

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Emanuel Pereira do Nascimento**

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE SnO<sub>2</sub> DOPADAS COM MANGANÊS**

Campina Grande – PB

2018

**Emanuel Pereira do Nascimento**

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE SnO<sub>2</sub> DOPADAS COM MANGANÊS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador:** Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2018

N244o Nascimento, Emanuel Pereira do.  
Obtenção de nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com manganês / Emanuel Pereira do Nascimento. - Campina Grande, 2018.  
80 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.  
"Orientação: Prof. Dra Romualdo Rodrigues Menezes".  
Referências.

1. Fiação por Sopro em Solução. 2. Nanofibras Ocas de SnO<sub>2</sub>. 3. SnO<sub>2</sub> Dopado com Manganês. 4. Propriedades Elétricas. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Título.

CDU 620.1:544.6(043)

## VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2016).

**EMANUEL PEREIRA DO NASCIMENTO**

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE SnO<sub>2</sub> DOPADAS COM MANGANÊS**

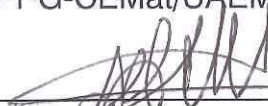
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 17/08/2018



---

Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



---

Dr.<sup>a</sup>. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa  
Examinadora Interna  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



---

Dr. Bráulio Silva Barros  
Examinador Externo  
DEMM/UFPE

*Dedico este trabalho aos meus pais Maria das Neves e João Pereira por todo amor, carinho e apoio.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais por sempre estarem do meu lado em todos os momentos.

Aos meus irmãos e irmãs pelo apoio e pelo companheirismo.

À minha namorada Hellen pelo amor e companheirismo diário e pelo suporte na vida pessoal e acadêmica.

Ao professor Dr. Romualdo Rodrigues Menezes pela orientação, compreensão, e confiança depositada em mim.

Ao amigo Adillys por todo o apoio durante a pesquisa e pelas sugestões valiosas dadas.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de Caracterização de Materiais (LTM) por toda a ajuda e, principalmente, pela amizade.

Aos amigos do grupo de nanofibras pelo companheirismo e ajuda nas atividades do laboratório: Eudes, Kleberton, Rubens, Rose, Raquel, Mariaugusta e Déborah.

A todos os funcionários do LTM e do Laboratório de Caracterização de Materiais.

Ao PPG-CEMat, em particular a Marcia e André.

À CAPES pela bolsa.

## RESUMO

O dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) é um óxido metálico semicondutor que tem sido bastante investigado e preparado na forma de nanofibras para aplicações em fotocatalise, no sensoriamento de gases, em eletrodos transparentes para células solares, entre outras. Assim sendo, este trabalho propôs-se a sintetizar nanofibras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com manganês (Mn) (0; 1,5; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 %at de Mn) utilizando a técnica de fiação por sopro em solução (SBS) e analisar a influência da concentração do Mn nas propriedades térmicas, morfológicas, estruturais e elétricas das nanofibras produzidas. Foram obtidas com sucesso nanofibras híbridas utilizando como sistema precursor uma solução constituída por etanol/N,N-dimetilformamida (DMF), poli(vinil pirrolidona) (PVP), acetato de manganês e cloreto de estanho dihidratado, as quais foram submetidas a calcinação à temperatura de 700 °C para conversão dos precursores na fase  $\text{SnO}_2$  com e sem dopante. As nanofibras foram caracterizadas quanto ao seu comportamento térmico, morfologia, composição química e propriedades estruturais e elétricas. As fibras obtidas apresentaram morfologia tubular (oca) e diâmetros médios na faixa de nanômetros. A formação da fase  $\text{SnO}_2$  foi confirmada para todas as amostras e foi observado que o Mn formou solução sólida com  $\text{SnO}_2$ . Além disso, o Mn provocou uma redução nos parâmetros de rede e no tamanho de cristalito do  $\text{SnO}_2$ . As nanofibras de  $\text{SnO}_2$  puro e dopado com Mn apresentaram, no geral, comportamento ôhmico nas curvas de corrente-voltagem (I-V) e houve uma tendência de aumento da corrente elétrica com o aumento do teor de Mn. As dimensões nanométricas das fibras obtidas neste trabalho, aliadas à dopagem com Mn, à morfologia tubular e ao comportamento ôhmico observado nas curvas de I-V de todas as amostras são características promissoras para aplicação no sensoriamento de gases.

**Palavras-chave:** Fiação por sopro em solução, nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  dopado com manganês, propriedades elétricas.



## ABSTRACT

Tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) is a semiconductor metal oxide that has been extensively investigated and prepared in the form of nanofibers for application in photocatalysis, gas sensing, transparent electrodes for solar cells, among others. Thus, this work aimed to synthesize  $\text{SnO}_2$  nanofibers doped with manganese (Mn) (0, 1,5, 3,0, 5,0, 7,0 and 10,0 at.% Mn) using solution blow spinning technique (SBS) and to analyze the influence of Mn concentration on the thermal, morphological, structural and electrical properties of the nanofibres produced. Hybrid nanofibers were successfully obtained using a solution consisting of ethanol/N,N-dimethylformamide (DMF), poly (vinyl pyrrolidone) (PVP), manganese acetate and tin chloride dihydrate, which were subjected to calcination at 700 °C to convert the precursors in  $\text{SnO}_2$  phase with and without dopant. The nanofibers were characterized in terms of their thermal behavior, morphology, chemical composition, and structural and electrical properties. The obtained fibers presented tubular (hollow) morphology and average diameters in the nanometer range. The  $\text{SnO}_2$  phase formation was confirmed for all samples and it was observed that Mn formed solid solution with  $\text{SnO}_2$ . In addition, Mn caused a reduction in  $\text{SnO}_2$  lattice parameters and in crystallite size. Nanofibers of pure and Mn-doped  $\text{SnO}_2$  showed, in general, ohmic behavior in the current-voltage (I-V) curves and there was a trend of increasing electric current with increasing Mn content. The nanometric dimensions of the fibers obtained in this work, together with Mn doping, their tubular morphology and the ohmic behavior observed in the I-V curves of all samples are promising characteristics for application in the gas sensing.

**Keywords:** Solution blow spinning, hollow  $\text{SnO}_2$  nanofibers, Mn-doped  $\text{SnO}_2$ , electrical properties

## PUBLICAÇÕES

NASCIMENTO, E. P.; FIRMINO, H. C. T.; SANTOS, A. M. C; MENEZES, R. R.  
Revisão dos desenvolvimentos recentes em nanofibras de SnO<sub>2</sub> para aplicação em sensores de gás. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2018.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas polimórficas do SnO <sub>2</sub> (esferas cinza e vermelha representam os átomos de Sn e O, respectivamente). (a) rutilo (P4 <sub>2</sub> /mnm) e CaCl <sub>2</sub> (Pnm), (b) α-PbO <sub>2</sub> (Pbcn), (c) pirita (Pa3), (d) ZrO <sub>2</sub> ortorrômbica I (Pbca), (e) fluorita (Fm3m) e (f) cotunita (Pnam). Estas figuras foram desenhadas usando o Mercury Program, versão 3.10.2. ....	18
Figura 2 - Monocristal de SnO <sub>2</sub> obtido pela técnica de transporte em fase vapor. Adaptada de Thiel e Helbig (1976).....	20
Figura 3 – Representação esquemática das terminações mais estáveis do SnO <sub>2</sub> (esferas cinza e vermelha representam os átomos de Sn e O, respectivamente). As terminações das superfícies (110), (100) e (101) são mostradas em (a), (b) e (c), respectivamente. Do lado esquerdo de cada representação são mostradas as terminações estequiométricas, enquanto que do lado direito estão as superfícies reduzidas. Estas figuras foram desenhadas usando o Mercury Program, versão 3.10.2. ....	21
Figura 4 - Estrutura de bandas para as superfícies SnO <sub>2</sub> (110) com terminações: (a) estequiométrica, (b) parcialmente reduzida e (c) reduzida. As áreas em cinza representam os estados eletrônicos internos ao material, enquanto que as curvas vermelhas pontilhadas representam os estados superficiais. Modelos representativos de cada uma das três terminações superficiais também são mostrados. Adaptado de Batzill <i>et al.</i> (2005).....	23
Figura 5 - Estrutura de bandas para: (a) SnO <sub>2</sub> e (b) SnO <sub>2</sub> dopado com Sb. Adaptado de Mishra, K. C. <i>et al.</i> (1995).....	24
Figura 6 - Estrutura de bandas do Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> : (a) x = 0,0625, (b) x = 0,125, (c) x = 0,1875 e (d) x = 0,25. Adaptada de Lu et al. (2011). ....	28
Figura 7 – (a) Zona de depleção na superfície do SnO <sub>2</sub> onde os elétrons da banda de condução são capturados por íons de O <sub>2</sub> . (b) Modelo representativo da formação de regiões ou zonas de depleção ao redor dos grãos. Adaptada de Ding <i>et al.</i> (2001). ....	31
Figura 8 - Sistema de bicos concêntricos. Adaptada de Medeiros <i>et al.</i> (2009).....	34
Figura 9 - Aparato empregado na obtenção das nanofibras pelo método de fiação por sopro em solução. Adaptada de Medeiros <i>et al.</i> (2009). ....	35
Figura 10 - Aparato empregado na obtenção das nanofibras pelo método de SBS: (1) regulador da pressão do gás, (2) bomba de injeção com a seringa, (3) matriz de fiação	

com bicos concêntricos, (4) cone usado para direcionar as fibras para o coletor, (5) câmara de vidro aquecida por lâmpadas incandescentes e (6) coletor.....	37
Figura 11 - Sistema de coleta utilizado na preparação dos filmes de nanofibras de SnO <sub>2</sub> não dopado e dopado com diversas concentrações de Mn.....	39
Figura 12 - Fluxograma da metodologia de trabalho.....	43
Figura 13 – Fotografia típica das fibras de Sn/PVP e Sn/PVP/Mn antes (a) e após a calcinação a 700 °C.....	44
Figura 14 - Curvas TG, DTG e DTA para as nanofibras híbridas Sn/PVP não dopadas (a) e dopadas com: 1,5 %at Mn (b); 3,0 %at Mn (c); 5,0 %at Mn (d); 7,0 %at Mn (e) e 10,0 %at Mn (f). Estas curvas foram obtidas a uma taxa de aquecimento $\beta = 5$ °C/min e em atmosfera dinâmica de oxigênio.....	46
Figura 15 - Imagens de MEV das nanofibras de: Sn/PVP não calcinada (a) e calcinada (b); Sn/PVP/1,5%at Mn não calcinada (c) e calcinada (d); Sn/PVP/3,0%at Mn não calcinada (e) e calcinada (f). .....	48
Figura 16 – Gráficos de distribuição dos diâmetros para as nanofibras de: Sn/PVP não calcinada (a) e calcinada (b); Sn/PVP/1,5%at Mn não calcinada (c) e calcinada (d); Sn/PVP/3,0%at Mn não calcinada (e) e calcinada (f).....	49
Figura 17 - Imagens de MEV das nanofibras de: Sn/PVP/5,0%at Mn não calcinada (a) e calcinada (b); Sn/PVP/7,0%at Mn não calcinada (c) e calcinada (d); Sn/PVP/10,0%at Mn não calcinada (e) e calcinada (f). .....	51
Figura 18 - Gráficos de distribuição dos diâmetros para as nanofibras de: Sn/PVP/5,0%at Mn não calcinada (a) e calcinada (b); Sn/PVP/7,0%at Mn não calcinada (c) e calcinada (d); Sn/PVP/10,0%at Mn não calcinada (e) e calcinada (f). .....	52
Figura 19 - Imagens de MEV com magnificação de 10000x de nanofibras tubulares de SnO <sub>2</sub> não dopado (a) e dopado com: (b) 3,0%at Mn, (c) 5,0%at Mn, (d) 7,0%at Mn e (e) 10,0%at Mn.....	55
Figura 20 - Imagens de MEV-FEG com magnificação de 150000x da secção transversal de microfibras tubulares de SnO <sub>2</sub> dopado com 1,5%at Mn. ....	57
Figura 21 - Esquema ilustrativo mostrando o mecanismo de formação de nanofibras tubulares de SnO <sub>2</sub> . .....	58
Figura 22 - Difratoograma das nanofibras de SnO <sub>2</sub> não dopado (a) e dopado com: 1,5%at Mn (b); 3,0%at Mn (c); 5,0%at Mn (d); 7,0%at Mn (e); e 10,0%at Mn (f). Estas	

nanofibras foram obtidas pela calcinação das respectivas fibras híbridas à temperatura de 700 °C. ....	59
Figura 23 - Espectros de FT-IR das nanofibras de SnO <sub>2</sub> não dopado e dopado com: 1,5%at Mn, 3,0%at Mn, 5,0%at Mn, 7,0%at Mn e 10,0%at Mn. ....	62
Figura 24 – (a) Curvas I-V para as nanofibras de SnO <sub>2</sub> não dopado e dopado com diversas concentrações de Mn. ....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de rede do SnO <sub>2</sub> encontrados em diversos trabalhos na literatura. ....	19
Tabela 2 – Morfologia e diâmetros de nanofibras de SnO <sub>2</sub> processadas por eletrofiação.....	33
Tabela 3 - Quantidades do precursor de SnO <sub>2</sub> e do dopante Mn na preparação das soluções.....	37
Tabela 4 - Parâmetros de fiação. ....	38
Tabela 5 – p-valores encontrados nos testes estatísticos realizados para as medidas dos diâmetros das nanofibras de todas as composições antes e após a calcinação. ....	54
Tabela 6 - Valores de p obtidos nos testes de Mann-Whitney entre todas as amostras calcinadas a 700 °C.....	54
Tabela 7 - Valores das espessuras médias da parede externa e dos diâmetros médios das nanofibras.....	56
Tabela 8 - Variação dos tamanhos dos cristalitos e dos parâmetros de rede para as nanofibras de SnO <sub>2</sub> não dopado e dopado com Mn.....	60
Tabela 9 - Composições em porcentagem atômica determinadas por EDX para as nanofibras de SnO <sub>2</sub> . ....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

DMF - N,N-dimetilformamida

DRX – Difração de Raios-X

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Derivada da curva TG

EBS – Fiação por Eletro-Sopro

EDX – Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

$E_F$  – Nível de Fermi

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

I-V – Corrente-Voltagem

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura com Campo de Emissão

PVP – poli (vinil pirrolidona)

SBS - Fiação por Sopro em Solução

TGA – Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Dióxido de Estanho ( $\text{SnO}_2$ ).....	17
2.1.1	Estrutura Cristalina do $\text{SnO}_2$ .....	18
2.1.2	Estrutura Eletrônica do $\text{SnO}_2$ .....	22
2.2	Dopagem com Manganês.....	24
2.3	Interação da Superfície do $\text{SnO}_2$ com $\text{O}_2$ .....	29
2.4	Nanofibras Cerâmicas .....	31
2.4.1	Fiação por Sopro em Solução (SBS) .....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
3.1	Materiais .....	36
3.2	Metodologia.....	36
3.2.1	Preparação das Amostras .....	36
3.2.1.1	Preparação das Soluções.....	36
3.2.2	Obtenção das Nanofibras por SBS .....	37
3.2.3	Tratamento Térmico .....	38
3.2.4	Preparação dos Filmes .....	39
3.2.5	Caracterização das Amostras .....	39
3.2.6	Fluxograma da Pesquisa.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1	Obtenção e Caracterização das Nanofibras .....	44
5	CONCLUSÃO .....	64
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66



## 1 INTRODUÇÃO

A síntese de nanomateriais de óxidos metálicos semicondutores com morfologia controlada é uma área que tem sido bastante investigada nos últimos anos. Isto se deve à dependência das propriedades físicas, químicas, eletrônicas, ópticas e catalíticas com relação ao tamanho e a forma destes materiais (Cheng *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2017) e ao aumento da área superficial específica dos materiais em escala nanométrica (Wei *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2018). Entre os diversos óxidos metálicos, o dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) nanoestruturado vem sendo largamente investigado por conta da diversidade de aplicações deste material (Wang e Rogach, 2013).

O  $\text{SnO}_2$  é um óxido metálico semicondutor do tipo n, com gap de energia de  $\sim 3,6$  eV (300 K) (Mohanapriya, P *et al.*, 2013; Ab Kadir *et al.*, 2014), cuja condutividade é influenciada pelo tipo e a concentração de moléculas gasosas na sua superfície (Cheng *et al.*, 2016). Este óxido metálico é muito utilizado no sensoriamento de gases (Du *et al.*, 2018; Jeong *et al.*, 2018), em baterias de lítio (Lee, Y. K. *et al.*, 2018; Sahoo e Ramaprabhu, 2018), células solares (Ko *et al.*, 2017; Lee, Y. *et al.*, 2018) e em fotocatalise (Yuan *et al.*, 2015).

Além disso, suas propriedades elétricas podem ser melhoradas por meio da dopagem, que introduz subníveis energéticos dentro do gap de energia (Lu *et al.*, 2011), facilitando as transições eletrônicas e levando a um aumento da condutividade. Desta forma, o  $\text{SnO}_2$  tem sido modificado com diversos dopantes, tais como níquel (Li *et al.*, 2017), ródio (Kou *et al.*, 2018), vanádio (Feng *et al.*, 2014), itérbio (Wang, T. T. *et al.*, 2015), índio (Wang *et al.*, 2016), antimônio (Wei, Q. *et al.*, 2017) e flúor (Noonuruk *et al.*, 2016). Dentre os dopantes mais utilizados o manganês vem se destacando pelas melhoras nas propriedades estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas desse material (Mohanapriya, P *et al.*, 2013; Rajeshwaran e Sivarajan, 2015; Salah *et al.*, 2016).

Por outro lado, diversas morfologias nanoestruturadas de  $\text{SnO}_2$  têm sido investigadas, tais como nanopartículas (Ahmad *et al.*, 2018), nanoesferas (Wei, W. *et al.*, 2017; Lu, Z. *et al.*, 2018), nanotubos (Bulemo *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2018), nanofibras (Wang *et al.*, 2017; Lu, W. *et al.*, 2018) e nanofolhas (Wan *et al.*, 2018). Dentre estas nanoestruturas, as nanofibras são particularmente interessantes para aplicações, como exemplo em sensores de gás e em catálise, uma vez que possuem

uma morfologia direcional que facilita o transporte dos portadores de carga (Yuan *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2017) e uma elevada área superficial por volume de material que possibilita um melhor contato com moléculas gasosas (Cho *et al.*, 2011) e facilita a interação entre transportadores fotoativos e o material (Yuan *et al.*, 2015).

A síntese de nanofibras de óxidos cerâmicos, particularmente do dióxido de estanho, ainda enfrenta muitos desafios tecnológicos, tais como baixa produtividade e obtenção de fibras longas e livres de defeitos. A técnica mais utilizada atualmente para este fim é a eletrofiação, no entanto ela apresenta características que limitam sua produtividade e os sistemas (solvente/polímero/precursor cerâmico) que podem ser utilizados no processo de produção das nanofibras. Entretanto, no final da década passada, foi desenvolvida a fiação por sopro em solução (do inglês “solution blow spinning”), que tem se mostrado bastante efetiva na preparação de micro e nanofibras cerâmicas, oferecendo elevado controle sobre o diâmetro, a morfologia e estrutura das fibras e alta produtividade (Daristotle *et al.*, 2016; Gonzalez-Abrego *et al.*, 2017; Farias *et al.*, 2018).

No entanto, frente a incipiência desta técnica não se observa na literatura estudos abordando a síntese de nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopado com Mn utilizando a fiação por sopro em solução (SBS). Assim, dada a grande importância tecnológica do SnO<sub>2</sub>, do potencial de suas nanofibras e do caráter inovador da sua síntese utilizando SBS, esta pesquisa teve por objetivo obter nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com Mn utilizando a fiação por sopro em solução e analisar a influência da concentração do Mn nas características e propriedades das nanofibras produzidas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Dióxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>)

O dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) é um óxido metálico semicondutor que possui energia de espaçamento entre bandas de ~3,6 eV a 300K (Dolbec *et al.*, 2002; Ab Kadir *et al.*, 2014) e, portanto, de acordo com a classificação dos materiais quanto às propriedades condutoras (Callister e Rethwisch, 2012), o SnO<sub>2</sub> seria considerado como um material isolante, pois apresenta energia de espaçamento superior a 2 eV. Contudo, o seu caráter condutor advém da existência de determinados defeitos intrínsecos ao material, que funcionam como sítios doadores de carga, como vacâncias de oxigênio e cátions intersticiais de estanho (Jarzebski e Marton, 1976; Kılıç e Zunger, 2002; Batzill e Diebold, 2005; Schipani *et al.*, 2017).

De acordo com Kılıç e Zunger (2002), a energia de formação das vacâncias de oxigênio e dos cátions Sn<sup>4+</sup> intersticiais no SnO<sub>2</sub> é muito baixa; de forma que estes defeitos se formam rapidamente, o que explica, em geral, a elevada condutividade observada no SnO<sub>2</sub> não dopado e não estequiométrico.

A coexistência de uma elevada condutividade elétrica e transparência óptica se deve a uma combinação de diversas propriedades da estrutura de bandas do SnO<sub>2</sub>. Estas propriedades podem ser resumidas como se segue (Kılıç e Zunger, 2002; Batzill e Diebold, 2005):

- (i) o SnO<sub>2</sub> apresenta um largo espaçamento entre bandas, o que inibe as transições entre bandas na região do visível;
- (ii) defeitos intrínsecos (vacâncias de oxigênio) ou impurezas dopantes doam elétrons à banda de condução;
- (iii) a banda de condução é uma banda Sn 5s e que resulta em uma massa efetiva de elétrons de condução mais leve em relação aos buracos eletrônicos mais pesados; levando a uma distribuição uniforme da densidade de carga de elétrons e, assim, a um baixo espalhamento. Isto contribui para uma elevada mobilidade dos elétrons e a uma maior condutividade;
- (iv) um largo espaçamento entre bandas de 3,6 eV inibe a absorção de fótons no espectro visível dentro da banda de condução.

### 2.1.1 Estrutura Cristalina do SnO<sub>2</sub>

O SnO<sub>2</sub> apresenta diversos polimorfos: rutilo ( $P4_2/mnm$ ) e CaCl<sub>2</sub> ( $Pnmm$ );  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> ( $Pbcn$ ); pirita ( $Pa\bar{3}$ ); ZrO<sub>2</sub> ortorrômbica I ( $Pbca$ ); fluorita ( $Fm\bar{3}m$ ) e cotunita ortorrômbica II ( $Pnam$ ) (Gracia *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2011; Erdem *et al.*, 2015). Os polimorfos rutilo e CaCl<sub>2</sub> apresentam simetria tetragonal, enquanto que os polimorfos  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ortorrômbica I e cotunita ortorrômbica II tem simetria ortorrômbica. Os demais apresentam simetria cúbica. As estruturas cristalinas para todos esses polimorfos estão ilustradas na Figura 1. A fase mais importante é a fase rutilo, na qual o SnO<sub>2</sub> cristaliza sob condições atmosféricas normais. Todas as outras estruturas são derivadas da fase rutilo, que é mais estável, quando esta é submetida a pressões mecânicas elevadas (Das e Jayaraman, 2014).

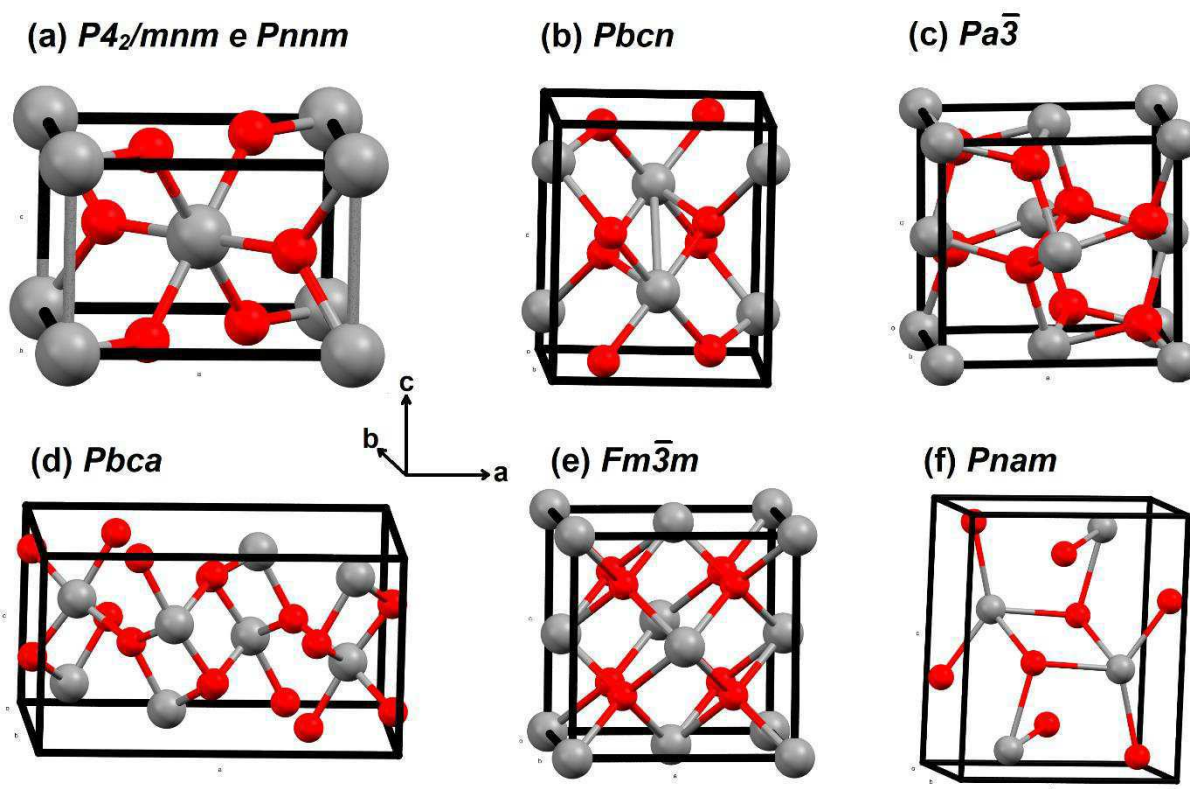


Figura 1 - Estruturas polimórficas do SnO<sub>2</sub> (esferas cinza e vermelha representam os átomos de Sn e O, respectivamente). (a) rutilo ( $P4_2/mnm$ ) e CaCl<sub>2</sub> ( $Pnmm$ ), (b)  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> ( $Pbcn$ ), (c) pirita ( $Pa\bar{3}$ ), (d) ZrO<sub>2</sub> ortorrômbica I ( $Pbca$ ), (e) fluorita ( $Fm\bar{3}m$ ) e (f) cotunita ( $Pnam$ ). Estas figuras foram desenhadas usando o Mercury Program, versão 3.10.2.

A estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo é a mesma estrutura de muitos outros óxidos metálicos, tais como TiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> e CrO<sub>2</sub>, com o dióxido de estanho apresentando os seguintes parâmetros de rede:  $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ ,

$c = 3,186 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (Gaber *et al.*, 2014; Gandhi *et al.*, 2016). A Tabela 1 mostra os parâmetros de rede encontrados em diversas pesquisas e determinados por difração de raios-X.

Tabela 1 - Parâmetros de rede do SnO<sub>2</sub> encontrados em diversos trabalhos na literatura.

Fase	Parâmetro de rede		Referência
	a = b (Å)	c (Å)	
Rutilo	4,734	3,185	Zhang <i>et al.</i> (2008)
	4,800	3,205	Azam <i>et al.</i> (2010)
	4,7489	3,1919	Mariammal <i>et al.</i> (2012)
	4,741	3,189	Venugopal <i>et al.</i> (2014)
	4,756	3,184	Rajeshwaran e Sivarajan (2015)
	4,738	3,187	Zhao <i>et al.</i> (2015)
	4,729	3,184	Gandhi <i>et al.</i> (2016)
	4,69	3,09	Kaur <i>et al.</i> (2017)
	4,736	3,186	Zhang <i>et al.</i> (2017)

A estrutura cristalina do SnO<sub>2</sub>, do tipo rutilo (Figura 1 (a)), é formada por íons Sn<sup>4+</sup> e O<sup>2-</sup> e sua célula unitária contém 6 átomos, 2 de estanho e 4 de oxigênio. Cada cátion de estanho está localizado no centro de um octaedro distorcido formado por seis ânions de oxigênio e cada ânion de oxigênio tem como vizinhos mais próximos três cátions de estanho em uma configuração trigonal planar (Jarzebski e Marton, 1976; Gracia *et al.*, 2007; Das e Jayaraman, 2014).

Em condições termodinamicamente favoráveis, o SnO<sub>2</sub> cristaliza preferencialmente nos planos (110) (Mohanapriya, P *et al.*, 2013; Li, T. *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2017). Isto acontece porque as energias superficiais dos planos de primeira ordem tendem a ser mais baixas do que aquelas dos planos de ordem mais elevada. Entre as superfícies de baixa energia, a superfície (110) é a que exhibe a menor energia superficial seguida pelas superfícies (100), (101) e (001), respectivamente. Assim, as superfícies {110} constituem a maioria da área superficial do SnO<sub>2</sub> seguidas pelas faces {101} e {100} (Batzill e Diebold, 2005). A Figura 2 mostra um monocristal de SnO<sub>2</sub> obtido pela técnica de transporte em fase vapor (do inglês *vapor phase transport*) mostrando as orientações preferenciais do SnO<sub>2</sub> (Thiel e Helbig, 1976).

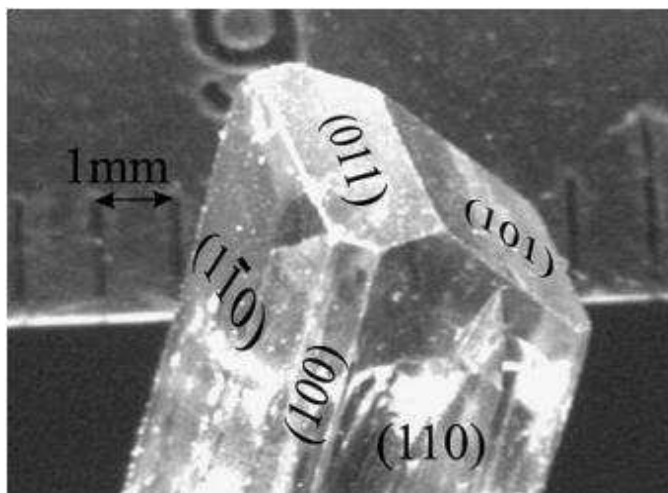


Figura 2 - Monocristal de SnO<sub>2</sub> obtido pela técnica de transporte em fase vapor. Adaptada de Thiel e Helbig (1976).

Na superfície podem existir ligações Sn-O quebradas (não satisfeitas), deixando os íons de estanho coordenados por apenas três ânions O<sup>2-</sup> (formando vacâncias de oxigênio superficiais). Isto resulta na formação do estado de oxidação Sn<sup>2+</sup> na superfície enquanto que no interior do material o estado de oxidação permanece Sn<sup>4+</sup> (Batzill e Diebold, 2005). A presença de um estado de oxidação duplo (Sn<sup>2+</sup>/Sn<sup>4+</sup>), e de vacâncias de oxigênio, bem como a energia superficial, determinam as propriedades elétricas desse material, como por exemplo a condutividade. Medidas de condutividade de filmes da superfície (110) do SnO<sub>2</sub> mostrou que superfícies deficientes em oxigênio apresentam condutividade mais elevada quando comparadas a superfícies estequiométricas (Erickson e Semancik, 1987).

A Figura 3 mostra representações esquemáticas das três superfícies mais estáveis do SnO<sub>2</sub>. Na construção dessas terminações, o mesmo número de ligações Sn-O foram quebradas, de modo a gerar as superfícies iônicas mais prováveis de ocorrer nos cristais e permitir a redistribuição de cargas elétricas por todos os átomos superficiais. De acordo com Batzill e Diebold (2005), a forma de construção (não é uma construção) permite prever mais precisamente as terminações superficiais dos cristais.

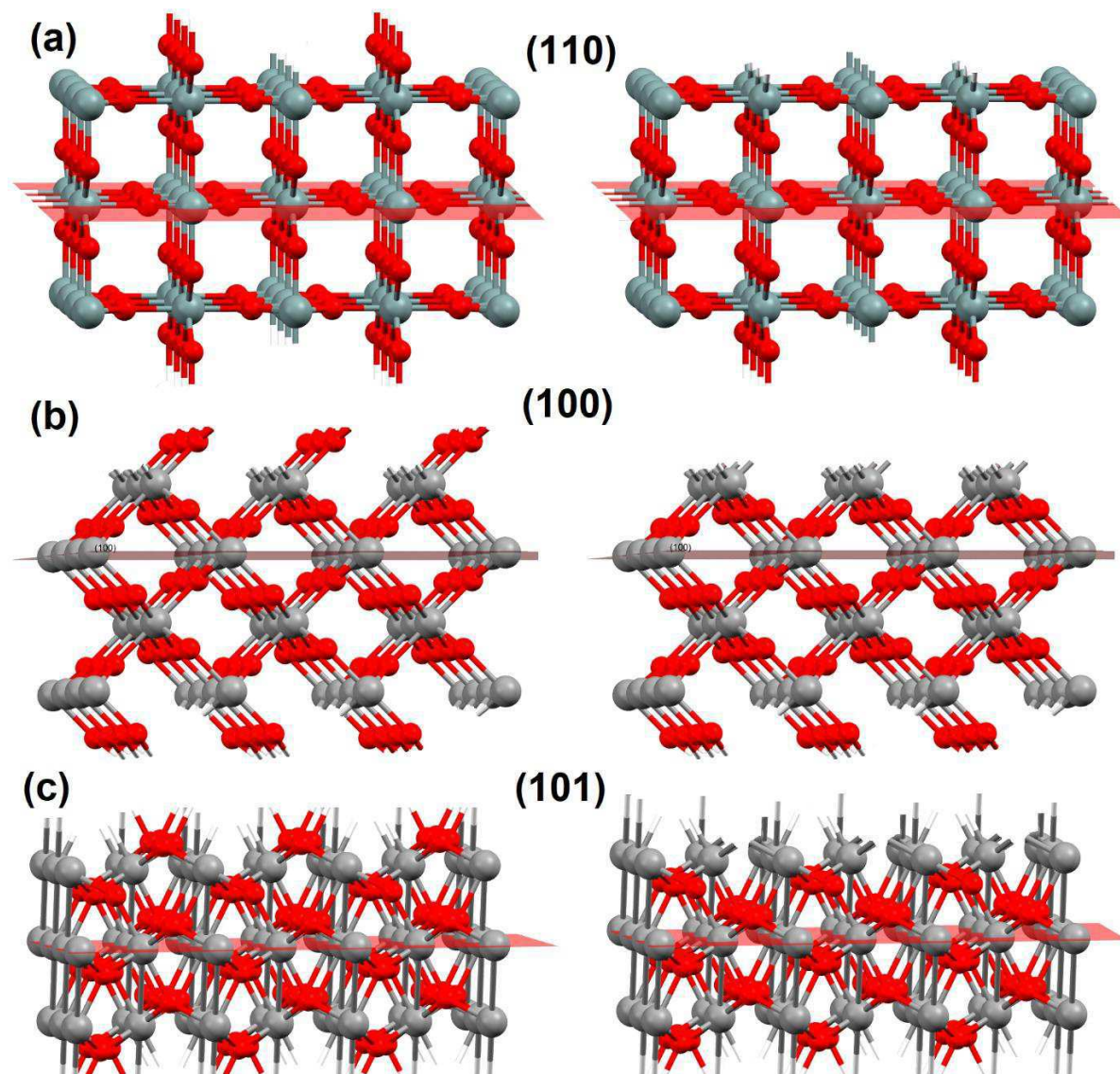


Figura 3 – Representação esquemática das terminações mais estáveis do SnO<sub>2</sub> (esferas cinza e vermelha representam os átomos de Sn e O, respectivamente). As terminações das superfícies (110), (100) e (101) são mostradas em (a), (b) e (c), respectivamente. Do lado esquerdo de cada representação são mostradas as terminações estequiométricas, enquanto que do lado direito estão as superfícies reduzidas. Estas figuras foram desenhadas usando o Mercury Program, versão 3.10.2.

As propriedades sensoras e catalíticas do SnO<sub>2</sub>, por exemplo, dependem fortemente das características da superfície deste óxido metálico. Do ponto de vista da atividade química, os nanocristais de óxidos metálicos cristalizados de forma a expor planos de alta ordem de difração, que possuem maior energia superficial, possuem maior capacidade sensora e fotocatalítica, uma vez que possuem maior densidade atômica e ligações pendentes que levam a um aumento da atividade química (Han, X.-G. *et al.*, 2009; Han, X. *et al.*, 2009; Xie *et al.*, 2009). Portanto, as



propriedades do SnO<sub>2</sub> nanoestruturado depende das características superficiais deste material.

### 2.1.2 Estrutura Eletrônica do SnO<sub>2</sub>

Na superfície os átomos estão menos coordenados, o que leva a variações composicionais em relação ao interior do material. Estas variações na composição superficial do SnO<sub>2</sub> podem levar a mudanças nas cargas eletrônicas superficiais. As vacâncias de oxigênio promovem uma redução na superfície com a formação do estado de oxidação Sn<sup>2+</sup>. Desta maneira, os estados eletrônicos Sn 5s, que normalmente se encontram vazios para a valência (IV), ficam completamente preenchidos na valência (II) e formam parte da banda de valência (Batzill e Diebold, 2005).

A maioria dos estudos experimentais e teóricos relacionados à estrutura eletrônica do SnO<sub>2</sub> são focados nos planos (110) que são mais estáveis energeticamente em comparação a outros planos de superfície. Desta forma, diversos autores determinaram, por meio de cálculos, a estrutura de bandas para os planos (110) em superfícies estequiométricas e reduzidas (Munnix e Schmeits, 1983; Egdell *et al.*, 1986; Themlin *et al.*, 1990; Sinner-Hettenbach *et al.*, 2002; Batzill e Diebold, 2005). De acordo com estes estudos, os cálculos da estrutura de bandas SnO<sub>2</sub> mostram que o topo da banda de valência (BV) é composto principalmente pelos orbitais O 2p derivados do oxigênio. Na região intermediária da banda de valência, os orbitais O 2p se misturam aos orbitais Sn 5p para formar bandas. Na região inferior da banda de valência, os orbitais O 2p e Sn 5p se sobrepõem fortemente. A região inferior da banda de condução (BC) do SnO<sub>2</sub> é composta de orbitais Sn 5s e o topo é formado pelos estados Sn 5p, com uma pequena quantidade de estados O 2p misturados ao longo de toda a banda de condução.

Os resultados de cálculos para estruturas de bandas para três terminações possíveis da superfície do SnO<sub>2</sub> estão ilustrados na Figura 4. Como está ilustrado na Figura 4 (a), a superfície estequiométrica SnO<sub>2</sub>(110) exibe estados energéticos dentro da região do gap de energia (Batzill *et al.*, 2005). A Figura 4 (b) mostra diagramas de estrutura de bandas para o SnO<sub>2</sub> com a superfície parcialmente reduzida, onde metade dos átomos de oxigênio da superfície foram removidos. No entanto, este tipo de estrutura não se mostra estável energeticamente quando comparada à estruturas



estequiométricas e completamente reduzida. A estrutura eletrônica de superfície do SnO<sub>2</sub> mais estável sob condições redutoras é mostrada na Figura 4 (c). Este tipo de estrutura também apresenta bandas dentro da região do gap de energia, todavia estas bandas se estendem em regiões de menos de 1 eV dentro do gap de energia a partir camada de valência (Batzill e Diebold, 2005)

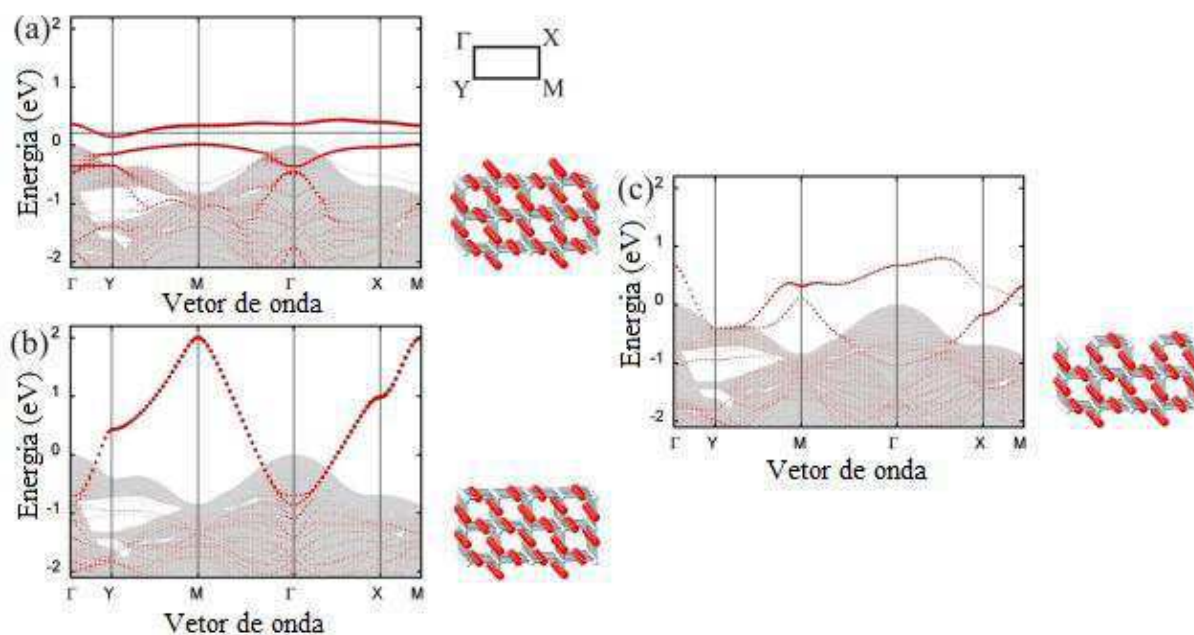


Figura 4 - Estrutura de bandas para as superfícies SnO<sub>2</sub>(110) com terminações: (a) estequiométrica, (b) parcialmente reduzida e (c) reduzida. As áreas em cinza representam os estados eletrônicos internos ao material, enquanto que as curvas vermelhas pontilhadas representam os estados superficiais. Modelos representativos de cada uma das três terminações superficiais também são mostrados. Adaptado de Batzill *et al.* (2005).

A estrutura de bandas do SnO<sub>2</sub> pode ser modificada pela dopagem. Mishra, K. C. *et al.* (1995) avaliou o efeito do Sb na estrutura de bandas do SnO<sub>2</sub>. Neste caso, átomo de impureza tem um elétron de valência a mais do que o material hospedeiro. Assim, a doação de um elétron extra à banda de condução pela substituição parcial do cátion hospedeiro por cátions do dopante é esperada. Os cálculos de estrutura de bandas para o SnO<sub>2</sub> dopado com Sb estão ilustrados na Figura 5 (b) e sugerem a formação de uma banda do tipo Sb 5s dentro do gap de energia do SnO<sub>2</sub> com um caráter de elétron livre no ponto  $\Gamma$  (ponto central) da zona Brillouin. De forma que esta banda pode ser comparada a uma banda metálica semi-preenchida e que excitação térmica adicional para as bandas do tipo Sn podem aumentar a condutividade do SnO<sub>2</sub>.

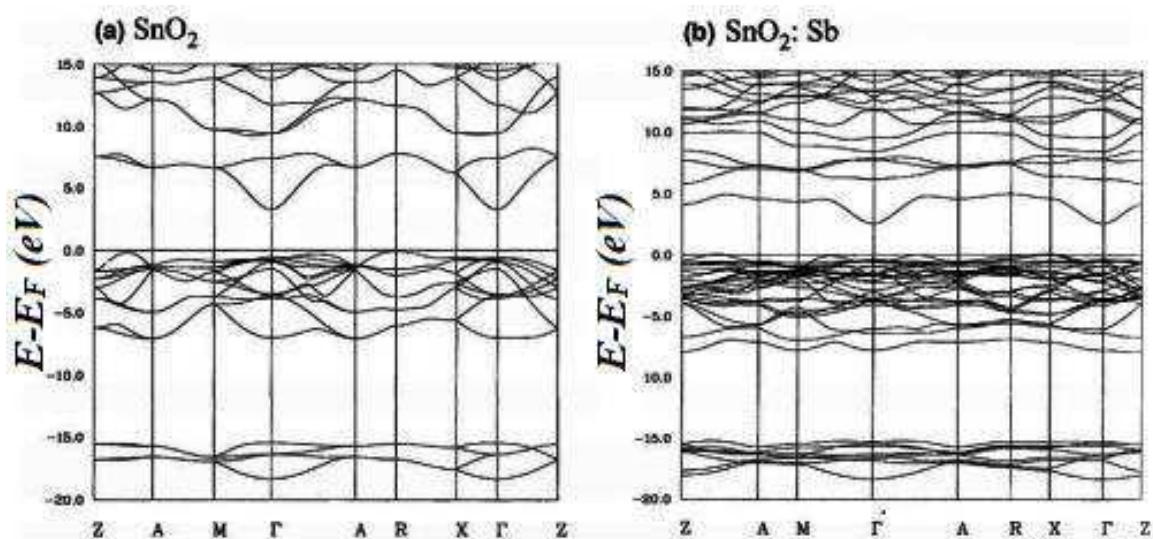


Figura 5 - Estrutura de bandas para: (a)  $\text{SnO}_2$  e (b)  $\text{SnO}_2$  dopado com Sb. Adaptado de Mishra, K. C. *et al.* (1995).

## 2.2 Dopagem com Manganês

Na maioria das aplicações o  $\text{SnO}_2$  é modificado pela dopagem, que tem a função principal de aumentar a concentração de portadores de cargas. A influência da dopagem nas propriedades do  $\text{SnO}_2$  irá depender intimamente do tipo e da concentração do dopante e essa influência é mais significativa se os átomos substituintes e hospedeiros tiverem diferentes valências (Maciel *et al.*, 2003).

A dopagem do  $\text{SnO}_2$  com Mn tem recebido atenção especial uma vez que o manganês apresenta um elevado equilíbrio de solubilidade (equilíbrio dinâmico que existe quando um composto químico no estado sólido está em equilíbrio químico com uma solução daquele composto) e devido a semelhança entre o raio iônico do manganês em vários estados de oxidação:  $\text{Mn}^{2+}$  (0,82 Å),  $\text{Mn}^{3+}$  (0,65 Å) e  $\text{Mn}^{4+}$  (0,54 Å) e o raio do  $\text{Sn}^{4+}$  (0,71 Å) (Tian *et al.*, 2008; Azam *et al.*, 2010; Mohanapriya, P *et al.*, 2013; Gandhi *et al.*, 2016). Além disso, o manganês, como elemento dopante, pode conferir uma excelente resistência à corrosão e aumentar a condutividade térmica e elétrica (Rajeshwaran e Sivarajan, 2015).

Com base nisso, diversos trabalhos tem abordado a influência do Mn nas propriedades do  $\text{SnO}_2$ . As propriedades magnéticas do  $\text{SnO}_2$  dependem tanto do teor do dopante Mn quanto da temperatura de síntese (Tian *et al.*, 2008). O  $\text{SnO}_2$  dopado com teores de Mn até 1 %at. mostraram ferromagnetismo à temperatura ambiente, havendo uma diminuição do momento magnético com o aumento da concentração de

Mn (Xiao *et al.*, 2008; Xiao *et al.*, 2009; Ahmed, S. A., 2010). Tian *et al.* (2008) reportaram que amostras de SnO<sub>2</sub> dopado com concentrações de Mn abaixo de 5 %at. não apresentam ferromagnetismo quando calcinadas a 800 °C, no entanto, quando calcinadas a 450 °C mostraram ferromagnetismo à temperatura ambiente.

As propriedades estruturais do SnO<sub>2</sub> também são bastante influenciadas pela quantidade de Mn adicionada a este material. Em geral, existe uma tendência à diminuição no tamanho do cristalito e dos parâmetros de rede do SnO<sub>2</sub> pela adição de teores crescentes de Mn (Tian *et al.*, 2008; Azam *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2011; Venugopal *et al.*, 2014; Rajeshwaran e Sivarajan, 2015; Gandhi *et al.*, 2016; Lavanya *et al.*, 2016). A dopagem do SnO<sub>2</sub> tende a provocar deformação estrutural (Sangaletti *et al.*, 1999) e tensões residuais as quais retardam o crescimento do cristalito. Este comportamento é acentuado pela elevação da temperatura (Santilli *et al.*, 1999). A redução nos parâmetros de rede está associada ao menor raio iônico dos íons de manganês quando comparados ao raio do Sn<sup>4+</sup> (Ahmed, S., 2010; Azam *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2011; Sabri *et al.*, 2012; Gandhi *et al.*, 2016).

O tamanho do cristalito tem influência direta sobre a estrutura eletrônica de bandas do SnO<sub>2</sub>. O espaçamento entre bandas tende a aumentar com a diminuição do tamanho do cristalito devido ao efeito de confinamento quântico (Gu *et al.*, 2003). Patil *et al.* (2011) mostraram que grãos maiores, obtidos pelo aumento da temperatura de calcinação do SnO<sub>2</sub>, ocasionam uma diminuição do espaçamento entre bandas de 3,62 a 3,50 eV. Sabri *et al.* (2012) e Ahmad e Khan (2017) mostraram que a adição de teores de manganês acima de 2 %mol ocasiona um aumento na energia do espaçamento entre bandas do SnO<sub>2</sub> devido à diminuição do tamanho do cristalito. Os autores sugerem que a diminuição do tamanho do cristalito se deve a uma diminuição da taxa de difusão ocasionada pela predominância de alocação dos átomos de Mn próximo ou nas fronteiras de grãos das partículas de SnO<sub>2</sub>, o que leva a um impedimento do crescimento das mesmas.

Outro efeito esperado da dopagem do SnO<sub>2</sub> com Mn é uma modificação das propriedades elétricas. Gandhi *et al.* (2016) obtiveram filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados com Mn pela adição de concentrações de 0-8 at.% de acetato de manganês em uma solução de cloreto de estanho. Os resultados mostraram que a dopagem com uma concentração de 0,4 at.% de manganês leva a uma diminuição da resistência elétrica do filme, enquanto que para concentrações mais elevadas de Mn ocorre um aumento na resistência. O aumento da resistência para os filmes dopados com maiores teores

de acetato de manganês foi atribuída à diminuição da espessura dos filmes e ao aumento de defeitos internos que levam a um maior espalhamento eletrônico. Huang *et al.* (2017) prepararam nanocintos de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Mn pelo método de evaporação térmica. As resistências desses nanocintos foram determinadas a partir da inclinação das curvas de corrente-voltagem (I-V). As resistências medidas foram de  $1,65 \times 10^8 \Omega$  e  $1,61 \times 10^9 \Omega$  para os nanocintos de Mn-SnO<sub>2</sub> e de SnO<sub>2</sub>, respectivamente, ou seja, houve uma redução neste parâmetro com a dopagem.

Uma diminuição na resistência elétrica significa um aumento na condutividade do material, a qual caracteriza um aspecto importante, por exemplo, nas propriedades de detecção de um sensor de gás. Isto foi evidenciado por Rajeshwaran e Sivarajan (2015) em estudo sobre a influência da dopagem do Mn nas propriedades de sensores à base de SnO<sub>2</sub>. Os autores relataram que os sensores de SnO<sub>2</sub> dopados com 10 wt.% de manganês (Mn) são mais efetivos na detecção de acetona do que os sensores obtidos a partir do SnO<sub>2</sub> não dopado. Yang e Guo (2015) compararam o desempenho de sensores de SnO<sub>2</sub> não dopados e dopados com Zn(II), Cu(II) e Mn(II). Os gases testados foram: etanol, acetona, ácido acético glacial, metanol e amônia. Os resultados mostraram que as amostras dopadas com Cu(II) e Mn(II) apresentaram elevada resposta na detecção de etanol em concentrações de 100 ppm. O valor de resposta do SnO<sub>2</sub> dopado com Mn foi de 21,5 (a resposta do sensor é dada pela relação entre as resistências do material quando exposto ao ar e ao gás alvo), enquanto que o valor para o SnO<sub>2</sub> não dopado foi de apenas 10,1.

