados ao oxigênio, fazendo com que haja diminuição da camada de depleção (como mostrado na Figura 45), diminuindo a barreira de potencial entre os grãos e aumentando assim a condutividade eletrônica no filme.

Figura 45 - Representação esquemática do modelo estrutural e modelo de bandas do mecanismo condutor do SnO_2 (a) em uma tamosfera rica em oxigênio e (b) em uma atmosfera rica em CO.



Fonte: Adaptado de Franke, Koplin e Simon (2006) e Schierbaum et al. (1991).

Como pode ser observado na Tabela 8 a resistência do filme (Zn,Nb)-SnO_2, tanto na presença de ar (R_{Ar}) como na presença do gás CO ($R_{Gás}$), diminui quando ocorreu o aumento da temperatura de análise, porém a resposta sensora determinada pela relação entre os valores de resistencia na presença de ar sintético e na presença do gás analisado é a mesma ($R_{Ar}/R_{Gás}$ = 1,6) para as diferentes tempreraturas de análise. Adoutou-se então a temperatura fixada em 300 °C pois o gráfico apresenta formação de uma linha de base ao final da exposição ao gás e quando realizado a limpeza do ambiente, indicando que houve adsorção da quantidade do gás na câmara de análise e dessorção do gás da superfície do filme, para que seja possível análise sequencial a uma concentração maior sem que haja influência da quantidade anteriormente utilizada na câmara.

Tabela 9 - Dados extraídos após caracterização sensora dos filmes a 300 °C na presença de monóxido de carbono (100 ppm).

Filme	Condições de Deposição e Tratamento Térmico	R_{Ar} / Ω [a]	$R_{Gás}$ / Ω [b]	Resposta ($R_{Ar}/R_{Gás}$)	Sensibilidade / %
(Zn,Nb)-SnO_2	2 kV durante 30 seg; 600 °C por 10 min	$5,17x10^7$	$3,15 x10^7$	1,6	39,1
(Zn,Nb)-SnO_2	2 kV durante 30 seg; 600 °C por 10 min; atm O_2	$3,88x10^7$	$2,53x10^7$	1,5	34,8
(Co,Nb)-SnO_2	2 kV durante 30 seg; 500 °C por 10 min	$3,79x10^7$	$1,45x10^7$	2,6	61,8
(Co,Nb)-SnO_2	2 kV durante 1 min; 500 °C por 10 min	$2,07x10^7$	$1,14x10^7$	1,8	44,9
(Co,Nb)-SnO_2	2 kV durante 1 min; 500 °C por 10 min; atm O_2	$9,82x10^6$	$5,52x10^6$	1,7	43,8

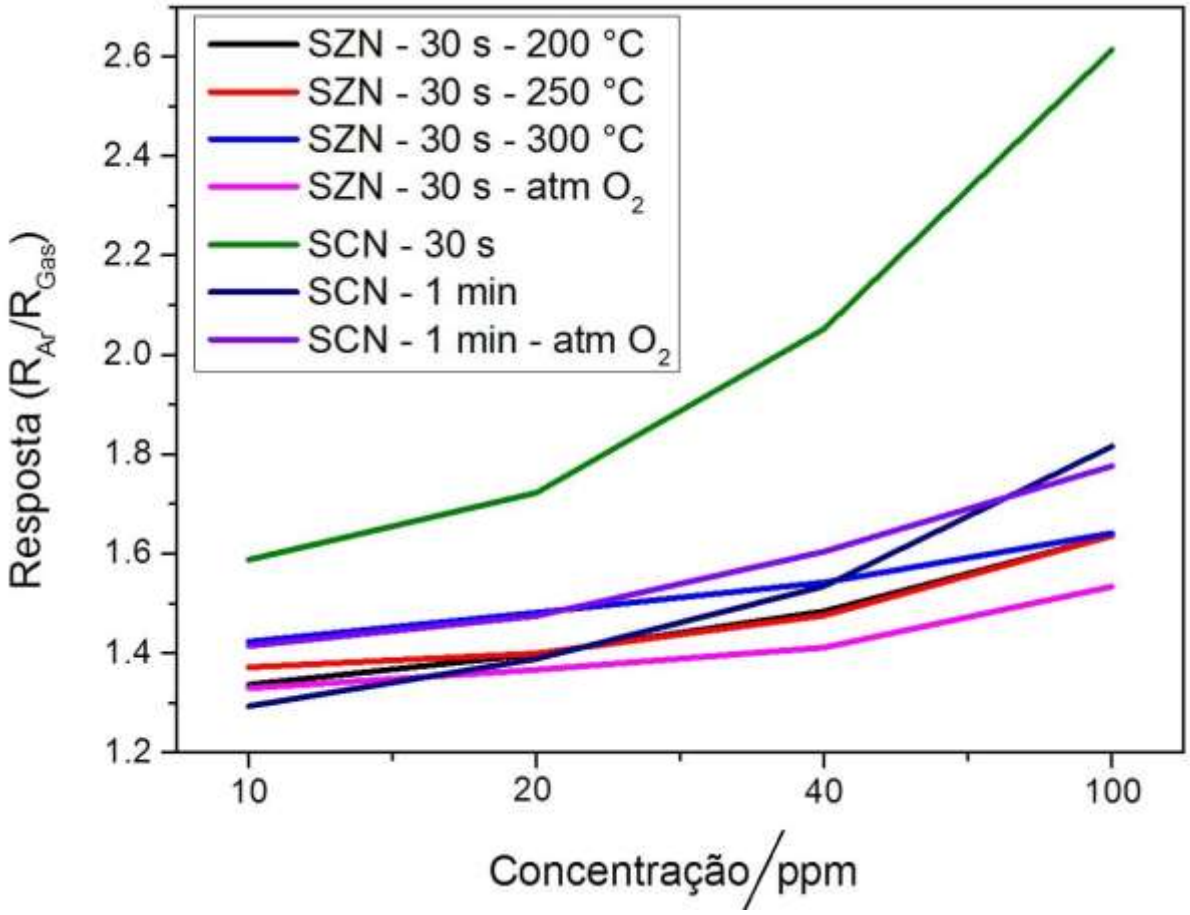
[a]Resistência na presença de ar sintético; [b]Resistência na presença do gás CO.

Os filmes dopados com zinco-nióbio apresentam resistência maior que os filmes dopados com cobalto-nióbio e, também é possivel constatar que os filmes tratados termicamente em atmosfera rica em oxigênio apresentaram menor resistência. A utilização da atmosfera de O_2 favorece ao crescimento de grão fechamento de porosno aglomerado de partículas, diminuindo a área superficial para adsorção do gás na superfície do grão, aumentando a condutividade, conforme a Tabela 9.

Os filmes dopados com cobalto apresentaram uma melhor resposta sensora ($R_{Ar}/R_{Gás}$), visto que este dopante promove maior presença de defeitos na superfície dos grãos para xdscfinteração com o gás CO. Os filmes tratados em atmosfera de O_2 apresentaram menor resposta sensora, como explicado anteriormente, devido à menor concentração de vacâncias de oxigênio como sítios ativos para interação com o gás. O filme do material dopado com cobalto-nióbio e depositado com menor tempo apresentou melhor resposta sensora, fato este que pode ser relacionado com

maior presença de poros por possuir menor interação das particulas, o que confere maior área superficial para interação com o monóxido de carbono. Na Figura 46 são apresentados todas as respostas sensoras nas demais concentrações do gás CO, onde é visível que o filme (Co,Nb)-SnO_2 (depositado a 2 kV por 30 segundos) apresenta os maiores valores da resposta sensora em todas as concentrações utilizadas nas análises.

Figura 46 - Variação da resposta ($R_{Ar}/R_{Gás}$) dos filmes de acordo com a concetração do gás na câmara da análise.



Fonte: o autor.

Foram encontrados poucos trabalhos disponiveis na literatura sobre a propriedade sensora de semicondutores à base de dióxido de estanho. A Tabela 10 apresenta uma comparação com alguns dos dados disponíveis em artigos com o melhor resultado da resposta do materiai deste trabalho ao gás monóxido de carbono.

Tabela 10 - Comparativo da resposta sensora com os dados da literatura.

Sistema Sensor	Processamento	Tratamento Térmico	Condições de Análise	Resposta (R_{AR}/R_{GAS})	Ref.
SnO_2-(1,00)Co-(0,05)Nb_2O_5	Sintese Química Filme por EPD	Forno Microondas 500 °C/10 min	300 °C Self-Heating 100 ppm 1 V	2,6	*
SnO_2	Sintese Química Filme por CVD**	Forno mufla 370 °C	150 °C Self-Heating 1000 ppm 50 V	2,1	(SALEHI, 2003)
SnO_2	Síntese Hidrotermal Filme por tape casting	Secagem ambiente 12 horas	300 °C 500 ppm	1,5	(LI et al., 2015)
SnO_2	Síntese Hidrotermal Filme por tape casting	Secagem com CO 12 horas	300 °C 500 ppm	3,1	

*Amostra obtida neste trabalho que apresentou maior resposta sensora

** CVD – deposição por vapor químico

Como é possivel observar, a resposta sensora obtido para o filme (Co,Nb)-SnO_2 está em concordância com os dados mostrados. O filme obtido neste trabalho apresentou resposta similar ao filme obtido por Salehi (SALEHI, 2003), sendo que foi caracterizado a uma concentração 10x maior de gás na câmara de análise e vale também destacar a utilização de uma maior voltagem para caracterização elétrica (50 Volts). Com relação ao trabalho de Li (LI et al., 2015) também observa-se a similaridade das respostas dos filmes, ambos com concentração 5x maior que o filme obtido neste trabalho, e também é possivel perceber que o filme tratado com fluxo de gás CO aumentou a eficiencia do filme de SnO_2, devido o gás interagir com os grãos, promovendo doação de elétron ao grão e inibindo seu crescimento, resultando em porosidade otimizadas, que promove uma maior interação durante a análise sensora com maior resposta.

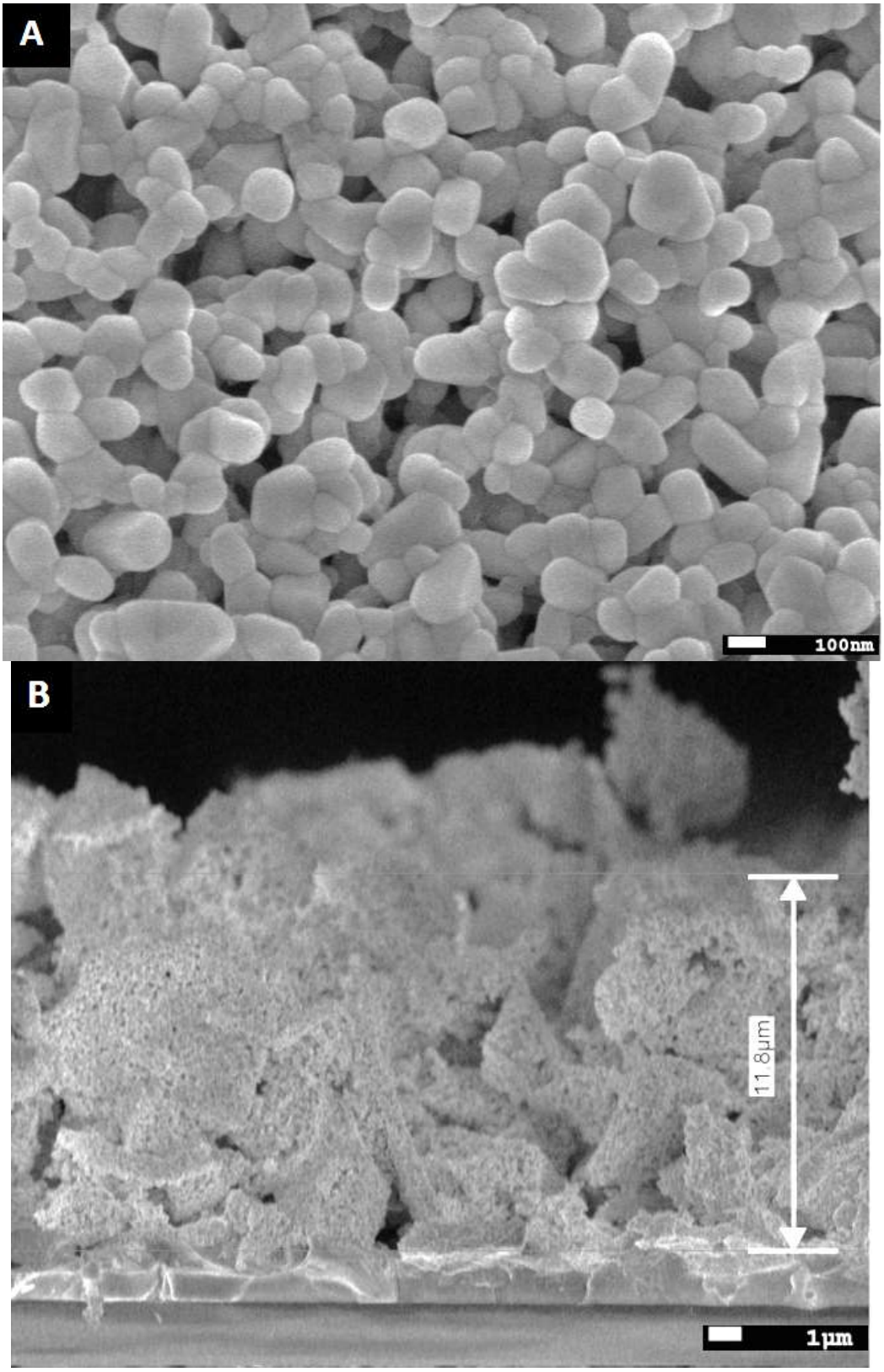
4.4 Deposição dos Filmes e Caracterização Varistora

Para o estudo da propriedade varistora os filmes foram depositados por EPD em substratos de Si (100)/SiO_2 (10000 A°)/Ti (200 A°)/Pt (1500 A°) com a aplicação de 2 kV durante 1, 2, 3, 4 e 5 minutos em uma célula contenco uma suspensão alcóolica com 20 mg do pó suspenso, como mostrado na Figura 13. A sinterização no forno microondas ocorreu a 1000 °C por 40 minutos (com taxa de aquecimento de 10 °C/min) em diferentes atmosferas (ambiente e O_2).

