

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

JAQUELINE DO CARMO LIMA CARVALHO

**PRODUÇÃO DE CeO₂ MODIFICADO COM COBALTO OBTIDO PELO MÉTODO
HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS.**

ITABIRA

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

JAQUELINE DO CARMO LIMA CARVALHO

**PRODUÇÃO DE CeO₂ MODIFICADO COM COBALTO OBTIDO PELO MÉTODO
HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Materiais para Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura Filho

ITABIRA

2021

Dedico este trabalho aos maiores amores da minha vida. A minha linda filha Alice que me proporciona alegria e força para continuar todos os dias. Ao meu marido Gabriel, por ser minha fortaleza, por me incentivar e principalmente pelo companheirismo e compreensão. E a minha mãe Adenisia que nunca mediu esforços para que eu me tornasse uma pessoa melhor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui.

Ao meu orientador, Professor Dr. Francisco Moura Filho pelos ensinamentos, motivação, confiança e oportunidade em desenvolver este trabalho.

A Prof. Dra. Reny Ângela Renzetti, amiga, por ter me dado a primeira oportunidade e por todo o carinho e dedicação além de sempre ter me incentivado e ajudado.

Ao Prof. Dr. Miguel Ponce (CONICET) pelo auxílio na execução do trabalho, pelos ensinamentos passados, dedicação, motivação e confiança.

Aos Prof. Dr. Márcio Freitas e Prof. Dr. Márcio Lage, pela disponibilidade e cooperação.

Ao Jordânio (UNIFEI) e ao Deivyson (UNIFEI) por me ajudarem a ingressar no programa e pelas dicas valiosas.

Ao Alley Michael (UNIFEI), a Ana Cristina (UNIFEI), ao Everson (UNIFEI), ao Clovis (UFMG), ao Leandro (UNESP) e à Içamira (UFAM) pelo apoio durante as etapas técnicas utilizadas nesse trabalho. Aos colegas do LIMAV em especial ao Thalles, ao Aislan, ao Clecio, ao Carlinhos Sacolão, a Lilian e a Isabela pelo apoio tornando o desenvolvimento desse trabalho muito mais leve e engraçado.

Agradeço à minha filha Alice pelo amor sublime e incondicional e por me impulsionar a ser melhor a cada dia.

Ao meu marido Gabriel que sempre esteve comigo nos melhores e piores momentos, por seu amor verdadeiro e compreensão nos momentos de ausência. Um amigo fiel, dedicado e uma pessoa com quem desejo estar cada dia da minha vida.

Agradeço a minha mãe Adenisia pelo amor, educação, e por toda a disponibilidade, amizade e por sempre estar apita a me ajudar.

Agradeço a minha segunda mãe, minha sogra Sandra, que sempre me ajudou e incentivou.

Agradeço à minha família, meu irmão Tarcísio Junior, minha irmã Brenda, meu irmão Adalton e ao meu pai Tarcísio pelo exemplo de simplicidade e honestidade, sem os quais eu não teria chegado até aqui.

Enfim, a todos que de uma forma ou de outra estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

“A força não vem de vitórias. Suas lutas que desenvolvem a sua força. Quando você passar por dificuldades e decidir não se render, isso é força.”

Arnold Schwarzenegger

RESUMO

Nos últimos anos, o estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo rapidamente, principalmente os relacionados com as cerâmicas denominadas funcionais. As diversas aplicações envolvendo estes materiais, principalmente como nanopartículas, tornam estes materiais interessantes em componentes eletroeletrônicos, aplicações biomédicas e sensores de gás. No caso específico dos sensores à base de cerâmicas semicondutoras os esforços tem se voltado no sentido de aumentar a estabilidade, a sensibilidade e a seletividade, capazes de detectar baixas concentrações de gases poluentes, inflamáveis nocivos à saúde e a segurança e que possam operar em condições otimizadas, além de diminuir os custos de energia e os tempos de resposta e de recuperação de sistemas à base de óxidos de metais de transição. Nessa perspectiva, o Óxido de Cério (CeO_2) vem sendo amplamente pesquisado por possuir propriedades únicas, como forte capacidade de absorver e liberar oxigênio, fácil oxidação e alta mobilidade iônica. Deste modo, nanopartículas de óxido de cério dopadas com cobalto ($\text{CeO}_2: \text{Co}$) em diferentes concentrações (0, 4, 8 e 12% em mol) foram sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. As amostras sintetizadas foram caracterizadas utilizando diferentes técnicas para entender suas propriedades estruturais e sensoras. Os padrões de difração de raios X, os espectros Raman e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier confirmam a formação de soluções sólidas cristalinas com estrutura cúbica do tipo fluorita, pertencentes ao grupo espacial Fm-3m. O método de síntese empregado foi eficaz na produção de nanopartículas, com diâmetros inferiores a 2,57 nm, como apresentado pelo refinamento de Rietveld, e exibindo elevada cristalinidade. As propriedades ópticas foram investigadas utilizando espectroscopia de ultravioleta visível (UV-vis). A natureza da banda de absorção óptica foi observada nas nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com cobalto com energia de *band gap* diminuindo à medida que aumentava a concentração do dopante. A composição química da superfície das amostras foi analisada por meio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) enquanto as propriedades microestruturais foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM). Medidas de resistência elétrica das amostras foram utilizadas para avaliar as propriedades sensoras das amostras, como sensibilidade, o tempo de resposta e de recuperação quando expostos ao gás monóxido de carbono (CO). As medidas de resistência elétrica quando os filmes foram expostos ao gás revelaram que o método de síntese foi eficiente na obtenção de amostras que apresentam um grande potencial para serem aplicadas como sensores de gás.

Palavras chave: CeO_2 , Cobalto, Hidrotermal assistido por micro-ondas.

ABSTRACT

In the last few years, the study of ceramic materials has been evolving rapidly, especially those related to so-called functional ceramics. The diverse applications involving these materials, mainly as nanoparticles, make these materials interesting in electronic components, biomedical applications and gas sensors. In the specific case of sensors based on semiconductor ceramics, efforts have been aimed at increasing stability, sensitivity and selectivity, capable of detecting low concentrations of polluting gases, flammable harmful to health and safety and that can operate in conditions optimized, in addition to reducing energy costs and response and recovery times for systems based on transition metal oxides. In this perspective, Cerium Oxide (CeO_2) has been widely researched for having unique properties, such as a strong capacity to absorb and release oxygen, easy oxidation and high ion mobility. Thus, cerium oxide nanoparticles doped with cobalt ($\text{CeO}_2: \text{Co}$) in different concentrations (0, 4, 8 and 12 mol%) were synthesized by the microwave assisted hydrothermal method. The synthesized samples were characterized using different techniques to understand their structural and sensor properties. The X-ray diffraction patterns, the Raman spectra and the Fourier transform infrared spectroscopy confirm the formation of solid crystalline solutions with cubic structure of the fluorite type, belonging to the space group Fm-3m. The synthesis method employed was effective in the production of nanoparticles, with diameters less than 2.57 nm, as presented by the Rietveld refinement, and exhibiting high crystallinity. The optical properties were investigated using visible ultraviolet spectroscopy (UV-vis). The nature of the optical absorption band was observed in the nanoparticles of pure CeO_2 and doped with cobalt with band gap energy decreasing as the concentration of the dopant increased. The chemical composition of the surface of the samples was analyzed using the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique while the microstructural properties were assessed by scanning electron microscopy (FEG-SEM). Measurements of electrical resistance of the samples were used to evaluate the sensing properties of the samples, such as sensitivity, response and recovery time when exposed to carbon monoxide (CO) gas. The electrical resistance measurements when the films were exposed to gas revealed that the synthesis method was efficient in obtaining samples that have a great potential to be applied as gas sensors.

Keywords: CeO_2 , Cobalt, Microwave assisted hydrothermal

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Esquema de sínteses de nanoestruturas e abordagens de montagem <i>botom-up</i> e <i>top-down</i>	18
Figura 2- Representação do Espectro Eletromagnético com escalas correspondentes de frequência e comprimento de onda.....	21
Figura 3- Representação esquemática indicando as vantagens da síntese HAM.	22
Figura 4- Representação esquemática da estrutura do CeO ₂ , fluorita, grupo espacial Fm-3m	24
Figura 5- Processo de formação de vacâncias de oxigênio.	25
Figura 6- Representação da formação do polaron	26
Figura 7-Visão geral de alguns tipos de gases e seus respectivos mecanismos de operação ...	31
Figura 8-Mecanismos de detecção de gás dos semicondutores.....	33
Figura 9- Representação esquemática da estrutura típica de sensor semicondutor de óxido metálico.	35
Figura 10- Esquema ilustrativo para alteração da resistência de sensores tipo-n e tipo-p mediante exposição ao gás alvo (gás redutor)	37
Figura 11- Modelo de barreira de potencial E (eV) no contorno de grão.	38
Figura 14 – Fotos do sistema hidrotermal assistido por radiação micro-ondas utilizado nesse trabalho.	40
Figura 15 - Fluxograma esquemático para a obtenção do óxido de cério puro a partir da síntese HAM.	41
Figura 16-Fluxograma esquemático para a obtenção do óxido de cério dopado com cobalto a partir da síntese HAM.....	43
Figura 17- Ilustração dos pós de CeO ₂ depositados em substrato de Al ₂ O ₃ formando o filme.....	45
Figura 18- Representação dos procedimentos de obtenção dos filmes dos pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.	46
Figura 19 - Ilustração do tempo de resposta, t_{res} , e tempo de recuperação, t_{rec} , de um sensor semicondutor na presença e ausência de um gás alvo.	53
Figura 20- Difractogramas de raios X para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.	54
Figura 21- Refinamento de Rietveld para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.	56