Um ponto crítico para otimização das propriedades elétricas do SnO<sub>2</sub> é a formação de portadores de cargas. Existem três cenários possíveis para a geração de portadores de carga (Kiliç e Zunger, 2002; Batzill e Diebold, 2005):

- (i) defeitos intrínsecos e extrínsecos doam elétrons para a banda de condução da rede hospedeira e não há necessidade de energia adicional na forma de luz ou calor para a formação de portadores de elétrons;
- (ii) existem bandas de impurezas localizadas abaixo da banda de condução do material hospedeiro. Neste cenário, energia de ativação é necessária para promover os elétrons dentro da banda de condução;
- (iii) a banda do doador se torna a banda de condução.

A melhora nas propriedades ópticas e elétricas do SnO<sub>2</sub> pela dopagem com Mn se deve, principalmente, a fenômenos de redução do espaçamento entre bandas de energia, devido à inserção de níveis de impurezas logo abaixo da banda de condução. Assim, uma maior quantidade de elétrons pode ser mais facilmente transferida da banda de valência para a banda de condução, o que em última instância, leva a uma maior condutividade elétrica (Mishra, K. *et al.*, 1995; Batzill e Diebold, 2005; Lu *et al.*, 2011).

Chen *et al.* (2012) estudaram a influência da temperatura e do aumento do teor de manganês no espaçamento entre bandas do SnO<sub>2</sub> e observou que a 300K a energia do espaçamento entre bandas ou gap de energia do SnO<sub>2</sub> diminuiu de 4,30 a 3,55 eV quando o teor de dopante passa de 2,5 a 12,5 wt%. Gandhi *et al.* (2016) relataram um aumento na energia do espaçamento entre bandas do SnO<sub>2</sub> para baixos teores de Mn como dopante ( $\leq 1,2$  at%). Acima deste teor, segundo Anitha *et al.* (2016), para valores entre 2 e 8 wt%, ocorre uma diminuição acentuada e progressiva no gap de energia. O gap de energia de filmes de SnO<sub>2</sub> dopados com Mn diminuiu de 4,78 eV a 4,41 eV com o aumento da concentração do dopante (Anitha *et al.*, 2016).

Como se vê na Figura 6, a estrutura de bandas do SnO<sub>2</sub> dopado com Mn varia bastante com o aumento da concentração do dopante. Em primeiro lugar, o espaçamento entre bandas se torna mais estreito do que o do SnO<sub>2</sub> puro e é continuamente reduzido pelo aumento da quantidade de Mn adicionada, na faixa de dopantes analisada na pesquisa (Lu *et al.*, 2011). Em segundo lugar, com o aumento da concentração de dopante, o topo da banda de valência se estabiliza no nível da energia de Fermi e a parte inferior da banda de condução diminuiu levemente. Assim, os elétrons podem ser facilmente conduzidos da banda de valência para a banda de condução e a quantidade de elétrons excitada pode ser aumentada, resultando em um melhoramento da condutividade.

Em terceiro lugar, a dopagem com Mn provoca a formação de uma série de bandas de impurezas na parte inferior da banda de condução como resultado da forte hibridização entre os estados Mn3d e O2p. Além disso, há um alargamento da distribuição de níveis de impurezas com o aumento do teor de dopante e o número de níveis de energia do SnO<sub>2</sub> dopado com Mn é maior do que o do SnO<sub>2</sub> puro, especialmente na banda de valência, o que resulta em um aumento de transições eletrônicas para a banda de condução. Portanto, conclui-se que a condutividade do SnO<sub>2</sub> pode ser melhorada por meio do aumento do número de átomos de impureza,

uma vez que os elétrons podem ser facilmente excitados da banda de valência para a banda de condução (Lu *et al.*, 2011).

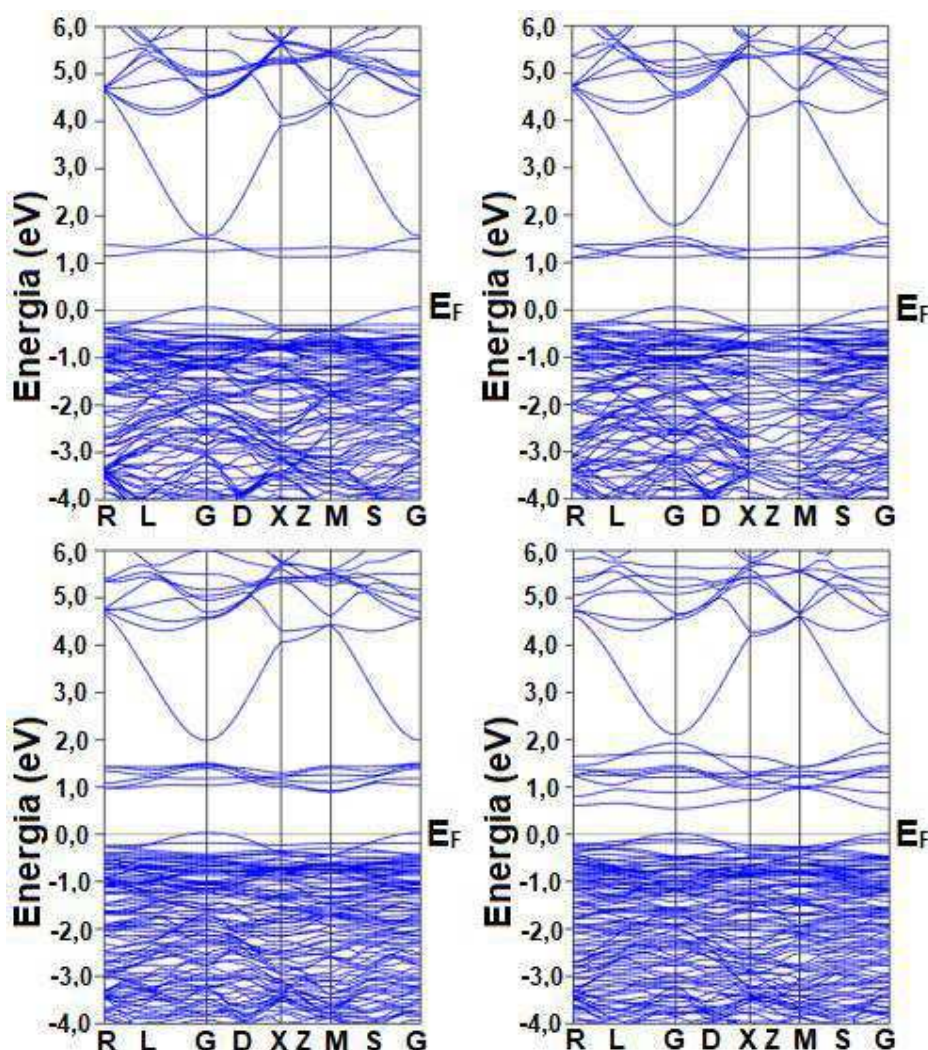


Figura 6 - Estrutura de bandas do  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ : (a)  $x = 0,0625$ , (b)  $x = 0,125$ , (c)  $x = 0,1875$  e (d)  $x = 0,25$ . Adaptada de Lu *et al.* (2011).

No caso do  $\text{SnO}_2$  dopado com Mn, uma diminuição do gap de energia observada por Chen *et al.* (2012), a qual indica a ocorrência de interações e transições *sp-d* entre os elétrons das bandas do  $\text{SnO}_2$  e os elétrons *d* dos íons Mn substituindo os cátions  $\text{Sn}^{4+}$  nas posições de rede (Anitha *et al.*, 2016). De fato, o aumento na condutividade pode ser atribuído à introdução de muitos defeitos iônicos pela dopagem com Mn ( $\text{Mn}^{3+}$ ), como íons  $\text{Sn}^{4+}$  intersticiais e vacâncias de  $\text{O}^{2-}$ . Todavia, um grande aumento na concentração do dopante pode levar a uma diminuição na condutividade. Isto ocorre porque estes defeitos tendem a segregar nos contornos de grãos, devido ao processo de difusão iônica, o que facilita a formação de uma barreira



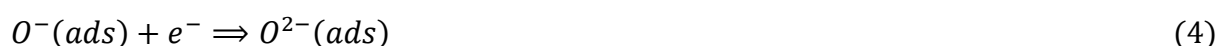
de defeitos nos contornos de grão, a qual dificulta a movimentação dos portadores de carga (Azam *et al.*, 2010).

Adicionalmente, o manganês como elemento dopante poderá existir na matriz de SnO<sub>2</sub> em diversos estados de oxidação (Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup>). No entanto, na dopagem com concentrações de 5-10 mol% de Mn, o estado de oxidação predominante é o Mn<sup>3+</sup>, o que leva, conseqüentemente, à formação de um material semiconductor do tipo p (buracos como portadores de carga majoritários). Em concentrações mais elevadas de Mn, existe uma diminuição na concentração de íons Mn<sup>3+</sup> levando a um aumento na resistividade a qual interfere na determinação do tipo de portador de carga (Lee *et al.*, 2011).

### 2.3 Interação da Superfície do SnO<sub>2</sub> com O<sub>2</sub>

Quando o oxigênio do ar e/ou outros gases oxidantes ou redutores interagem com a superfície do SnO<sub>2</sub> provocam mudanças na resistência elétrica. Essas mudanças são induzidas por reações de adsorção/dessorção de moléculas do gás na superfície SnO<sub>2</sub>, as quais resultam na captura (gases oxidantes) ou liberação de elétrons (gases redutores) para a superfície (Li *et al.*, 2015; Cheng *et al.*, 2016; Li, Y. *et al.*, 2016; Drmosh *et al.*, 2018).

No ar ambiente, as moléculas de oxigênio adsorvem na superfície do SnO<sub>2</sub> para formar íons de oxigênio O<sub>2</sub><sup>-</sup> e O<sup>-</sup> dependendo da temperatura, extraindo elétrons da banda de condução e formando uma zona de depleção de elétrons entre grãos adjacentes (Figura 7 (b)), como mostram as equações a seguir (Safonova *et al.*, 2002; Batzill e Diebold, 2005; Ab Kadir *et al.*, 2014; Wang, T. T. *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2017; Schipani *et al.*, 2017).



Para sensores de SnO<sub>2</sub>, abaixo de 150 °C a adsorção de oxigênio na superfície se dá principalmente na forma de O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Eq. 2), enquanto que acima de 150 °C o oxigênio adsorvido se transforma em ambos os íons O<sup>2-</sup> e O<sup>-</sup> (Eqs. 3 e 4) simultaneamente (Chang, 1980; Sukunta *et al.*, 2017). As espécies de oxigênio

acumuladas na superfície do SnO<sub>2</sub> levam a uma redução da concentração de elétrons e num aumento da barreira potencial, aumentando a resistência elétrica. Reações das espécies adsorvidas de oxigênio com gases redutores em temperaturas elevadas levam à liberação de elétrons para a banda de condução, o que resulta em um aumento na concentração de elétrons na superfície do SnO<sub>2</sub> e numa diminuição da largura da zona de depleção. O processo dominante consiste na adsorção de íons O<sup>2-</sup>, enquanto um grande número de posições na superfície tem energia suficiente para participar das interações (Chang, 1980; Safonova *et al.*, 2002). No entanto, se a temperatura aumentar progressivamente até temperaturas muito altas ocorrerá um processo progressivo de dessorção das espécies iônicas de oxigênio e a resistência do SnO<sub>2</sub> aumenta.

Durante a quimissorção de moléculas gasosas na superfície do material sensor ocorre uma transferência de cargas. Quando a molécula adsorve na superfície, elétrons podem ser transferidos a essa molécula se os orbitais moleculares mais baixos da substância adsorvida estiverem abaixo do nível de Fermi (níveis receptores) do sólido e, do mesmo modo, elétrons são doados ao sólido se os orbitais preenchidos mais elevados estiverem acima do nível de Fermi do sólido (níveis doadores). A adsorção molecular pode resultar em uma carga efetiva na superfície do sólido que provoca a formação de um campo elétrico. Este campo eletrostático, por sua vez, provoca o dobramento das bandas de energia no sólido. Uma superfície negativamente carregada dobra a banda para cima, ou seja, força o nível de Fermi para dentro do espaçamento entre bandas do sólido, reduzindo efetivamente a concentração de portadores de carga e resultando em uma zona de depleção (caracterizada pelo afastamento dos elétrons). Este afastamento origina uma região espacial positivamente carregada que, efetivamente, compensa as cargas negativas acumuladas na superfície, como está ilustrado na Figura 7 (a) (Batzill e Diebold, 2005).



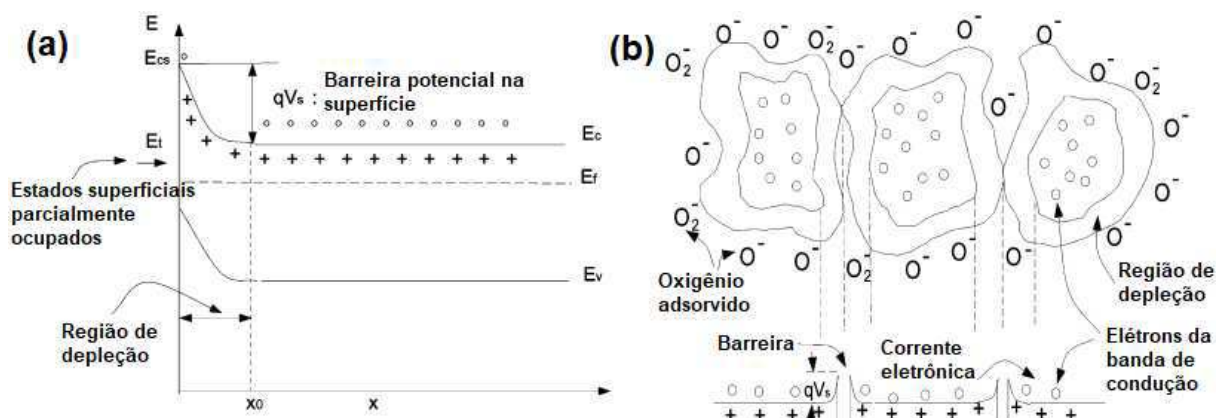


Figura 7 – (a) Zona de depleção na superfície do SnO<sub>2</sub> onde os elétrons da banda de condução são capturados por íons de O<sub>2</sub>. (b) Modelo representativo da formação de regiões ou zonas de depleção ao redor dos grãos. Adaptada de Ding *et al.* (2001).

Os íons de Mn podem aumentar a quantidade de vacâncias de oxigênio e proporcionar uma redução da barreira potencial na superfície do SnO<sub>2</sub>. Isto ocorre de acordo com as equações (Huang *et al.*, 2017)



## 2.4 Nanofibras Cerâmicas

As propriedades dos materiais dependem fortemente de suas características morfológicas, como o tamanho e a forma de suas partículas constituintes. Desta forma, existe um tamanho crítico de partícula sob o qual um material irá desenvolver as suas propriedades (ópticas, elétricas, magnéticas, etc.) intrínsecas (Zarbin, 2007).

De acordo com o número de dimensões nanoestruturais, os nanomateriais são classificados em zero dimensional (0D), unidimensional (1D) e bidimensional (2D). O 0D consiste na estrutura em que todas as suas dimensões estão em escala nanométrica, a exemplo das nanopartículas. As estruturas 1D são aquelas em que apenas uma de suas dimensões não se encontra na escala nanométrica, como por exemplo, nanotubos e nanofibras. Já as estruturas 2D consistem naquelas em que duas de suas dimensões não estão em escala nanométrica, como os nanofilmes (Comini *et al.*, 2013).

Dentre essas, as nanoestruturas de uma dimensão (1D) se destacam, uma vez que possuem uma morfologia direcional que facilita o transporte dos portadores

de carga, aumentando a condutividade do material (Chen *et al.*, 2008). Em comparação a outras nanoestruturas de uma dimensão (1D), as nanofibras são contínuas, o que lhes confere uma elevada resistência axial e ao mesmo tempo uma flexibilidade muito elevada. Estas podem ser fabricadas com distintas morfologias por meio do controle das condições de processo, podendo ser produzidas, por exemplo, nanofibras ocas, preenchidas, lisas e rugosas (Ding *et al.*, 2010).

A maioria dos materiais poliméricos, cerâmicos e até híbridos orgânico/inorgânico podem ser conformados na forma de nanofibras (Liu *et al.*, 2010). As nanofibras de óxidos cerâmicos são reconhecidas pelas elevadas estabilidade térmica e química, podendo ser aplicadas em uma ampla faixa de temperaturas e em ambientes quimicamente agressivos (Schawaller *et al.*, 2012). Assim, as nanofibras cerâmicas têm diversas aplicações, tais como em catálise, células combustíveis e solares, em membranas estruturais e de filtração, tecidos de engenharia, nanoeletrônicos, dispositivos ópticos e magnéticos, sensores, biossensores e dispositivos aplicados nas áreas médicas (Ramaseshan *et al.*, 2007).

Existem diversos métodos para a obtenção de nanofibras, incluindo *melt blowing*, fiação por fusão, separação de fase, dispersão de solvente e eletrofiação (Virji e Stefaniak, 2014; Zdraveva *et al.*, 2017). Todavia, a maioria das micro e nanofibras são produzidas por meio das técnicas de fiação por fusão (*melt spinning*), eletrofiação ou por *melt blowing* (Ellison *et al.*, 2007). Todas estas técnicas apresentam limitações que envolvem restrições quanto às propriedades reológicas da solução usada (*melt spinning* exige soluções viscoelásticas para suportar as cargas tratativas durante o processamento), taxa de produção de fibras e tipos de solvente que podem ser utilizados (eletrofiação) e diâmetro da fibra (*melt blowing* não produz diâmetros comparáveis aos processos de eletrofiação e *melt spinning*) (Medeiros *et al.*, 2009).

A eletrofiação é a técnica mais vastamente utilizada na preparação de fibras com elevada razão de aspecto, ou seja, fibras contínuas com diâmetro médio que pode variar entre 10 nm a 10  $\mu\text{m}$ . As fibras produzidas apresentam elevadas área superficial (dezenas a centenas de  $\text{m}^2/\text{g}$ ) e porosidade e tamanho de poros pequenos (Homaeigohar *et al.*, 2017). Além disso, esta técnica permite a produção de fibras com diferentes morfologias, como por exemplo, fibras sólidas contínuas (Kou *et al.*, 2018), core-shell (Huang *et al.*, 2018), multicanais (Jeong *et al.*, 2018), porosas (Wang, L. *et al.*, 2013), hierárquicas (Ahn *et al.*, 2016), entre outras. Nos últimos anos, vários

trabalhos tem abordado a produção de nanofibras cerâmicas utilizando a eletrofição (Kou *et al.*, 2016; Naseri *et al.*, 2017; Rodaev *et al.*, 2017; Jaroenapibal *et al.*, 2018; Kou *et al.*, 2018).

A Tabela 2 apresenta a morfologia e os diâmetros de fibras de SnO<sub>2</sub> puro e modificado com outros óxidos cerâmicos ou dopados com elementos metálicos produzidas por eletrofição. Os diâmetros de fibras de SnO<sub>2</sub> encontrados na literatura variam usualmente de 80 a 750 nm. Sendo que as fibras com morfologia oca em geral apresentam maiores diâmetros do que as sólidas.

Tabela 2 – Morfologia e diâmetros de nanofibras de SnO<sub>2</sub> processadas por eletrofição.

Material	Morfologia	Diâmetro das fibras (nm)	Referências
SnO <sub>2</sub> puro	Nanofibras ocas	~300	Dong <i>et al.</i> (2011)
SnO <sub>2</sub>	Micro e nanofibras ocas	400-750	Cao <i>et al.</i> (2013)
SnO <sub>2</sub> dopado com Ce	Nanofibras ocas rugosas	~158-234	Mohanapriya, Panneerselvam <i>et al.</i> (2013)
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas, rugosas	80-400	Ab Kadir <i>et al.</i> (2014)
SnO <sub>2</sub> dopado com Ni	Nanofibras ocas	150-250	Cheng, J. P. <i>et al.</i> (2014)
SnO <sub>2</sub> dopado com Y	Nanofibras ocas e porosas	150-200	Cheng, L., Ma, S. Y., Li, X. B., <i>et al.</i> (2014)
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas porosas	~200	Cheng, L., Ma, S. Y., Wang, T. T., <i>et al.</i> (2014)
SnO <sub>2</sub> modificado com Pd	Nanofibras ocas	100-200	Lin <i>et al.</i> (2015)
Nanocompósito ZnO-SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas porosas e rugosas	~150	Wan <i>et al.</i> (2015)
SnO <sub>2</sub> dopado com Yb	Nanofibras ocas rugosas	200-320	Wang, T. <i>et al.</i> (2015)
Nanocompósito TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas hierárquicas	~450	Ahn <i>et al.</i> (2016)
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas hierárquicas	<500	Fan <i>et al.</i> (2016)
Nanocompósito SiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Nanofibras core-shell	160-320	Liu <i>et al.</i> (2016)
SnO <sub>2</sub> dopado com Ni	Nanofibras sólidas	~200	Li <i>et al.</i> (2017)
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas	80-100	Wang <i>et al.</i> (2017)
SnO <sub>2</sub> modificado com CuO	Nanofibras ocas rugosas	~200	Yang <i>et al.</i> (2017)
SnO <sub>2</sub> modificadas com PtO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas multicanais	300-400	Jeong <i>et al.</i> (2018)
SnO <sub>2</sub> dopado com Rh	Nanofibras sólidas	~150	Kou <i>et al.</i> (2018)
SnO <sub>2</sub> modificadas com PtO	Nanofibras sólidas porosas	100-150	Lu, W. <i>et al.</i> (2018)

Uma técnica nova de preparação de fibras que tem apresentado bons resultados é a fiação por sopro em solução (SBS). Por meio desta técnica é possível

produzir micro e nanofibras de forma mais rápida do que a técnica de eletrofiação. Além disso, por meio do SBS, é possível reduzir o consumo de energia e minimizar os riscos de manipulação oferecidos pela técnica de eletrofiação (Medeiros *et al.*, 2009).

#### 2.4.1 Fiação por Sopros em Solução (SBS)

A técnica de fiação por sopros em solução foi desenvolvida por Medeiros *et al.* (2009) a partir da observação e incorporação de elementos dos métodos de eletrofiação e *melt blowing* e constitui uma alternativa para a obtenção de micro e nanofibras com diâmetros comparáveis àqueles obtidos pelo processo de eletrofiação. Sucintamente, o método consiste no uso de uma corrente de gás de alta velocidade como força motriz para o estiramento de uma solução precursora, formação e secagem das fibras. Para isto, uma matriz de bicos concêntricos é usada. Como mostra a Figura 8, a solução é bombeada através do bico interno enquanto um fluxo de gás constante em alta velocidade é mantido através do bico externo.

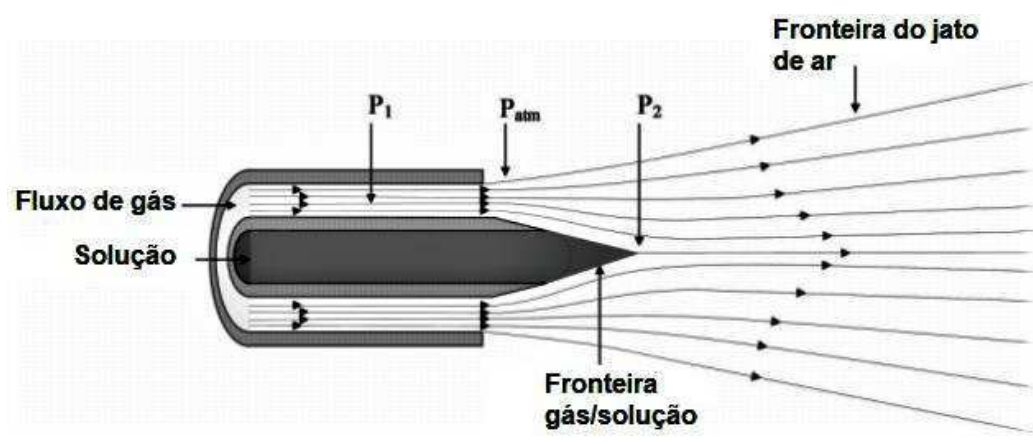


Figura 8 - Sistema de bicos concêntricos. Adaptada de Medeiros *et al.* (2009).

Na Figura 9 está ilustrado o arranjo mecânico do equipamento utilizado no SBS. Observa-se que os dispositivos necessários para a técnica são apenas uma fonte de gás pressurizado, um regulador de pressão, uma bomba de injeção, uma matriz de fiação com bicos concêntricos e um coletor.

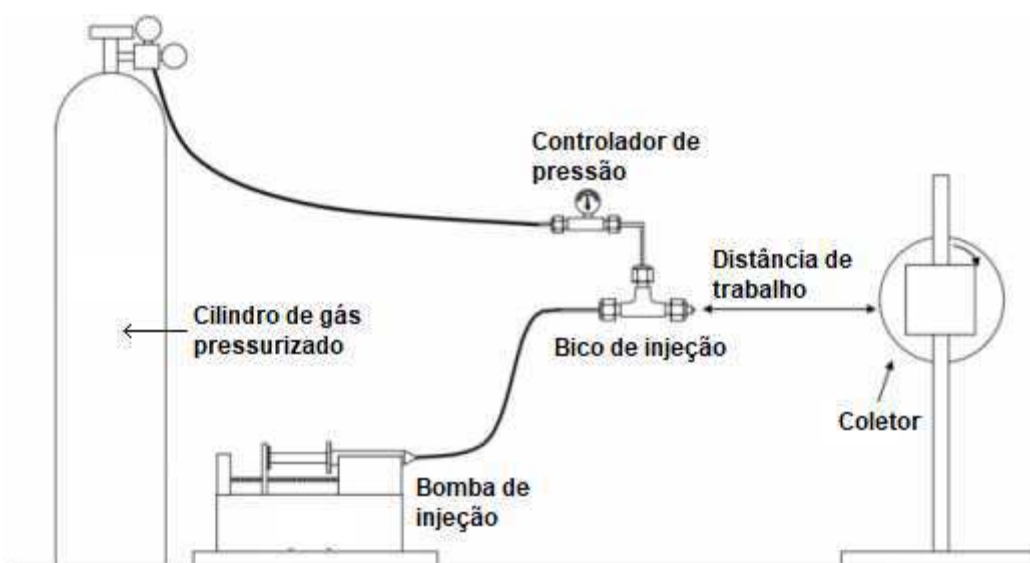


Figura 9 - Aparato empregado na obtenção das nanofibras pelo método de fiação por sopro em solução. Adaptada de Medeiros *et al.* (2009).