As micrografias de MEV, apresentadas nas Figuras 47 a 57, foram obtidas para verificar a espessura dos filmes depositados e a presença qualitativa de poros relativa ao tempo de deposição. É possível observar que a deposição por eletroforese permite a obtenção de filmes com espessos, ocorrendo aumento da espessura crescente com o tempo de deposição na célula eletroforética.

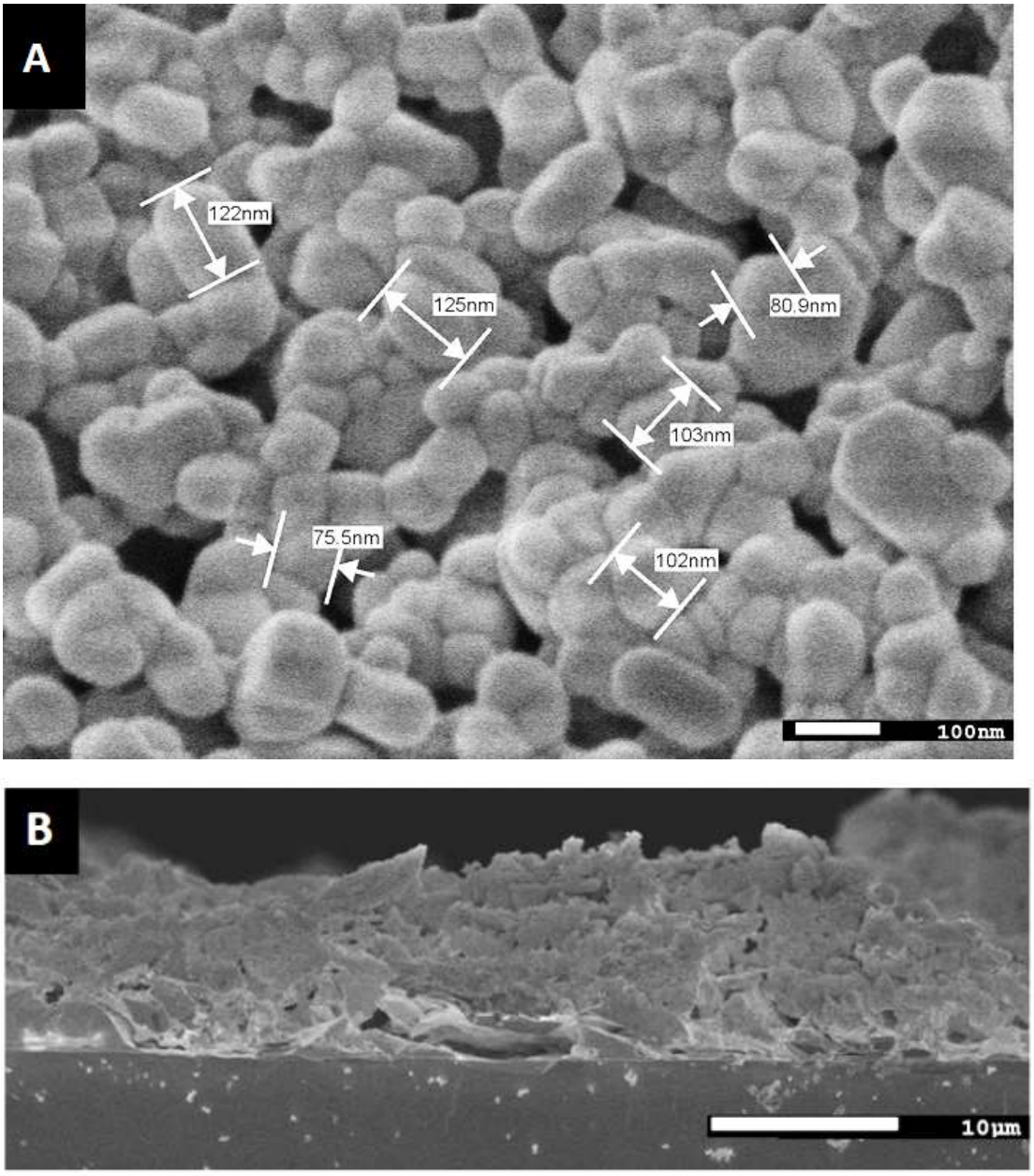
Nas Figuras 47 a 51, as micrografias ilustram a vista da superfície e a vista da seção transversal para os filmes de (Zn,Nb)-SnO_2 sinterizados em atmosfera de ar ambiente. Observa-se os efeitos da sinterização como o crescimento dos grãos com tamanhos maiores que 100 nm e formação dos pescoços entre os grãos. Também ocorre o aumento da espessura com o tempo de deposição utilizado na eletroforese: 11,8 µm (1 minuto), 12,9 µm (2 minutos), 24,5 µm (3 minutos), 27,2 µm (4 minutos) e 30 µm (5 minutos). Observou-se que os filmes sinterizados em atmosfera rica de oxigênio (Figuras 52 e 53) apresentaram espessuras similares de acordo com o tempo de deposição: 11,4 µm (1 minuto), 12,7 µm (2 minutos), 27,5 µm (3 minutos), 29,5 µm (4 minutos) e 31,8 µm (5 minutos).

Figura 47 - MEV_FEG do filme SZN depositado com 2 kV durante 1 minuto e sinterizado em forno microondas a 1000 °Cpor40 minutos. (a) vista da superfície; (b) vista transversal.



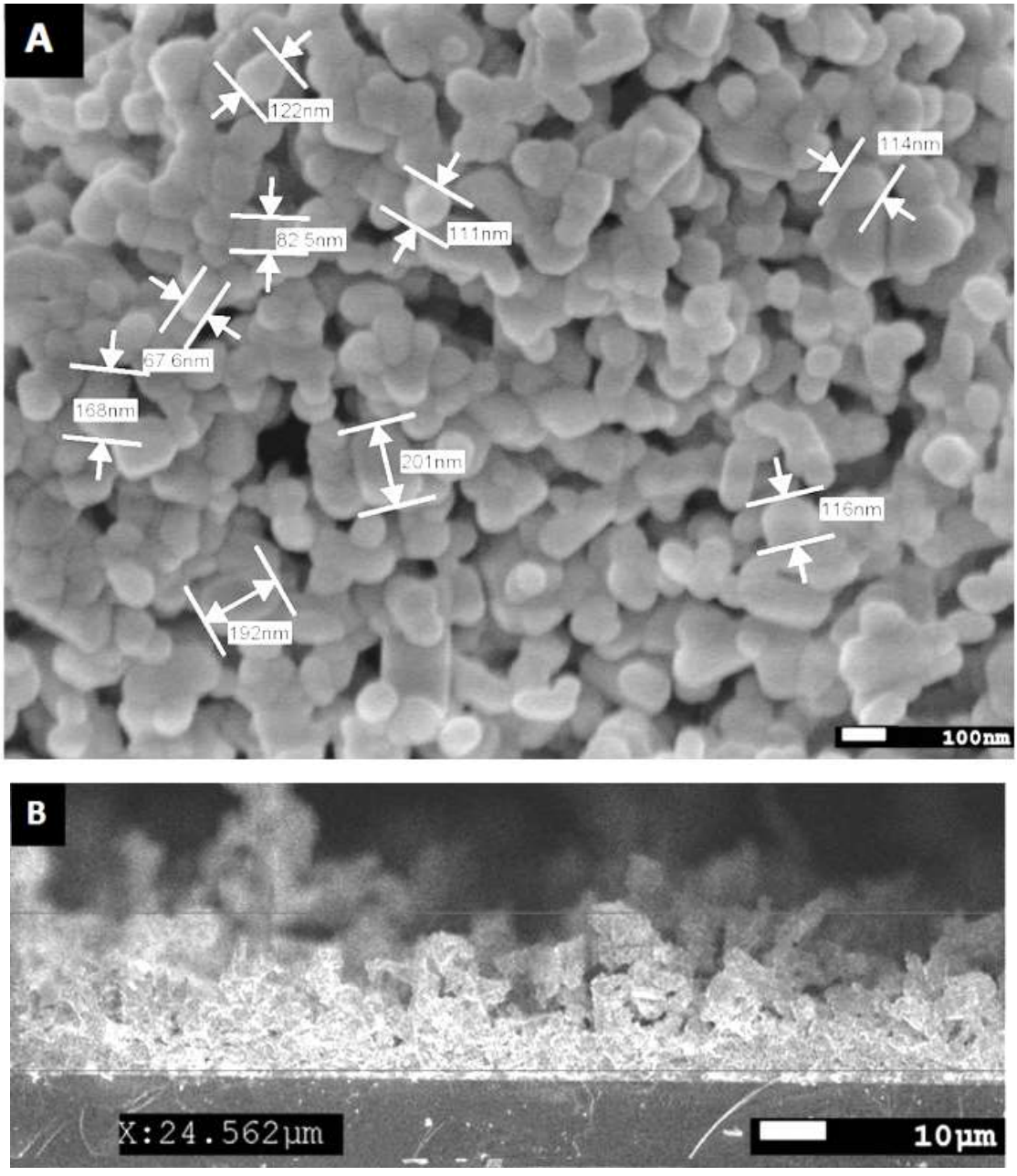
Fonte: o autor.

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.



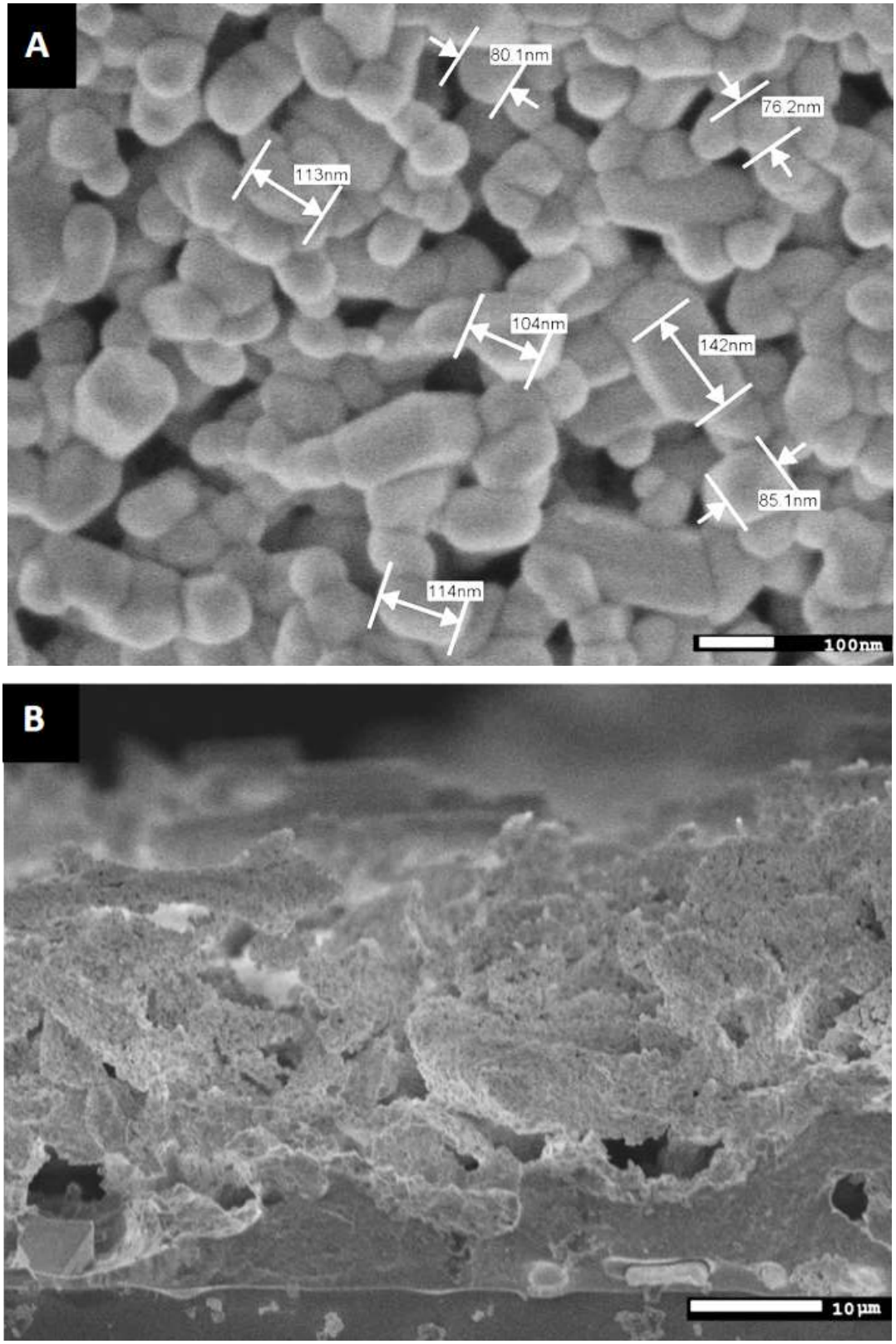
Fonte: o autor.

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.