Figura 22- Relação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária em função da concentração de dopante para os pós nanométricos de CeO ₂ de acordo com a Tabela 4.	58
Figura 23-Espectros de espalhamento Raman para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	60
Figura 24-Espectros de FT-IR para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.	62
Figura 25- Espectros de absorção UV-Vis para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	64
Figura 26-Espectros de XPS para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.	66
Figura 27—Espectros de XPS na região de energia Ce3d para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	67
Figura 28-Espectros de XPS na região de energia O1s para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	68
Figura 29- Espectros de XPS na região de energia C1s para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	69
Figura 30-Espectros de XPS na região de energia Co 2p para os pós nanométricos de CeO ₂ dopados com 12% de cobalto.	70
Figura 31- Micrografias eletrônicas de FEG-SEM dos pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	71
Figura 32- Difratoogramas de Raios-X dos filmes de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	73
Figura 33- Medidas elétricas de resistência em função do tempo dos filmes de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1--Sintomas associados níveis de envenenamento por monóxido de carbono.	29
Tabela 2-Tipos de sensores e suas respostas para alguns parâmetros.	34
Tabela 3-Precusores utilizados na síntese das nanopartículas de óxido de cério puro e dopado com cobalto.....	39
Tabela 4 - Parâmetros de rede, volumes das células unitárias e parâmetros estatísticos de qualidade dos refinamentos de Rietveld para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.	57
Tabela 5- Tamanho médio de cristalito (Dp) calculado para as amostras de CeO ₂ puro e dopado.	59
Tabela 6-Valores de Band gap encontrados para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	64
Tabela 7-Determinação estequiométrica das amostras medidas a partir das áreas dos picos nas principais regiões de energia: C(1s), O(1s), Ce(3d) e Co(2p).	65
Tabela 8-Tamanho médio obtidas por FEG-SEM dos pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	72
Tabela 9- Dados de desempenho dos filmes de CeO ₂ dopados com Co frente ao gás CO.	75
Tabela 1--Sintomas associados níveis de envenenamento por monóxido de carbono.	29
Tabela 2-Tipos de sensores e suas respostas para alguns parâmetros.	34
Tabela 3-Precusores utilizados na síntese das nanopartículas de óxido de cério puro e dopado com cobalto.....	39
Tabela 4 - Parâmetros de rede, volumes das células unitárias e parâmetros estatísticos de qualidade dos refinamentos de Rietveld para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.	57
Tabela 5- Tamanho médio de cristalito (Dp) calculado para as amostras de CeO ₂ puro e dopado.	59
Tabela 6-Valores de Band gap encontrados para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	64
Tabela 7-Determinação estequiométrica das amostras medidas a partir das áreas dos picos nas principais regiões de energia: C(1s), O(1s), Ce(3d) e Co(2p).	65
Tabela 8-Tamanho médio obtidas por FEG-SEM dos pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com cobalto.....	72
Tabela 9- Dados de desempenho dos filmes de CeO ₂ dopados com Co frente ao gás CO.	75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo geral	15
2.2. Objetivo específico	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. Nanotecnologia	16
3.2. Métodos de síntese de materiais cerâmicos nanoestruturados	19
3.2.1. Método Hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM).....	20
3.3. Óxido de Cério	23
3.4. Sensor de Gás	28
3.4.1. Sensores de Gases de Óxidos Metálicos Semicondutores (SOM).....	35
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.1. Materiais	39
4.2. Procedimentos	39
4.2.1. Síntese dos pós nanométricos de óxido de cério puro e dopados com cobalto ..	39
4.2.2. Deposição dos filmes sensores.....	44
4.3. Caracterização das nanopartículas	46
4.3.1. Análise por difratometria de raios X (DRX).....	46
4.3.1.1. Refinamento pelo método de Rietveld.....	47
4.3.2. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	48
4.3.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	49
4.3.4. Espectroscopia de absorção óptica no ultravioleta-visível (UV-Vis).....	49
4.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	50
4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-SEM)	51
4.4. Caracterização dos filmes	51
4.4.1. Análise por Difratometria de Raios X (DRX).....	52
4.4.2. Caracterização Elétrica.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. Caracterização das nanopartículas	54
5.1.1. Análise por Difratometria de Raios X (DRX).....	54
5.1.1.1. Refinamento pelo método de Rietveld.....	55
5.1.2. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	59
5.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	61

5.1.4.	Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	63
5.1.5.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).....	65
5.1.6.	Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-SEM)	71
5.2.	Caracterização dos filmes.....	73
5.2.1.	Análise por Difractometria de Raios X (DRX).....	73
5.2.2.	Caracterização Elétrica.....	73
6.	CONCLUSÃO	77
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, importantes avanços científicos e tecnológicos têm sido alcançados na fronteira do conhecimento principalmente com o emprego da nanotecnologia, e os materiais cerâmicos nanoestruturados com propriedades eletrônicas vêm ganhando destaque. A concorrência comercial, bem como o aperfeiçoamento ou a procura de novos materiais, tem direcionado o rumo das pesquisas científicas para a busca de materiais com propriedades físicas ou químicas atrativas. Dentre as características desejadas destacam-se nos nanomateriais; propriedades magnéticas, dielétricas, piezoelétricas, ferroelétricas e catalíticas, que se tornam otimizadas devido às partículas possuírem a baixa dimensão e grande área superficial, quando comparados aos pós microcristalinos. Isto tem levado a um contínuo interesse na utilização de nanomateriais em componentes eletrônicos, elétricos, aplicações biomédicas e sensores de gás. (RAJESHKUMAR; NAIK, 2018; YAN, 2018 et al.; SANTOS, 2016; CABRAL et al., 2014; LOVÓN et al., 2012; TANA et al., 2009)

A utilização de sensores para detectar certos gases no ar de maneira automática e confiável é crucial tanto na indústria quanto dentro de casa. Estes são práticos, pois permitem análises in situ e podem ser operados por leigos, além de contribuir para o conhecimento da atmosfera no qual estamos inseridos. Entre as técnicas disponíveis hoje para a detecção de gases, os sensores sólidos baseados em óxidos metálicos semicondutores (SOM) são os mais promissores. A vantagem do uso de óxidos semicondutores em relação a outros materiais e técnicas é que os sensores SOM feitos possibilitam a detecção de diferentes tipos de gases mesmo em ambientes com grande variação de temperatura, além de possuírem um custo de fabricação relativamente baixo e são mais passíveis de miniaturização (MIRZAEI; NERI, 2016).

Deste modo, os esforços têm se voltado no sentido de obtê-los com maior estabilidade, sensibilidade e seletividade, para que sejam capazes de detectar baixas concentrações de gases poluentes, inflamáveis nocivos à saúde ou também à segurança e que possam operar em condições otimizadas, além de diminuir os custos de energia e os tempos de resposta e de recuperação de sistemas SOM (YAN et al., 2018; HUSSAIN et al., 2018)

Por este motivo diversos trabalhos relacionados a elementos sensores com base em óxidos semicondutores, para detecção e monitoramento de baixos níveis de componentes gasosos poluentes no ar, foram amplamente estudados. (DEUS et al., 2016; YAN et al., 2016; PATIL et al., 2017; BHATI; HOJAMBERDIEV; KUMARC, 2020). As propriedades elétricas desses semicondutores são sensíveis à ambientes gasosos, portanto, estas propriedades são

utilizadas para o desenvolvimento de sensores de gases tóxicos e/ou inflamáveis em ambientes fechados ou ao ar livre (KOROTCENKOV, 2007). Neste sentido, o óxido de cério (CeO_2) se estabelece com um dos óxidos mais importantes, onde é um candidato promissor para o monitoramento ambiental de gases (TEMERK; IBRAHIM, 2016).

Entre os óxidos metálicos de terras raras, o óxido de cério puro como material sensor possui propriedades únicas, como capacidade de absorver / liberar oxigênio por transição eletrônica mútua entre Ce^{3+} e Ce^{4+} , vacâncias de oxigênio (propriedade intrínseca do material), fácil oxidação e alta mobilidade iônica (HUSSAIN et al., 2018; JIANG et al., 2010; RICCARDI et al., 2009; POURFAYAZ et al., 2005). Como sensor, o CeO_2 possui vantagens de boa resistência à corrosão química, estabilidade em diferentes gases corrosivos, não toxicidade, segurança e confiabilidade (KHODADADI et al., 2011). Portanto, devido a essas propriedades, este material torna-se uma fonte alternativa de materiais metálicos, para ser usado em aplicações versáteis, como a de sensores de gases para CO, CH_4 , NH_3 , acetona, entre outros (YAN et al., 2018; HAMEDANI et al., 2012; TEMERK; IBRAHIM, 2016, BENE et al., 2000). Em se tratando do gás monóxido de carbono (CO), o mesmo é um gás tóxico, inodoro, insípido e incolor, liberado a partir da combustão incompleta de combustíveis, seja carvão, gás natural, madeira ou gasolina. Esse gás é particularmente perigoso por ser imperceptível e não possuir sintomas específicos: as vítimas adoecem ou até mesmo morrem antes que possam perceber que foram expostas a ele.

A performance de detecção de gás por sensores de CeO_2 pode ser intensificada através da modificação de suas estruturas. Estudos relatam (WEBER et al., 2000) que a qualidade da superfície, a presença de defeitos, o uso de dopantes, assim como o processamento utilizado têm forte influência no desempenho dos materiais. Dentre os citados, o uso de dopantes para alterar as propriedades de materiais cerâmicos foi utilizado neste estudo.

A dopagem pode ser definida como uma inserção de “impurezas” em determinada rede cristalina. Essa ferramenta de estudo se mostrou bastante interessante para a compreensão e desenvolvimento de determinadas propriedades de um material.