Segundo Medeiros *et al.* (2009), a diferença de pressão e o cisalhamento na interface gás/solução leva à formação de vários jatos de solução na direção de um coletor. Durante esse processo, o solvente é rapidamente evaporado formando uma rede de micro e/ou nanofibras. Os parâmetros de processo, tais como taxa de injeção, pressão do fluxo de gás e distância de trabalho tem efeito significativo na taxa de produção das fibras e também na morfologia das mesmas (Oliveira *et al.*, 2011).

Medeiros *et al.* (2009) realizaram experimentos comparativos entre as técnicas de SBS e eletrofiação. Neste estudo foram produzidas nanofibras de vários polímeros utilizando as duas técnicas simultaneamente. Os resultados mostraram que os diâmetros das fibras obtidas por SBS e por eletrofiação são semelhantes e a produtividade da técnica de SBS é aproximadamente quatro vezes mais elevada. Assim, os experimentos iniciais indicam um elevado potencial da técnica de SBS como uma alternativa para a eletrofiação.

Por meio desta técnica de fiação, diversas fibras cerâmicas tem sido obtidas com diâmetros comparáveis aos de fibras produzidas por eletrofiação. Utilizando esta técnica Costa *et al.* (2016) sintetizaram nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  com diâmetros na faixa de 300-600 nm e 200-550 nm, respectivamente. Gonzalez-Abrego *et al.* (2017) e Santos *et al.* (2018) prepararam nanofibras de  $\text{TiO}_2$ , as quais apresentaram diâmetros nas faixas de 122-139 nm e 206-270 nm, respectivamente. Farias *et al.* (2018) reportaram a síntese de nanofibras de ferritas de níquel-zinco com diâmetro médio aproximado de 178 nm.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a preparação das soluções contendo os precursores do SnO<sub>2</sub> e do manganês, os seguintes materiais foram utilizados:

- poli(vinil pirrolidona) (PVP) ( $M_w=1300000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) adquirido da Sigma-Aldrich;
- cloreto de estanho dihidratado (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, grau de pureza ≥98%) adquirido da Sigma-Aldrich;
- acetato de manganês tetrahidratado (Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, grau de pureza ≥99%) adquirido da Sigma-Aldrich;
- N,N-dimetilformamida (DMF) (grau de pureza ≥99,8%) adquirido da Nuclear;
- álcool etílico P.A. (grau de pureza de 99,5%) adquirido da Synth.

#### 3.2 Metodologia

##### 3.2.1 Preparação das Amostras

A obtenção das nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas e não dopadas com manganês ocorreu em basicamente duas etapas: a preparação das soluções precursoras e obtenção das nanofibras por SBS.

##### 3.2.1.1 Preparação das Soluções

Para a obtenção das nanofibras, a solução precursora foi preparada pela adição de uma quantidade determinada de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O em uma mistura de etanol/DMF (razão em volume 1:1). Esta solução foi mantida sob agitação magnética vigorosa por 30 minutos. Para obter o SnO<sub>2</sub> dopado com Mn (Sn<sub>x-1</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>), quantidades adequadas de Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O foram adicionadas à solução de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O para se conseguir a dopagem com íons Mn nas frações atômicas propostas ( $x = 0; 0,01; 0,015; 0,03; 0,05; \text{ e } 0,1$ ). Logo após a mistura, a solução foi mantida sob agitação vigorosa por 30 min. Posteriormente, a esta solução foi adicionado um teor de 12 %m/v PVP, seguido de um período de 30 min sob agitação vigorosa até a obtenção de uma solução final transparente. Na Tabela 3 encontram-

se as quantidades de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  utilizadas na preparação das soluções.

Tabela 3 - Quantidades do precursor de  $\text{SnO}_2$  e do dopante Mn na preparação das soluções.

Solução	Teor de dopante (%at)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	Acetato de Mn (g)
Sn/PVP	0	1,8750	0,0000
Sn/PVP/1,5%at Mn	1,5	1,8469	0,0305
Sn/PVP/3,0%at Mn	3,0	1,8188	0,0611
Sn/PVP/5,0%at Mn	5,0	1,7813	0,1018
Sn/PVP/7,0%at Mn	7,0	1,7438	0,1426
Sn/PVP/10,0%at Mn	10,0	1,6875	0,2037

### 3.2.2 Obtenção das Nanofibras por SBS

A Figura 10 ilustra o esquema de fiação utilizado para a confecção das nanofibras híbridas polímero/precursores inorgânicos. Após a preparação da solução final, esta foi colocada em uma seringa de 10 mL, a qual foi posicionada no aparato de fiação por sopro em solução (SBS) para serem obtidas as nanofibras.

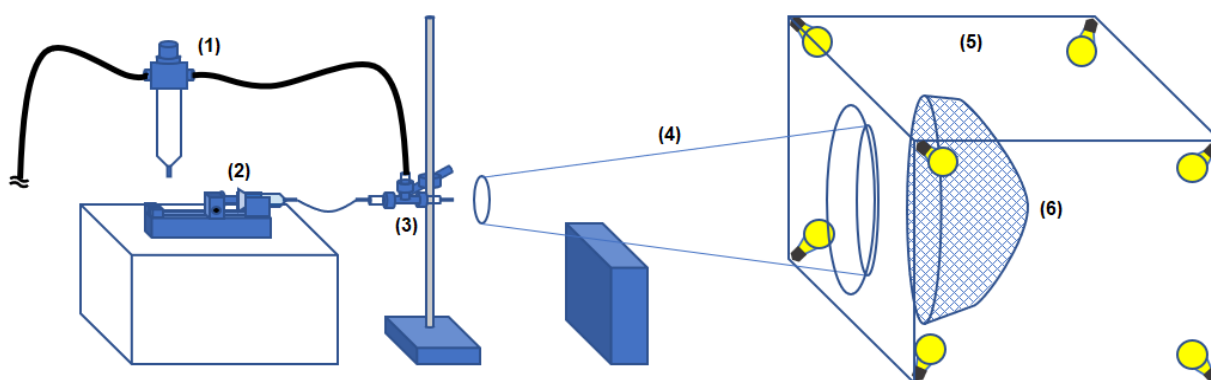


Figura 10 - Aparato empregado na obtenção das nanofibras pelo método de SBS: (1) regulador da pressão do gás, (2) bomba de injeção com a seringa, (3) matriz de fiação com bicos concêntricos, (4) cone usado para direcionar as fibras para o coletor, (5) câmara de vidro aquecida por lâmpadas incandescentes e (6) coletor.

Durante a fiação, a solução final contendo o PVP, o  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foi injetada, com o auxílio de uma bomba de injeção (2) e de uma seringa, em um aparato que é composto de bicos concêntricos. A solução foi bombeada pelo bico interno enquanto um fluxo de gás constante foi mantido no bico externo. Para a coleta das nanofibras, foi utilizado um coletor aquecido por lâmpadas

incandescentes posicionado dentro de uma câmara de vidro, como mostra a Figura 10. O coletor aquecido foi utilizado para garantir a secagem das nanofibras por meio da completa evaporação do solvente e, assim, diminuir a colagem ou união das mesmas. Para auxiliar no direcionamento das nanofibras para o coletor foi usado um cone plástico.

O aparato de fiação utilizado na técnica de SBS é constituído por elementos com parâmetros que podem ser variados, a saber: a pressão do gás, natureza do gás, taxa de injeção, distância de trabalho (distância entre a ponta do bico e o coletor) e distância de protusão (distância do bico interno em relação ao externo). Os valores otimizados para esses parâmetros de fiação foram determinados experimentalmente a partir da observação das condições que levaram a uma maior produtividade de nanofibras e maior reprodutibilidade. Os parâmetros de fiação utilizados nesta pesquisa estão na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de fiação.

Parâmetros	
Taxa de ejeção (ml.h <sup>-1</sup> )	5,0
Pressão do gás (MPa)	0,34
Natureza do gás comprimido	Ar atmosférico
Distância de protrusão (mm)	13

### 3.2.3 Tratamento Térmico

Para a remoção dos compostos orgânicos e formação da fase desejada foi realizado um tratamento térmico utilizando-se um forno tipo mufla. Para converter as nanofibras híbridas Sn/PVP e Sn/PVP/Mn em SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Mn, respectivamente, as nanofibras foram calcinadas por 3 h, a uma taxa de 5 °C.min<sup>-1</sup>, à 700 °C. Os produtos finais sintetizados foram caracterizados por meio das técnicas de análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios-X (EDX), espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por meio de medidas de corrente-voltagem (I-V).



### 3.2.4 Preparação dos Filmes

A preparação dos filmes foi feita utilizando um coletor rotatório, como mostra a Figura 11, onde as nanofibras foram coletadas sobre pequenas placas de mica com dimensões de 14 mm x 10 mm. A rotação do coletor foi setada em ~1300 rpm e, para garantir uma maior uniformidade dos filmes, o mesmo volume de solução de 3 mL foi fiado para todas as composições. Após a coleta, os filmes foram calcinados a 700 °C por 3 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min.

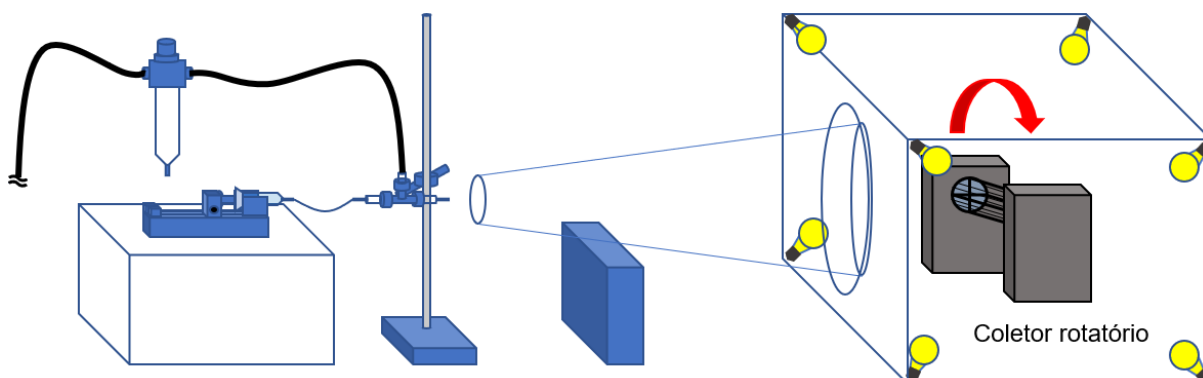


Figura 11 - Sistema de coleta utilizado na preparação dos filmes de nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com diversas concentrações de Mn.

### 3.2.5 Caracterização das Amostras

#### ✓ Análise Térmica

Esta análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LTM) localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas em um equipamento TA-60H da Shimadzu sob atmosfera de ar (50 ml/min), em uma panela aberta de platina, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, da temperatura ambiente até 700°C para as nanofibras híbridas Sn/PVP e Sn/PVP/Mn. Esta técnica foi empregada para avaliar o comportamento térmico das nanofibras híbridas e identificar os principais eventos térmicos.

#### ✓ Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica das nanofibras foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LTM) localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Para tal foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV)

modelo Superscan SSX-550 da Shimadzu. Para esta análise, as amostras foram preparadas em porta amostras metálico e, em seguida, recobertas com uma fina camada de ouro. Os diâmetros das nanofibras foram medidos usando o software *ImageJ*, um programa da National Institutes of Health USA. Em cada amostra foi medido o diâmetro de ~100 nanofibras aleatórias.

- **Testes Estatísticos**

Com o intuito de verificar se houve redução nos diâmetros das nanofibras após a calcinação, testes estatísticos para os diâmetros médios e a distribuição dos diâmetros foram realizados. Para avaliar se houve diferença na média dos diâmetros das nanofibras após a calcinação, foi realizado um teste t de Student para as duas amostras pareadas de cada composição utilizando uma confiança de 95%. O teste foi realizado para amostras de tamanhos e variâncias diferentes e foi testada a hipótese nula de que não há diferença significativa entre as médias das amostras ( $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$ ). A hipótese nula, em cada caso, é rejeitada quando o p-valor encontrado é menor do que a significância de 0,05.

Com a finalidade de avaliar a distribuição dos diâmetros das fibras antes e após a calcinação, um teste não paramétrico de Mann-Whitney foi conduzido. Para o teste, os grupos 1 e 2 foram considerados como sendo as medidas de diâmetros das fibras não calcinadas e calcinadas, respectivamente, de cada composição e a hipótese nula testada foi a de que as distribuições dos diâmetros dos dois grupos são iguais. Esses testes também foram conduzidos para uma confiança de 95%. Neste caso, a hipótese nula também é rejeitada quando o p-valor é menor do que a significância adotada de 0,05.

O teste de Mann-Whitney também foi utilizado para avaliar e/ou confirmar se houve diferenças significativas entre as distribuições dos diâmetros das nanofibras calcinadas para todas as composições. Esses testes foram realizados para as composições pareadas.

- ✓ **Difração de Raios-X (DRX)**

A análise por difração de raios-X foi feita no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). As análises foram conduzidas em um equipamento de difração de raios-X da marca

Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação  $K\alpha$  do cobre (1,5418 Å), tensão de 40 kV e corrente 30 mA; com tempo de permanência de 0,60 segundos e passo de 0,02°. As nanofibras híbridas e calcinadas foram examinadas em um intervalo de 2 entre 10 e 80 graus. A interpretação dos padrões de difração foi efetuada por comparação com padrões JCPDS, do International Centre for Diffraction (anteriormente conhecido como Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

O tamanho de cristalito foi determinado com base na equação Scherrer (Patterson, 1939):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

onde  $D$  é o tamanho do cristalito;  $K$  é o fator de forma (0,94);  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X incidentes ( $\lambda = 1,5418$  Å);  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de maior intensidade; e  $\theta$  é o ângulo de Bragg do pico ( $hkl$ ).

Além disso, também foram determinados os parâmetros de rede da estrutura cristalina do  $\text{SnO}_2$  para verificar a influência da dopagem com Mn. Este cálculo foi realizado utilizando-se as Equações (9) e (10) (Yang e Guo, 2015; Anitha *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017):

$$\frac{1}{d} = \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (10)$$

onde  $d$  é a distância interplanar basal;  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices dos planos selecionados para cálculo; e  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros de rede. Para a estrutura tetragonal do rutilo os parâmetros  $a$  e  $b$  são idênticos.

#### ✓ Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (EDX)

Esta análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LTM), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A análise por espectroscopia de fluorescência de raios X com detector de energia dispersiva (EDX) das nanofibras de  $\text{SnO}_2$  não dopadas e dopadas com Mn foi feita com a finalidade de determinar a concentração do elemento dopante e de  $\text{SnO}_2$ . O equipamento utilizado foi um espectrômetro de fluorescência de raios-X com detector de energia dispersiva da marca Shimadzu, modelo EDX-720. A análise foi feita utilizando pastilhas preparadas com ácido bórico e as amostras.

✓ **Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**

Esta caracterização foi feita no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB) da Universidade Federal da Paraíba. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) das nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Mn foram obtidos a fim de determinar a presença dos grupos funcionais das amostras. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1. Os espectros de infravermelho foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, e utilizando pellets de KBr com 0,5 mg de cada amostra.

✓ **Medidas de Corrente-Voltagem (I-V)**

O comportamento elétrico das nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Mn foi estudado por meio de medidas de corrente-voltagem (I-V) realizadas no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB) da Universidade Federal da Paraíba. As medidas de corrente-voltagem foram feitas usando um nanovoltímetro Keithley, modelo 2182A, variando a corrente de -100 a 100 nA, em intervalos de 10 nA. Para tal, foram utilizados filmes de nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Mn depositados em placas de mica.

### **3.2.6 Fluxograma da Pesquisa**

A metodologia utilizada no desenvolvimento desta pesquisa está ilustrada no fluxograma apresentado na Figura 12. Conforme pode ser observado neste fluxograma, as etapas da pesquisa foram a preparação, o tratamento térmico e a caracterização das nanofibras cerâmicas de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com manganês.

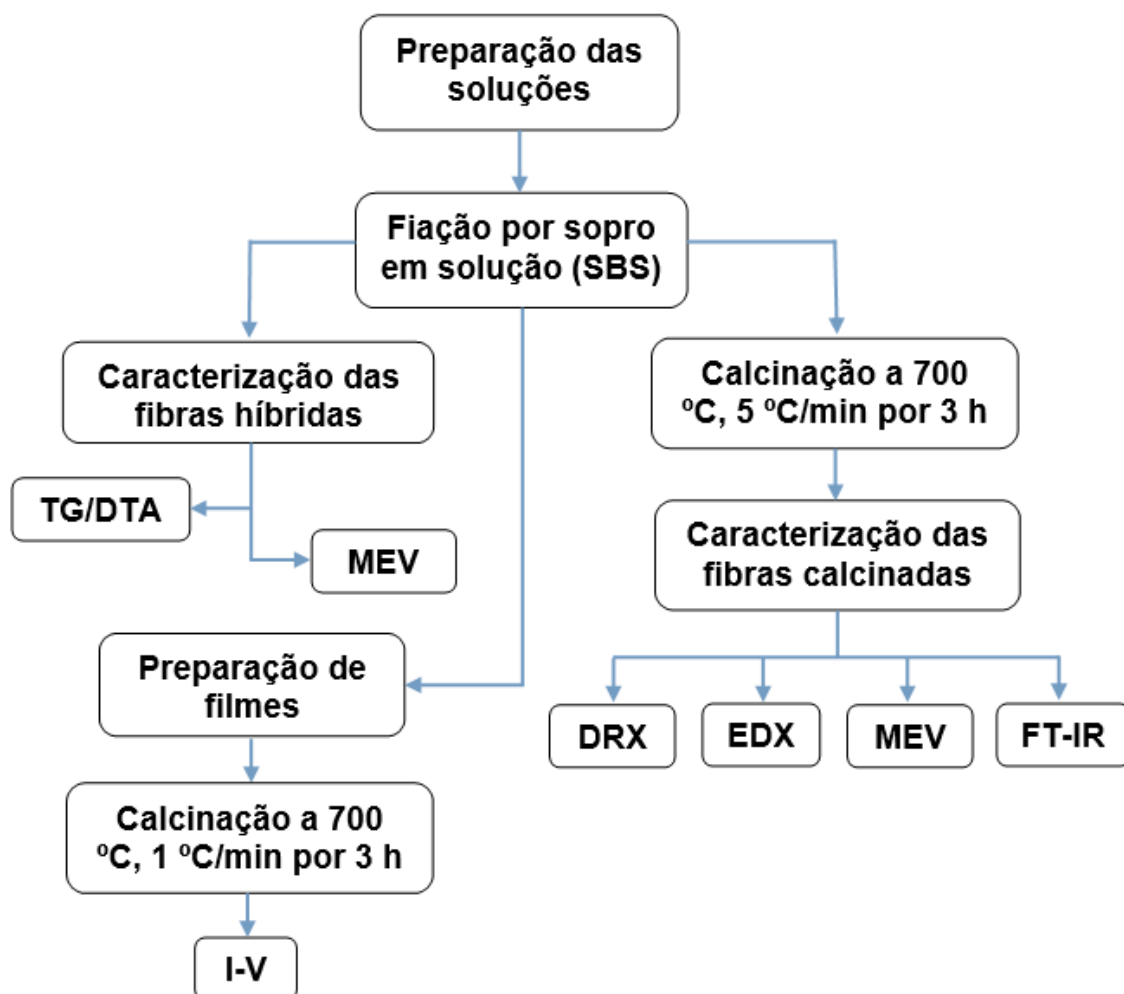


Figura 12 - Fluxograma da metodologia de trabalho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Obtenção e Caracterização das Nanofibras

As soluções de Sn/PVP e Sn/PVP/Mn formaram nanofibras híbridas com estrutura semelhante à lã de algodão e não quebradiças. Nanofibras híbridas são definidas aqui como aquelas que contém os precursores cerâmicos e o polímero utilizado para a fiação. A Figura 13 mostra imagens típicas das fibras híbridas de Sn/PVP e Sn/PVP/Mn antes (a) e após a calcinação. Após a calcinação, houve uma redução no volume das nanofibras, como era esperado, devido à eliminação de materiais orgânicos.

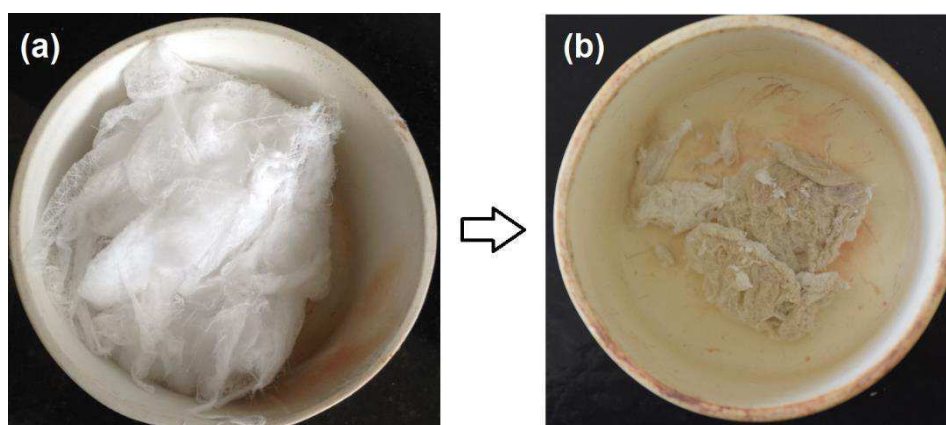


Figura 13 – Fotografia típica das fibras de Sn/PVP e Sn/PVP/Mn antes (a) e após a calcinação a 700 °C.

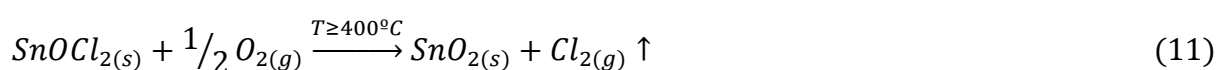
Com a finalidade de compreender o comportamento térmico de decomposição das nanofibras híbridas e otimizar a etapa de calcinação foram realizadas análises térmicas das mesmas. A Figura 14 apresenta as curvas TG, DTG e DTA das nanofibras híbridas de Sn/PVP não dopadas com manganês (a) e dopadas com: 1,5%at. de Mn (b); 3,0%at. de Mn (c); 5,0%at. de Mn (d); 7,0%at. de Mn (e) e 10,0%at. de Mn (f). As curvas TG apresentam de cinco a seis etapas de perda de massa e algumas dessas etapas encontram-se sobrepostas, sendo identificadas somente com o auxílio da curva DTG (derivada da curva TG). Em geral, para todas as amostras foi possível observar uma perda contínua de massa entre a temperatura ambiente e 200 °C, que pode ser atribuída à eliminação de solventes residuais (etanol e dimetilformamida), de água livre absorvida devido ao caráter hidrofílico do PVP e de águas de hidratação dos reagentes. A perda de massa para essa etapa variou entre

9 e 13% para todas as amostras. Este evento de perda de massa foi acompanhado de um pequeno pico endotérmico na curva DTA.

Entre duas e três etapas sobrepostas de perda de massa foram observadas entre 200°C e 410°C para todas as amostras, as quais juntas corresponderam a uma perda de massa que variou de 31% a 38%. Estas perdas de massa estão associadas à decomposição parcial do cloreto de estanho e do PVP, além da eliminação de grupos acetatos provenientes do acetato de manganês para as amostras dopadas com Mn. A degradação parcial do cloreto de estanho levou à formação do oxicloreto de estanho ( $\text{SnOCl}_2$ ) e geralmente ocorre em temperaturas mais baixas que 200 °C (Al-Gaashani *et al.*, 2012), todavia, devido à presença de longas cadeias poliméricas com as quais o precursor cerâmico pode interagir tanto eletrostática quanto estericamente e a limitação de oxigênio para a oxidação do cloreto, frente a queima do grande volume de material polimérico fizeram com que estes eventos de degradação fossem deslocados para temperaturas mais elevadas. A decomposição do acetato de manganês, para as amostras dopadas, ocorreu em temperaturas entre 310 e 330 °C conjuntamente com a decomposição parcial do cloreto de estanho e a degradação do PVP (Diefallah, 1992; Mohamed e Halawy, 1994; Shao *et al.*, 2004).

Entre 400 e 520°C observou-se uma etapa de perda de massa que corresponde à decomposição do oxicloreto de estanho. Este evento concorre com a oxidação dos íons  $\text{Sn}^{2+}$ , o qual resulta em ganho de massa por oxidação. A oxidação leva à formação do dióxido de estanho. Esse evento de decomposição resultou em uma perda de massa que varia de ~4% a 12% para todas as composições e ocorreu, possivelmente, com a liberação de cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ) (Al-Gaashani *et al.*, 2012).