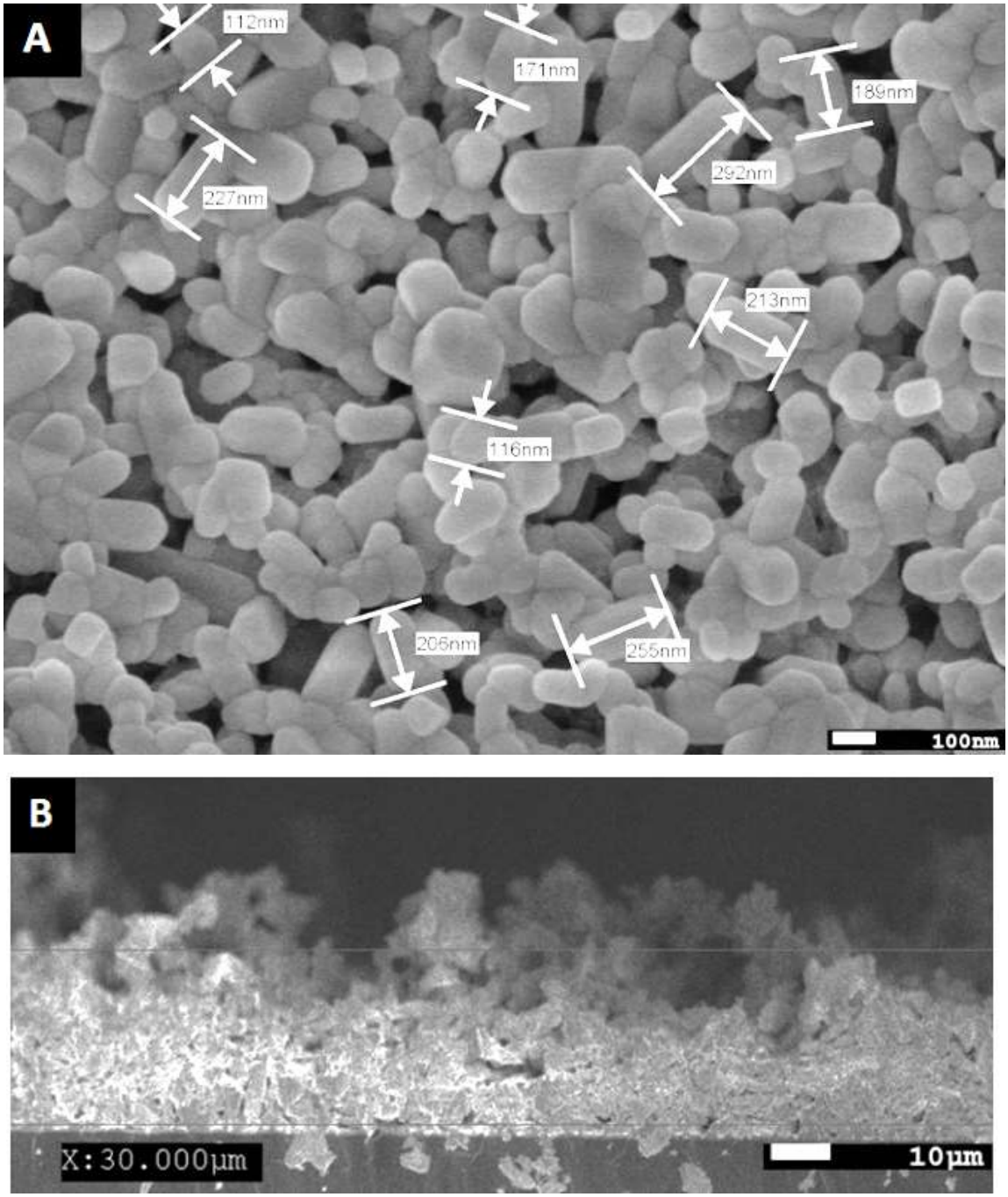
Fonte: o autor.

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.



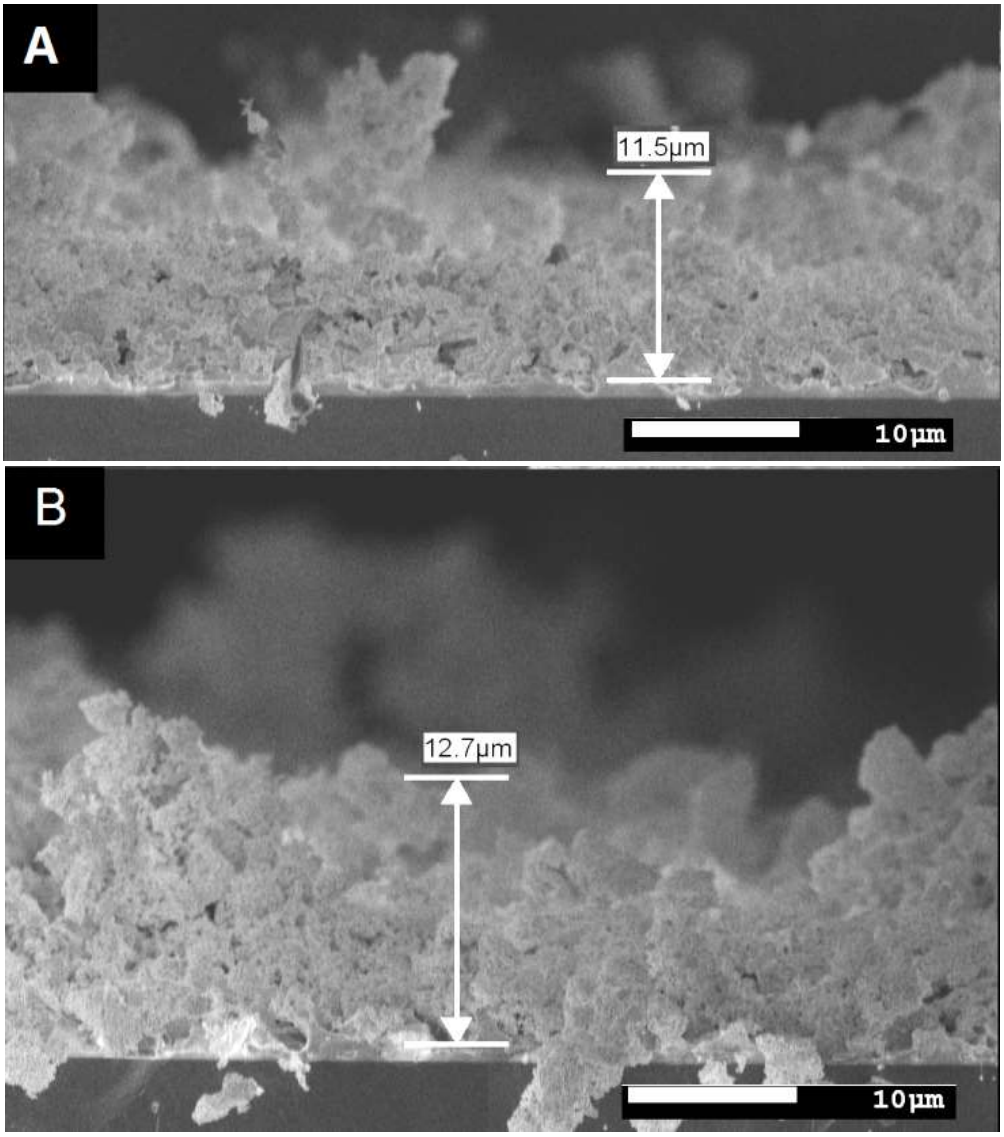
Fonte: o autor.

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.



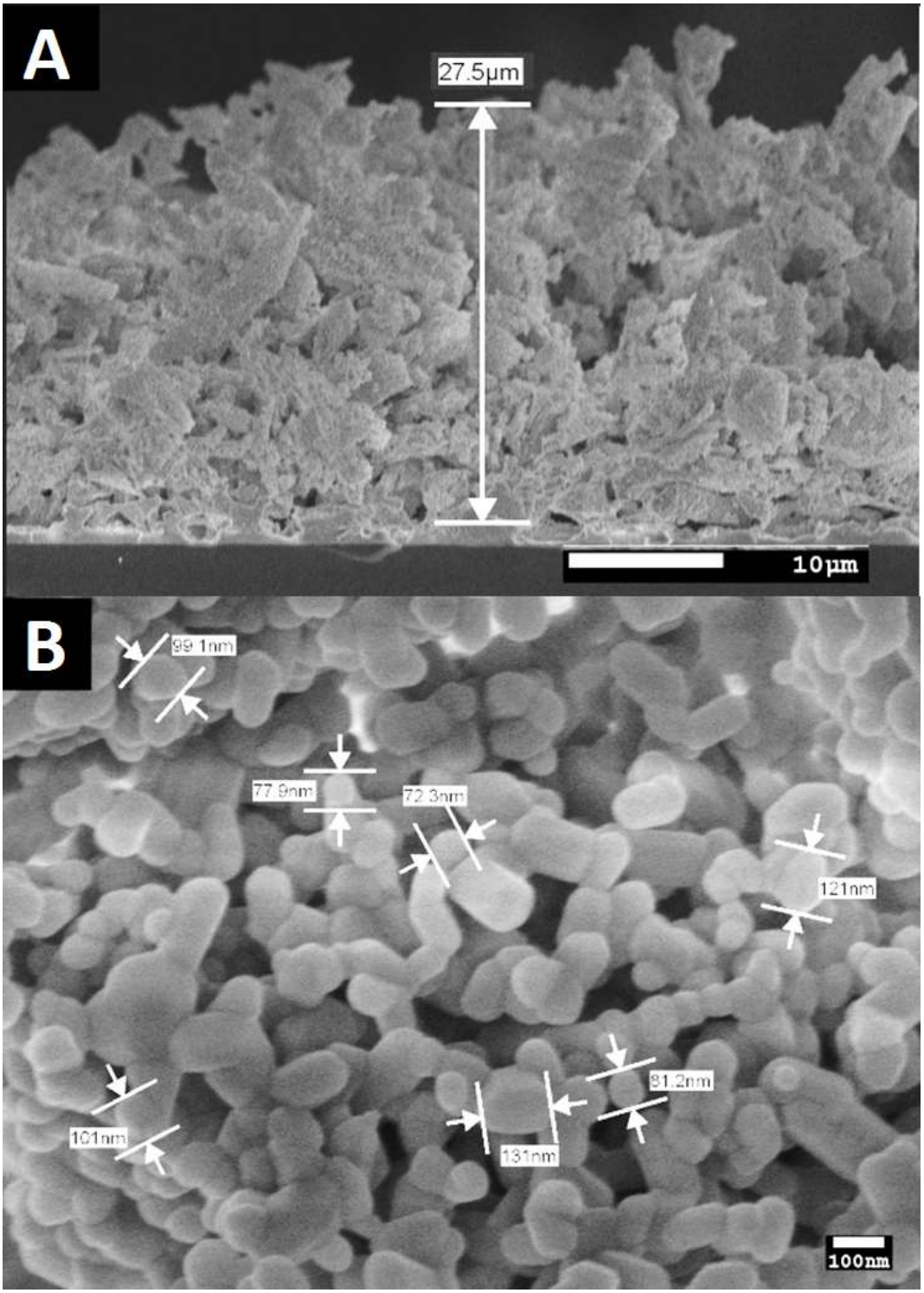
Fonte: o autor.

Figura 52 - MEV_FEG do filme de (Zn,Nb)-SnO_2 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_2.



Fonte: o autor.

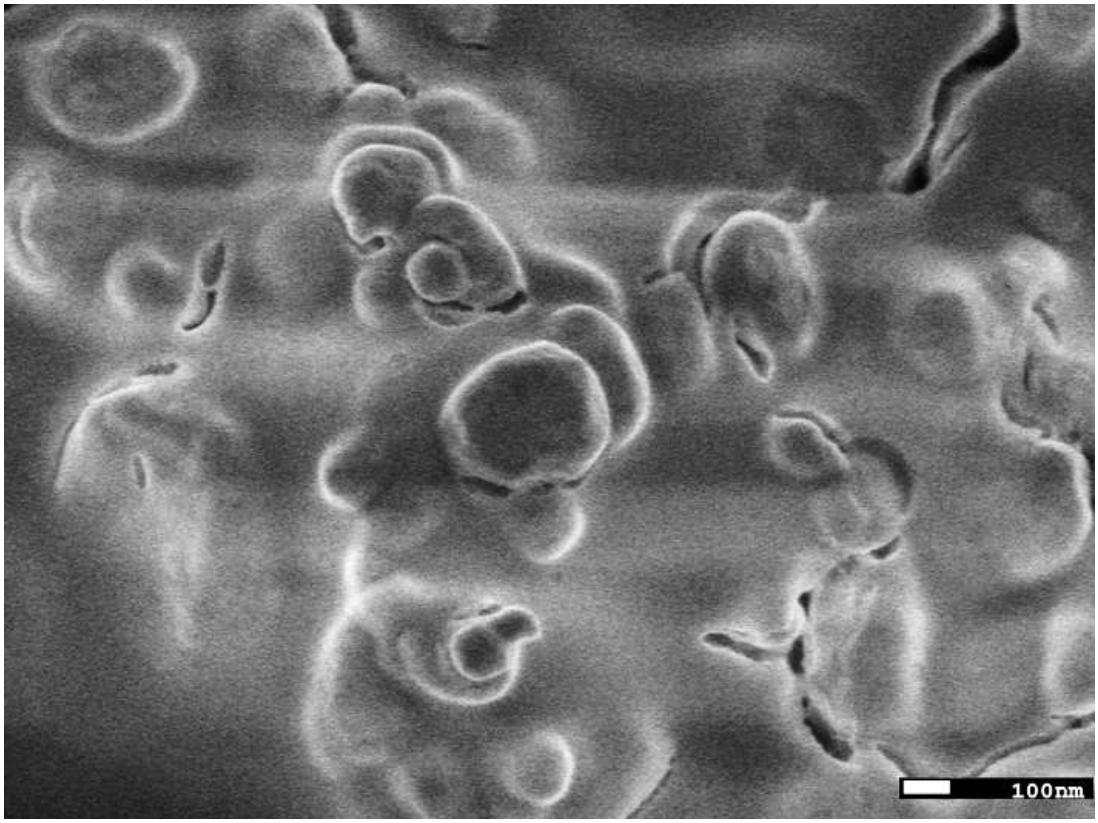
Figura 53 - MEV_FEG da superfície e da seção transversal filme de (Zn,Nb)-SnO_2 depositado com 2 kV durante 3 minutos, sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos e atmosfera de O_2.



Fonte: o autor.

A deposição das partículas de (Co,Nb)-SnO_2 ocorreu a partir de uma suspensão isopropílica contendo o pó, com adição de 20 mg de iodo para promover a deposição de forma uniforme das partículas no substrato. As amostras preparadas com tempo de deposição igual ou superior a 1 minuto apresentaram filmes com acúmulo de partículas em determinadas áreas formando “ilhas de depósito” bem nítidas, produzindo filmes com espessura e superfície bastante irregulares. Por esse motivo foram preparados filmes com aplicação de 2 kV durante 30 e 40 segundos, obtendo então filmes com espessura homogênea. Inicialmente foram aplicados os mesmos parâmetros de tratamento térmico na sinterização dos filmes, porém a sinterização a 1000 °C induziu à formação de fase líquida, como mostrado na Figura 54. Sendo assim, a etapa de sinterização dos filmes foi conduzida a 900 °C.

Figura 54 - MEV_FEG da superfície do filme de (Co,Nb)-SnO_2 depositado com 2 kV durante 40 segundos e sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos.



Fonte: o autor.