Com relação ao processamento, avanços na tecnologia proporcionaram diferentes métodos de obtenção dos pós de óxido de cério com diferentes morfologias e tamanhos. Entre os métodos mais empregados pode-se citar a co-precipitação, sol-gel, microondas, rotas hidrotérmicas, entre outras (KHODADADI et al., 2011; LAHA, et al., 2013; RAMACHANDRAN et al., 2019; DEY; DHAL, 2020).

O método hidrotermal assistido por micro-ondas se destaca entre os demais, por ser uma técnica híbrida com vantagens únicas de aquecimento uniforme e rápido em comparação com

os métodos convencionais e com procedimento de preparação simplificado. Além disso, é um processo que consome menos tempo, resultando em uma cristalização mais rápida de óxidos cerâmicos, com elevado grau de homogeneidade química, diferentes formas e tamanho de partículas (DEUS, 2017; MISHRA et al., 2018).

O presente estudo apresenta a preparação de óxido de cério nanocristalino puro e dopado com cobalto por via hidrotermal assistida por micro-ondas e sua caracterização estrutural, morfológica e elétrica com possível aplicação em sensores de gases.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar, por meio do método hidrotérmal assistido em micro-ondas, nanopartículas de CeO₂ puro e dopado com cobalto e verificar a influência do dopante na estrutura, morfologia e nas propriedades sensoras.

2.2. Objetivo específico

- a) Preparar pós de óxido de cério puro (CeO₂) e modificado com cobalto (Co) por síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas, nas diferentes proporções molares Ce_{1-(3/4x)}Co_xO₂ (x=0,00; 0,04; 0,08; 0,12);
- b) Caracterizar a morfologia dos pós obtidos, avaliando a influência dos parâmetros de síntese nas suas propriedades;
- c) Avaliar as propriedades sensoras dos filmes obtidos visando a sua aplicação como sensor de monóxido de carbono, considerando os efeitos da adição de diferentes concentrações do dopante e avaliando parâmetros como temperatura de trabalho, tempo de resposta e tempo de recuperação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanotecnologia

Apesar de ser um termo atual, a nanotecnologia já era desenvolvida na antiguidade, onde os romanos produziam artefatos com nanopartículas de ouro, como famoso Cálice de Licurgo. Todavia, foi somente o final da década de 50, na palestra do físico Richard Feynman, que o termo nano foi aplicado, sendo considerado como ponto inicial da utilização da nanociência e da nanotecnologia. Entretanto, o termo nanotecnologia só foi popularizado na década de 80, com a descoberta de estruturas de carbono, conhecidas como fulerenos. Desde então a nanotecnologia tem provocado um grande impacto na ciência, na economia e na sociedade. Os desenvolvimentos científicos e de engenharia ocasionados por este ramo ampliaram progressos em eletrônica, medicina, energia, meio ambiente, biotecnologia e tecnologia da informação (FERNANDES; FILGUEIRAS, 2008; CONTRERAS; RODRIGUEZ, 2017; PIELICHOWSKA; NOWICKA,2019).

A nanotecnologia visa o desenvolvimento de métodos inovadores para fabricar e aplicar sistemas químicos, físicos e biológicos em escalas que variam de moléculas individuais ou átomos a dimensões submicrométricas. Além disso, estuda a integração desses resultantes em sistemas maiores, afim de substituir a atual geração de equipamentos por outros de melhor desempenho (CABRAL et al,2014; NASROLLAHZADEH,2019 et. al; ORTEGA et al.,2019). Ferreira e Rangel (2009) definem a grandeza conhecida como nano, quando as dimensões críticas estão na escala nanométrica (1–100 nm) e com comprimentos típicos que não excedam 100 nm em pelo menos uma direção. Com a redução de escala, fenômenos eletrostáticos, como as forças de Van der Waals, ganham relevância, enquanto forças macroscópicas, como a força gravitacional, tornam-se desprezíveis (ROCHA et al.,2016).

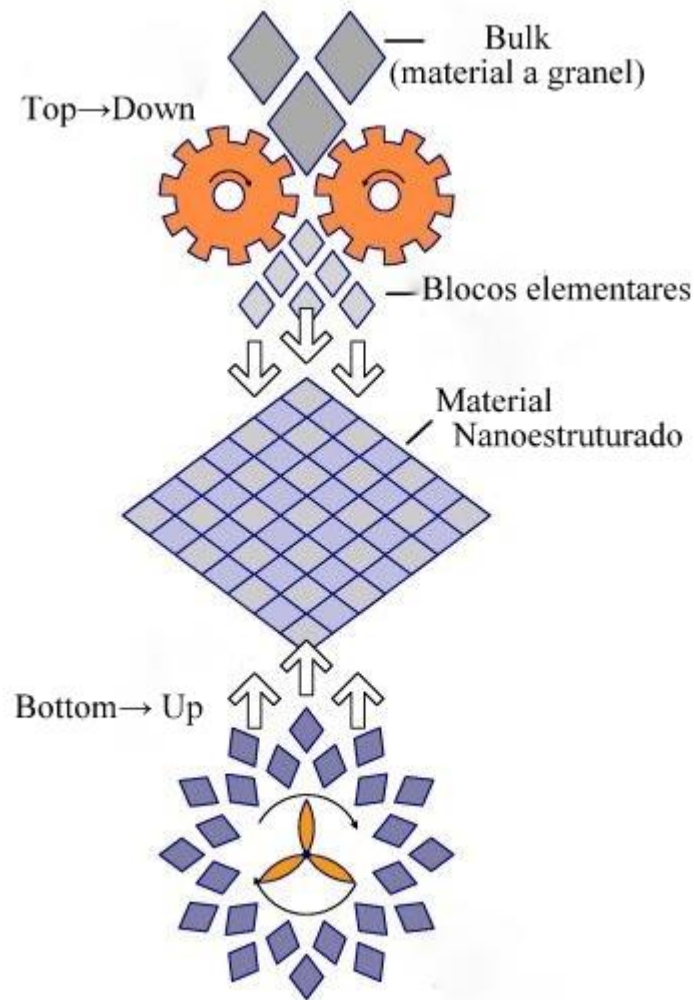
As propriedades dos materiais nanoestruturados são únicas, pois geralmente divergem da dos materiais em forma de sólido estendido (forma de volume ou *bulk*). Suas particularidades, de acordo com Cataldi (2015), estão sujeitas não somente a sua composição química e estruturas das fases, mas também a sua microestrutura. A microestrutura por sua vez, está relacionada ao tipo de processamento, de forma que as propriedades do material estarão intimamente interligadas a porosidade, distribuição de tamanhos, forma e orientação das fases e quantidades relativas de fases.

Outro fator a se destacar, é a área superficial das nanoestruturas, onde estudos relataram que a área superficial de estruturas nanométricas é elevada, quando comparada a outras

estruturas em escalas maiores, isto é, a proporção de átomos presentes na superfície aumenta em relação à quantidade de átomos no seu interior. A mesma também resulta em uma série de interações entre os materiais intermisturados em nanocompósitos, levando a características especiais, tais como aumento da força e/ou aumento da resistência química/térmica (MAMANI, 2009; RÓZ et al., 2014).

A nanotecnologia compreende duas abordagens: *bottom-up* e *top-down* (Figura 1). A primeira abordagem *bottom-up* (de baixo para cima), denominada nanotecnologia molecular, envolve a construção de estruturas orgânicas e inorgânicas átomo a átomo ou molécula por molécula. Já os processos *top-down* (cima para baixo), estão relacionados à redução de tamanho de materiais convencionais em níveis nanométricos, ou seja, materiais a granel são decompostos em nanopartículas por técnicas de atrito e gravação mecânica mantendo suas propriedades originais. Tais métodos de síntese são fortemente relacionados às propriedades das nanoestruturas (RÓZ et al., 2014; CONTRERAS; RODRIGUEZ; TAHA-TIJERINA, 2017; MOORES, 2018).

Figura 1- Esquema de sínteses de nanoestruturas e abordagens de montagem *bottom-up* e *top-down*



Fonte: Adaptado de Sanchez e Sobolev (2010).

Metodologias de síntese *top-down*, conforme Morag e Jelinek (2015), incluem a litografia e desgaste físicos. Rotas como estas têm como vantagem a construção de estruturas nos locais desejados e alta homogeneidade das partículas. No entanto, o processo se torna difícil e custoso para a construção de objetos tridimensionais e de estruturas de alta resolução.

Já as rotas *bottom-up* envolvem diversos tipos de síntese química: co-precipitação, método hidrotermal e sol-gel (ORTEGA et al.,2019). Esta abordagem possui como vantagem sínteses a baixas temperaturas, elevada pureza, baixo tempo e custo de síntese, bom controle estequiométrico e morfológico, além da possibilidade de trabalhar com soluções aquosas e a não necessidade de controle rigoroso da atmosfera. Deste modo, rotas de síntese pela abordagem *bottom-up* se tornaram de grande interesse científico e tecnológico.

Os métodos químicos, baseados na obtenção de materiais nanoparticulados a partir de uma solução, são considerados promissores por possibilitarem não só o controle do tamanho das partículas, mas também da sua forma (morfologia) (ALIVISATOS,1996). Nesse ínterim, pesquisadores buscam aprimorar técnicas de síntese de nanopartículas que possibilitem a obtenção desses materiais com baixo custo, sobretudo no que tange os custos com energia. Uma vez que o fenômeno de formação da maioria dos óxidos em seu estado cristalino requer o fornecimento de energia em forma de calor.