Este resultado está de acordo com outros resultados obtidos na literatura, onde a completa decomposição do cloreto de estanho dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e a posterior oxidação para formar  $\text{SnO}_2$  ocorre em temperaturas entre 400 °C e 500 °C (Garje e Aiyer, 2007; Al-Gaashani *et al.*, 2012; Kamali *et al.*, 2014). Com base nos trabalhos de Zhang *et al.* (2009), Patil *et al.* (2011), Al-Gaashani *et al.* (2012), Kamali (2014) e Kamali *et al.* (2014), sugere-se que a formação do  $\text{SnO}_2$  a partir do oxicloreto de estanho ocorra de acordo com a equação:



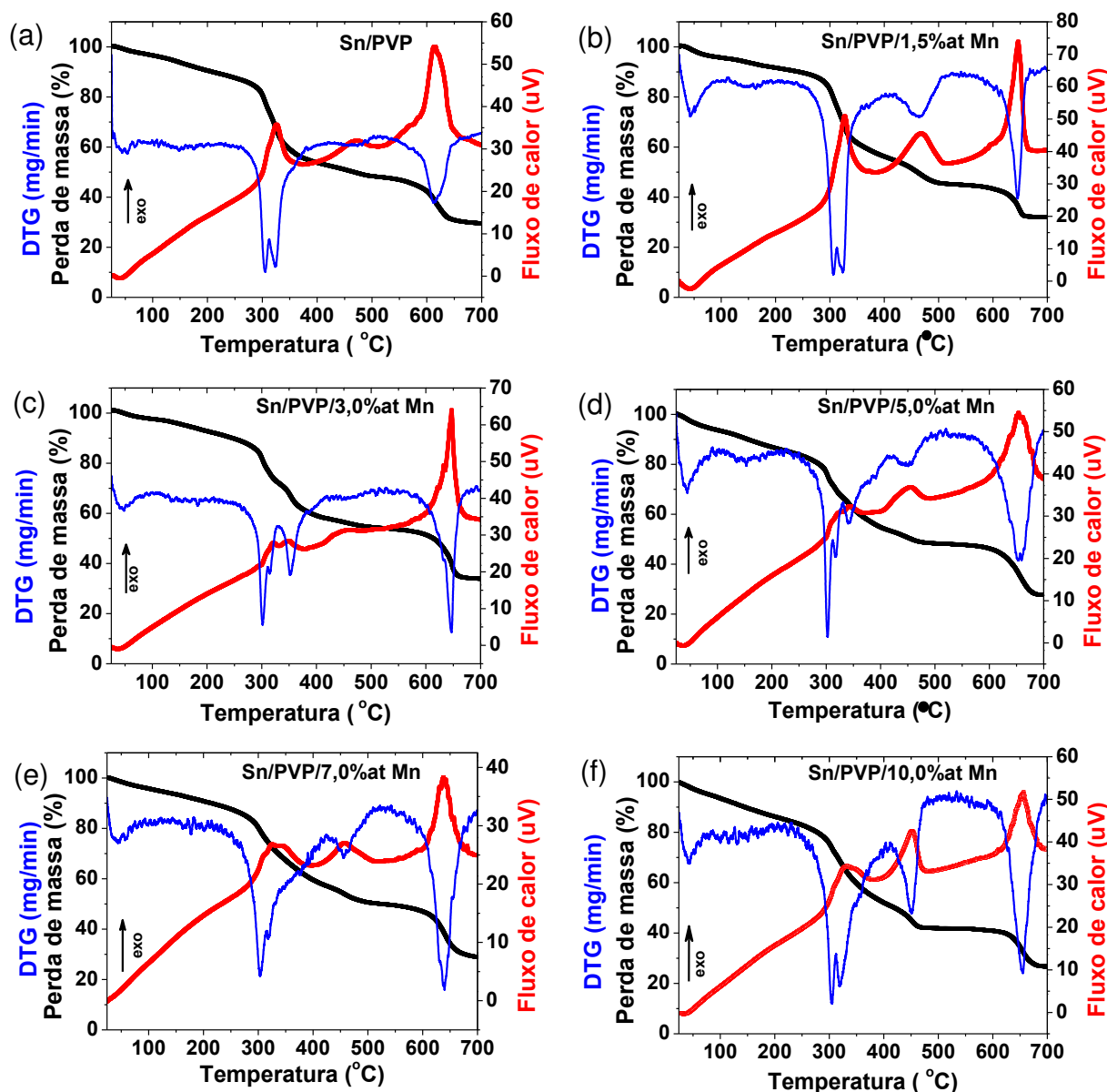


Figura 14 - Curvas TG, DTG e DTA para as nanofibras híbridas Sn/PVP não dopadas (a) e dopadas com: 1,5 %at Mn (b); 3,0 %at Mn (c); 5,0 %at Mn (d); 7,0 %at Mn (e) e 10,0 %at Mn (f). Estas curvas foram obtidas a uma taxa de aquecimento  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$  e em atmosfera dinâmica de oxigênio.

A decomposição do PVP em atmosfera oxidativa geralmente ocorre em duas etapas. A primeira etapa ocorre em temperaturas entre 250 e 440  $^\circ\text{C}$ , enquanto que a segunda etapa se estende de 440  $^\circ\text{C}$  até temperaturas próximas a 550  $^\circ\text{C}$  (Peniche *et al.*, 1993; Aggour, 1999; Rao *et al.*, 1999; Bianco *et al.*, 2003; Mendes *et al.*, 2010). Foi sugerido que a primeira etapa da decomposição do PVP se deve à volatilização do monômero vinil pirrolidona (Peniche *et al.*, 1993; Loría-Bastarrachea *et al.*, 2011; Hayat *et al.*, 2015) e a segunda etapa é por vezes atribuída à decomposição da cadeia principal (Aggour, 1999; Mendes *et al.*, 2010). Desta forma, a etapa de perda de massa



que se inicia em  $\sim 510$  °C e se estende até 700 °C para todas as composições correspondeu à decomposição da cadeia principal do PVP. O deslocamento das temperaturas de início e término desta etapa de decomposição do PVP pode estar associado à presença da fase cerâmica na fibra que dificulta a volatilização de compostos orgânicos, frente a competição pelo oxigênio necessário ao processo de oxidação. Desta forma, fica evidente que a temperatura de calcinação de 700 °C é a ideal para a obtenção de fibras de SnO<sub>2</sub> livres.

Com a dopagem, existe uma tendência à ocorrência de três eventos de perda de massa entre 200 e 400 °C. A estes eventos estão associados picos exotérmicos na curva DTA. Para as nanofibras não dopadas e dopadas com 1,5%at Mn só existe um largo pico exotérmico nessa faixa de temperaturas, enquanto que para as demais composições pode ser observada a existência de três pequenos picos. O terceiro pico pode estar relacionado à liberação de calor associado à decomposição do acetato de Mn. Para todas as composições, a temperatura do pico exotérmico associado à transformação do SnOCl em SnO<sub>2</sub> sofreu um deslocamento para temperaturas mais baixas com o aumento na concentração de Mn. A temperatura de pico exotérmico variou de 472 °C para a amostra não dopada a 450 °C para a amostra dopada com 10%at Mn. Um pico exotérmico semelhante, com temperatura de pico em 475 °C e associado à formação da fase SnO<sub>2</sub>, foi observado Kamali *et al.* (2014) e Kamali (2014).

Tendo em vista que a temperatura de calcinação ideal para eliminação de todos os resíduos orgânicos das nanofibras híbridas de Sn/PVP e Sn/PVP/Mn, determinada a partir na análise térmica, foi 700 °C, as análises subsequentes foram realizadas para as fibras calcinadas a esta temperatura.

A Figura 15 apresenta fotomicrografias das nanofibras de Sn/PVP, Sn/PVP/1,5%at Mn e Sn/PVP/3,0%at Mn antes e após a calcinação a 700°C. As nanofibras híbridas e tratadas termicamente apresentaram-se contínuas e sem *beads*. Os *beads* são considerados defeitos no processo de fiação e se caracterizam como estruturas esféricas que se assemelham a contas de um colar e que se formam nas nanofibras devido à instabilidade da solução resultante da baixa viscosidade da solução, baixas tensões superficiais e rápidas taxas de evaporação do solvente (Oliveira *et al.*, 2011; Daristotle *et al.*, 2016; Santibenchakul *et al.*, 2016). Algumas das nanofibras aderiram umas às outras, o que se deve, possivelmente, à incompleta evaporação dos solventes (Santos *et al.*, 2018).

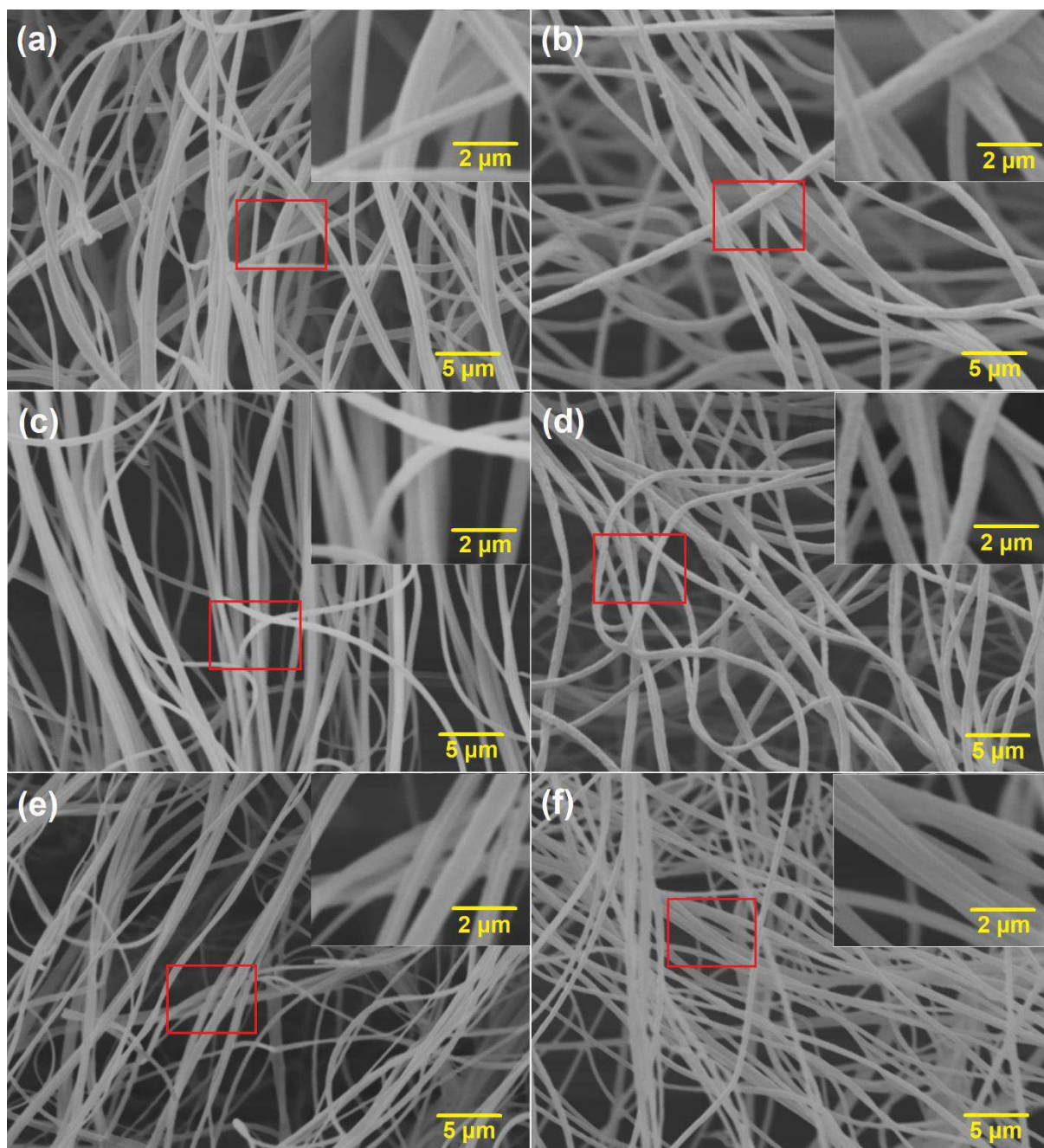


Figura 15 - Imagens de MEV das nanofibras de: Sn/PVP não calcinada (a) e calcinada (b); Sn/PVP/1,5%at Mn não calcinada (c) e calcinada (d); Sn/PVP/3,0%at Mn não calcinada (e) e calcinada (f).

A Figura 16 apresenta os gráficos de distribuição dos diâmetros das nanofibras de Sn/PVP, Sn/PVP/1,5%at Mn e Sn/PVP/3,0%at Mn antes e após a calcinação a 700°C. Observa-se que as nanofibras não calcinadas apresentaram largas faixas de distribuição de diâmetros, enquanto que as nanofibras tratadas termicamente apresentaram uma distribuição de diâmetros mais estreita. Como esperado, o diâmetro médio das nanofibras foi reduzido após a calcinação, muito embora esta redução não tenha sido pronunciada. Também houve uma tendência à

redução dos diâmetros com o aumento do teor do dopante manganês. A redução nos diâmetros das nanofibras com a calcinação, para as três composições, se deve à eliminação do polímero e à decomposição dos precursores cerâmicos com a liberação de gases durante a calcinação das nanofibras como observado nos resultados de análise térmica.

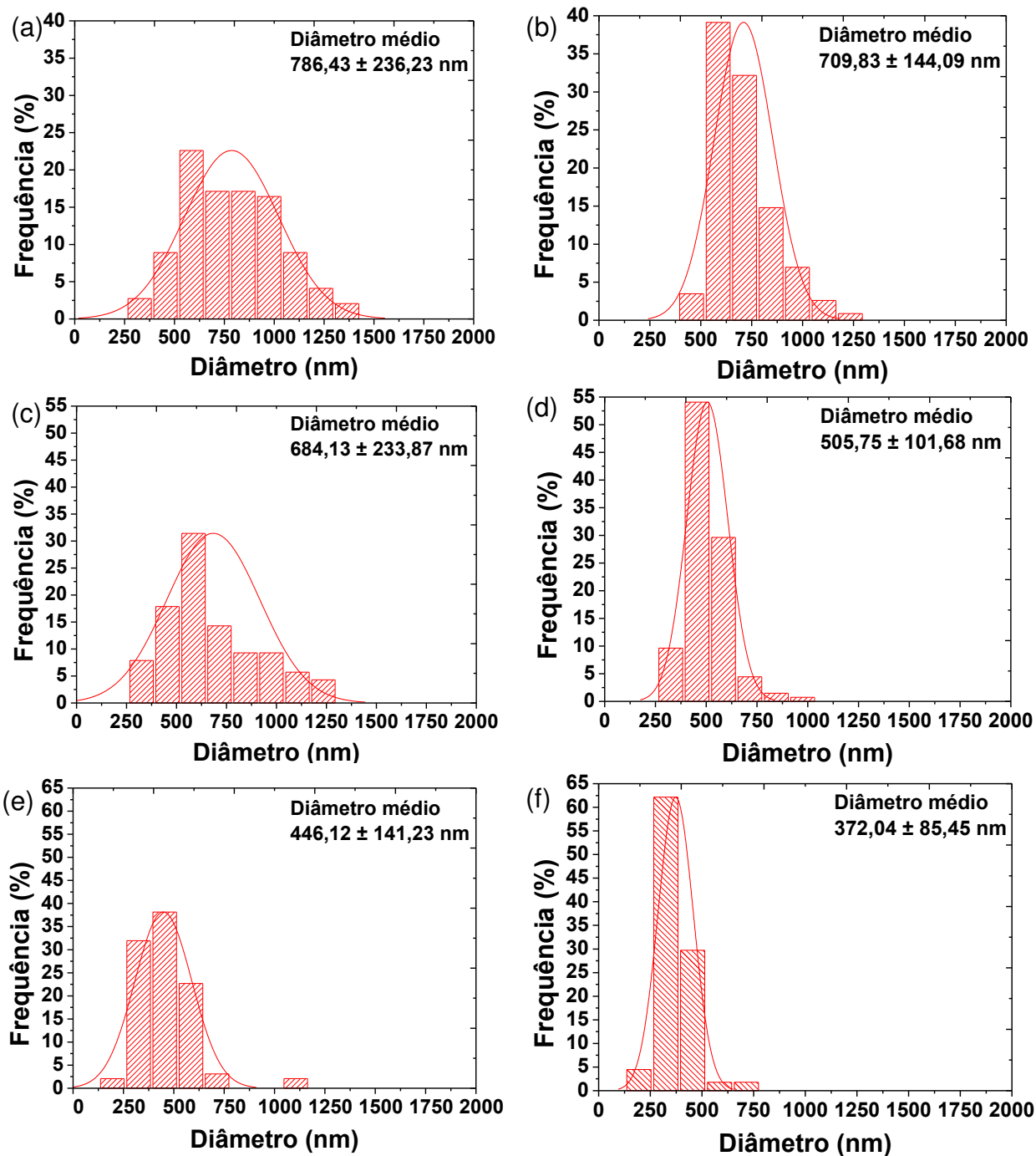


Figura 16 – Gráficos de distribuição dos diâmetros para as nanofibras de: Sn/PVP não calcinada (a) e calcinada (b); Sn/PVP/1,5%at Mn não calcinada (c) e calcinada (d); Sn/PVP/3,0%at Mn não calcinada (e) e calcinada (f).

Os diâmetros médios das nanofibras de Sn/PVP, antes e após a calcinação, foram de  $786,43 \pm 236,23$  nm e  $709,83 \pm 144,09$  nm, respectivamente. Como pode ser observado nos gráficos de distribuição de diâmetros desta composição, a maioria das nanofibras Sn/PVP calcinadas apresentaram diâmetros abaixo de 1000 nm e podem ser consideradas submicrométricas. O teste t de Student revelou um p-valor igual a 0,001413 que é menor do que a significância de 0,05. Isto indica que a hipótese nula de que não há diferença entre as médias das amostras pode ser rejeitada, ou seja, para o intervalo de confiança adotado, o diâmetro médio das nanofibras calcinadas foi menor do que o das nanofibras não calcinadas. O p-valor encontrado no teste de Mann-Whitney foi de 0,01507, o qual é menor do que a significância de 0,05. Para este nível de significância a hipótese nula foi rejeitada, de modo que a distribuição dos diâmetros para as nanofibras híbridas antes e após a calcinação foram diferentes.

Para a composição Sn/PVP/1,5%at Mn, os diâmetros médios foram de  $684,13 \pm 233,87$  nm e  $505,75 \pm 101,68$  nm antes e após a calcinação, respectivamente. Pode ser observado no gráfico de distribuição que aproximadamente 63% das fibras calcinadas, para esta composição, apresentaram diâmetros inferiores a ~505 nm. Tanto no teste t de Student ( $p\text{-valor} = 2,21 \times 10^{-14}$ ) quanto no teste de Mann-Whitney ( $p\text{-valor} = 4,45 \times 10^{-13}$ ), os p-valores encontrados foram menores do que a significância de 0,05. Desta forma, pode-se concluir que o diâmetro médio das nanofibras desta composição foi reduzido após a calcinação e que as distribuições dos diâmetros das duas amostras são diferentes.

No caso da composição dopada com 3,0%at Mn, (e) e (f), os respectivos diâmetros médios para essas fibras antes e após a calcinação foram de  $446,12 \pm 141,23$  nm e  $372,04 \pm 85,45$  nm. A maioria das fibras calcinadas, para esta composição, apresentaram diâmetros inferiores a 500 nm e cerca de 63% das fibras apresentam diâmetros inferiores a 380 nm. As fibras dopadas com 1,5%at Mn e 3,0%at Mn, apresentaram diâmetros comparáveis aos de fibras de SnO<sub>2</sub> consideradas nanométricas na literatura (Cao *et al.*, 2013; Ahn *et al.*, 2016; Fan *et al.*, 2016; Jeong *et al.*, 2018) e, portanto, podem ser consideradas nanométricas. Para as nanofibras Sn/PVP/3,0%at Mn, os p-valores encontrados nos testes t de Student e de Mann-Whitney foram de  $1,03 \times 10^{-5}$  e  $4,26 \times 10^{-6}$ , respectivamente. Esses valores também são menores do que a significância de 0,05 e, assim, pode-se concluir que houve redução nos diâmetros das nanofibras dessa composição após a calcinação.



A Figura 17 apresenta as fotomicrografias das nanofibras de Sn/PVP/5,0%at Mn, Sn/PVP/7,0%at Mn e Sn/PVP/10,0%at Mn antes e após a calcinação a 700°C. Da mesma maneira que as composições anteriores, estas nanofibras não apresentaram *beads* e algumas das nanofibras se apresentaram aglutinadas umas às outras. As nanofibras Sn/PVP/5,0%at Mn e Sn/PVP/10,0%at Mn calcinadas mostraram-se mais quebradiças, o que pode estar associado à manipulação das amostras durante a análise.

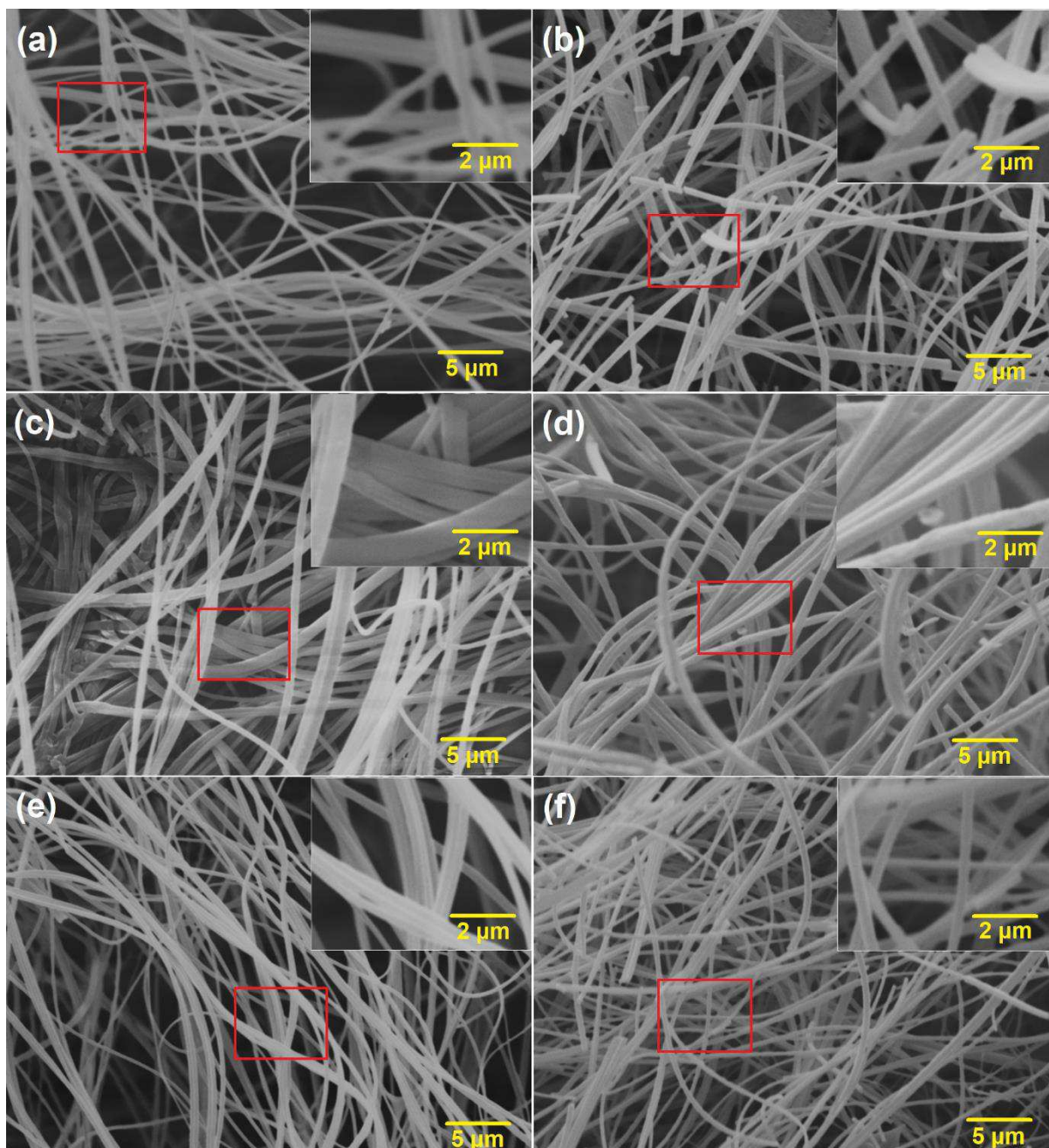


Figura 17 - Imagens de MEV das nanofibras de: Sn/PVP/5,0%at Mn não calcinada (a) e calcinada (b); Sn/PVP/7,0%at Mn não calcinada (c) e calcinada (d); Sn/PVP/10,0%at Mn não calcinada (e) e calcinada (f).

A Figura 18 apresenta os gráficos de distribuição dos diâmetros das nanofibras de Sn/PVP/5,0%at Mn, Sn/PVP/7,0%at Mn e Sn/PVP/10,0%at Mn antes e após a calcinação a 700°C. Em geral, observou-se a mesma tendência de estreitamento da distribuição dos diâmetros e de redução do diâmetro médio das nanofibras após a calcinação, exceto para as nanofibras dopadas com 7,0%at Mn.

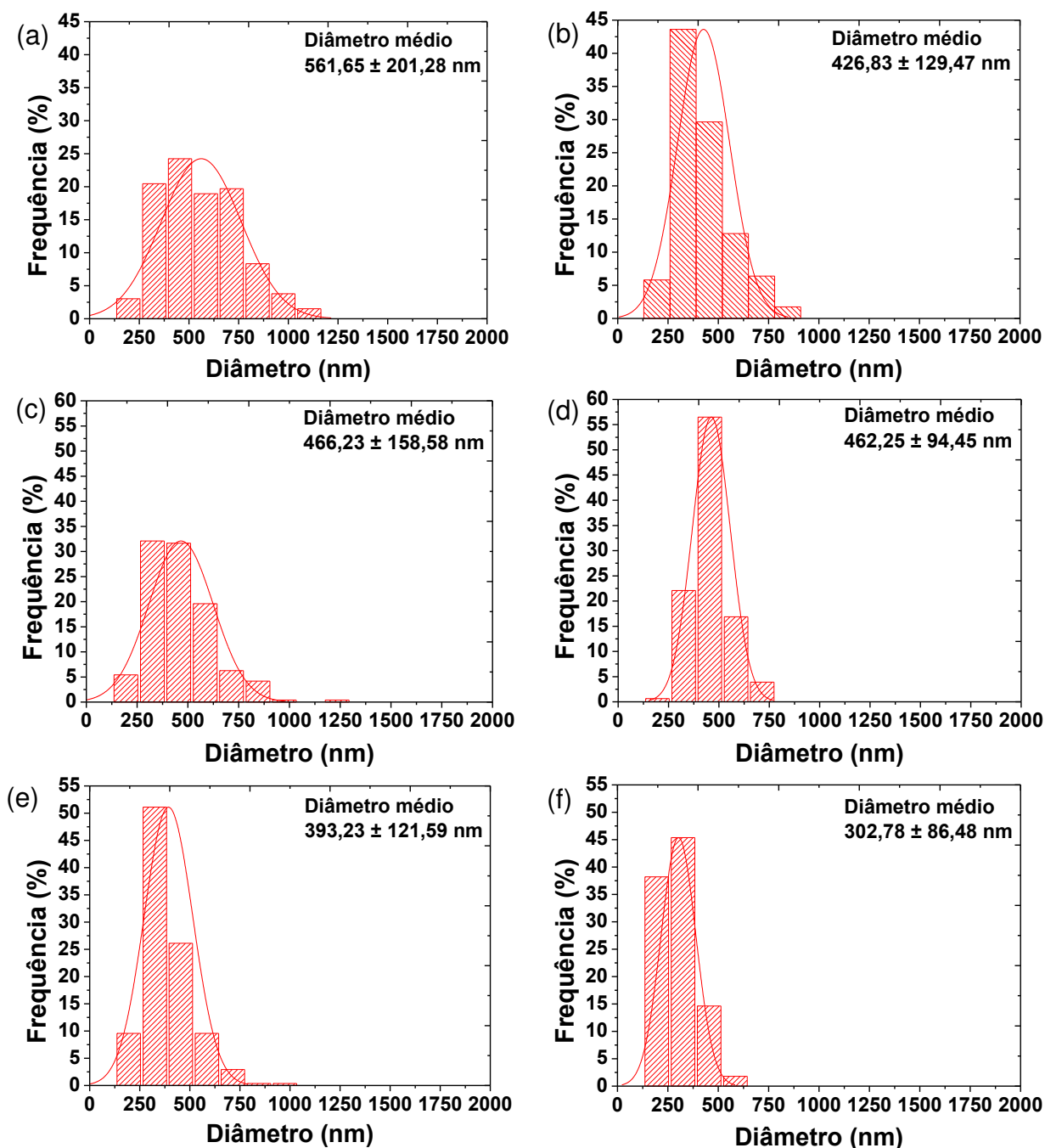


Figura 18 - Gráficos de distribuição dos diâmetros para as nanofibras de: Sn/PVP/5,0%at Mn não calcinada (a) e calcinada (b); Sn/PVP/7,0%at Mn não calcinada (c) e calcinada (d); Sn/PVP/10,0%at Mn não calcinada (e) e calcinada (f).