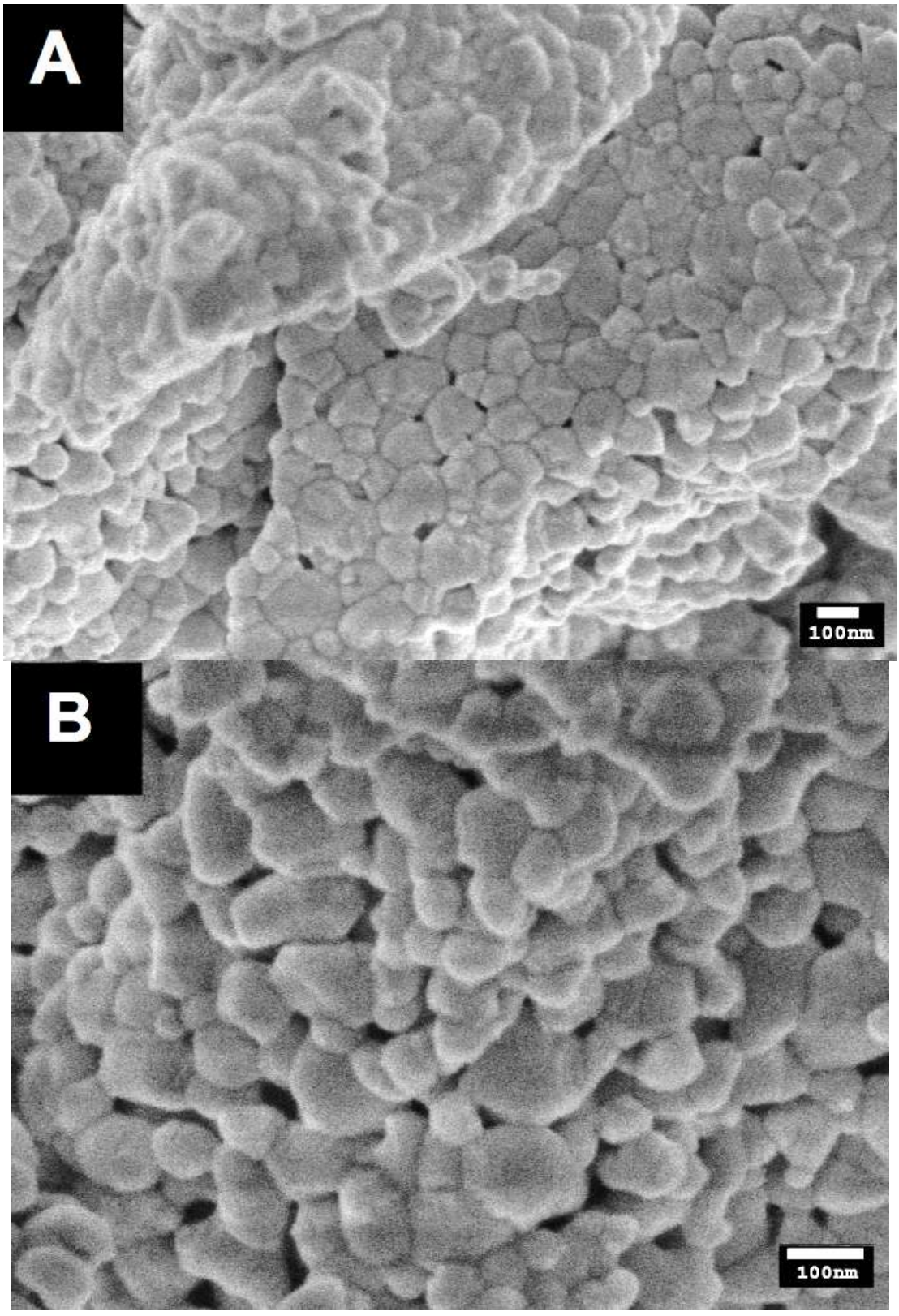
Realizou-se então estudo do patamar de sinterização a 30 e 40 minutos (Figura 55). Os filmes foram caracterizados morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura para avaliação do estágio de sinterização dos grãos. Considerou-se o patamar de 30 minutos melhor, pois quando sinterizado a 900 °C durante 40 minutos podemos inferir que há início do processo de evaporação do SnO_2, com maior porosidade que o filme sinterizado a 30 minutos.

Novos filmes foram preparados a partir da aplicação de 2 kV por 30 e 40 segundos e sinterizados a 900 °C durante 30 minutos e sinterizados em atmosfera ambiente (Figura 56) e em atmosfera com injeção de oxigênio (Figura 51).

Nas Figuras 56 e 57 podemos observar que os filmes apresentaram-se mais espessos, regulares e compactos que os filmes dopados com zinco e nióbio. Também foi possível perceber que a espessura do filme aumentou de acordo com o tempo de deposição: 68,6 e 78,8 µm para os filmes sinterizados em atmosfera ambiente depositados por 30 e 40 segundos, respectivamente,; e quando sinterizados em atmosfera rica em oxigênio temos a espessura de 69,2 e 77,4 µm para os filmes depositados por 30 e 40 segundos, respectivamente.

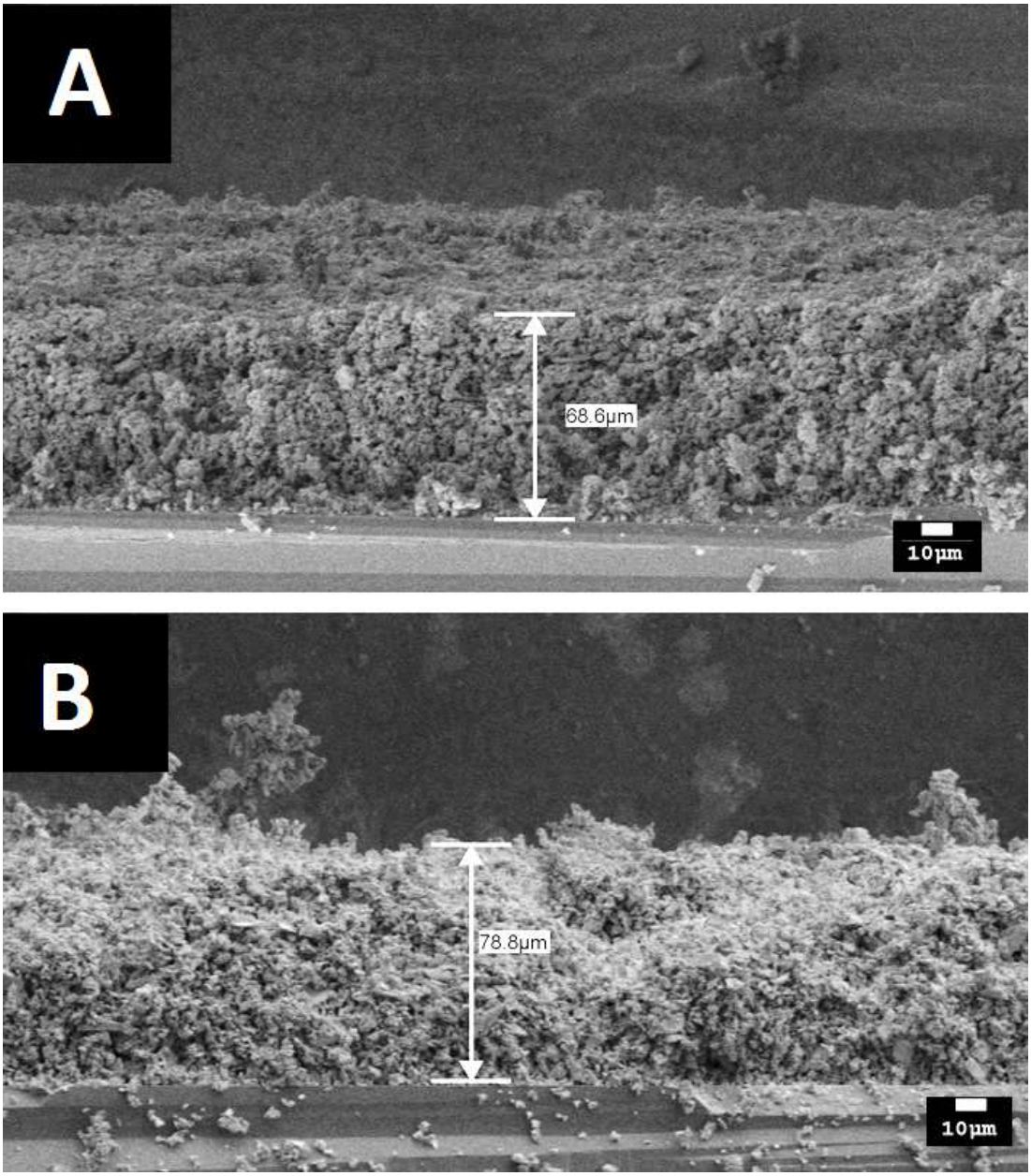
Após a etapa de sinterização dos filmes (Co,Nb)-SnO_2 houve deposição de íons Cr^{3+} na superfície dos grãos por EPD, usando 2 kV durante 3 minutos, seguido por aplicação de tratamento térmico a 900 °C/15 min em forno microondas com objetivo de promover a difusão do cromo na região do contorno de grão para modificar a barreira de potencial e conferir caraterística resistiva à região.

Figura 55 - Filmes de (Co,Nb)-SnO_2 depositados a 2 kV durante 40 segundos e sinterizados em forno microondas a 900 °C por (a) 30 e (b) 40 minutos.



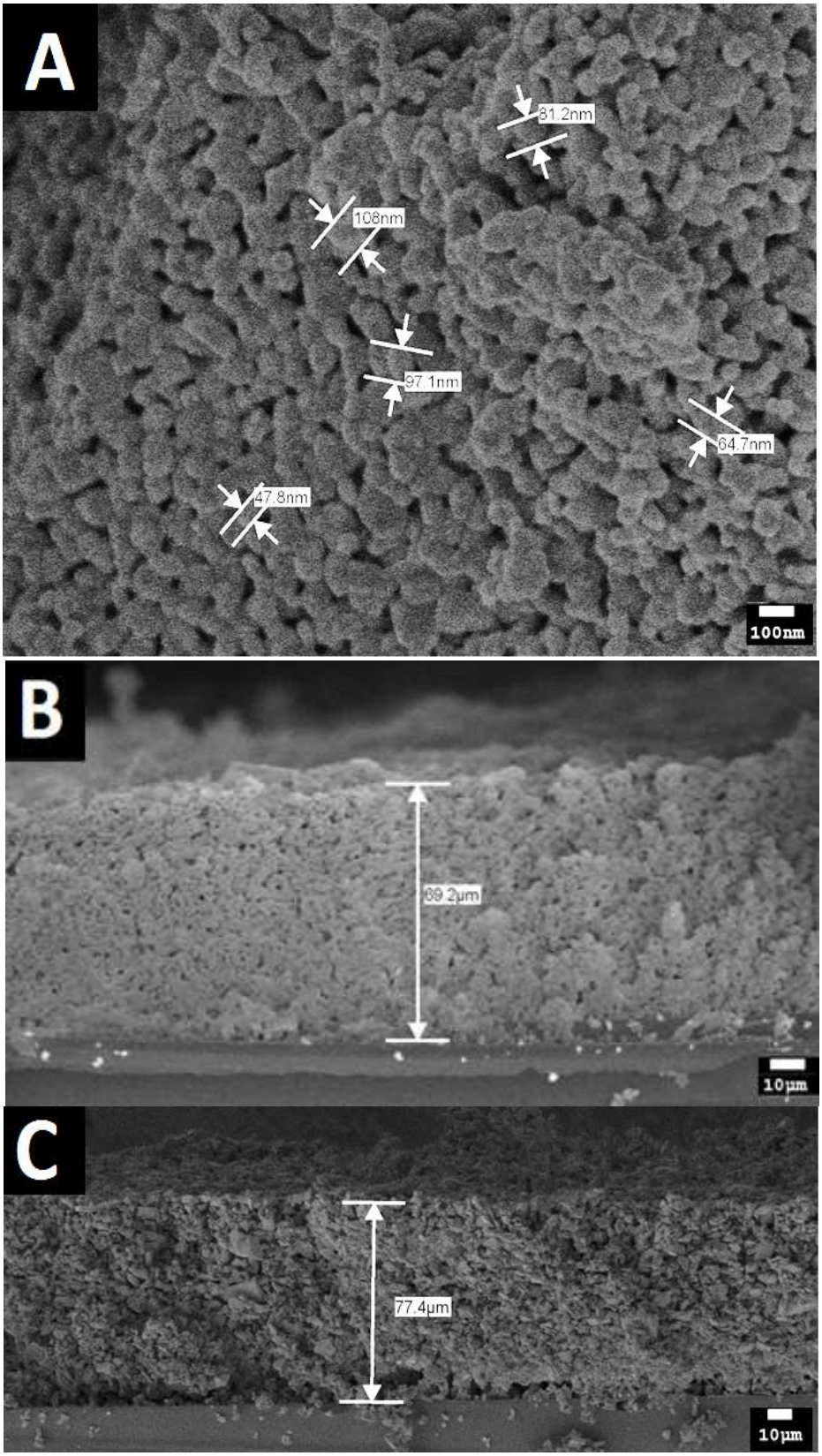
Fonte: o autor.

Figura 56 - MEV_FEG dos filmes de (Co,Nb)-SnO_2 depositados a 2 kV durante (a) 30 e (b) 40 segundos. Amostras sinterizadas em forno microondas a 900 °C por 30 minutos.



Fonte: o autor.

Figura 57 - (a) Vista da superfície e (b) da seção transversal dos filmes de (Co,Nb)-SnO_2 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_2.



Fonte: o autor.

Após as analises das imagens de MEV, extraiu-se os dados obtidos sobre o tamanho médio dos grãos (calculado através do software ImageJ) e espessura dos filmes de (Zn,Nb)-SnO_2 e dos filmes de (Co,Nb)-SnO_2, apresentados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente. Nela podemos verificar que os filmes apresentaram grãos de tamanho nanométrico, sendo que os filmes sinterizados com injeção de oxigênio apresentaram um menor desvio padrão dos tamanhos dos grãos, indicando que a presença da atmosfera de oxigênio promoveu um crescimento de grãos mais uniforme, comportamento este também observado para os filmes dopados com cobalto em relação aos filmes dopados com zinco.

Tabela 11 - Tamanho médio dos grãos e espessuras dos filmes (Zn,Nb)-SnO_2.