3.2. Métodos de síntese de materiais cerâmicos nanoestruturados

Um dos maiores desafios na área de processamento de materiais cerâmicos consiste na habilidade de projetar e controlar as propriedades microestruturais tais como tamanho, morfologia e grau de aglomeração de um determinado composto, devido à correlação destas propriedades às suas aplicações tecnológicas. Logo, o controle da síntese e o aprimoramento das técnicas de caracterização de materiais nanoestruturados possibilitam melhorias em comparação com os materiais obtidos pelos processos convencionais (FILHO; SERRA, 2015).

Para que os novos materiais cerâmicos possuam propriedades físicas reprodutíveis, o processo de síntese requer um controle rigoroso do material. Deste modo, se o método para a produção de pós permitir a obtenção de materiais de elevada qualidade, haverá uma otimização nas etapas posteriores, permitindo alcançar produtos finais confiáveis (REED, 1995; KINGERY et.al, 1976).

Cerâmicas avançadas têm sido obtidas por meio de variados e diferentes métodos de síntese que se classificam de acordo com o estado físico dos materiais precursores utilizados. As técnicas podem ser classificadas em reações de estado sólido (método cerâmico ou mistura de óxidos) e as reações que envolvem métodos químicos por via úmida (sol-gel, coprecipitação, método dos precursores poliméricos, hidrotermal, entre outras) (COSTA et.al, 2009).

Ainda que o método de mistura de óxidos cerâmicos possa ter uma metodologia simples e seja o mais utilizado industrialmente, ele possui como desvantagens: aparecimento de impurezas devido o processo de moagem; baixo controle da composição; baixa homogeneidade química; e tamanho excessivamente grosseiro das partículas. Tais fatores podem comprometer a microestrutura e propriedades do produto final (COSTA et.al, 2002).

Técnicas que envolvem métodos químicos não possuem as etapas tradicionais de mistura, moagem e calcinação (JHONSON, 1981). Segal (1997) destaca que neste método, as

temperaturas de calcinação são menores que as utilizadas nas reações de mistura de óxidos pelo fato das distâncias de difusão serem menores nos pós preparados quimicamente. Portanto, para a escolha do método a ser utilizado na síntese de nanopartículas alguns parâmetros devem ser avaliados, uma vez que a metodologia escolhida pode direcionar a um melhor controle da área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração.

Para a obtenção de nanoestruturas de óxido de cério, processos de síntese hidrotermal (BALAMURUGAN et.al, 2020), solvotermal (YANG et.al, 2019,) sol-gel (SIMONENKO et al.,2020), micro-ondas (IRANMANESH et al.,2020), hidrotermal micro-ondas (ROCHA,2018), co-precipitação (SIMONENKO et al., 2018), foram vastamente estudados. Destes, um que vem mostrando muita eficiência pelo curto tempo de formação e baixa demanda de temperatura (energia) é o processo hidrotermal micro-ondas.

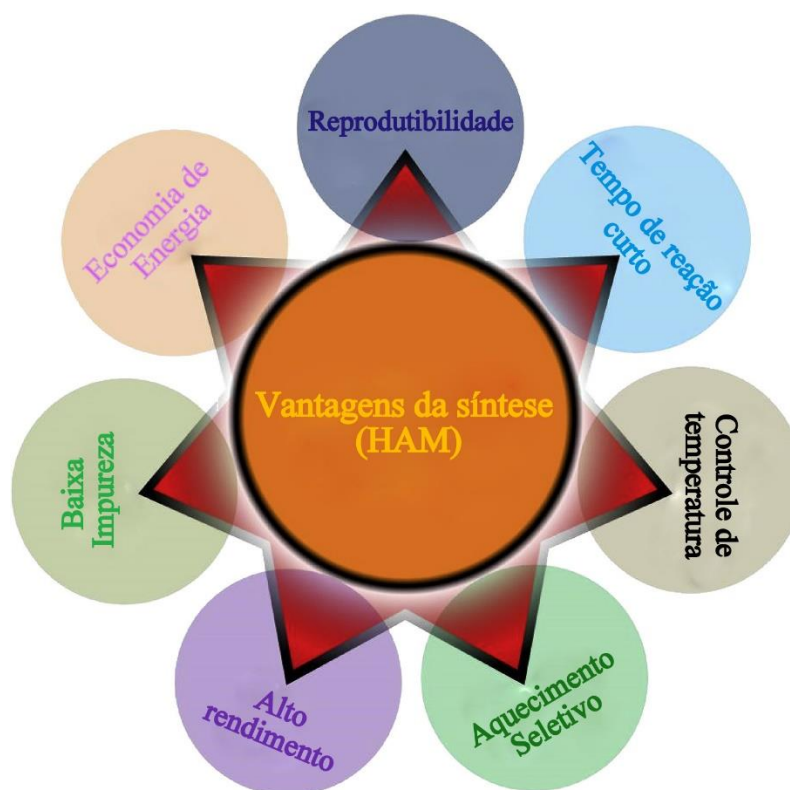
3.2.1. Método Hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM)

A primeira técnica explorada por pesquisadores para a obtenção de materiais micro e nanoestruturados foi a síntese hidrotermal convencional (SEGAL,1989). A síntese hidrotérmica tem sido utilizada na fabricação de nanoestruturas, mostrando-se um método simples e efetivo na elaboração de materiais cristalinos (KIM et. al, 2011). Historicamente, a síntese hidrotermal divide-se em convencional e assistida por micro-ondas.

O processo hidrotérmico convencional pode ser descrito como um processo de formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas que acontecem em um reator de aço inoxidável fechado contendo uma solução aquosa que é aquecida acima da sua temperatura de ebulição, atingindo assim pressões superiores a 1 atm. Para a sinterização são adicionados reagentes em soluções aquosas, géis ou suspensões que são denominados precursores (KATAOKA,2011).

Com relação à síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM), esta ganhou destaque a partir dos anos 90 com os trabalhos pioneiros de Komarneni et al. (AGRAWAL, 1998). Com o avanço das pesquisas, radiações micro-ondas, descobertas pelos pesquisadores John Turton Randall, Henry Albert Howard e James Sayers da Universidade de Birmingham na Inglaterra,1940, passaram a ser empregadas em outras aplicações, como em aquecimento de alimentos e síntese de óxidos (GUIOTOKU et al., 2011). À vista disso a radiação de micro-ondas passou a ser usada em reações de processamento e síntese de materiais, como a síntese de materiais cerâmicos avançados (GUIOTOKU et al., 2011; ONUTAI et al., 2016; DHARMALINGAM et al., 2019).

Figura 3- Representação esquemática indicando as vantagens da síntese HAM.



Fonte: Adaptado de Singh et al. (2019).

Em geral, os efeitos promovidos pela radiação micro-ondas são capazes de favorecer as reações químicas que poderiam não acontecer em sistemas de aquecimento convencional. Estes efeitos resultam do acoplamento direto do material com as micro-ondas, independente da temperatura de reação. Logo, o método de síntese HAM é geralmente rápido, limpo e mais econômico do que o método hidrotermal convencional (DEUS et.al, 2016; PHURUANGRAT; THONGTEM; THONGTEM, 2017; SINGH et al., 2019).

Deus et al. (2013), sintetizaram nanopartículas de óxido de cério pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, realizando um tratamento térmico a 100°C por apenas 8 minutos, empregando três diferentes agentes mineralizadores, NaOH, KOH e NH₄OH. Obtiveram pós cristalinos e monofásicos, com distribuição de tamanho de cristalitos homogênea e bem dispersos, para os agentes mineralizadores NaOH e KOH. Em 2018, Yan et al., produziram nanofolhas de CeO₂ – SnO₂ por meio do mesmo método, e observaram que as nanopartículas porosas otimizarão as propriedades de detecção de gás e diminuirão o tempo de resposta e recuperação dos sensores. Em face disto, a tecnologia de aquecimento por micro-ondas surge como um método eficaz para a síntese de nanopartículas de vários óxidos, em destaque para o óxido de cério.

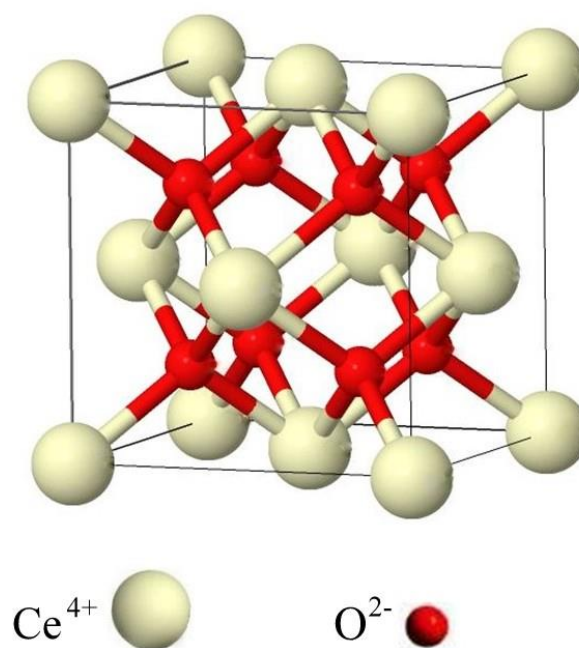
3.3. Óxido de Cério

Dentre os óxidos formados com o elemento cério, o dióxido de cério (CeO_2) é o mais estável. De acordo com Gschneidner e Eyring (1998), o dióxido de cério, também chamado céria ou óxido de cério, foi descoberto em 1803, pelos cientistas Jakob Berzelius e Wilhelm Hisinger na Suécia, e por Martin Heinrich Klaproth na Alemanha, simultaneamente.