Como pode ser observado nos gráficos de distribuição, a grande maioria das nanofibras calcinadas das composições Sn/PVP/5,0%at Mn e Sn/PVP/7,0%at Mn apresentaram diâmetros menores que 500 nm, com um pequeno percentual de nanofibras com diâmetros abaixo de 250 nm. A composição Sn/PVP/10,0%at Mn apresentou o menor diâmetro médio entre todas as composições e, pelo gráfico de distribuição, observa-se que cerca de 83% das nanofibras apresentam diâmetro inferior a 375 nm, sendo que ~38% delas tem diâmetros abaixo de 250 nm. Comparativamente a algumas das fibras nanométricas encontradas na literatura, as fibras destas três composições também podem ser consideradas nanométricas.

Os diâmetros médios para as nanofibras dopadas com 5,0%at Mn, 7,0%at Mn e 10,0%at Mn antes da calcinação foram de  $561,65 \pm 201,28$  nm,  $466,23 \pm 158,58$  nm,  $393,23 \pm 121,59$  nm, respectivamente. Após a calcinação os diâmetros médios destas três composições foram de  $426,83 \pm 129,47$  nm,  $462,25 \pm 94,45$  nm e  $302,78 \pm 86,48$  nm, respectivamente. Para a composição dopada com 5,0%at Mn, os p-valores encontrados nos testes t de Student e de Mann-Whitney foram  $1,82 \times 10^{-10}$  e  $2,62 \times 10^{-9}$ , respectivamente. No caso das nanofibras da composição Sn/PVP/10,0%at Mn, esses testes levaram aos p-valores  $1,05 \times 10^{-21}$  e 0, respectivamente. Estes p-valores foram menores do que a significância de 0,05, indicando que, a este nível de significância, os diâmetros médios destas duas composições foram reduzidos após a calcinação e que as distribuições dos diâmetros para as nanofibras híbridas e calcinadas são diferentes em cada composição.

Para as nanofibras dopadas com 7,0%at Mn, os p-valores determinados em ambos os testes estatísticos foram maiores do que a significância de 0,05 (teste t: p-valor = 0,755 e Mann-Whitney: p-valor = 0,08851). Isto significa que a hipótese nula não pode ser rejeitada em ambos os casos e, assim, os diâmetros médios das nanofibras antes e após calcinadas são iguais e as distribuições dos diâmetros não são significativamente diferentes. Como base nos testes t de Student e de Mann-Whitney, foi possível concluir que não houve redução nos diâmetros das nanofibras desta composição após a calcinação.

Os p-valores encontrados nos testes estatísticos para todas as composições estão na Tabela 5. Os resultados dos testes de Mann-Whitney indicam que houve um estreitamento nas distribuições de diâmetros das nanofibras híbridas após a calcinação e é uma evidência significativa da redução dos diâmetros. Apesar disso, parte das fibras de todas as composições apresentaram diâmetros elevados mesmo

após a calcinação. Isto pode evidenciar que as nanofibras preparadas podem ter apresentado composição heterogênea dos precursores cerâmicos e do PVP, levando a uma larga distribuição de diâmetros, e que, na preparação das soluções, seria necessário mais tempo de dissolução para completa homogeneização dos precursores em solução.

Tabela 5 – p-valores encontrados nos testes estatísticos realizados para as medidas dos diâmetros das nanofibras de todas as composições antes e após a calcinação.

Composição	t de Student	Mann-Whitney
0%at Mn	0,001413	0,01507
1,5%at Mn	$2,21 \times 10^{-14}$	$4,45 \times 10^{-13}$
3,0%at Mn	$1,03 \times 10^{-5}$	$4,26 \times 10^{-6}$
5,0%at Mn	$1,82 \times 10^{-10}$	$2,62 \times 10^{-9}$
7,0%at Mn	<b>0,755</b>	<b>0,08851</b>
10,0%at Mn	$1,05 \times 10^{-21}$	0

Os valores de p para os testes de Mann-Whitney de todas as amostras calcinadas, comparadas duas a duas, podem ser vistos na Tabela 6. Como pode ser observado todas as amostras apresentaram p-valores menores do que a significância de 0,05 quando comparadas umas em relação às outras. Isto significa que, para este nível de significância, as distribuições dos diâmetros das nanofibras obtidas foram diferentes.

Tabela 6 - Valores de p obtidos nos testes de Mann-Whitney entre todas as amostras calcinadas a 700 °C.

Composição	SnO <sub>2</sub>	1,5%at Mn	3,0%at Mn	5,0%at Mn	7,0% at Mn	10,0%at Mn
SnO <sub>2</sub>	-	0	0	0	0	0
1,5%at Mn	0	-	0	1,64E-10	2,87E-4	0
3,0%at Mn	0	0	-	0,00166	9,57E-15	1,09E-13
5,0%at Mn	0	1,64E-10	0,00166	-	1,1E-4	0
7,0% at Mn	0	2,87E-4	9,57E-15	1,1E-4	-	0
10,0%at Mn	0	0	1,09E-13	0	0	-

A Figura 19 apresenta micrografias da seção transversal das nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com 3,0%at (b), 5,0%at Mn (c), 7,0%at Mn (d) e 10,0%at (e). Como pode ser observado, as nanofibras apresentaram morfologia tubular e



superfície rugosa. A superfície rugosa destas nanofibras se deve à formação granular do  $\text{SnO}_2$ , à evaporação de solventes residuais e a eliminação de gases no processo de decomposição do PVP. Estruturas tubulares similares também foram reportadas por outros autores (Xia *et al.*, 2012; Wang, X. *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2014; Santibenchakul *et al.*, 2016).

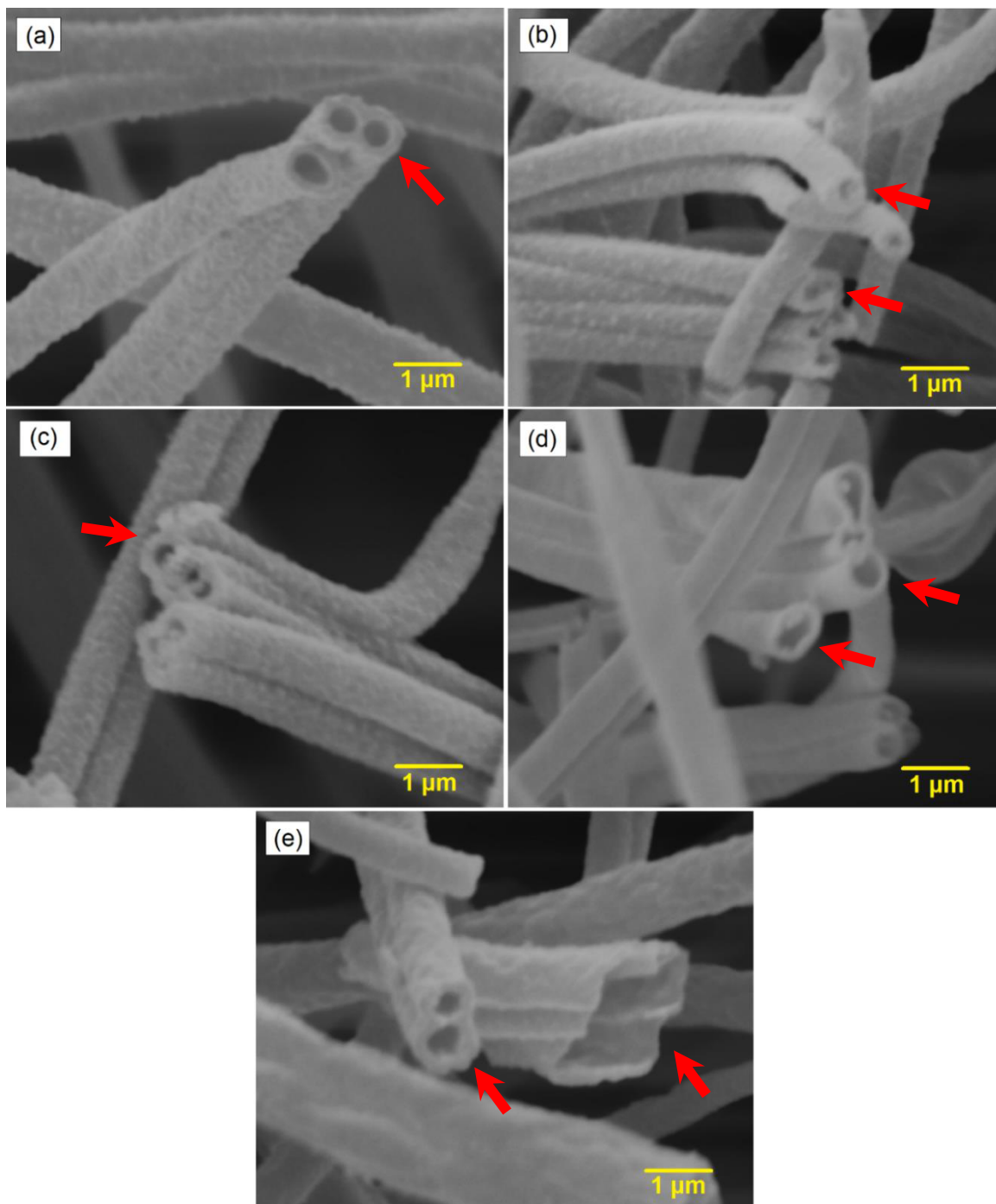


Figura 19 - Imagens de MEV com magnificação de 10000x de nanofibras tubulares de  $\text{SnO}_2$  não dopado (a) e dopado com: (b) 3,0%at Mn, (c) 5,0%at Mn, (d) 7,0%at Mn e (e) 10,0%at Mn.

As espessuras das paredes externas das nanofibras e os diâmetros internos foram medidos a partir das imagens de MEV da Figura 19. A Tabela 7 apresenta valores dos diâmetros internos e da espessura média das paredes externas dessas fibras.

Tabela 7 - Valores das espessuras médias da parede externa e dos diâmetros médios das nanofibras.

Composição	Espessura da parede externa (nm)	Diâmetro interno (nm)
SnO <sub>2</sub>	117,06 ± 26,15	404,34 ± 86,12
3,0%at Mn-SnO <sub>2</sub>	164,85 ± 43,27	184,02 ± 43,90
5,0%at Mn-SnO <sub>2</sub>	191,96 ± 23,52	257,64 ± 50,10
7,0%at Mn-SnO <sub>2</sub>	141,74 ± 34,61	365,31 ± 82,27
10,0%at Mn-SnO <sub>2</sub>	226,40 ± 48,93	399,08 ± 55,89

A pequena redução nos diâmetros das nanofibras após a calcinação, apesar do alto percentual de perda de massa durante o processo de calcinação que foi verificada na análise termogravimétrica, pode ser devida à formação de nanofibras com morfologia tubular (ou oca) como observado por Wu *et al.* (2014) para nanotubos de SnO<sub>2</sub>.

Com a finalidade de confirmar ainda mais a morfologia tubular das nanofibras obtidas nesse trabalho foram realizadas análises morfológicas com um microscópio eletrônico de varredura com campo de emissão (MEV-FEG). A Figura 20 mostra imagens de MEV-FEG representativas de nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopado com 1,5%at Mn com aumentos de 150000x. Observa-se que as nanofibras possuem morfologia tubular e são formadas por diversos nanogrãos com tamanhos distintos e formatos irregulares. O diâmetro médio desses nanogrãos, medido usando o *software ImageJ*, é de ~43 nm, com diâmetros variando de 16,3 até ~103 nm.

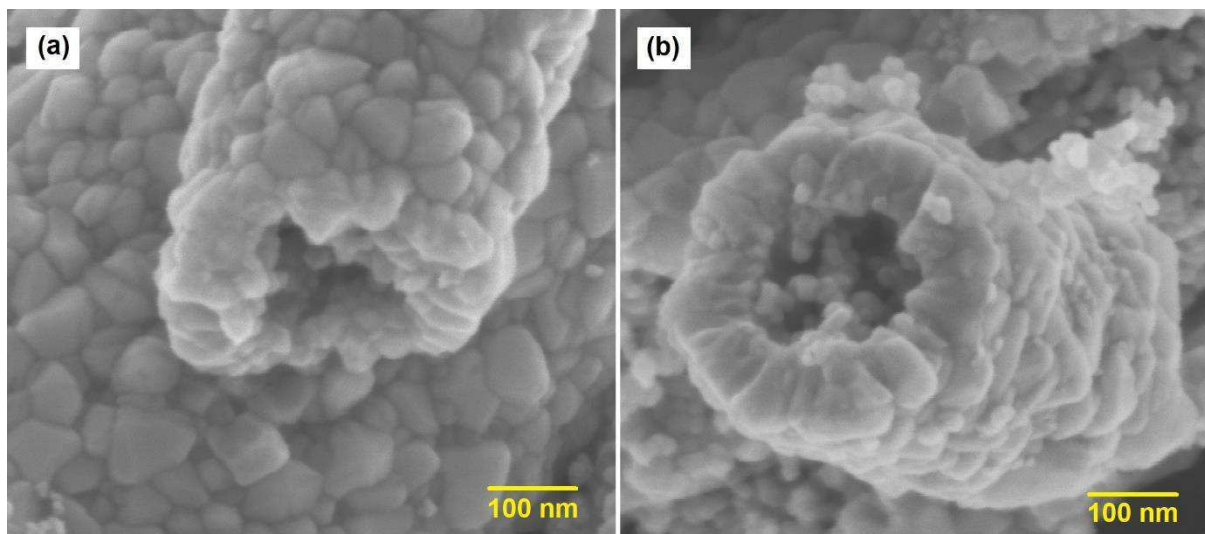


Figura 20 - Imagens de MEV-FEG com magnificação de 150000x da secção transversal de microfibras tubulares de SnO<sub>2</sub> dopado com 1,5%a Mn.

As propriedades do SnO<sub>2</sub> nanoestruturado são em parte determinadas pela morfologia e dimensões deste material. Tem sido mostrado que nanofibras com morfologia oca, por exemplo, apresentam elevada área superficial e desta forma apresentam maior atividade catalítica e de detecção de gases (Cho *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2013; Ab Kadir *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2017). Desta forma, as nanofibras preparadas neste trabalho apresentam potencial para aplicação em sensores de gás.

Um esquema de formação de tais estruturas foi proposto e é discutido a seguir. Este esquema está ilustrado na Figura 21. A formação de nanofibras ocas de SnO<sub>2</sub> pode ser explicada por meio da taxa de evaporação do solvente e pela ocorrência de uma separação de fases durante o processo de fiação. O precursor cerâmico tende a ocupar a superfície exterior da nanofibra enquanto que o PVP tende a ocupar o centro da mesma. Durante o processo de fiação, os solventes (etanol e DMF) na superfície evaporam rapidamente, formando um gradiente de concentração ao longo do raio da nanofibra. A concentração de solventes é maior no centro da nanofibra e mais baixa na superfície. Portanto, com a difusão do solvente existe um arraste de íon Sn<sup>2+</sup> e moléculas de PVP do centro da nanofibra para a superfície. Devido à menor densidade dos íons Sn<sup>2+</sup>, a qual leva a uma maior difusividade quando comparados às moléculas de PVP mais densas, os íons Sn<sup>2+</sup> ocupam principalmente a superfície externa, enquanto que as moléculas de PVP de alto peso molecular tendem a ocupar o centro da nanofibra (Wang, X. *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2014). Durante a calcinação, com o aumento da temperatura, o PVP e os solventes residuais são

completamente removidos e os cátions  $\text{Sn}^{2+}$  são oxidados pra formar grãos de  $\text{SnO}_2$  que crescem e se aglomeram para formar as paredes da nanofibra tubular.

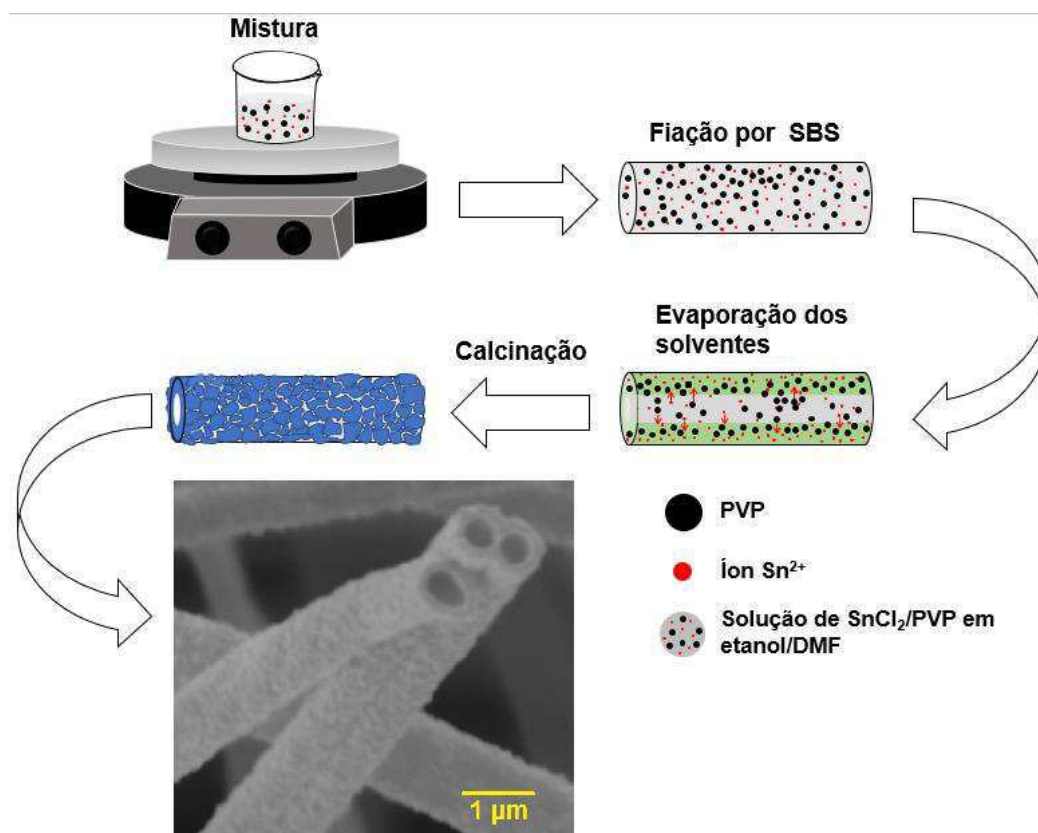


Figura 21 - Esquema ilustrativo mostrando o mecanismo de formação de nanofibras tubulares de  $\text{SnO}_2$ .

A Figura 22 mostra os difratogramas das nanofibras calcinadas a  $700\ ^\circ\text{C}$  não dopadas e dopadas com Mn. Como pode ser visto, as amostras apresentam-se bem cristalizadas e não há a presença de bandas características de material amorfo. Os picos de difração identificados podem ser indexados à estrutura tetragonal do rutilo (padrão JCPDS 41-1445), característica do  $\text{SnO}_2$ . Isso é consistente com resultados encontrados em trabalhos publicados por outros autores (Xiao *et al.*, 2009; Ab Kadir *et al.*, 2014; Köse *et al.*, 2014; Li, T. *et al.*, 2016; Feng *et al.*, 2017; Gu *et al.*, 2017). Não foram encontrados picos característicos de outras fases, sugerindo que houve a substituição do Sn pelo Mn na rede tetragonal do  $\text{SnO}_2$  (Xiao *et al.*, 2009). Observa-se também que existe uma tendência a uma redução da intensidade dos picos de difração com o aumento do teor de dopante, o que sugere uma redução da cristalinidade, como reportado na literatura (Ahmad e Khan, 2017). Isto pode estar relacionado à distorções provocadas pelo dopante na rede do  $\text{SnO}_2$  devido à diferença entre os raios iônicos do Sn e do Mn (Tian *et al.*, 2008).

A análise por difração de raios-X confirmou a formação da fase  $\text{SnO}_2$  e corrobora com a análise térmica que sugeriu a formação desta fase em temperaturas entre 400 e 500 °C.

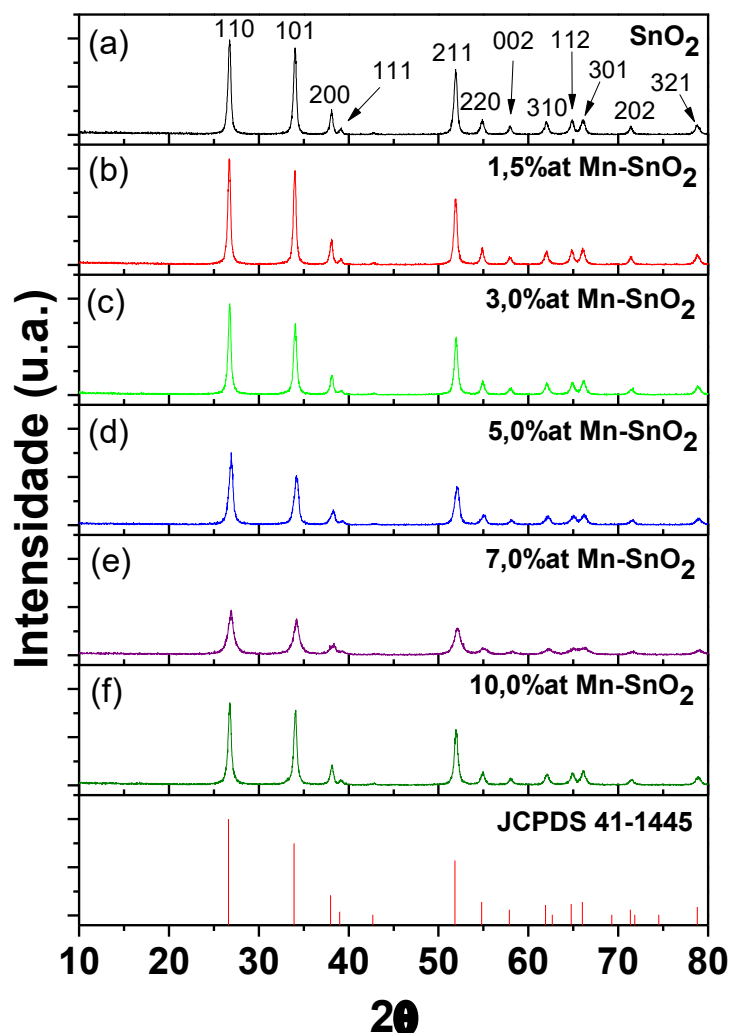


Figura 22 - Difratoograma das nanofibras de  $\text{SnO}_2$  não dopado (a) e dopado com: 1,5%at Mn (b); 3,0%at Mn (c); 5,0%at Mn (d); 7,0%at Mn (e); e 10,0%at Mn (f). Estas nanofibras foram obtidas pela calcinação das respectivas fibras híbridas à temperatura de 700 °C.

Os tamanhos dos cristalitos e os parâmetros de rede para a estrutura cristalina tetragonal do  $\text{SnO}_2$  também foram calculados e estão na Tabela 8. O tamanho dos cristalitos foi estimado usando a equação de Scherrer (Eq. 8) para todas as amostras. Por outro lado os parâmetros de rede foram estimados usando as equações 9 e 10. Os tamanhos de cristalito se mostraram semelhantes aos obtidos nos trabalhos de Garje e Aiyer (2007), Al-Gaashani *et al.* (2012), Sabri *et al.* (2012), Mohanapriya, P *et al.* (2013) e Köse *et al.* (2014). A deformação estrutural provocada pela dopagem pode ter levado a uma redução do tamanho médio dos cristalitos das nanofibras com o aumento da concentração de 1,5%at até 7,0%at (Sangaletti *et al.*, 1999). De acordo

com Sabri *et al.* (2012), antes da difusão para dentro da rede do SnO<sub>2</sub>, os íons Mn tendem a se concentrar na região dos contornos dos grãos do SnO<sub>2</sub> em formação, especialmente quando se tem altos teores de dopante. Isto também leva ao impedimento do crescimento dos cristais de SnO<sub>2</sub>. Houve um aumento inesperado do tamanho do cristalito para a dopagem com 10,0%at Mn. Um comportamento semelhante foi verificado por Gandhi *et al.* (2016) para a dopagem do SnO<sub>2</sub> com teores de Mn de 0 a 8,0%at, onde foi observada uma redução inicial no tamanho dos cristalitos para teores de dopante de até 2,0%at e, em seguida, um aumento para teores mais elevados de Mn.

Os parâmetros de rede para as nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado se assemelham a outros valores reportados na literatura (Baur, 1956; Jarzebski e Marton, 1976; Lee *et al.*, 2011; Gaber *et al.*, 2014; Gandhi *et al.*, 2016). Com o aumento da concentração de manganês existe uma tendência à diminuição nos parâmetros de rede. Esta variação nos parâmetros de rede é consistente com a substituição do íon maior Sn<sup>4+</sup> (0,69 Å) por um íon de raio menor Mn<sup>3+</sup> (0,65 Å) ou Mn<sup>4+</sup> (0,54 Å) na rede do SnO<sub>2</sub> (Tian *et al.*, 2008; Azam *et al.*, 2010; Mohanapriya, P *et al.*, 2013; Rajeshwaran e Sivarajan, 2015; Gandhi *et al.*, 2016).

Tabela 8 - Variação dos tamanhos dos cristalitos e dos parâmetros de rede para as nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Mn.