Filmes	Deposição	Espessura / µm	Tamanho médio de partícula / nm	Desvio Padrão do Tamanho das Partículas
(Zn,Nb)-SnO_2 (Atmosfera de ar)	2 kV/1 minuto	11,8	131	28
	2 kV/2 minutos	12,9	121	22
	2 kV/3 minutos	24,5	132	33
	2 kV/4 minutos	27,2	120	21
	2 kV/5 minutos	30	173	42
(Zn,Nb)-SnO_2 (Atmosfera de O_2)	2 kV/1 minuto	11,4	129	23
	2 kV/2 minutos	12,7	122	18
	2 kV/3 minutos	27,5	113	26
	2 kV/4 minutos	29,5	123	23
	2 kV/5 minutos	31,8	177	37

Tabela 12 - Tamanho médio dos grãos e espessuras dos filmes de (Co,Nb)-SnO_2.

Filmes	Deposição	Espessura / µm	Tamanho médio de partícula / nm	Desvio Padrão do Tamanho das Partículas
(Co,Nb)-SnO_2 (Atmosfera de ar)	2 kV/30 seg	68,6	102	11
	2 kV/40 seg	78,8	106	13
(Co,Nb)-SnO_2 (Atmosfera O_2)	2 kV/30 seg	69,2	107	10
	2 kV/40 seg	77,4	1045	12

Após a sinterização, os filmes foram levados para o sistema de eletroforese para a deposição de íons cromo na superfície dos filmes, seguidos por secagem a 100 °C e posterior aplicação de tratamento térmico para difusão do cromo.

Após a difusão do cromo os filmes foram levados para serem caracterizados quanto à condutividade pela medida Tensão *vs* Corrente para avaliação das propriedades elétricas dos filmes (Zn,Nb)-SnO_2 (Figuras 58 a 62) e (Co,Nb)-SnO_2 (Figuras 63 e 64). Os dados obtidos foram tratados para obtenção dos gráficos de Densidade de Corrente *vs* Campo Elétrico, a partir desses dados foram calculados os parâmetros de coeficiente de não linearidade (α), campo elétrico (E_R), voltagem de ruptura (V_R), corrente de fuga (I_F) para realizar a avalição da propriedade varistora apresentada pelos filmes. Os resultados são apresentados nas Tabelas 13 e 14.

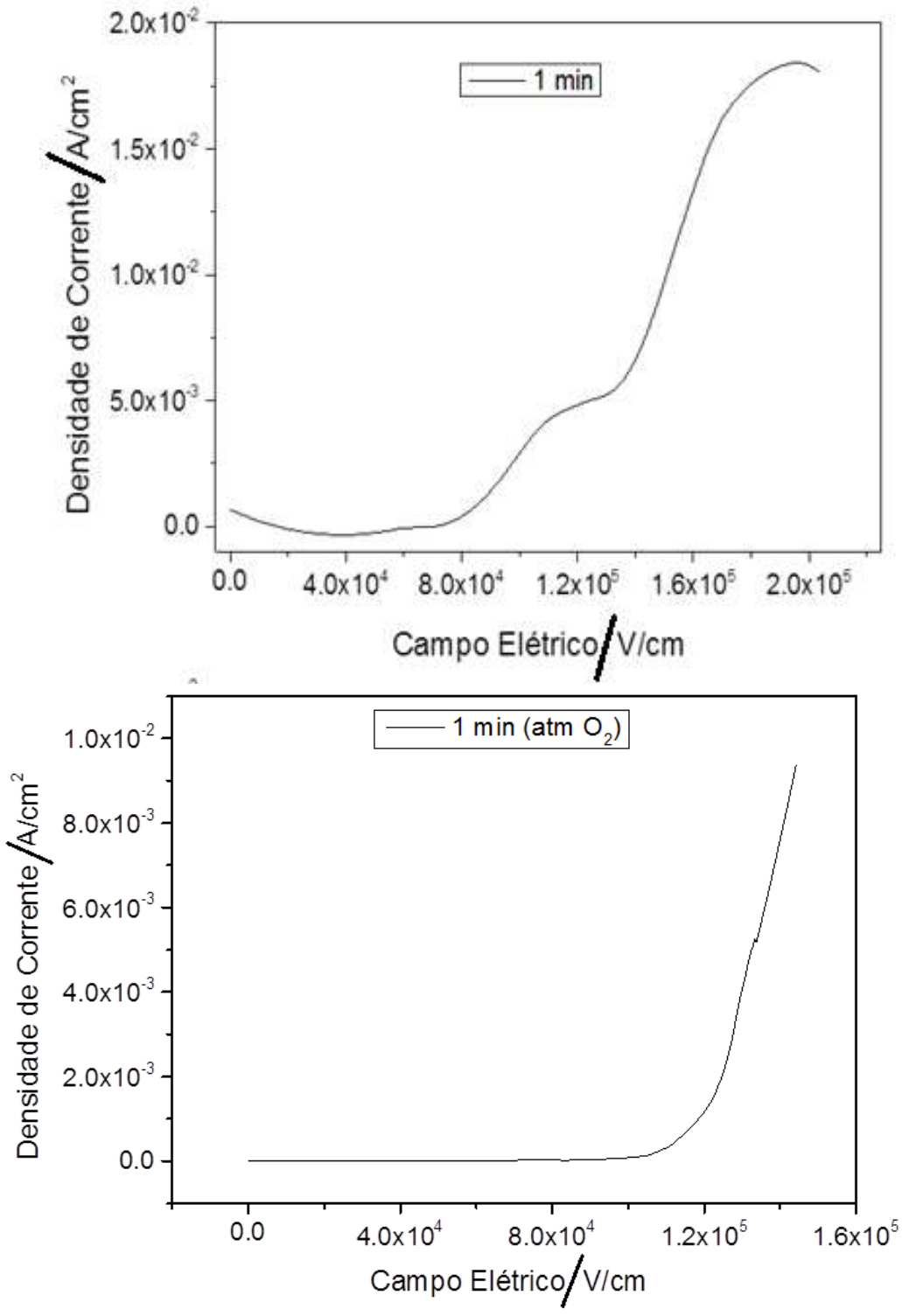
A eficiência do varistor é determinada pelo coeficiente de não-linearidade (α), que representa a resposta do material em relação à desobediência à Lei de Ohm. Este coeficiente não linear pode ser calculado pela Equação 34 (HE et al., 2012; WANG, J. et al., 2005):

$$a = (logE_2 - logE_1)^{-1} \quad (34)$$

onde E_2 é o campo elétrico quando a densidade de corrente é 10 mA/cm^2 e E_1 é o campo elétrico quando a densidade de corrente é 1 mA/cm^2.

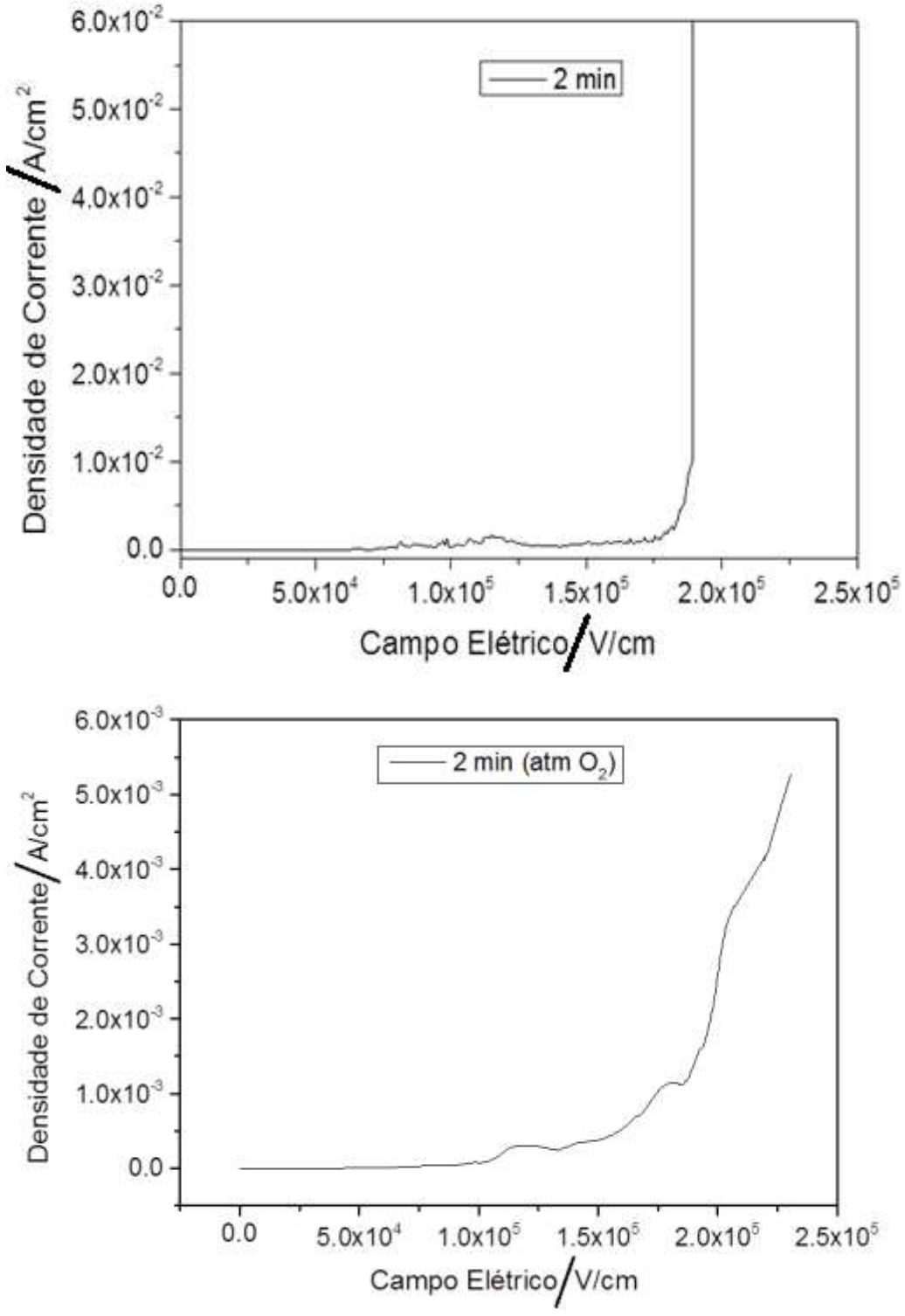
A tensão nominal de um varistor é proporcional à quantidade de barreiras e o campo elétrico de ruptura (E_R) é equivalente ao campo quando a densidade de corrente for de 1 mA/cm², a corrente de fuga (I_F) é equivalente à corrente quando a tensão for 70% da tensão de ruptura. A barreira de potencial é formada pelos dopantes e depende da quantidade e do tipo de defeito induzido pelos dopantes na região de contorno de grãos.

Figura 58 - Gráficos de Densidade de Corrente *vs* Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO_2 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^{3+} e posteriormente tratados a 1000 °C por 15 minutos.



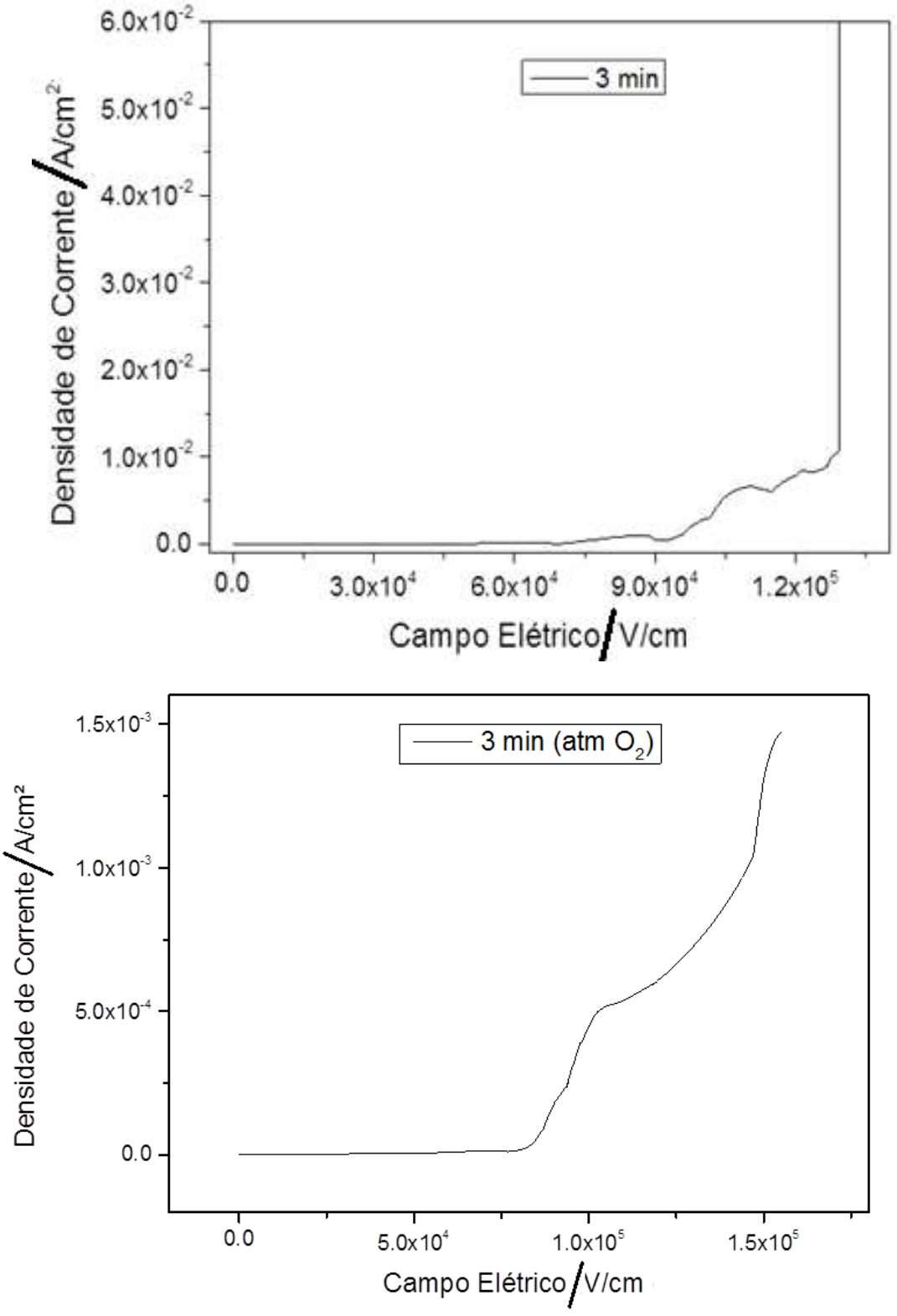
Fonte: o autor.