A céria contém o cério, um metal de transição interna do grupo dos lantanídeos, localizado no bloco f da tabela periódica. O cério é um dos metais do grupo das terras raras, em maior abundância, com número atômico $Z = 58$ e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). Devido à sua eletropositividade, o cério apresenta dois estados de oxidação Ce^{+3} e Ce^{+4} . O estado de oxidação Ce^{+3} , trivalente, assemelha as suas propriedades à de outros lantanídeos, com mesmo estado de oxidação, com exceção da sua fácil oxidação para Ce^{+4} e instabilidade em ar e água. O estado Ce^{+4} , tetravalente, também é considerado eletronicamente estável devido à sua configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre ($[\text{Xe}]4f^0$) (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007; SANTOS, 2018).

O óxido de cério estequiométrico puro é um óxido amarelo pálido isolante, à temperatura ambiente, enquanto que CeO_{2-x} não estequiométrico ($0 < x < 0,5$) torna-se quase preto (KILBOURN, 1992; MOGENSEN; SAMMES; TOMPSETT, 2000; GSCHNEIDNER; EYRING, 1998; FERREIRA, 2011). O óxido de cério possui uma estrutura de cubica do tipo fluorita, grupo espacial Fm-3m, com cátions de cério organizados em uma estrutura cúbica de face centrada e de ânions de oxigênio organizados em uma estrutura cúbica simples. Cada íon de cério na estrutura é coordenado por oito íons de oxigênio, enquanto cada íon de oxigênio é coordenado tetraedricamente por quatro íons de cério como mostrado na Figura 4 (KHARISOV; KHARISSOVA; MENDEZ, 2016; ACKLAND; COEY, 2018). Em temperatura ambiente o parâmetro de rede da estrutura é de 5411 nm, (GSCHNEIDNER; EYRING, 1998).

Figura 4- Representação esquemática da estrutura do CeO₂, fluorita, grupo espacial Fm-3m |



Os cátions (brancos) estão localizados nos cantos e nos centros das faces de um cubo, e os ânions O (vermelhos) no centro das gaiolas tetraédricas de cério. Fonte: Produção da autora.

O intervalo de banda teórica de CeO₂ é de 6,0 eV entre os estados de O 2p e Ce 5d. No entanto, o *gap* da banda experimental é de apenas 3,2 eV por causa da transição O 2p → Ce 4f, cujo valor é aproximado aos do TiO₂ e ZnO (XIE et al., 2017; MOUSAVI-KAMAZANI; AZIZI, 2019). A densidade de raios X é 7220 kg.m⁻³. O peso molecular é 0,17212 kg/mol e o volume molar é 23,85 10⁻⁶ m³/mol (ACKLAND; COEY, 2018).

Uma das propriedades mais importantes do CeO₂ é sua capacidade redox, ou seja, de armazenar oxigênio, que está fortemente relacionada à sua facilidade em mudar seu estado de oxidação, além de fornecer oxigênio de sua própria rede para reações de oxidação (MALWADKAR; BERAB; SATYANARAYANA, 2020; TOSCANI et al., 2019; ORTEGA et al., 2019; DEY; DHAL, 2020).

A estrutura cristalina do óxido de cério pode tolerar uma ampla gama de deficiências de oxigênio na forma de vacâncias de oxigênio, representadas como CeO_{2-x} onde 0 < x < 0,28. Mesmo após a perda de grandes quantidades de oxigênio de sua estrutura, com subsequente formação de vacâncias de oxigênio, o óxido de cério mantém sua estrutura de fluorita, sendo reoxidado sob atmosfera oxidante (RICKEN et al., 1984; CALVACHE; PRADO; PÁEZ, 2017; ACKLAND; COEY, 2018).

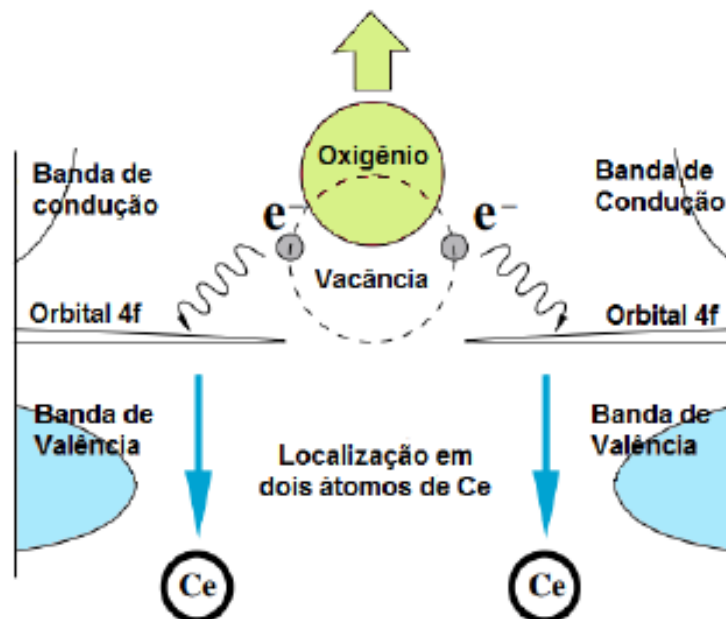
A presença de vacâncias de oxigênio aumenta a fração de íons Ce^{3+} na rede cristalina, de modo a manter a neutralidade de cargas. A equação que descreve a redução do cério pode ser escrita como:



Em que, de acordo com a notação de Kroger e Vink (KROGER; VINK, 1958), O_o e Ce_{Ce} representam os íons oxigênio e cério em suas respectivas posições, $\text{V}_\text{o}^\bullet$ refere-se a vacância criada no sítio do oxigênio e Ce'_{Ce} representa o cátion Ce^{3+} na posição do Ce^{4+} .

Observa-se que a formação da vacância de oxigênio ($\text{V}_\text{o}^\bullet$), ilustrada na Figura 5, é acompanhada pela localização dos elétrons transferidos do orbital 2p do oxigênio ($\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{gás})$) para os orbitais 4f do cério, orbital com o menor estado de energia possível, causando a redução de Ce^{4+} a Ce^{3+} ($2\text{Ce}'_{\text{Ce}}$) (CALVACHE, PRADO; PÁEZ, 2017; DEY; DHAL, 2020). Essa reação forma um composto não estequiométrico (CeO_{2-x}) e é a base para a capacidade do CeO_2 de armazenamento e mobilidade de oxigênio e também do transporte de elétrons pelo material (SKORODUMOVA et al, 2002; PLATA; MÁRQUEZ; SANZ, 2013).

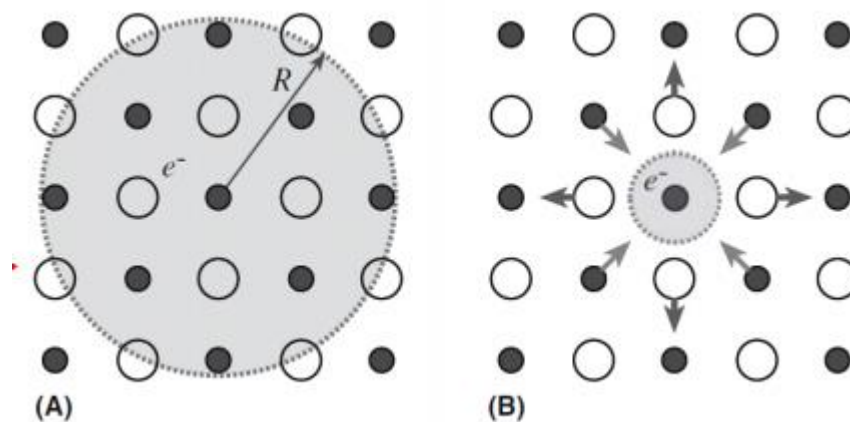
Figura 5- Processo de formação de vacâncias de oxigênio.



O orbital p do oxigênio possui dois elétrons fornecidos pelo cério. Estes elétrons são deixados no sistema quando o átomo de oxigênio deixa sua posição na rede, vindo a ocupar o orbital 4f dos átomos de cério. Fonte: Adaptado de Skorodumova et al (2002).

Em se tratando da condução eletrônica no óxido de cério, a mesma pode ser atribuída a formação de pequenos *polarons* (cristais iônicos) (ACKLAND; COEY, 2018) que se difundem quando um elétron salta de uma posição para a outra, dependentes da temperatura e da concentração de doadores e aceptores, chamado de mecanismo de *hopping* (PLATA; MÁRQUEZ; SANZ, 2013). O *polaron* é a associação ente o portador eletrônico e a sua polarização, ou seja, é nada mais que um defeito no cristal criado no momento em que um excesso de carga polariza ou distorce a rede em sua volta (GAO et al., 2019). Quando há uma associação fraca, tem-se um grande *polaron*, (Figura 6-a) porém quando há uma dimensão linear menor que um parâmetro de rede, tem-se o pequeno *polaron* (Figura 6-b) (PLATA; MÁRQUEZ; SANZ, 2013; SUN et al.,2017).

Figura 6- Representação da formação do polaron



Formação de um grande *polaron* (A) de raio R , formado em um óxido de metal e (B) um pequeno *polaron*, mostrando a distorção da rede em torno de um elétron preso em um metal. Fonte: Ferreira (2019).

No óxido de cério não estequiométrico, no mecanismo do grande *polaron*, a distorção reduz a mobilidade do elétron, mas não o prende completamente, se comportando como cargas livres, mas com uma massa efetiva maior que um elétron livre (KINGERY et al.,1976). No mecanismo do pequeno *polaron*, em alta temperatura, a condução elétrica ocorre pelo mecanismo de *hopping*, onde um elétron pula de um íon Ce^{3+} para a vizinhança de um ion Ce^{4+} . Quando pequenos *polarons* são formados e existe uma alta temperatura associada, há um aumento da mobilidade. Deste modo a condutividade eletrônica é dependente da temperatura (NAIKE; TIEN,1978).