Composição	Tamanho de cristalito (Å)	Parâmetros de rede	
		a (Å)	c (Å)
SnO <sub>2</sub>	219,0	4,721	3,179
1,5%at Mn-SnO <sub>2</sub>	228,8	4,723	3,180
3,0%at Mn-SnO <sub>2</sub>	209,4	4,716	3,177
5,0%at Mn-SnO <sub>2</sub>	163,5	4,703	3,171
7,0%at Mn-SnO <sub>2</sub>	117,3	4,699	3,168
10,0%at Mn-SnO <sub>2</sub>	202,0	4,687	3,158

As fibras obtidas foram analisadas por meio da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (EDX) para determinar se a dopagem foi feita de maneira correta. Os resultados, como pode ser visto na Tabela 9, mostram que a dopagem ocorreu da forma esperada com pequenas variações na composição que podem ser atribuídas a erros associados as etapas de preparação das soluções e ao processo

de fiação. Além disso, confirmam a presença do dopante manganês nas nanofibras calcinadas a 700°C.

Tabela 9 - Composições em porcentagem atômica determinadas por EDX para as nanofibras de SnO<sub>2</sub>.

Composições		Temperatura de calcinação	
		700°C	
SnO <sub>2</sub> (%at)	Mn (%at)	SnO <sub>2</sub> (%at)	MnO (%at)
98,5	1,5	98,48	1,52
97,0	3,0	96,85	3,15
95,0	5,0	94,49	5,51
93,0	7,0	93,10	6,90
90,0	10,0	89,67	10,33

A Figura 23 apresenta os espectros de FT-IR das nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com 1,5%at Mn, 3,0%at Mn, 5,0%at Mn, 7,0%at Mn e 10,0%at Mn. Em geral, podem ser observadas nos espectros de todas as amostras fortes bandas de vibração em 3462 e 1637 cm<sup>-1</sup> que podem estar associadas a estiramentos e vibrações de dobramento de grupos hidroxila, respectivamente. Estas bandas são provenientes da adsorção de água na superfície do SnO<sub>2</sub> (Rahman *et al.*, 2011; Rajesh *et al.*, 2014; Tang e Wang, 2015; Ahmad e Khan, 2017; Liang *et al.*, 2017). Vibrações em 2923 cm<sup>-1</sup>, 2853 cm<sup>-1</sup> e 1383 cm<sup>-1</sup> para algumas das composições podem estar associadas a ligações C–H (Gyger *et al.*, 2010), resultantes de quantidades mínimas de resíduos de PVP ainda presentes nas amostras. A banda de vibração em 622 cm<sup>-1</sup> pode ser associada às vibrações de estiramento das ligações Sn–O (Xia *et al.*, 2013; Rajesh *et al.*, 2014; Tang e Wang, 2015). Este resultado confirma a formação da fase cristalina SnO<sub>2</sub> (Patil *et al.*, 2003; Babar *et al.*, 2010; Rajesh *et al.*, 2014) e está em consonância com os resultados de DRX. Uma larga banda vibracional entre 410 e 580 cm<sup>-1</sup> pode ser relacionada à ligações Sn–O–Sn e Mn–O–Mn (Salavati-Niasari *et al.*, 2009; Rajeshwaran e Sivarajan, 2015; Ahmad e Khan, 2017).

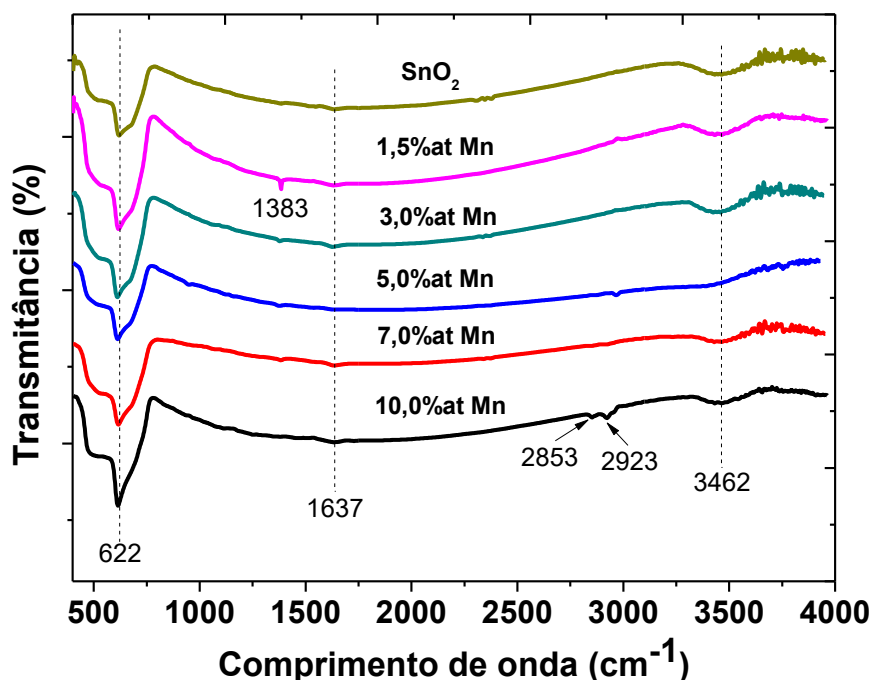


Figura 23 - Espectros de FT-IR das nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com: 1,5%at Mn, 3,0%at Mn, 5,0%at Mn, 7,0%at Mn e 10,0%at Mn.

A Figura 24 apresenta as curvas I-V para as nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com diversas concentrações de manganês (1,5%at, 3,0%at, 5,0%at, 7,0%at e 10,0%at). Todas as curvas apresentaram um comportamento não linear em baixas voltagens, indicado pelo quadrado vermelho no centro dos gráficos, e tenderam a ter um comportamento linear em voltagens mais altas. A não linearidade indica um comportamento do tipo Schottky entre os eletrodos e as nanofibras de SnO<sub>2</sub> e Mn-SnO<sub>2</sub> (Matsushima *et al.*, 1987; Chi *et al.*, 2011). A extensão dessa não linearidade foi pequena, o que significa que a barreira de Schottky também é pequena. No geral, as nanofibras de todas as composições tenderam a apresentar comportamento ôhmico (Banerjee *et al.*, 2003; Chandra *et al.*, 2017), onde corrente e tensão são proporcionais. Este comportamento ôhmico é muito importante para aplicações em sensores de gás (Chandra *et al.*, 2017), uma vez que a sensibilidade de um sensor de gás (razão entre as resistências na presença de um gás e do ar ambiente) podem ser maximizadas quando a junção metal/semicondutor é ôhmica ou apresenta resistência desprezível (Choi *et al.*, 2008).



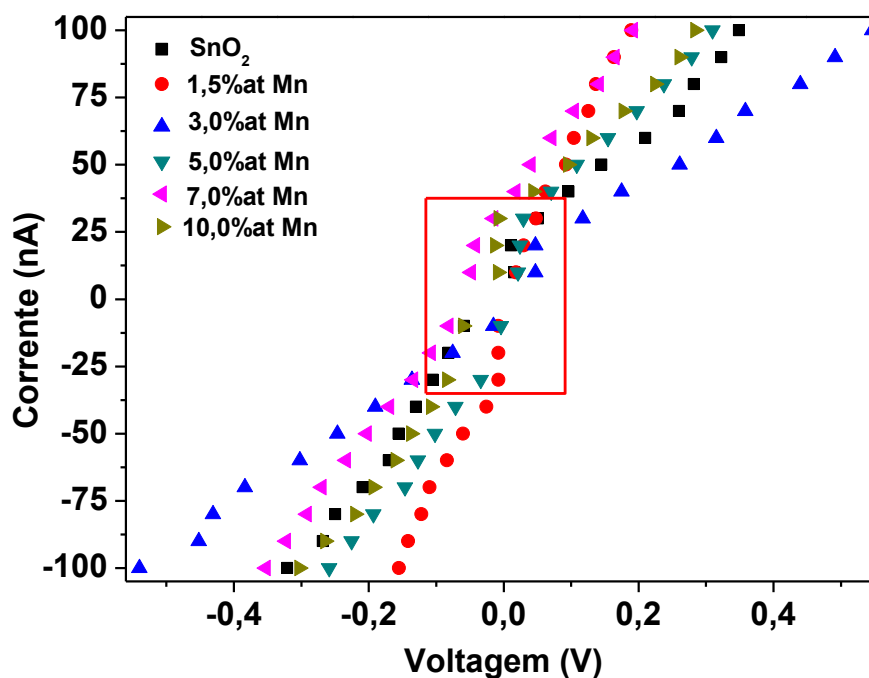


Figura 24 – (a) Curvas I-V para as nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com diversas concentrações de Mn.

As propriedades elétricas do SnO<sub>2</sub> são fortemente dependentes da adsorção de moléculas de oxigênio na sua superfície. As moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do SnO<sub>2</sub> não somente diminuem a densidade de elétrons por meio da captura de elétrons livres, como também diminuem a mobilidade dos elétrons remanescentes por meio da criação de uma camada de depleção próximo à superfície dos grãos (Gurlo, 2006; Li *et al.*, 2009). De forma geral, quanto menores os grãos maior é o efeito da zona de depleção na condutividade elétrica do SnO<sub>2</sub> (Sun *et al.*, 2012). Além disso, grãos menores levam a uma maior densidade de contornos de grãos, os quais funcionam como barreiras ao fluxo de elétrons (Thangaraju, 2002). Assim, a variabilidade das curvas I-V mostradas na Figura 24 pode estar associada aos diferentes tamanhos de grãos das nanofibras obtidas neste trabalho.

Observa-se também na Figura 24 que existe uma tendência a um aumento na corrente elétrica pelo aumento no teor de Mn, que pode ser observado pelo deslocamento das curvas para a esquerda. Isto acontece porque o dopante aumenta a quantidade de portadores de carga (Lee *et al.*, 2011) e, conseqüentemente, leva a um aumento de condutividade.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve por objetivos a preparação de nanofibras de dióxido de estanho dopado com Mn utilizando a fiação por sopro em solução (SBS) e analisar a influência da concentração do Mn nas características e propriedades das nanofibras produzidas. Com base nos resultados foi possível concluir que:

- Nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com diferentes concentrações de Mn foram sintetizadas com sucesso por meio da técnica de SBS.
- As nanofibras híbridas foram facilmente convertidas em nanofibras de SnO<sub>2</sub> e Mn-SnO<sub>2</sub> por meio da calcinação a 700 °C, que promoveu a completa volatilização dos compostos orgânicos e a formação da fase SnO<sub>2</sub> desejada.
- As nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com Mn apresentaram diâmetros médios na faixa de nanômetros, sendo que os diâmetros médios variaram de  $302,78 \pm 86,48$  nm e  $505,75 \pm 101,68$  nm.
- Os precursores utilizados e as condições de preparação das nanofibras permitiram a segregação de fases durante a evaporação dos solventes no processo de fiação, a qual levou à formação de nanofibras ocas. A obtenção de nanofibras de SnO<sub>2</sub> com morfologia tubular (oca) por meio do SBS, sem a necessidade de modificação da matriz de fiação ou do uso de polímeros com massas molares diferentes, constitui um avanço de importância significativa na etapa de processamento.
- O procedimento utilizado possibilitou a obtenção de nanofibras constituídas por SnO<sub>2</sub> com estrutura tetragonal, fase do tipo rutilo, com o Mn em solução sólida. A dopagem com Mn provocou diminuição nos parâmetros de rede, devido à diferença de raios iônicos do Sn e do Mn.
- As curvas I-V evidenciaram um comportamento ôhmico para todas as nanofibras obtidas, o qual é importante para aplicações no sensoriamento de gases. O aumento do teor de Mn levou a uma tendência aumento na corrente elétrica das nanofibras de SnO<sub>2</sub> obtidas.
- As características das nanofibras obtidas neste trabalho são promissoras para aplicação no sensoriamento de gases, uma vez que apresentam diâmetros nanométricos, morfologia tubular e comportamento ôhmico.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as características de rugosidade superficial e porosidade, verificando a influência destes parâmetros na condutividade das nanofibras;
- Fazer uma caracterização elétrica mais completa, por exemplo ensaios de efeito Hall e de impedância, para avaliar a condutividade elétrica das fibras;
- Preparar e testar filmes sensores a partir das nanofibras não dopadas e dopadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AB KADIR, R.; LI, Z.; SADEK, A. Z.; ABDUL RANI, R.; ZOOLFAKAR, A. S.; FIELD, M. R.; OU, J. Z.; CHRIMES, A. F.; KALANTAR-ZADEH, K. Electrospun granular hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers hydrogen gas sensors operating at low temperatures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 6, p. 3129-3139, 2014.

AGGOUR, Y. A. Characterization and evaluation of copolymers of end-allenoxypolyoxyethylene macromonomers and N-vinyl-2-pyrrolidone. **European polymer journal**, v. 35, n. 6, p. 1173-1178, 1999.

AHMAD, N.; KHAN, S. Effect of (Mn-Co) co-doping on the structural, morphological, optical, photoluminescence and electrical properties of SnO<sub>2</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 720, p. 502-509, 2017.

AHMAD, N.; KHAN, S.; ANSARI, M. M. N. Microstructural, optical and electrical transport properties of Cd-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Materials Research Express**, v. 5, n. 3, p. 035045, 2018.

AHMED, S. Room-temperature ferromagnetism in pure and Mn doped powders. **Solid State Communications**, v. 150, n. 43, p. 2190-2193, 2010.

AHMED, S. A. Room-temperature ferromagnetism in pure and Mn doped SnO<sub>2</sub> powders. **Solid State Communications**, v. 150, n. 43-44, p. 2190-2193, 2010.

AHN, K.; PHAM-CONG, D.; CHOI, H. S.; JEONG, S.-Y.; CHO, J. H.; KIM, J.; KIM, J.-P.; BAE, J.-S.; CHO, C.-R. Bandgap-designed TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> hollow hierarchical nanofibers: Synthesis, properties, and their photocatalytic mechanism. **Current Applied Physics**, v. 16, n. 3, p. 251-260, 2016.

AL-GAASHANI, R.; RADIMAN, S.; TABET, N.; DAUD, A. R. Optical properties of SnO<sub>2</sub> nanostructures prepared via one-step thermal decomposition of tin (II) chloride dihydrate. **Materials Science and Engineering: B**, v. 177, n. 6, p. 462-470, 2012.

ANITHA, V. S.; SUJATHA LEKSHMY, S.; JOY, K. Effect of Mn doping on the structural, magnetic, optical and electrical properties of ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 675, p. 331-340, 2016.

AZAM, A.; AHMED, A. S.; CHAMAN, M.; NAQVI, A. H. Investigation of electrical properties of Mn doped tin oxide nanoparticles using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 9, p. 1-7, 2010.

BABAR, A. R.; SHINDE, S. S.; MOHOLKAR, A. V.; RAJPURE, K. Y. Electrical and dielectric properties of co-precipitated nanocrystalline tin oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n. 2, p. 743-749, 2010.

BANERJEE, A. N.; KUNDOO, S.; SAHA, P.; CHATTOPADHYAY, K. K. Synthesis and characterization of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by sol-gel method. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 28, n. 1, p. 105-110, 2003.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in surface science**, v. 79, n. 2-4, p. 47-154, 2005.

BATZILL, M.; KATSIEV, K.; BURST, J. M.; DIEBOLD, U.; CHAKA, A. M.; DELLEY, B. Gas-phase-dependent properties of SnO<sub>2</sub> (110),(100), and (101) single-crystal surfaces: structure, composition, and electronic properties. **Physical Review B**, v. 72, n. 16, p. 1-20, 2005.

BAUR, W. H. Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub>. **Acta Crystallographica**, v. 9, n. 6, p. 515-520, 1956.

BIANCO, G.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; PIRES, A. T. N.; GEHLEN, M. H.; SOLDI, V. Thermal stability of poly (n-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere. **Polymer degradation and stability**, v. 80, n. 3, p. 567-574, 2003.

BULEMO, P. M.; CHO, H.-J.; KIM, N.-H.; KIM, I.-D. Mesoporous SnO<sub>2</sub> nanotubes via electrospinning–etching route: highly sensitive and selective detection of H<sub>2</sub>S molecule. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 31, p. 26304-26313, 2017.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. ISBN 978-0-470-41997-7.

CAO, J.; ZHANG, T.; LI, F.; YANG, H.; LIU, S. Enhanced ethanol sensing of SnO<sub>2</sub> hollow micro/nanofibers fabricated by coaxial electrospinning. **New Journal of Chemistry**, v. 37, n. 7, p. 2031-2036, 2013.

CHANDRA, S.; GEORGE, G.; RAVICHANDRAN, K.; THIRUMURUGAN, K. Influence of simultaneous cationic (Mn) and anionic (F) doping on the magnetic and certain other properties of SnO<sub>2</sub> thin films. **Surfaces and Interfaces**, v. 7, p. 39-46, 2017.

CHANG, S. C. Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 17, n. 1, p. 366-369, 1980.

CHEN, P. C.; SHEN, G.; ZHOU, C. Chemical sensors and electronic noses based on 1-D metal oxide nanostructures. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v. 7, n. 6, p. 668-682, 2008.

CHEN, X.; LI, W.; WU, J.; SUN, J.; JIANG, K.; HU, Z.; CHU, J. Temperature dependence of electronic band transition in Mn-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystalline films determined by ultraviolet-near-infrared transmittance spectra. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 1, p. 111-116, 2012.

CHENG, J. P.; WANG, B. B.; ZHAO, M. G.; LIU, F.; ZHANG, X. B. Nickel-doped tin oxide hollow nanofibers prepared by electrospinning for acetone sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 190, p. 78-85, 2014.

CHENG, J. P.; WANG, J.; LI, Q. Q.; LIU, H. G.; LI, Y. A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, p. 1-22, 2016.

CHENG, L.; MA, S. Y.; LI, X. B.; LUO, J.; LI, W. Q.; LI, F. M.; MAO, Y. Z.; WANG, T. T.; LI, Y. F. Highly sensitive acetone sensors based on Y-doped SnO<sub>2</sub> prismatic hollow nanofibers synthesized by electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 200, p. 181-190, 2014.

CHENG, L.; MA, S. Y.; WANG, T. T.; LI, X. B.; LUO, J.; LI, W. Q.; MAO, Y. Z.; GZ, D. J. Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers by electrospinning for ethanol sensing properties. **Materials Letters**, v. 131, p. 23-26, 2014.

CHI, J.; GE, H.; WANG, J.; ZUO, Y.; ZHANG, L. Synthesis and electrical and magnetic properties of Mn-doped SnO<sub>2</sub> nanowires. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 8, p. 1-5, 2011.

CHO, N. G.; YANG, D. J.; JIN, M.-J.; KIM, H.-G.; TULLER, H. L.; KIM, I.-D. Highly sensitive SnO<sub>2</sub> hollow nanofiber-based NO<sub>2</sub> gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 160, n. 1, p. 1468-1472, 2011.

CHOI, Y.-J.; HWANG, I.-S.; PARK, J.-G.; CHOI, K. J.; PARK, J.-H.; LEE, J.-H. Novel fabrication of an SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor with high sensitivity. **Nanotechnology**, v. 19, n. 9, p. 1-4, 2008.

COMINI, E.; BARATTO, C.; CONCINA, I.; FAGLIA, G.; FALASCONI, M.; FERRONI, M.; GALSTYAN, V.; GOBBI, E.; PONZONI, A.; VOMIERO, A.; ZAPPA, D.; SBERVEGLIERI, V.; SBERVEGLIERI, G. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 179, p. 3-20, 2013.

COSTA, D. L.; LEITE, R. S.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. D. L.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Synthesis of TiO<sub>2</sub> and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. **Materials Letters**, v. 183, p. 109-113, 2016.

DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951-34963, 2016.

DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO<sub>2</sub>: a comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112-255, 2014.

DIEFALLAH, E.-H. M. Kinetic analysis of thermal decomposition reactions: Part VI. Thermal decomposition of manganese (II) acetate tetrahydrate. **Thermochimica acta**, v. 202, p. 1-16, 1992.

DING, B.; WANG, M.; WANG, X.; YU, J.; SUN, G. Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. **Materials Today**, v. 13, n. 11, p. 16-27, 2010.

DING, J.; MCAVOY, T. J.; CAVICCHI, R. E.; SEMANCIK, S. Surface state trapping models for SnO<sub>2</sub>-based microhotplate sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 77, n. 3, p. 597-613, 2001.

DOLBEC, R.; KHAKANI, M. A. E.; SERVENTI, A. M.; TRUDEAU, M.; SAINT-JACQUES, R. G. Microstructure and physical properties of nanostructured tin oxide thin films grown by means of pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 419, p. 230-236, 2002.

DONG, K.-Y.; CHOI, J.-K.; HWANG, I.-S.; LEE, J.-W.; KANG, B. H.; HAM, D.-J.; LEE, J.-H.; JU, B.-K. Enhanced H<sub>2</sub>S sensing characteristics of Pt doped SnO<sub>2</sub> nanofibers sensors with micro heater. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 1, p. 154-161, 2011.

DRMOSH, Q. A.; YAMANI, Z. H.; MOHAMEDKHAIR, A. K.; HENDI, A. H. Y.; HOSSAIN, M. K.; IBRAHIM, A. Gold nanoparticles incorporated SnO<sub>2</sub> thin film: highly responsive and selective detection of NO<sub>2</sub> at room temperature. **Materials Letters**, v. 214, p. 283-286, 2018.

DU, W.; WU, N.; WANG, Z.; LIU, J.; XU, D.; LIU, W. High response and selectivity of platinum modified tin oxide porous spheres for nitrogen dioxide gas sensing at low temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 427-435, 2018.

EGDELL, R. G.; ERIKSEN, S.; FLAVELL, W. R. Oxygen deficient SnO<sub>2</sub> (110) and TiO<sub>2</sub> (110): A comparative study by photoemission. **Solid State Communications**, v. 60, n. 10, p. 835-838, 1986.

ELLISON, C. J.; PHATAK, A.; GILES, D. W.; MACOSKO, C. W.; BATES, F. S. Melt blown nanofibers: fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. **Polymer**, v. 48, n. 11, p. 3306-3316, 2007.

ERDEM, I.; KART, H. H.; CAGIN, T. First principles lattice dynamics study of SnO<sub>2</sub> polymorphs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 633, p. 272-279, 2015.

ERICKSON, J.; SEMANCIK, S. Surface conductivity changes in SnO<sub>2</sub> (110): Effects of oxygen. **Surface science**, v. 187, n. 2-3, p. L658-L668, 1987.

FAN, X.-X.; HE, X.-L.; LI, J.-P.; GAO, X.-G.; JIA, J. Ethanol sensing properties of hierarchical SnO<sub>2</sub> fibers fabricated with electrospun polyvinylpyrrolidone template. **Vacuum**, v. 128, p. 112-117, 2016.

FARIAS, R. M. D. C.; SEVERO, L. L.; COSTA, D. L. D.; MEDEIROS, E. S. D.; GLENN, G. M.; SANTATA, L. N. D. L.; NEVES, G. D. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MENEZES, R. R. Solution blow spun spinel ferrite and highly porous silica nanofibers. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10984-10989, 2018.

FENG, C.; LI, X.; WANG, C.; SUN, Y.; ZHENG, J.; LU, G. Facile synthesis benzene sensor based on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers. **RSC Advances**, v. 4, n. 88, p. 47549-47555, 2014.

FENG, H.; LI, C.; LI, T.; DIAO, F.; XIN, T.; LIU, B.; WANG, Y. Three-dimensional hierarchical SnO<sub>2</sub> dodecahedral nanocrystals with enhanced humidity sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 243, p. 704-714, 2017.

GABER, A.; ABDEL-RAHIM, M. A.; ABDEL-LATIEF, A. Y.; ABDEL-SALAM, M. N. Influence of calcination temperature on the structure and porosity of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> synthesized by a conventional precipitation method. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 1, p. 81-95, 2014.

GANDHI, T. I.; RAMESH BABU, R.; RAMAMURTHI, K.; ARIVANANDHAN, M. Effect of Mn doping on the electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique. **Thin Solid Films**, v. 598, p. 195-203, 2016.

GARJE, A. D.; AIYER, R. C. Effect of firing temperature on electrical and gas - sensing properties of nano - SnO<sub>2</sub> - based thick - film resistors. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 4, n. 5, p. 446-452, 2007.

GONZALEZ-ABREGO, M.; HERNANDEZ-GRANADOS, A.; GUERRERO-BERMEA, C.; DE LA CRUZ, A. M.; GARCIA-GUTIERREZ, D.; SEPULVEDA-GUZMAN, S.; CRUZ-SILVA, R. Mesoporous titania nanofibers by solution blow spinning. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 81, n. 2, p. 468-474, 2017.

GRACIA, L.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Characterization of the high-pressure structures and phase transformations in SnO<sub>2</sub>. A density functional theory study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 23, p. 6479-6485, 2007.

GU, D.; LI, X.; ZHAO, Y.; WANG, J. Enhanced NO<sub>2</sub> sensing of SnO<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub> heterojunction based sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 244, p. 67-76, 2017.

GURLO, A. Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 10, p. 2041-2052, 2006.

GYGER, F.; HÜBNER, M.; FELDMANN, C.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Nanoscale SnO<sub>2</sub> hollow spheres and their application as a gas-sensing material. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 16, p. 4821-4827, 2010.

HAN, X.-G.; HE, H.-Z.; KUANG, Q.; ZHOU, X.; ZHANG, X.-H.; XU, T.; XIE, Z.-X.; ZHENG, L.-S. Controlling morphologies and tuning the related properties of nano/microstructured ZnO crystallites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 2, p. 584-589, 2009.

HAN, X.; JIN, M.; XIE, S.; KUANG, Q.; JIANG, Z.; JIANG, Y.; XIE, Z.; ZHENG, L. Synthesis of tin dioxide octahedral nanoparticles with exposed high - energy {221} facets and enhanced gas - sensing properties. **Angewandte Chemie**, v. 121, n. 48, p. 9344-9347, 2009.

HAYAT, M. D.; LI, T.; CAO, P. Incorporation of PVP into PEG/PMMA based binder system to minimize void nucleation. **Materials & Design**, v. 87, p. 932-938, 2015.



HOMAEIGO HAR, S.; DAVOUDPOUR, Y.; HABIBI, Y.; ELBAHRI, M. The electrospun ceramic hollow nanofibers. **Nanomaterials**, v. 7, n. 11, p. 383, 2017.