Figura 59 - Gráficos de Densidade de Corrente *vs* Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO_2 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^{3+} e posteriormente tratados a 1000 °C por 15 minutos.



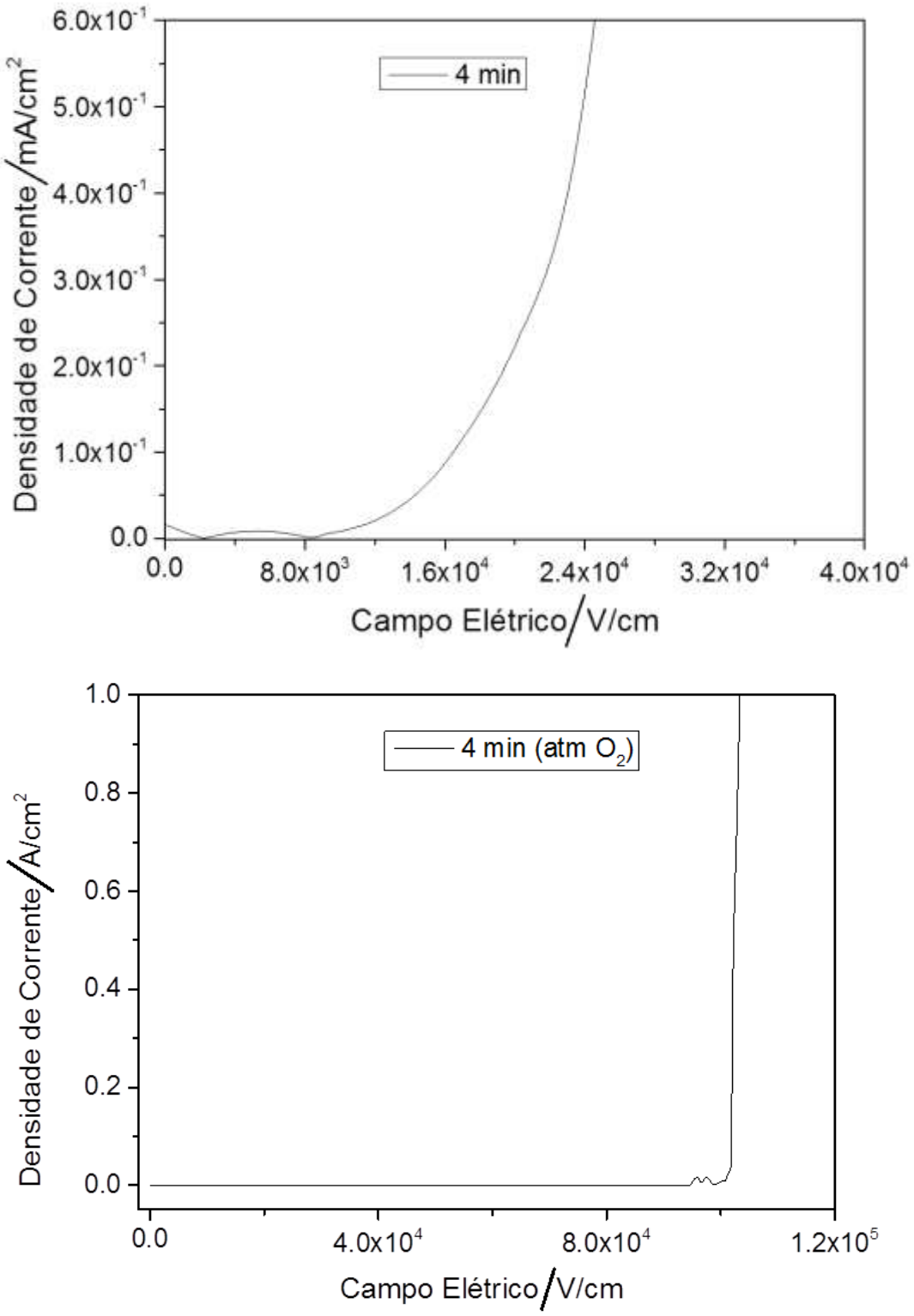
Fonte: o autor.

Figura 60 - Gráficos de Densidade de Corrente *vs* Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO_2 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^{3+} e posteriormente tratados a 1000 °C por 15 minutos.



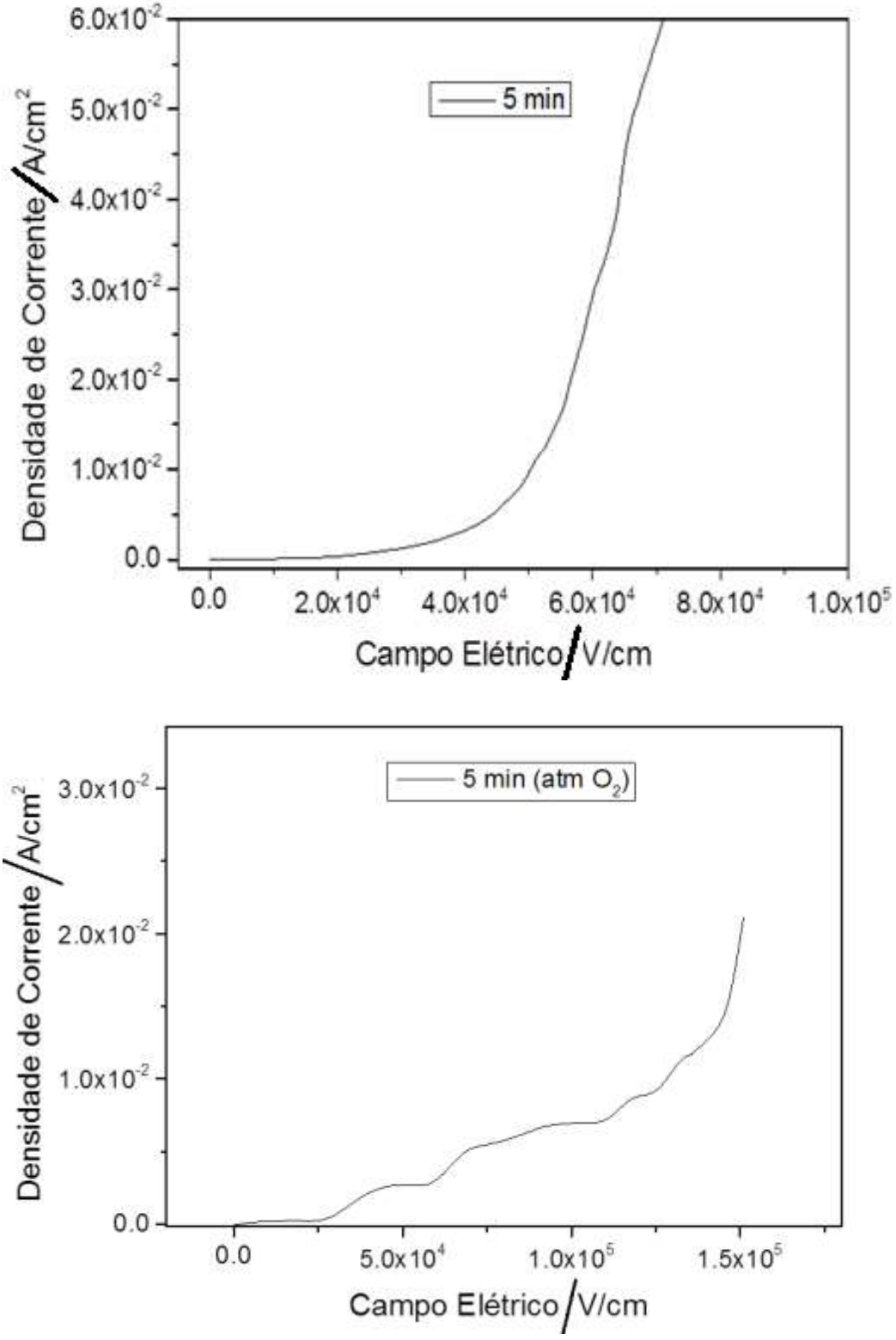
Fonte: o autor.

Figura 61 - Gráficos de Densidade de Corrente *vs* Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO_2 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^{3+} e posteriormente tratados a 1000 °C por 15 minutos.



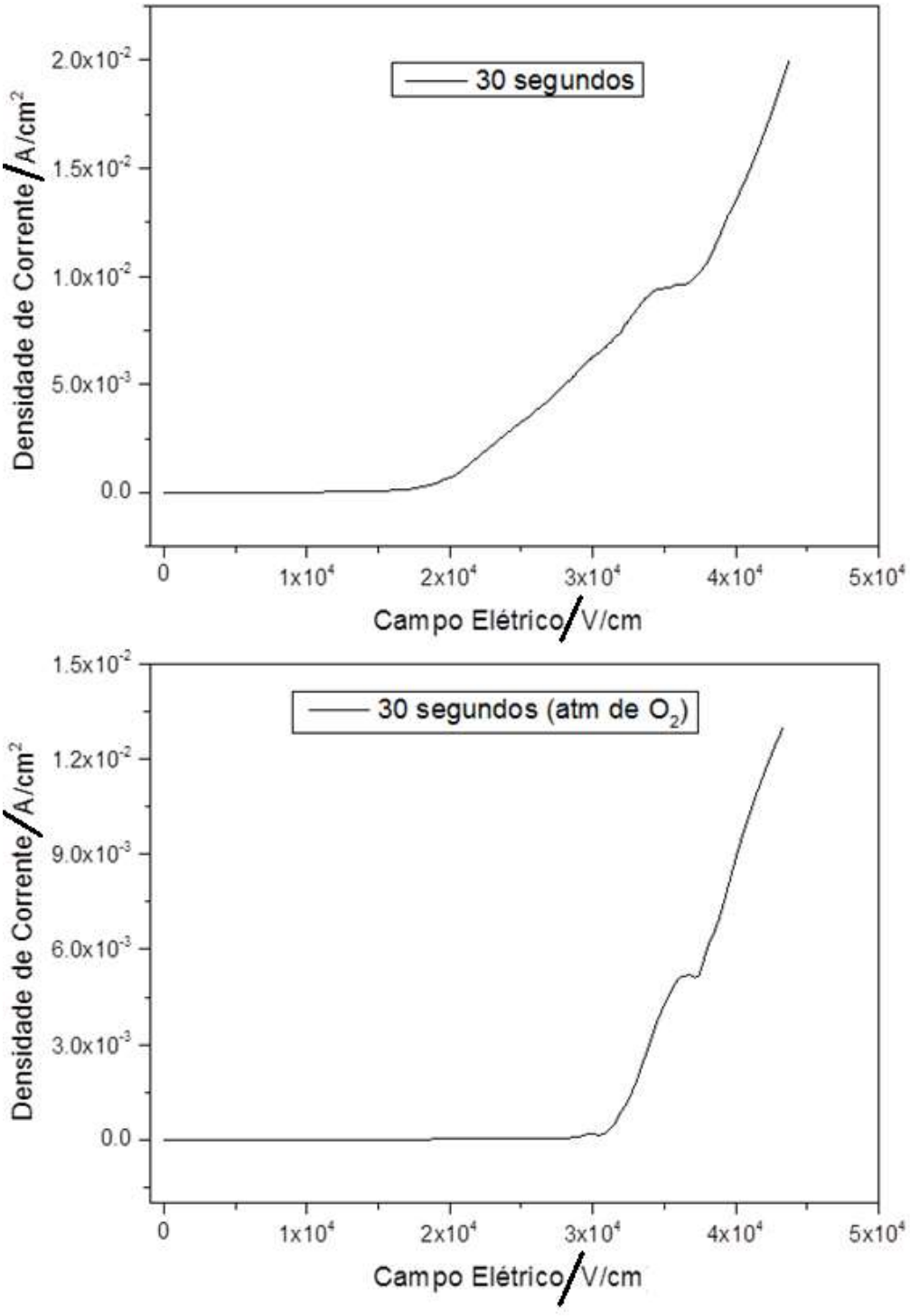
Fonte: o autor.

Figura 62 - Gráficos de Densidade de Corrente *vs* Campo Elétrico para os filmes (Zn,Nb)-SnO_2 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^{3+} e posteriormente tratados a 1000 °C por 15 minutos.



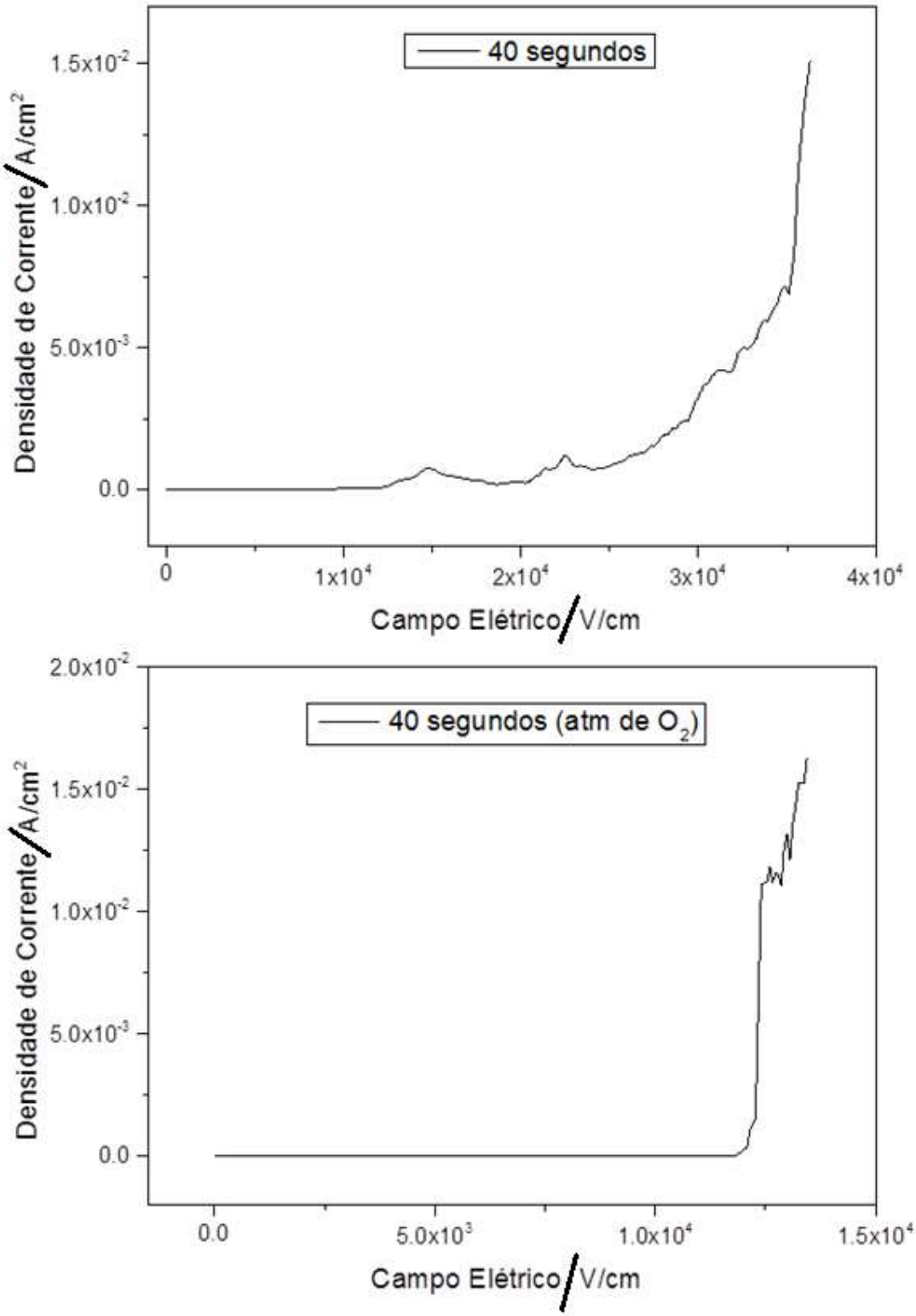
Fonte: o autor.