Em outras palavras, é necessária uma concentração de vacância de oxigênio para que ocorra a condução iônica (KITTEL,2006) de modo substancial nos materiais a base de óxido de cério. De modo geral, uma concentração maior de vacância de oxigênio é proporcional à um

aumento da condutividade iônica do material (SIQUEIRA JÚNIOR et al., 2012; SIQUEIRA JÚNIOR, 2013).

Rezende (2004) descreve que os defeitos necessários para a condução dos íons, ou seja, as vacâncias de oxigênio que são introduzidas na rede do CeO₂ podem ser classificadas como defeitos intrínsecos e extrínsecos. Defeitos intrínsecos podem ocorrer devido à agitação térmica ou devido à exposição a atmosferas redutoras. Tais semicondutores são pouco empregados em dispositivos, entre outras razões, devido à sua pequena condutividade e por serem dependentes da temperatura (SHACKELFORD,2011; FERREIRA,2011). Então, em geral, são utilizados semicondutores com defeitos extrínsecos, uma vez que uma certa quantidade de impurezas (átomos que não pertencem à rede regular), com concentrações controladas são propositalmente colocadas no cristal (CONESA,1995; REZENDE, 2004; DESHPANDE et al.,2005; CABRAL,2014; FERREIRA,2011).

Defeitos extrínsecos podem ser introduzidas na rede do CeO₂ através de dopagem (SHACKELFORD,2011) com íons metálicos de valência menor que a do Ce⁴⁺, ou por meio da presença de impurezas na rede cristalina. Quando íons de valência 2+ ou 3+ são inseridos na rede do óxido de cério, a substituição de cátions Ce⁴⁺ pelos cátions dopantes de valência menor induzem a formação de vacâncias de oxigênio para que o desequilíbrio de cargas seja compensado.

A dopagem com o óxido de cobalto (CoO), por exemplo, resulta na introdução de defeitos conforme equação abaixo:



Onde Co''_{ce} representa a substituição do íon Ce⁴⁺ por um íon Co²⁺, O_O[×] representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e V_O· a vacância de oxigênio duplamente ionizada.

Muitos trabalhos têm mostrado a associação entre a concentração de vacâncias de oxigênio e a redutibilidade / atividade do óxido de cério, uma vez que a produção de oxigênio ativo está intimamente relacionada às vagas de oxigênio na superfície deste óxido. Saranya et al. (2014) descrevem que nanoestruturas de CeO₂ dopadas com íons de metal de transição geralmente exibem comportamento do óxido magnético, características que podem ser benéficas em dispositivos eletrônicos. DEY e DHAL (2020) relatam em seu estudo que o desempenho do cério em todo o processo de oxidação de CO pode melhorar muito com os metais de transição.

Já foram relatados o uso do cobalto como dopante do óxido de cério elevando sua atividade catalítica (GRELUK et al., 2019; MALWADKAR; BERAB; SATYANARAYANA, 2020), o desempenho em células de combustível (VILLAS-BÓAS; SOUZA, 2014) e densificação do material (VILLAS-BÓAS; SOUZA, 2014; TAUB et al., 2014) e propriedades magnéticas (KUMAR et al., 2018).

Em se tratando do uso do cobalto como dopante para sensores de gás de óxido de cério, até o presente momento não foram encontrados relatos na literatura que abordassem tal questão.

3.4. Sensor de Gás

O significativo aumento das emissões de gases nocivos e a resultante ameaça para a saúde pública, especialmente em ambientes urbanos, tem estimulado pesquisas visando o desenvolvimento de dispositivos sensores adequados altamente sensíveis e seletivos para o monitoramento da qualidade do ar (HONG et al., 2019).

Um sensor pode ser definido como um material capaz de receber um sinal ou estímulo e responder a ele. Esse estímulo pode ocorrer por meio de luz, temperatura, pressão, vibração, velocidade, concentração de íons, etc., o qual é convertido em sinal elétrico. Logo quando sensores são submetidos à ação de um estímulo geram sinal elétrico, compatível com um circuito eletrônico (FRADEN, 2015).

Os sensores de gás tornaram-se mais populares devido às suas várias aplicações em células de combustível, indústrias de mineração, indústrias automobilísticas, refinarias de petróleo e indústrias de fertilizantes visando a detecção, respectivamente, de gás hidrogênio, do metano, de NO_2 do escapamento de veículos, de hidrocarbonetos e de amônia. Os sensores também são utilizados para alarmes de gases tóxicos ou explosivos, detecção de CO, provenientes da fumaça de incêndios e gases expelidos de motores (BHATI; HOJAMBERDIEV; KUMARC, 2020).

Os estudos dos sensores estão focados na detecção de gases de NH_3 , HCN, CO_2 , SO_2 , CL_2 , H_2S e CO, sendo este último de alta toxicidade (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019; MAHAJAN; JAGTAP, 2020). Gases tóxicos como o CO são considerados particularmente perigosos, até mesmo em baixas concentrações, para a saúde pública.

O monóxido de carbono (CO) é um gás tóxico não irritante, inodoro, insípido e incolor prejudicial à saúde e ao meio ambiente. Origina-se da combustão de hidrocarbonetos, ou seja, na combustão de fontes de carbono, como a gasolina, o carvão e o diesel. É encontrado em

fumaças fotoquímicas emitidas por automóveis, indústrias, incêndios e, também, nas residências através de fornos e fogões a lenha (INÁCIO; BRANDÃO, 2016).

Quando inalado difunde-se facilmente através da membrana alvéolo-capilar e, uma vez no sangue, liga-se com a hemoglobina, mioglobina e citocromos das enzimas respiratórias. Tem uma afinidade pela hemoglobina 200-250 vezes maior que o oxigênio, pelo qual compete formando um composto estável chamado carboxihemoglobina (COHb).

Os sintomas mais comuns da exposição ao CO são: dor de cabeça, tontura, fadiga, náusea, vômitos, desorientação, dor no peito e perda da consciência (PARDO; QUIJANO; MELÉNDEZ, 2019). Conforme observado na Tabela 1 nos níveis de COHb presentes no sangue, pode-se relacionar alguns sintomas.

Tabela 1--Sintomas associados níveis de envenenamento por monóxido de carbono.

Concentração de CO (ppm)	COHb no sangue (%)	Sintomas fisiológicos
70	10	Nenhum efeito apreciável, exceto respiração curta em esforço intenso; pressão na testa, vasodilatação periférica.
120	20	Respiração curta em esforço moderado, dor de cabeça ocasional, com pressão nas têmporas.
220	30	Dor de cabeça, fadiga rápida, julgamento deficiente, possível tontura e visão borrada.
350-520	40-50	Cefaleia, confusão, colapso e desmaio por esforço.
800-1220	60-70	Inconsciência; convulsão intermitente; insuficiência respiratória, morte se a exposição for longa.
1950	80	Morte em menos de 3 minutos

As concentrações típicas no ambiente de casa são de 0,5 a 5ppm Fonte: Adaptado de Raub (1999).

A intoxicação por monóxido de carbono representa uma das exposições tóxicas mais comuns em departamentos de emergência, podendo ocorrer por meio de exposição intencional ou acidental, sendo uma das mais importantes causas fatais de intoxicação no mundo (DONATI; GAINNIER; DONATI, 2005; BRANDÃO NETO, 2018). Estimativas disponíveis revelam a incidência anual de envenenamento por monóxido de carbono nos Estados Unidos

de 16 casos por 100.000 habitantes. De acordo com a mesma, 15.000 são envenenamentos intencionais, com mais de 2 terços das mortes relacionadas a ferimentos residenciais e 50% daqueles diagnosticados devido a anoxia no departamento de emergência (PARDO; QUIJANO; MELÉNDEZ, 2019). Dados do portal Datasus, ligado ao Ministério da Saúde (2019), registraram ao menos 532 mortes após intoxicação acidental por gases e vapores no Brasil, entre 2000 e 2017. A potencial gravidade dos envenenamentos, bem como as sequelas geradas, justificam o desenvolvimento de detectores de CO.

Portanto, dispositivos sensores precisos para o monitoramento de gás em tempo real são altamente essenciais, uma vez que protegem o meio ambiente e os seres humanos em tempo hábil (BHATI; HOJAMBERDIEV; KUMARC, 2020; MAHAJAN; JAGTAP, 2020)

Os sensores de gás podem ser classificados quanto ao mecanismo de operação (Figura 7), sendo os mais utilizados os infravermelhos, eletroquímicos, fotoiônicos, catalíticos e os semicondutores (LI, 2015; VIEIRA,2015).

Figura 7-Visão geral de alguns tipos de gases e seus respectivos mecanismos de operação



Fonte: Adaptado de Chou (2000)

Os sensores de infravermelho levam em conta o princípio de que cada gás absorve uma determinada faixa do espectro eletromagnético. O método de detecção baseia-se na absorção pelo gás, de radiação infravermelha, em um comprimento de onda específico. A concentração do gás se dá pela comparação entre a radiação na fonte e a radiação coletada pelo detector durante a passagem do gás. A seletividade de detecção é dada devido ao comprimento de onda de cada gás ser distinto (MACIEL et al.; 2003).