HUANG, J.; LIU, Y.; WU, Y.; LI, X. Influence of Mn doping on the sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanobelt to ethanol. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 60-71, 2017.

HUANG, Z.-X.; WU, J.-W.; WONG, S.-C.; QU, J.-P.; SRIVATSAN, T. The technique of electrospinning for manufacturing core-shell nanofibers. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 33, n. 2, p. 202-219, 2018.

JAROENAPIBAL, P.; BOONMA, P.; SAKSILAPORN, N.; HORPRATHUM, M.; AMORNKITBAMRUNG, V.; TRIROJ, N. Improved NO<sub>2</sub> sensing performance of electrospun WO<sub>3</sub> nanofibers with silver doping. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 1831-1840, 2018.

JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials: I. Preparation and Defect Structure. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 123, n. 7, p. 199C-205C, 1976.

JEONG, Y. J.; KOO, W.-T.; JANG, J.-S.; KIM, D.-H.; KIM, M.-H.; KIM, I.-D. Nanoscale PtO<sub>2</sub> catalysts-loaded SnO<sub>2</sub> multichannel nanofibers toward highly sensitive acetone sensor. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 2, p. 2016-2025, 2018.

KAMALI, A. R. Thermokinetic characterisation of tin (II) chloride. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 118, n. 1, p. 99-104, 2014.

KAMALI, A. R.; DIVITINI, G.; DUCATI, C.; FRAY, D. J. Transformation of molten SnCl<sub>2</sub> to SnO<sub>2</sub> nano-single crystals. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8533-8538, 2014.

KAUR, M.; DADHICH, B. K.; SINGH, R.; BAGWAIYA, T.; BHATTACHARYA, S.; DEBNATH, A.; MUTHE, K.; GADKARI, S. RF sputtered SnO<sub>2</sub>: NiO thin films as sub-ppm H<sub>2</sub>S sensor operable at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 242, p. 389-403, 2017.

KILIÇ, Ç.; ZUNGER, A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO<sub>2</sub>. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 9, p. 1-4, 2002.

KO, Y.; KIM, Y. R.; JANG, H.; LEE, C.; KANG, M. G.; JUN, Y. Electrodeposition of SnO<sub>2</sub> on FTO and its application in planar heterojunction perovskite solar cells as an electron transport layer. **Nanoscale research letters**, v. 12, n. 1, p. 1-7, 2017.

KÖSE, H.; AYDINA, A.; AKBULUTB, H. The Effect of Temperature on Grain Size of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Sol Gel Method. 2014.

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

KOU, X.; XIE, N.; CHEN, F.; WANG, T.; GUO, L.; WANG, C.; WANG, Q.; MA, J.; SUN, Y.; ZHANG, H. Superior acetone gas sensor based on electrospun SnO<sub>2</sub> nanofibers by Rh doping. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 256, p. 861-869, 2018.

LAVANYA, N.; FAZIO, E.; NERI, F.; BONAVITA, A.; LEONARDI, S. G.; NERI, G.; SEKAR, C. Electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and folic acid based on Mn-SnO<sub>2</sub> nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 770, p. 23-32, 2016.

LEE, C. H.; NAM, B. A.; CHOI, W. K.; LEE, J. K.; CHOI, D. J.; OH, Y. J. Mn:SnO<sub>2</sub> ceramics as p-type oxide semiconductor. **Materials Letters**, v. 65, n. 4, p. 722-725, 2011.

LEE, Y.; LEE, S.; SEO, G.; PAEK, S.; CHO, K. T.; HUCKABA, A. J.; CALIZZI, M.; CHOI, D. W.; PARK, J. S.; LEE, D. Efficient planar perovskite solar cells using passivated tin oxide as an electron transport layer. **Advanced Science News**, p. 1-6, 2018.

LEE, Y. K.; MAHADIK, D. B.; KIM, T.; HAN, W.; CHO, H. H.; PARK, H.-H. Effect of differentiated textural properties of tin oxide aerogels on anode performance in lithium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 511-517, 2018.

LI, T.; ZENG, W.; LONG, H.; WANG, Z. Nanosheet-assembled hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures for efficient gas-sensing applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 231, p. 120-128, 2016.

LI, W.; MA, S.; LI, Y.; YANG, G.; MAO, Y.; LUO, J.; GENGZANG, D.; XU, X.; YAN, S. Enhanced ethanol sensing performance of hollow ZnO-SnO<sub>2</sub> core-shell nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 211, p. 392-402, 2015.

LI, W. Q.; MA, S. Y.; LUO, J.; MAO, Y. Z.; CHENG, L.; GENGZANG, D. J.; XU, X. L.; YAN, S. H. Synthesis of hollow SnO<sub>2</sub> nanobelts and their application in acetone sensor. **Materials Letters**, v. 132, p. 338-341, 2014.

LI, W. T.; ZHANG, X. D.; GUO, X. Electrospun Ni-doped SnO<sub>2</sub> nanofiber array for selective sensing of NO<sub>2</sub>. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 244, p. 509-521, 2017.

LI, Y.; DELLA VALLE, F.; SIMONNET, M.; YAMADA, I.; DELAUNAY, J.-J. High-performance UV detector made of ultra-long ZnO bridging nanowires. **Nanotechnology**, v. 20, n. 4, p. 045501, 2009.

LI, Y.; FAN, W.; SUN, H.; CHENG, X.; LI, P.; ZHAO, X.; HAO, J.; JIANG, M. Optical properties of the high-pressure phases of SnO<sub>2</sub>: first-principles calculation. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 2, p. 1052-1059, 2010.

LI, Y.; WEI, Q.; SONG, P.; WANG, Q. Synthesis of porous SnO<sub>2</sub> nanocubes via selective leaching and enhanced gas-sensing properties. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 1059-1065, 2016.

LIANG, D.; LIU, S.; GUO, Y.; WANG, Z.; JIANG, W.; LIU, C.; DING, W.; WANG, H.; WANG, N.; ZHANG, Z. Crystalline size-control of SnO<sub>2</sub> nanoparticles with tunable properties prepared by HNO<sub>3</sub>-ethanol assisted precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 728, p. 118-125, 2017.

LIN, Y.; WEI, W.; LI, Y.; LI, F.; ZHOU, J.; SUN, D.; CHEN, Y.; RUAN, S. Preparation of Pd nanoparticle-decorated hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers and their enhanced formaldehyde sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 651, p. 690-698, 2015.

LIU, M.; SONG, F.; SHEN, X.; ZHU, Y. Effects of strontium silicate on structure and magnetic properties of electrospun strontium ferrite nanofibers. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 56, n. 1, p. 39-46, 2010.

LIU, Y.; YANG, P.; LI, J.; MATRAS-POSTOLEK, K.; YUE, Y.; HUANG, B. Formation of SiO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> core-shell nanofibers and their gas sensing properties. **RSC Advances**, v. 6, n. 16, p. 13371-13376, 2016.

LORÍA-BASTARRACHEA, M. I.; HERRERA-KAO, W.; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V.; CERVANTES-UC, J. M.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; ÁVILA-ORTEGA, A. A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly (vinyl pyrrolidone). **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 104, n. 2, p. 737-742, 2011.

LU, W.; DING, D.; XUE, Q.; DU, Y.; XIONG, Y.; ZHANG, J.; PAN, X.; XING, W. Great enhancement of CH<sub>4</sub> sensitivity of SnO<sub>2</sub> based nanofibers by heterogeneous sensitization and catalytic effect. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 254, p. 393-401, 2018.

LU, Y.; WANG, P. J.; ZHANG, C. W.; FENG, X. Y.; JIANG, L.; ZHANG, G. L. First-principle study on the electronic and optical properties of Mn-doped SnO<sub>2</sub>. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 17, p. 3137-3141, 2011.

LU, Z.; ZHOU, Q.; XU, L.; GUI, Y.; ZHAO, Z.; TANG, C.; CHEN, W. Synthesis and characterization of highly sensitive hydrogen (H<sub>2</sub>) sensing device based on Ag doped SnO<sub>2</sub> nanospheres. **Materials**, v. 11, n. 4, p. 492, 2018.

MA, X.; SONG, H.; GUAN, C. Interfacial oxidation-dehydration induced formation of porous SnO<sub>2</sub> hollow nanospheres and their gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, p. 196-204, 2013.

MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.

MARIAMMAL, R.; RAMACHANDRAN, K.; RENGANATHAN, B.; SASTIKUMAR, D. On the enhancement of ethanol sensing by CuO modified SnO<sub>2</sub> nanoparticles using fiber-optic sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 169, p. 199-207, 2012.

MATSUSHIMA, S.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. CO sensitive Pt/SnO<sub>2</sub> diode type gas sensor. **Chemistry letters**, v. 16, n. 10, p. 2001-2004, 1987.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

MENDES, L. C.; RODRIGUES, R. C.; SILVA, E. P. Thermal, structural and morphological assessment of PVP/HA composites. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 101, n. 3, p. 899-905, 2010.

MISHRA, K.; JOHNSON, K.; SCHMIDT, P. Electronic structure of antimony-doped tin oxide. **Physical Review B**, v. 51, n. 20, p. 13972, 1995.

MISHRA, K. C.; JOHNSON, K. H.; SCHMIDT, P. C. Electronic structure of antimony-doped tin oxide. **Physical Review B**, v. 51, n. 20, p. 13972-13976, 1995.

MOHAMED, M. A.; HALAWY, S. A. Kinetic and mechanistic study of the non-isothermal decomposition of manganese (II) acetate tetrahydrate. **Thermochimica acta**, v. 242, p. 173-186, 1994.

MOHANAPRIYA, P.; SATHISH, C. I.; PRADEEPKUMAR, R.; SEGAWA, H.; YAMAURA, K.; WATANABE, K.; NATARAJAN, T. S.; JAYA, N. V. Optical and magnetic studies of electrospun Mn-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofiber dilute magnetic semiconductor. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 13, n. 8, p. 5391-5400, 2013.

MOHANAPRIYA, P.; SEGAWA, H.; WATANABE, K.; WATANABE, K.; SAMITSU, S.; NATARAJAN, T. S.; JAYA, N. V.; OHASHI, N. Enhanced ethanol-gas sensing performance of Ce-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers prepared by electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 188, p. 872-878, 2013.

MUNNIX, S.; SCHMEITS, M. Electronic structure of tin dioxide surfaces. **Physical Review B**, v. 27, n. 12, p. 7624-7635, 1983.

NASERI, A.; SAMADI, M.; MAHMOODI, N. M.; POURJAVADI, A.; MEHDIPOUR, H.; MOSHFEGH, A. Z. Tuning composition of electrospun ZnO/CuO nanofibers: toward controllable and efficient solar photocatalytic degradation of organic pollutants. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 6, p. 3327-3338, 2017.

NOONURUK, R.; MEKPRASART, W.; VITTAYAKORN, N.; SRITHARATHIKHUN, J.; PECHARAPA, W. Physical, electrical and optical properties of F/Sb codoped SnO<sub>2</sub> synthesized via sonochemical process. **Ferroelectrics**, v. 490, n. 1, p. 136-148, 2016.

OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Nano and submicrometric fibers of poly (D, L - lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3396-3405, 2011.

PATIL, G. E.; KAJALE, D.; CHAVAN, D.; PAWAR, N.; AHIRE, P.; SHINDE, S.; GAIKWAD, V.; JAIN, G. Synthesis, characterization and gas sensing performance of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis. **Bull. Mater. Sci**, v. 120, n. 1, 2011.

PATIL, P. S.; KAWAR, R. K.; SETH, T.; AMALNERKAR, D. P.; CHIGARE, P. S. Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films. **Ceramics International**, v. 29, n. 7, p. 725-734, 2003.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical review**, v. 56, n. 10, p. 978, 1939.

PENICHE, C.; ZALDÍVAR, D.; PAZOS, M.; PÁZ, S.; BULAY, A.; ROMÁN, J. S. Study of the thermal degradation of poly (N - vinyl - 2 - pyrrolidone) by thermogravimetry - FTIR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, n. 3, p. 485-493, 1993.

RAHMAN, M. M.; JAMAL, A.; KHAN, S. B.; FAISAL, M. Highly sensitive ethanol chemical sensor based on Ni-doped SnO<sub>2</sub> nanostructure materials. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 28, n. 1, p. 127-134, 2011.

RAJESH, N.; KANNAN, J. C.; KRISHNAKUMAR, T.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Sensing behavior to ethanol of tin oxide nanoparticles prepared by microwave synthesis with different irradiation time. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 194, p. 96-104, 2014.

RAJESHWARAN, P.; SIVARAJAN, A. Influence of Mn doping on structural, optical and acetone gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by a novel microwave technique. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 1, p. 539-546, 2015.

RAMASESHAN, R.; SUNDARRAJAN, S.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured ceramics by electrospinning. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 11, p. 7, 2007.

RAO, V.; LATHA, P.; ASHOKAN, P. V.; SHRIDHAR, M. H. Thermal degradation of poly (n-vinylpyrrolidone)-poly (vinyl alcohol) blends. **Polymer journal**, v. 31, n. 10, p. 887-889, 1999.

RODAEV, V. V.; ZHIGACHEV, A. O.; GOLOVIN, Y. I. Fabrication and characterization of electrospun ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 16023-16026, 2017.

SABRI, N. S.; DENI, M. S. M.; ZAKARIA, A.; TALARI, M. K. Effect of Mn doping on structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by mechanochemical processing. **Physics Procedia**, v. 25, p. 233-239, 2012.

SAFONOVA, O. V.; DELABOUGLISE, G.; CHENEVIER, B.; GASKOV, A. M.; LABEAU, M. CO and NO<sub>2</sub> gas sensitivity of nanocrystalline tin dioxide thin films doped with Pd, Ru and Rh. **Materials Science and Engineering: C**, v. 21, n. 1, p. 105-111, 2002.

SAHOO, M.; RAMAPRABHU, S. One-pot environment-friendly synthesis of boron doped graphene-SnO<sub>2</sub> for anodic performance in Li ion battery. **Carbon**, v. 127, p. 627-635, 2018.

SALAH, N.; HABIB, S.; AZAM, A.; ANSARI, M. S.; AL-SHAWAFI, W. M. Formation of Mn-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles via the microwave technique: structural, optical and electrical properties. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 6, p. 17, 2016.

SALAVATI-NIASARI, M.; MOHANDRES, F.; DAVAR, F.; SABERYAN, K. Fabrication of chain-like Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures via thermal decomposition of manganese phthalate coordination polymers. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 5, p. 1476-1480, 2009.

SANGALETTI, L.; DEPERO, L. E.; ALLIERI, B.; PIOSELLI, F.; ANGELUCCI, R.; POGGI, A.; TAGLIANI, A.; NICOLETTI, S. Microstructural development in pure and V-doped SnO<sub>2</sub> nanopowders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 12, p. 2073-2077, 1999.

SANTIBENCHAKUL, S.; CHAIYASITH, S.; PECHARAPA, W. Sb/F-codoped SnO<sub>2</sub> nanofibers synthesized by electrospinning. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 16, n. 12, p. 13001-13006, 2016.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; BRITO, G. E. S.; BRIOIS, V. Sintering and crystallite growth of nanocrystalline copper doped tin oxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 14, p. 2660-2667, 1999.

SANTOS, A. M. C.; MOTA, M. F.; LEITE, R. S.; NEVES, G. A.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Solution blow spun titania nanofibers from solutions of high inorganic/organic precursor ratio. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1681-1689, 2018.

SCHAWALLER, D.; CLAUß, B.; BUCHMEISER, M. R. Ceramic filament fibers—a review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 297, n. 6, p. 502-522, 2012.

SCHIPANI, F.; MILLER, D. R.; PONCE, M. A.; ALDAO, C. M.; AKBAR, S. A.; MORRIS, P. A.; XU, J. C. Conduction mechanisms in SnO<sub>2</sub> single-nanowire gas sensors: an impedance spectroscopy study. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 241, p. 99-108, 2017.

SHAO, C.; GUAN, H.; LIU, Y.; LI, X.; YANG, X. Preparation of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofibers via an electrospinning technique. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 7, p. 2628-2631, 2004.

SINNER-HETTENBACH, M.; GÖTHELID, M.; WEIß, T.; BARSAN, N.; WEIMAR, U.; VON SCHENCK, H.; GIOVANELLI, L.; LE LAY, G. Electronic structure of SnO<sub>2</sub> (110)-4×1 and sputtered SnO<sub>2</sub> (110) revealed by resonant photoemission. **Surface science**, v. 499, n. 1, p. 85-93, 2002.

SUKUNTA, J.; WISITSORAAT, A.; TUANTRANONT, A.; PHANICHPHANT, S.; LIEWHIRAN, C. Highly-sensitive H<sub>2</sub>S sensors based on flame-made V-substituted SnO<sub>2</sub> sensing films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 242, p. 1095-1107, 2017.

SUN, Y.-F.; LIU, S.-B.; MENG, F.-L.; LIU, J.-Y.; JIN, Z.; KONG, L.-T.; LIU, J.-H. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. **Sensors**, v. 12, n. 3, p. 2610-2631, 2012.

TANG, W.; WANG, J. Mechanism for toluene detection of flower-like ZnO sensors prepared by hydrothermal approach: charge transfer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, p. 66-73, 2015.

THANGARAJU, B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films from SnCl<sub>2</sub> precursor. **Thin Solid Films**, v. 402, n. 1-2, p. 71-78, 2002.

THEMLIN, J. M.; SPORKEN, R.; DARVILLE, J.; CAUDANO, R.; GILLES, J. M.; JOHNSON, R. L. Resonant-photoemission study of SnO<sub>2</sub>: cationic origin of the defect band-gap states. **Physical Review B**, v. 42, n. 18, p. 11914-11925, 1990.

THIEL, B.; HELBIG, R. Growth of SnO<sub>2</sub> single crystals by a vapour phase reaction method. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, n. 2, p. 259-264, 1976.

TIAN, Z. M.; YUAN, S. L.; HE, J. H.; LI, P.; ZHANG, S. Q.; WANG, C. H.; WANG, Y. Q.; YIN, S. Y.; LIU, L. Structure and magnetic properties in Mn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1, p. 26-30, 2008.

VENUGOPAL, B.; NANDAN, B.; AYYACHAMY, A.; BALAJI, V.; AMIRTHAPANDIAN, S.; PANIGRAHI, B. K.; PARAMASIVAM, T. Influence of manganese ions in the band gap of tin oxide nanoparticles: structure, microstructure and optical studies. **RSC Advances**, v. 4, n. 12, p. 6141-6150, 2014.

VIRJI, M. A.; STEFANIAK, A. B. A review of engineered nanomaterial manufacturing processes and associated exposures. In: BATALHA, G. F.; TYNE, C. J. V., *et al* (Ed.). **Comprehensive materials processing**. Oxford: Elsevier, v.8, 2014. Cap. 8, p. 103-125. ISBN 978-0-08-096533-8.

WAN, G. X.; MA, S. Y.; SUN, X. W.; SUN, A. M.; LI, X. B.; LUO, J.; LI, W. Q.; WANG, C. Y. Synthesis of wrinkled and porous ZnO–SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers and their gas sensing properties. **Materials Letters**, v. 145, p. 48-51, 2015.

WAN, W.; LI, Y.; REN, X.; ZHAO, Y.; GAO, F.; ZHAO, H. 2D SnO<sub>2</sub> nanosheets: synthesis, characterization, structures, and excellent sensing performance to ethylene glycol. **Nanomaterials**, v. 8, n. 2, p. 1-20, 2018.

WANG, D.; ZHANG, M.; CHEN, Z.; LI, H.; CHEN, A.; WANG, X.; YANG, J. Enhanced formaldehyde sensing properties of hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers by graphene oxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 250, p. 533-542, 2017.

WANG, H.; LIAO, S.; BAI, X.; LIU, Z.; FANG, M.; LIU, T.; WANG, N.; WU, H. Highly flexible indium tin oxide nanofiber transparent electrodes by blow spinning. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 48, p. 32661-32666, 2016.

WANG, H.; ROGACH, A. L. Hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 123-133, 2013.

WANG, L.; LUO, X.; ZHENG, X.; WANG, R.; ZHANG, T. Direct annealing of electrospun synthesized high-performance porous SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers for gas sensors. **RSC Advances**, v. 3, n. 25, p. 9723-9728, 2013.

WANG, T.; MA, S.; CHENG, L.; LUO, J.; JIANG, X.; JIN, W. Preparation of Yb-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers with an enhanced ethanol-gas sensing performance by electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 216, p. 212-220, 2015.

WANG, T. T.; MA, S. Y.; CHENG, L.; LUO, J.; JIANG, X. H.; JIN, W. X. Preparation of Yb-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers with an enhanced ethanol-gas sensing performance by electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 216, p. 212-220, 2015.

WANG, X.; FAN, H.; REN, P. Electrospinning derived hollow SnO<sub>2</sub> microtubes with highly photocatalytic property. **Catalysis Communications**, v. 31, p. 37-41, 2013.

WEI, Q.; SONG, P.; LI, Z.; YANG, Z.; WANG, Q. Hierarchical peony-like Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures: Synthesis, characterization and HCHO sensing properties. **Materials Letters**, v. 191, p. 173-177, 2017.

WEI, W.; DU, P.; LIU, D.; WANG, H.; LIU, P. Facile mass production of porous SnO<sub>2</sub> hollow nanospheres as high performance anode material in lithium-ion batteries. **Materials Letters**, v. 196, p. 191-193, 2017.

WEI, Y.; CHEN, C.; YUAN, G.; GAO, S. SnO<sub>2</sub> nanocrystals with abundant oxygen vacancies: preparation and room temperature NO<sub>2</sub> sensing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 681, p. 43-49, 2016.

WU, J.; HUANG, Q.; ZENG, D.; ZHANG, S.; YANG, L.; XIA, D.; XIONG, Z.; XIE, C. Al-doping induced formation of oxygen-vacancy for enhancing gas-sensing properties of SnO<sub>2</sub> NTs by electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 198, p. 62-69, 2014.

WU, Y.; JIANG, Y.; SHI, J.; GU, L.; YU, Y. Multichannel porous TiO<sub>2</sub> hollow nanofibers with rich oxygen vacancies and high grain boundary density enabling superior sodium storage performance. **small**, v. 13, n. 22, p. 1-8, 2017.

XIA, X.; DONG, X. J.; WEI, Q. F.; CAI, Y. B.; LU, K. Y. Formation mechanism of porous hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers prepared by one-step electrospinning. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 2, p. 169-176, 2012.

XIA, X.; LI, S.; WANG, X.; LIU, J.; WEI, Q.; ZHANG, X. Structures and properties of SnO<sub>2</sub> nanofibers derived from two different polymer intermediates. **Journal of materials science**, v. 48, n. 9, p. 3378-3385, 2013.



XIAO, Y.; GE, S.; XI, L.; ZUO, Y.; ZHOU, X.; ZHANG, B.; ZHANG, L.; LI, C.; HAN, X.; WEN, Z. Room temperature ferromagnetism of Mn-doped SnO<sub>2</sub> thin films fabricated by sol-gel method. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 22, p. 7459-7463, 2008.

XIAO, Y.; GE, S.; XI, L.; ZUO, Y.; ZHOU, X.; ZHANG, L.; WANG, G.; HAN, X.; WEN, Z. Structure, optical, and magnetic properties of rutile Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 7981-7984, 2009.

XIE, X.; LI, Y.; LIU, Z.-Q.; HARUTA, M.; SHEN, W. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods. **Nature**, v. 458, n. 7239, p. 746, 2009.

YANG, F.; GUO, Z. Comparison of the enhanced gas sensing properties of tin dioxide samples doped with different catalytic transition elements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 265-274, 2015.

YANG, J.; GAO, C.; YANG, H.; WANG, X.; JIA, J. High selectivity of a CuO modified hollow SnO<sub>2</sub> nanofiber gas sensor to H<sub>2</sub>S at low temperature. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 79, n. 3, p. 30101, 2017.

YUAN, J.; ZHANG, X.; LI, H.; WANG, K.; GAO, S.; YIN, Z.; YU, H.; ZHU, X.; XIONG, Z.; XIE, Y. TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> double-shelled hollow spheres-highly efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine B. **Catalysis Communications**, v. 60, p. 129-133, 2015.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

ZDRAVEVA, E.; FANG, J.; MIJOVIC, B.; LIN, T. Structure and properties of high-performance fibers. In: BHAT, G. (Ed.). **Electrospun nanofibers**. Oxford: Woodhead Publishing, 2017. Cap. 11, p. 267-300. ISBN 978-0-08-100550-7.

ZHANG, W.; YANG, B.; LIU, J.; CHEN, X.; WANG, X.; YANG, C. Highly sensitive and low operating temperature SnO<sub>2</sub> gas sensor doped by Cu and Zn two elements. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 243, p. 982-989, 2017.

ZHANG, Y.; HE, X.; LI, J.; MIAO, Z.; HUANG, F. Fabrication and ethanol-sensing properties of micro gas sensor based on electrospun SnO<sub>2</sub> nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 132, n. 1, p. 67-73, 2008.

ZHANG, Z.; LI, X.; WANG, C.; WEI, L.; LIU, Y.; SHAO, C. ZnO hollow nanofibers: fabrication from facile single capillary electrospinning and applications in gas sensors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 45, p. 19397-19403, 2009.

ZHAO, N.; CHEN, Z.; ZENG, W. Enhanced H<sub>2</sub>S sensor based on electrospun mesoporous SnO<sub>2</sub> nanotubes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 11, p. 9152-9157, 2015.

ZHAO, Y.-X.; ZHOU, X.-H.; LI, L.; XU, W.; KANG, W.-M.; CHENG, B.-W. Preparation of porous CeO<sub>2</sub>/CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers via electro-blown spinning method. **Materials Letters**, v. 164, p. 460-463, 2016.

ZHOU, J. Y.; BAI, J. L.; ZHAO, H.; YANG, Z. Y.; GU, X. Y.; HUANG, B. Y.; ZHAO, C. H.; CAIRANG, L.; SUN, G. Z.; ZHANG, Z. X. Gas sensing enhancing mechanism via doping-induced oxygen vacancies for gas sensors based on indium tin oxide nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 265, p. 273-284, 2018.

ZHU, B.; LIU, C.-M.; LV, M.-B.; CHEN, X.-R.; ZHU, J.; JI, G.-F. Structures, phase transition, elastic properties of SnO<sub>2</sub> from first-principles analysis. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 18, p. 3508-3513, 2011.