Figura 63 - Gráficos de Densidade de Corrente *vs* Campo Elétrico para os filmes (Co,Nb)-SnO_2 depositados com 2 kV durante 30 segundos, sinterizados a 900 °C/40 min sem e com atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr^{3+} e posteriormente tratados a 900 °C por 15 minutos.



Fonte: o autor.

Figura 64 - Gráficos de Densidade de Corrente *vs* Campo Elétrico para os filmes (Co,Nb)-SnO_2 depositados com 2 kV durante 40 segundos, sinterizados a 900 °C por 40 min sem e com atmosfera rica em oxigênio, modificados com Cr^{3+} e posteriormente tratados a 900 °C por 15 minutos.



Fonte: o autor.

É possivel observar nas Figuras 58 a 64 que todos os filmes apresentaram curva caracteristica de um sistema varistor: que possui caráter resistivo inicial mantido até um momento em que ocorre uma pequena variação de tensão em função de uma variação significativa da corrente, ou seja, o filme adquire caráter condutivo. Nas Tabelas 13 e 14 estão apresentados os parâmetros da propriedade elétrica calculados após caracterização

Tabela 13 - Propriedades elétricas calculadas para os filmes de (Zn,Nb)-SnO_2.

Filmes	Deposição	α	E_R / kV.cm^{-1}	V_R / Volts	I_F / A.cm^{-2}
(Zn,Nb)-SnO_2 (Atmosfera de ar)	2 kV/1 minuto	6,8	95	114	1,2x10^{-4}
	2 kV/2 minutos	22	170,7	222	1,3x10^{-4}
	2 kV/3 minutos	19	100,8	242	1,3x10^{-4}
	2 kV/4 minutos	3,8	5,6	15	1,5x10^{-4}
	2 kV/5 minutos	4	28	84	2,9x10^{-4}
(Zn,Nb)-SnO_2 (Atmosfera de O_2)	2 kV/1 minuto	11,1	119,2	143	1,5x10^{-5}
	2 kV/2 minutos	8,3	175,7	228	2,8x10^{-4}
	2 kV/3 minutos	9,1	104,6	251	4,6x10^{-5}
	2 kV/4 minutos	9,8	94,8	255	1,6x10^{-5}
	2 kV/5 minutos	1,7	33	99	4,9x10^{-4}

Tabela 14 - Propriedades elétricas calculadas para os filmes de (Co,Nb)-SnO_2.

Filmes	Deposição	α	E_R / kV.cm^{-1}	V_R / Volts	I_F / A.cm^{-2}
(Co,Nb)-SnO_2 (Atmosfera de ar)	2 kV/30 seg	4,7	20,9	143,5	5,75x10^{-7}
	2 kV/40 seg	7,2	26,1	204,9	2,44x10^{-7}
(Co,Nb)-SnO_2 (Atmosfera O_2)	2 kV/30 seg	11,4	33,4	220,7	1,15x10^{-8}
	2 kV/40 seg	15,1	32,1	248,4	1,14x10^{-8}

Após o tratamento dos dados da caracterização elétrica dos filmes (Zn,Nb)-SnO_2, foi possivel calcular os parâmetros e verificou-se que os filmes depositados pelos tempos de 1, 2, 3 e 4 minutos e sinterizados em atmosfera rica em oxigênio apresentaram valor do coeficiente de não-linearodade (α) mais regulares, e todos os filmes apresentaram voltagem de ruptura (V_R) menor que 260 Volts e baixa corrente de fuga (10^{-4} A < I_F < 10^{-5} A), corroborando com o comportamento da curva varistora.

Os filmes de (Co,Nb)-SnO_2 depositados por 30 e 40 segundos e sinterizados em atmosfera de O_2 apresentaram maiores coeficiente de não-linearidade (α) 11,4 e 15 respectivamente, enquanto que os filmes depositados a 30 e 40 segundos e sinterizados em atmosfera ambiente apresentaram menor coeficiente de não linearidade de 4,7 e 7,2 respectivamente. Ambas as condições de sinterização produziu filmes com voltagem de ruptura (V_R) menor que 250 Volts e apresentaram baixa corrente de fuga (10^{-7} A < I_F < 10^{-8} A).

O maior valor de coeficiente de não-linearidade **(α)** observado para as amostras sinterizadas com atmosfera rica em oxigênio está relacionado à formação de defeitos no contorno de grão que induzem o transporte de massa e favorecem diretamente a uma maior densificação das amostras. A densificação gera contorno de grão, aumentando o número de barreiras de potencial que são responsáveis por oferecer resistência à passagem de corrente elétrica, que é armazenada no interior do grão até atingir a capacidade máxima, ocorrendo então a "ruptura" do material em uma determinada tensão chamada de "tensão de ruptura". A formação de maior número de barreira de potencial efetiva dificulta a passagem de corrente elétrica e pode ser constatada pelo aumento da tensão de ruptura, indicando o acréscimo da capacidade de bloqueio da corrente elétrica.

É possível também observar que os filmes sinterizados em fluxo de oxigênio apresentaram valores de corrente de fuga (I_F) menor que dos filmes sinterizados em atmosfera ambiente. Corrente de fuga é um termo geralmente utilizado para indicar o fluxo de corrente indesejada em um circuito elétrico. Sendo assim, os valores calculados para a I_F corroboram com os dados que indicam maior quantidade de barreira de potencial, aumentando a capacidade de bloquear a passagem de corrente elétrica, diminuindo assim a perda de corrente (I_F).

A barreira de potencial é formada pelos dopantes e depende da quantidade e do tipo de defeito induzido pelos dopantes na região de contorno de grãos. A tensão nominal de um varistor é proporcional à quantidade destas barreiras e o campo elétrico de ruptura (E_R) é equivalente ao campo quando a densidade de corrente for de **1 mA/cm²,** a corrente de fuga **(I_F)** é equivalente à corrente quando a tensão for **70%** da tensão de ruptura. Na 15 tabela apresentada a seguir é realizada uma comparação com os resultados disponíveis na literatura, sendo que foi possível constatar a concordância dos valores obtidos neste trabalho para a propriedade varistora.

Tabela 15 - Comparativo da propriedade varistora com os dados da literatura.

Sistema Varistor	Síntese	Sinterização	α	V_R (Volts)	I_F	Ref.
SnO_2-(0,1Co-0,05Nb)+ Cr^{3+}	P. Polimérico	Microondas (O_2 atm, 900 °C/40 min)	15,1	248	$1,14x10^{-8}$	*
SnO_2-(0,75)Co_2O_3(0,25)Ta_2O_5-(0,1)Pr_6O_{11}	M. Óxido	Forno mufla 1250 °C/3 h	12,3	246	$2,4x10^{-5}$	(ZHANG, J. et al., 2015)
SnO_2-(0,75)Co_2O_3(0,25)Ta_2O_5-(0,25)Pr_6O_{11}	M. Óxido	Forno mufla 1250 °C/3 h	8,1	406	$2,5x10^{-5}$	
SnO_2-(0,75)Co_2O_3(0,25)Ta_2O_5-(0,5)Pr_6O_{11}	M. Óxido	Forno mufla 1250 °C/3 h	7,6	616	$2,6x10^{-5}$	
SnO_2-(2,25)CoO(0,05)Nb_2O_5-(0,05)Cr_2O_3-(0,05)Y_2O_3-(0,05)Bi_2O_3	M. Óxido	Forno mufla 1300 °C/2,5 h	38,0	150	$1,6x10^{-5}$	(SHAHRAKI et al., 2015)
SnO_2-(2,25)CoO(0,05)Nb_2O_5-(0,05)Cr_2O_3(0,05)Y_2O_3-(1,15)Bi_2O_3	M. Óxido	Forno mufla 1300 °C/2,5 h	22,0	50	$3,3x10^{-5}$	

*Amostra obtida neste trabalho que apresentou maior coeficiente de não-linearidade

Como discutido, o sistema cerâmico obtido neste trabalho apresenta características semelhantes aos sistemas varistores disponíveis na literatura. A sinterização por microondas com atmosfera de oxigênio, permitiu obter um filme sinterizado em menor temperatura com coeficiente de não-linearidade (α) de 15 e tensão de ruptura (V_R) menor que outros sistemas varistores a base de SnO_2, assim como corrente de fuga significativamente menor. No trabalho de Zhang (ZHANG, J. et al., 2015) o aumento da quantidade de Pr_6O_{11} na matriz de SnO_2 aumentou o seu caráter resistivo, com aumento da tensão de ruptura porém há menor coeficiente α. O praseodímio é um dopante com função de inibir o crescimento do grão. Por sua vez o trabalho de Shahraki (SHAHRAKI et al., 2015) realizado com adição de bismuto, que é um dopante com função de gerar defeitos para favorecer o crescimento do grão, mostrou que o uso de maior quantidade de bismuto diminui a tensão de ruptura, potencializando o uso do sistema como varistor de baixa tensão.

Neste sentido, no caso do filme obtido neste trabalho, para baixar a tenção de ruptura há 2 hipóteses, diminuir o número de barreiras fazendo um filme mais fino, ou crescer o tamanho de grãos. Como estamos usando uma técnica que tem

partículas com tamanho já estabelecido para produzir o filme, e uma técnica de sinterização que reduz o tempo, portanto não cresce grãos, o numero de barreiras está restrito a espessura do filme.

A verificação do comportamento elétrico na região dos contornos de grãos dos filmes foi realizada através de medidas de tensão vs corrente em função da temperatura. As amostras foram colocadas dentro de um forno portátil adaptado com um controlador de temperatura (Flyever, modelo FE50RP), como representado na Figura 15. Foram feitas medidas em temperatura ambiente e na faixa de 50 a 300 °C, com a medida da condutividade elétrica verificada a cada intervalo de 50 °C e estabilização da temperatura durante 20 minutos. A condução elétrica em varistores de SnO_2 é do tipo termiônica, ou seja, influenciada pela temperatura e caraterizada como um modelo de condução do tipo Schottky (FELIX et al., 2011), no qual a condução elétrica ocorre pela barreira de potencial formada na região do contorno de grão. A equação 35 descreve o comportamento da condução termiônica.

$$J_S = A^*.T^2.\exp[-(\phi - \beta E^{1/2})/kT] \quad (35)$$

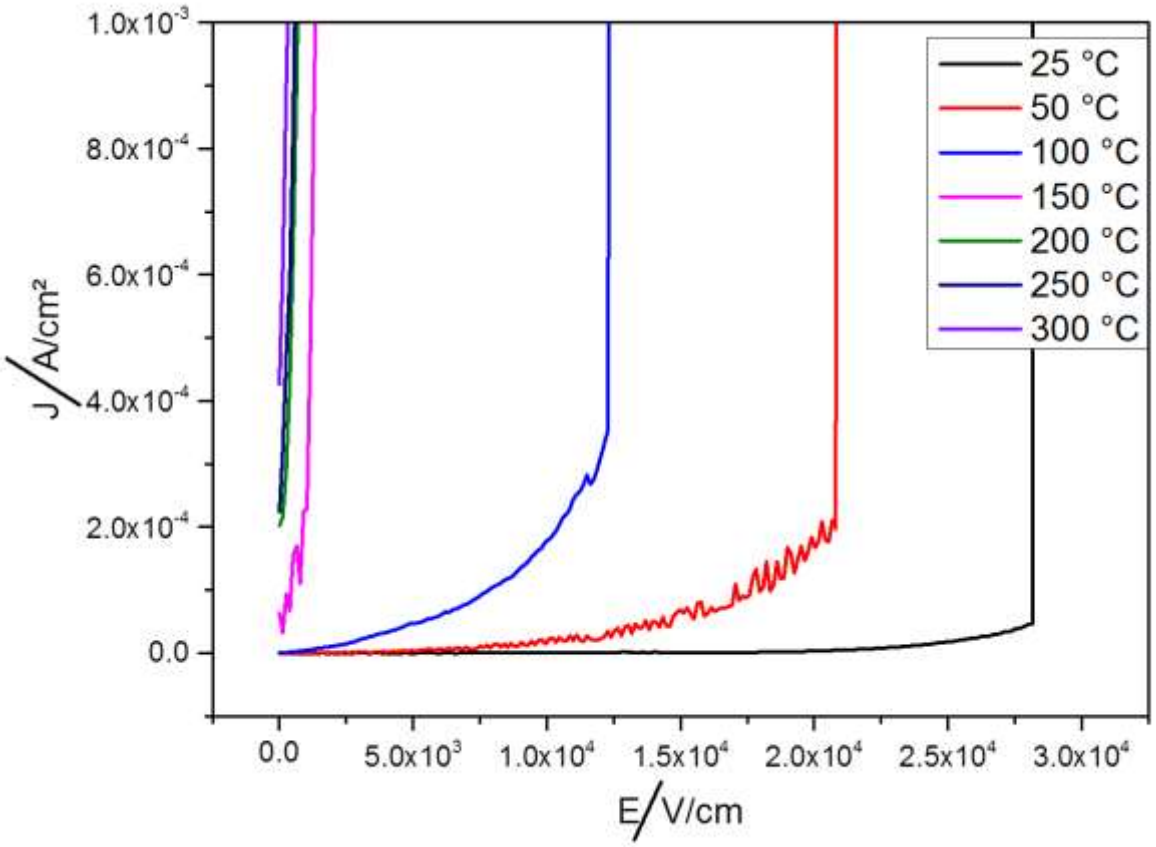
sendo A* a constante de Richardson, ϕ_b a altura da barreira de potencial, E representando o campo elétrico, T a temperatura no ambiente em Kelvin e β uma constante relacionada com a largura da barreira de potencial

Com as curvas varistoras de tensão *vs* corrente caracterizadas nas diferentes temperaturas, como mostrado na Figura 65 para o filme (Co,Nb)-SnO_2 depositado por 40 segundos, observa-se que há aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura, sendo esta denominada condução termiônica. Todos os demais filmes apresentaram curvas J *vs* E de comportamento de condução elétrica do tipo termiônica, indicando aumento da condutividade com o aumento na temperatura de análise, sendo esta característica condutora mais evidenciada nas análises feitas a partir de 150 °C.