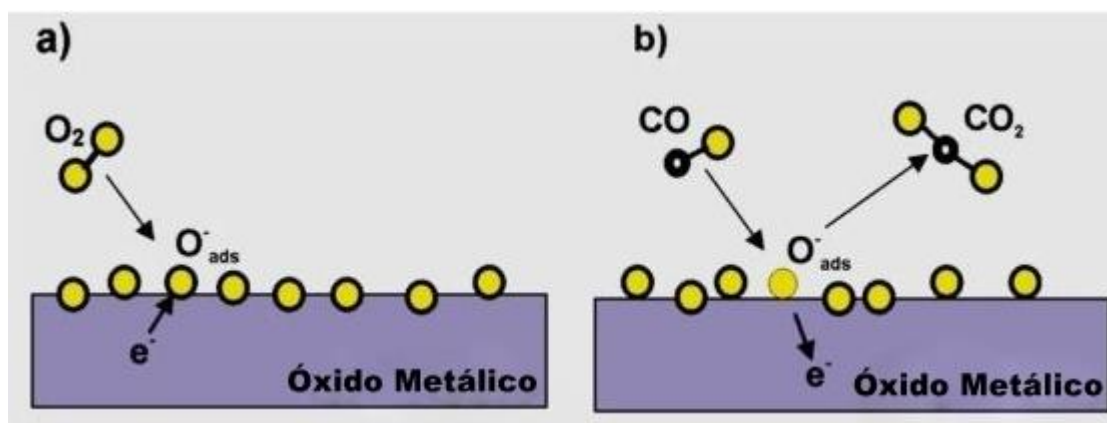
Já nos sensores eletroquímicos, o sinal elétrico é gerado após a passagem do gás por uma membrana semi-impermeável. Quando este gás passa por esta membrana e entra em contato com a superfície do eletrodo, o mesmo sofre processos de oxidação e redução. Neste processo de detecção de gás, um resistor conectado aos eletrodos gera uma corrente proporcional à taxa de concentração do gás. A concentração de gás é determinada pela corrente elétrica gerada (MACIEL et al.; 2003).

Nos sensores de fotoionização, a detecção da presença dos gases é feita por meio de uma fonte de luz ultravioleta (UV) que ioniza as moléculas presentes no gás. A ionização acontece quando a molécula absorve uma alta quantidade de energia da lâmpada ultravioleta, excitando a mesma. O gás a partir de então se torna carregado eletricamente. Estes íons são coletados por uma placa carregada gerando uma corrente elétrica, a qual é proporcional à concentração do gás (MACIEL et al.; 2003).

Para os sensores catalíticos, a detecção de gases inflamáveis, é dada pela elevação de temperatura, produzida pelo calor da combustão na superfície catalítica do sensor. Ou seja, quando o gás queima na superfície do sensor, o calor da combustão causa um aumento na temperatura que muda a resistência do sensor, de forma proporcional à concentração de gás existente no ambiente. Este tipo de dispositivo é utilizado desde o início do século XX e substituiu os pássaros como sensor de gases em minas de carvão. Apesar da facilidade para a fabricação, muitos fatores influenciam na sua operação e confiabilidade, como a contaminação e deterioração do filamento (MACIEL et al.; 2003).

Finalmente, nos sensores de óxidos semicondutores, a sua eficácia e a sua sensibilidade estão intimamente ligadas às reações químicas que ocorrem em sua superfície quando exposta ao gás (MACIEL et al.; 2003, ORTEGA et al., 2019). Uma representação esquemática das reações que ocorrem nos óxidos semicondutores é ilustrada na Figura 8. Na figura observa-se que a detecção do gás sobrevém da adsorção da espécie gasosa na superfície semicondutora, proporcionando uma mudança nas propriedades elétricas dessa superfície. Melhor dizendo, os elétrons doadores são atraídos pelas espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do sensor, de modo que o gás alvo introduzido reage com essas espécies adsorvidas e os elétrons são liberados de volta para a banda de condução do material sensor. A variação elétrica determina a concentração de gás (FRADEN, 2015; VIEIRA, 2015). Uma abordagem mais detalhada sobre o funcionamento dos sensores de óxidos semicondutores, material investigado no presente estudo, será apresentada no Item 3.4.1.

Figura 8-Mecanismos de detecção de gás dos semicondutores.



Etapas de detecção de gás no óxido metálico do tipo-n: (a) Adsorção de oxigênio na superfície formando oxigênio aniônico e aprisionamento do elétron; (b) Reação da superfície entre o gás alvo e os íons de oxigênio adsorvido e liberação do elétron para condução. Fonte: Adaptado de Mirzaei e Neri, (2016).

Ainda que haja um grande número de alternativas para a detecção de gases por meio de dispositivos ópticos, elétricos e bioquímicos, os sensores de gases semicondutores têm atraído uma atenção maior devido ao seu longo histórico de aplicações (ROCHA et al., 2016; DEY, 2018; ORTEGA et al., 2019), em especial os sensores de gases de óxidos metálicos. Conforme Barsan, Koziej e Weimar (2007), este grupo de sensores é o mais investigado, devido ao baixo custo e a flexibilidade da produção, alta sensibilidade, boa estabilidade, longa vida útil, além da simplicidade de uso com uma ampla gama de atmosferas detectáveis (GURLO et al., 1997; KOROTCENKOV, 2007; KIM et al., 2011; ZHANG et al., 2012; LIN et al., 2016).

A comparação de sensores de gás de óxidos metálicos com outros tipos de sensores de gás estudados por Korotcenkov et al. (2007) é apresentada na Tabela 2. Conforme Dey (2018), para avaliar a performance dos sensores de gases, vários indicadores devem ser considerados, sendo eles: (i) sensibilidade, correspondente ao valor mínimo de concentração do gás alvo que permite sua detecção; (ii) seletividade, relacionada a habilidade do gás em identificar uma atmosfera específica dentre uma mistura; (iii) tempo de resposta (t_{resp}), o qual corresponde ao período entre a detecção do gás e o sinal de alerta; (iv) consumo de energia; (v) reversibilidade, ou seja, a capacidade do material sensor de retornar ao seu “estado fundamental”; (vi) capacidade de adsorção, e por último o (vii) custo de fabricação.

Tabela 2-Tipos de sensores e suas respostas para alguns parâmetros.

Parâmetro	Tipos de sensores de gases				
	Semicondutor	Combustão catalítica	Eletroquímico	Condutor térmico	Absorção no Infravermelho
Sensibilidade	E	B	B	R	E
Precisão	B	B	B	B	E
Seletividade	P	R	B	R	E
Tempo de resposta	E	B	P	B	P
Estabilidade	B	B	R	B	B
Durabilidade	B	B	P	B	E
Manutenção	E	E	B	B	P
Custo	E	E	B	B	P
Adequação a instrumentos portáteis	E	B	P	B	R

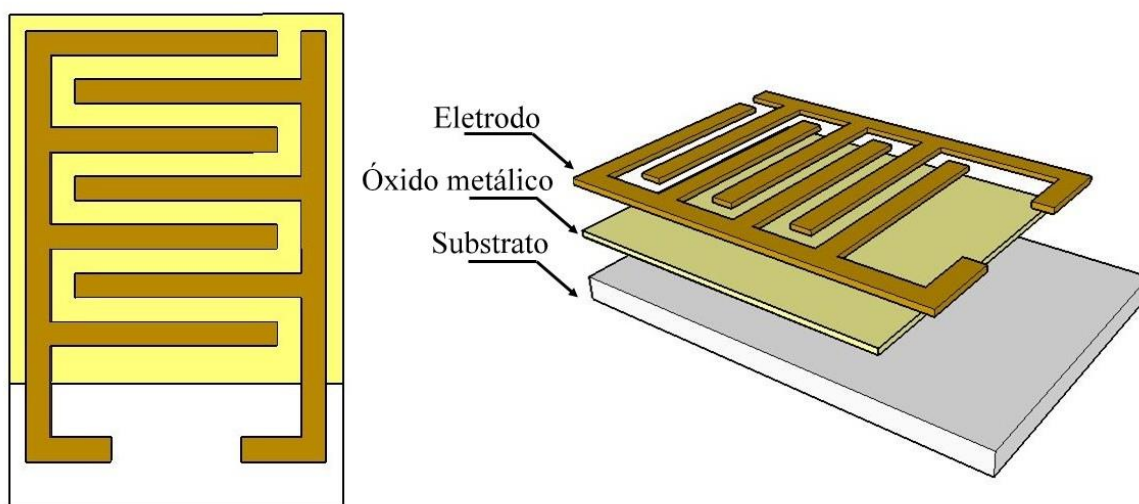
E: excelente; B: bom; P: pobre; R: ruim. Fonte: Adaptado de Korotcenkov (2007)

Apesar da grande quantidade de vantagens dos óxidos semicondutores, algumas restrições são observadas em comparação com os outros tipos de detectores. Algumas delas são: baixa seletividade, alto consumo de energia em condições de alta temperatura, tempo de recuperação relativamente mais longo, além da grande influência no desempenho do sensor relacionada à concentração de oxigênio, umidade e temperatura (LI, 2015). Em vista disso, o principal desafio é que eles operem em temperaturas mais baixas e consumam menos energia. Além disso, que demonstrem alta sensibilidade e seletividade em contato com o gás alvo com tempos de resposta e recuperação mais curtos.

3.4.1. Sensores de Gases de Óxidos Metálicos Semicondutores (SOM)

Os sensores de gás de óxidos metálicos semicondutores se encontram disponíveis comercialmente desde 1968, quando N. Taguchi desenvolveu um sensor de estado sólido, para a detecção de hidrocarbonetos (ABRUZZI, 2017). Um sensor de óxido metálico geralmente consiste em três componentes principais: microplaca com substrato, sistema de aquecimento e os eletrodos para transmissão de sinal. A Figura 9 ilustra a estrutura típica de um semicondutor de óxido metálico. A microplaca é constituída por meio da deposição no substrato de um ou mais óxidos metálicos semicondutores, com eletrodos interdigitados.

Figura 9- Representação esquemática da estrutura típica de sensor semicondutor de óxido metálico.