A partir dos gráficos da caracterização elétrica em função da temperatura foram plotadas curvas de $\ln(J/T^2)$ *vs* $E^{1/2}$ para cada curva obtida e em seguida foi feita a extrapolação para valores de E = 0, para obtenção dos valores de $\ln(J_0/T^2)$ a partir da interseção das curvas com o eixo.

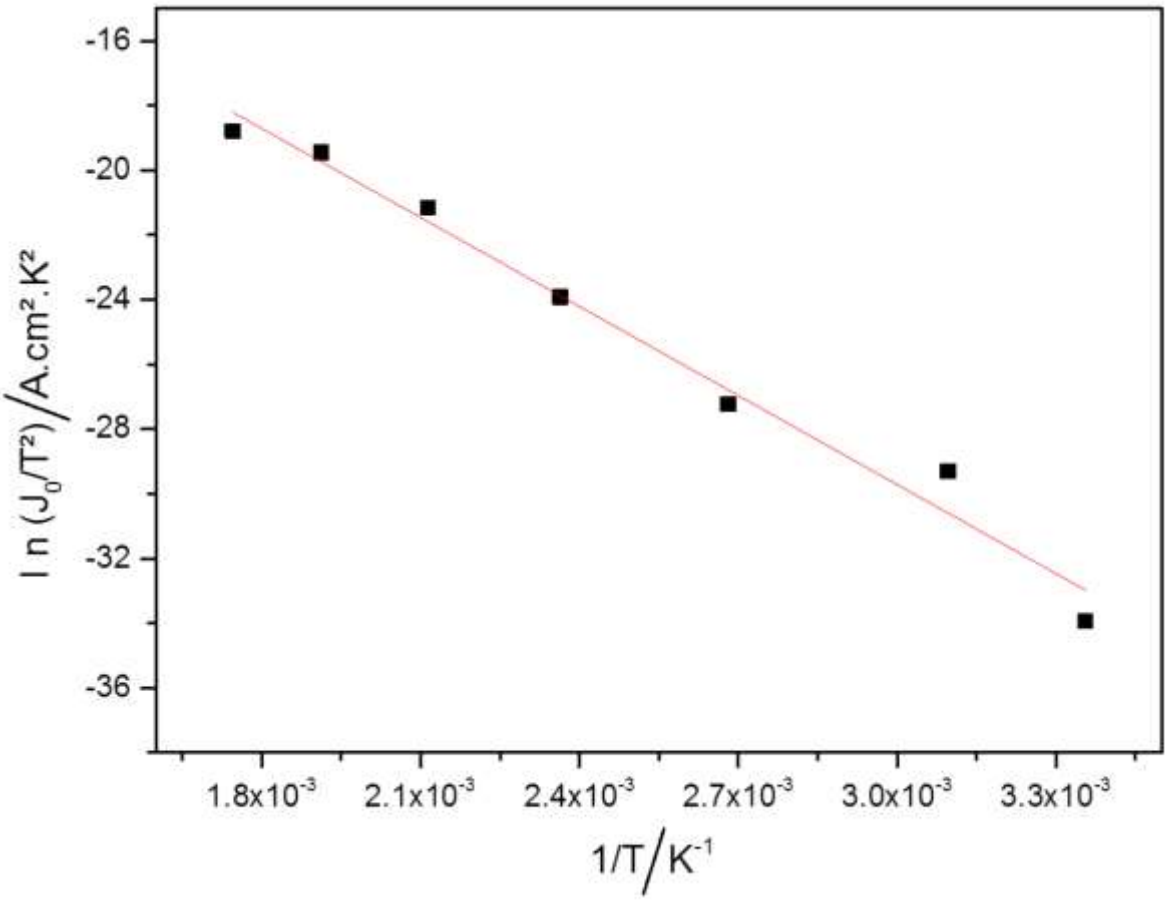
Com os valores de $\ln(J_0/T^2)$ foram construídos gráficos em função de 1/T (como demonstrado na Figura 66), sendo possível então o cálculo da altura (ϕ_b) relativa à barreira de potencial formada na região do contorno de grão. A partir dos dados da inclinação das curvas dos gráficos de $\ln(J/T^2)$ *vs* $E^{1/2}$ nas diversas temperaturas utilizadas foi possível a determinação do valor do parâmetro β.

Figura 65 - Curvas J *vs* E em diferentes temperaturas para o Filme (Co,Nb)-SnO_2, depositado a 2 kV durante 40 segundos e sinterizado a 900 °C por 30 minutos, com deposição de Cr^{3+} e posterior tratamento a 900 °C por 15 minutos.



Fonte: o autor.

Figura 66 - Curvas dos pontos $\ln(J_0/T^2)$ obtidos através extrapolação para E = 0. Filme (Co,Nb)-SnO_2 da Figura 65.



Fonte: o autor.

A altura (ϕ_b) da barreira de potencial foi determinada a partir do coeficiente angular das retas obtidas nas curvas $\ln(J_0/T^2)$ *vs* T^{-1} para cada filme. O parâmetro β foi determinados a partir dos coeficientes angulares da regressão linear das curvas de $\ln(J/T^2)$ *vs* $E^{1/2}$ obtidas a 25 ºC. A largura (ω) da barreira de potencial foi calculada através da aproximação proposta por Pianaro (Equação 36). As Tabelas 16 e 17 apresentam os resultados calculados relacionados à altura e a largura da barreira de potencial.

$$\beta = (d/\omega)^{1/2} \qquad (36)$$

sendo d representando o tamanho médio do grão.

Observa-se que com o aumento da espessura dos filmes (devido ao aumento do tempo de deposição) há uma diminuição da altura da barreira de potencial para todos os filmes, tanto os dopados com zinco ou cobalto, como para aqueles sinterizados ou não com atmosfera rica em oxigênio. Esta diminuição se deve pelo fato de que as soluções de íons cromo utilizada possuíam a mesma concentração e como o cromo tem importante atuação para a formação da barreira de potencial, acontece que com aumento da espessura há aumento também do número de grãos e consequentemente de barreiras de potencial, assim o cromo tem maior influência nas barreiras de potencial dos filmes que apresentam menor espessura. A largura da barreira de potencial tem uma pequena variação em relação ao filme que apresentou maior valor para este parâmetro, e tem o mesmo princípio de que a menor espessura apresenta menos barreira de potencial para sofrer maior influencia do cromo na formação da mesma.

Os filmes dos sistemas dopados com cobalto-nióbio possuem espessura maior do que os filmes dos sistemas dopados com zinco-nióbio e mesmo assim apresentam maior valor para a altura da barreira de potencial. Este fato pode ser associado analisando as micrografias de MEV (Figuras 56 e 57) que mostraram que esses filmes apresentam-se mais densos, com maior coalescência entre os grãos e com menor porosidade, características importantes para a formação da barreira de potencial e para a característica varistora.

Outro fator que é possível constatar é que as amostras sinterizadas com atmosfera rica em oxigênio apresentaram maior barreira de potencial do que as amostras sinterizadas com atmosfera ambiente visto que, como discutido anteriormente, o oxigênio adsorvido na superfície dos grãos promove uma melhor sinterização além de também influenciar na formação da barreira de potencial.

Tabela 16 - Parâmetros da barreira de potencial calculados para os filmes de SnO_2 dopados com zinco e nióbio.

Filmes/Atmosfera de Sinterização	Deposição	ϕ_b / eV	$\omega/\omega_{(máx)}$
(Zn,Nb)-SnO_2 (Atmosfera de ar)	2 kV/1 minuto	0,55	1,00
	2 kV/2 minutos	0,52	0,97
	2 kV/3 minutos	0,47	0,95
	2 kV/4 minutos	0,42	0,89
	2 kV/5 minutos	0,35	0,82
(Zn,Nb)-SnO_2 (Atmosfera de O_2)	2 kV/1 minuto	0,82	1,00
	2 kV/2 minutos	0,75	0,96
	2 kV/3 minutos	0,74	0,87
	2 kV/4 minutos	0,66	0,86
	2 kV/5 minutos	0,57	0,79

Tabela 17 - Parâmetros da barreira de potencial calculados para os filmes de SnO_2 dopado com cobalto e nióbio.

Filmes	Deposição	ϕ_b / eV	$\omega/\omega_{(máx)}$
(Co,Nb)-SnO_2 (Atmosfera de ar)	2 kV/30 seg	0,68	1,00
	2 kV/40 seg	0,57	0,93
(Co,Nb)-SnO_2 (Atmosfera O_2)	2 kV/30 seg	0,85	1,00
	2 kV/40 seg	0,79	0.91

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_2 apresentaram melhor uso para a fotodescoloração da solução aquosa de rodamina B, aproximadamente 80% de eficiência e uma constante de velocidade de $17{,}6x10^{-3}$. 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_2 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 ºC. Este filme, tratado termicamente a atmosfera ambiente, apresentou melhor resultado que o tratado em atmosfera rica em O_2 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_2 apresentaram melhor resultado, para os filmes de (Zn,Nb)-SnO_2 foram obtidos coeficiente α na faixa de 8,5 a 11 e para os filmes de (Co,Nb)-SnO_2 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_2 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, ~10^{-8} A/cm² e ~10^{-5} A/cm² respectivamente. Ambos os sistemas apresentam potencialidade para aplicação varistor, apresentando uma tensão de ruptura menor que 250 Volts.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As atividade a seguir são sugeridas a fim de melhorar as propriedades dos sistemas obtidos neste trabalho, visto que apresentam potencial aplicabilidade.

- ✓ Comparar outros métodos de síntese química e a obtenção de novas morfologias, visando melhorar as propriedades, de acordo com a aplicação desejada;
- ✓ Estudar novos parâmetros de deposição por EPD (voltagem aplicada e tempo de deposição) e tratamento térmico no forno microondas (temperatura e tempo);
- ✓ Verificar a ação de outros cátions na modificação das propriedades elétricas e fotoelétricas, bem como o estudo da preparação de compósitos com outros semicondutores, visando melhorar as propriedades de interesse;

REFERÊNCIAS

ABDELKADER, E.; NADJIA, L.; NACEUR, B.; NOUREDDINE, B. B. SnO_2 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_2 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_2 and Pd/SnO_2. **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_2-TiO_2 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_2 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_2O_3 and Nb_2O_5) on the structural properties of SnO_2 ceramics. **Materials Characterization**, v. 52, n. 4/5, p. 243-251, 2004.

BRUNET, E.; MAIER, T.; MUTINATI, G. C.; STEINHAUER, S.; KÖCK, A.; GSPAN, C.; GROGGER, W. Comparison of the gas sensing performance of SnO_2 thin film and SnO_2 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_2 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. Efect 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_2 nanocomposite as semiconductor gas sensors for H_2S 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_2 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_2-CoO-Ta_2O_5 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_2 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_2 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_2 doping on microstructural and electrical properties of ZnO-Pr_6O_{11} 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 Ciencias 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 SnO2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3 ceramics with V_2O_5 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_2 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_2 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_2-Ta_2O_5 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_2H_5OH sensors using Rh-loaded In_2O_3 hollow spheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 46, p. 18560-18567, 2011.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO_2-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_2 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_2 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_2 on the microstructural and electrical properties of low voltage varistor based on $(Sn,Ti)O_2$ 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_2 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 $SnO_2{\cdot}Ni_2O_3{\cdot}Nb_2O_5$ 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 $SrTiO_3$. **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_2-films varistor superficially modified with Cr^{3+}. **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_2-films induced by microwave thermal diffusion of Cr^{3+} 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_2 on ZnO-Bi_2O_3-Co_2O_3 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_3 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_2.MnO_2 -based ceramics. **Materials Research**, v. 6, p. 279-283, 2003.

OTHMEN, W. B. H.; SIEBER, B.; CORDIER, C.; ELHOUICHET, 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_2 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_2. **Cerâmica**, v. 49, p. 116-119, 2003.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO_2-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_2-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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2-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.; PREMALAL, E. V. A.; TENNAKONE, K.; KUAMA, G. R. A.; KONNO, A. Stability of the SnO_2/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_2 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_2 gas using SnO_2-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_2 and TiO_2 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_2, SnO and Sn_3O_4 nanobelts to NO_2 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_3 nanosensor with interdigitated Au nano-electrode for NO_2 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_2**. 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_2 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_2 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_2 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_2: the influence of microstructrure 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_2-Nb_2O_5 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>. 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_2 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_2, GeO_2 and SnO_2. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 215, n. 7, p. 424-428, 2000.

YANG, J.; WANG, S.; ZHANG, L.; DONG, R.; ZHU, Z.; GAO, X. Zn_2SnO_4-doped SnO_2 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 Sc_2O_3 on the microstructure and varistor properties of (Co, Ta)-doped 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 Cr_2O_3 doped SnO_2-Zn_2SnO_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 SiO_2 doped SnO_2-Zn_2SnO_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 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 SnO_2-Co_2O_3-Ta_2O_5 varistor material with Pr_6O_{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 TiO_2. **Quimica Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.