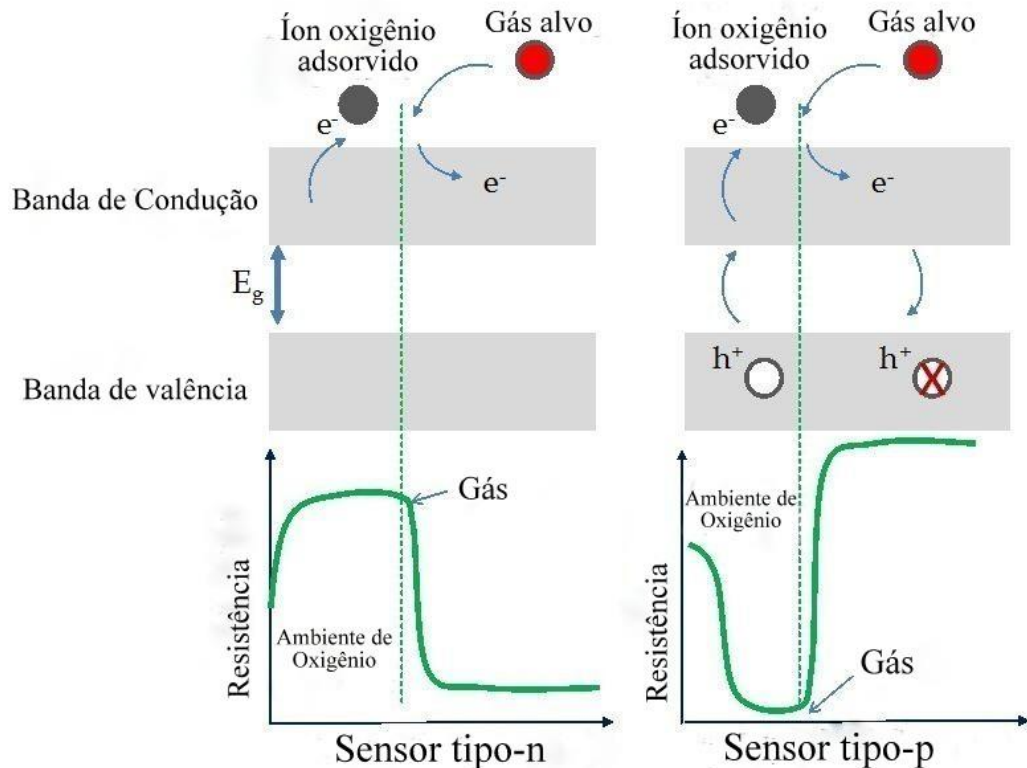
Fonte: Produção da autora .

O princípio de funcionamento deste equipamento advém da aplicação de altas temperaturas ao sensor, sobre o qual o óxido metálico dissocia o gás em íons carregados, resultando na transferência de elétrons. O aumento de temperatura também favorece o desempenho do sensor, uma vez que a produção de portadores de carga é um processo termicamente ativado mudando a resistência elétrica do material. Nestes dispositivos, a condutividade elétrica do elemento sensor muda de forma reversível em resposta à presença do gás e essa mudança ocorre de maneira proporcional à concentração do gás, fornecendo, portanto, informações sobre a composição de um determinado ambiente. Deste modo sensores deste tipo oferecem uma longa expectativa de vida (CHOU, 2000).

Dos muitos óxidos metálicos, os óxidos do tipo-n e óxidos do tipo-p exibem propriedades significativas de detecção de gás (JAANISO; TAN, 2013). Quando um óxido do tipo-n (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , TiO_2 , CeO_2) (MIRZAEI; NERI, 2016) é usado, a resistência diminui quando a temperatura é elevada, melhorando a condução. Neste caso, quando submetidos a presença dos gases, os elétrons são promovidos para à banda de condução, levando a uma diminuição da resistência do sensor, ou seja, a um aumento da condutividade (CHOOPUN; HONGSITH; WONGRAT, 2012).

Por outro lado, nos sensores do tipo-p (CuO , CrTiO_3 , etc.) (MIRZAEI et al., 2016) os portadores majoritários são lacunas. Analogamente aos sensores do tipo-n, a resistência do sensor tipo-p diminui quando a temperatura aumenta. Contudo, sob ambiente de oxigênio, as lacunas são geradas devido aos íons de oxigênio que são adsorvidos na superfície através dos elétrons excitados da banda de valência. Este processo resulta no aumento do número de portadores de carga, o que leva a uma diminuição da resistência do sensor. Quando o sensor do tipo-p está sob o gás alvo (gás redutor), os elétrons são injetados na banda de valência e recombinados com as lacunas resultando na redução do número de lacunas, o que leva a um aumento da resistência do sensor. Desta maneira este tipo de detector é adequado para a detecção de gases oxidantes (CHOOPUN; HONGSITH; WONGRAT, 2012; YUNUSA, et al., 2014). A Figura 10 apresenta um diagrama esquemático da alteração da resistência do sensor quando exposto ao gás alvo (gás redutor) para os sensores semicondutores do tipo-n e do tipo-p.

Figura 10- Esquema ilustrativo para alteração da resistência de sensores tipo-n e tipo-p mediante exposição ao gás alvo (gás redutor)

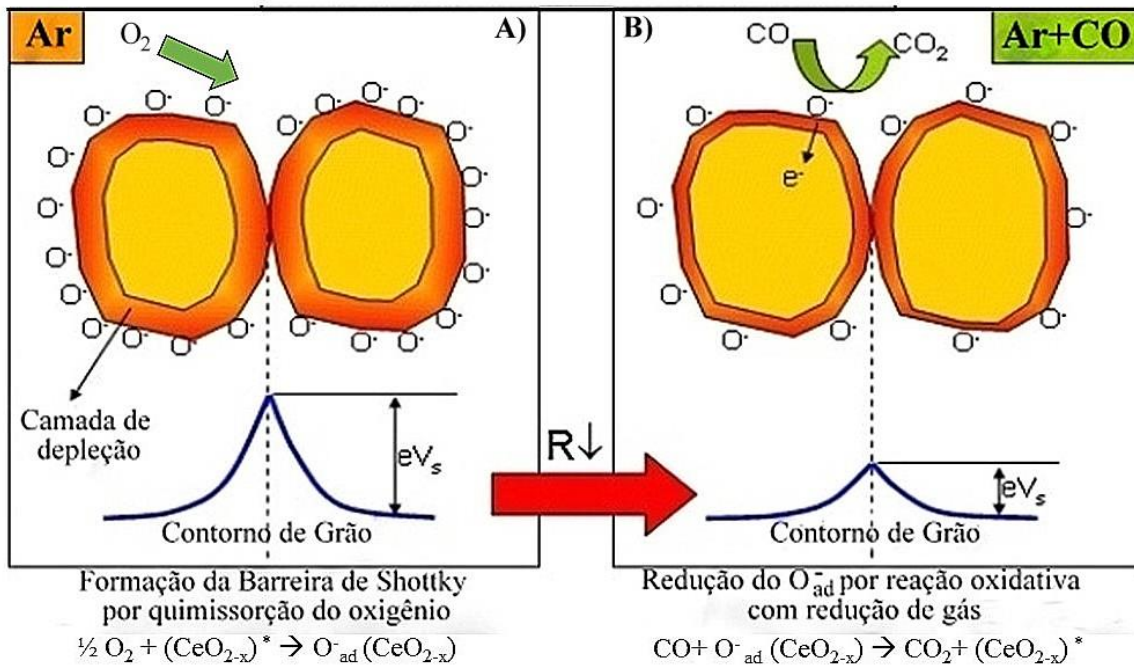


Fonte: Adaptado de Choopun; Hongstith; Wongrat (2012).

O comportamento de detecção para sensores do tipo-n pode ser explicado pelo modelo de barreira dupla Schottky (LIU et al., 2018) e pelo mecanismo de hopping (CHESNOKOVA; GRYAZNOVA; KOTOMINAB, 2019; NAIK; TIEN;1978).

Para a teoria da barreira, conforme Wang et al. (2010), o oxigênio adsorvido na superfície do óxido metálico intercepta quaisquer elétrons livres na superfície ou nos contornos de grão do óxido, produzindo grande resistência nestas áreas. A ausência de portadores bem como as barreiras de potencial que são resultantes inibem a mobilidade do portador. No entanto, ao ser exposto à atmosfera contendo gases redutores, como o hidrogênio, etanol ou monóxido de carbono a superfície do óxido adsorve estas moléculas causando oxidação. Isto diminui a barreira de potencial permitindo o fluxo de elétrons mais facilmente, diminuindo deste modo a resistência elétrica do sensor (Figura 11).

Figura 11- Modelo de barreira de potencial E (eV) no contorno de grão.



Em a) Na ausência de gases e b) Na presença do gás redutor CO. Fonte: Adaptado de Mahajan e Jagtap (2020).

No entanto para o óxido de cério, que é um semiconductor do tipo-n, em especial, como já abordado no item 3.3 deste trabalho, a condução é ativada termicamente e pode ser atribuída à formação dos pequenos polarons que se difundem quando um elétron “salta” de uma posição para outra, denominado mecanismo de hopping. Em seu estudo Sun et al. (2017) demonstraram que pequenos polarons se ligam fracamente as vacâncias de oxigênio, e que esta interação contribui significativamente para a energia de ativação do salto da condutividade eletrônica.

Por suas propriedades, como boa estabilidade estrutural e altos níveis de mobilidade de oxigênio, este semiconductor - o CeO₂ - é capaz de agir como um material sensor de monóxido de carbono (ORTEGA,2019) que entre todos os gases tóxicos destaca-se como uma grande ameaça para a saúde pública e o ambiente natural (TEMERK; IBRAHIM,2016).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Os reagentes químicos utilizados para a síntese das nanopartículas de óxido de cério puro e dopado com cobalto estão listados na Tabela 3.

Tabela 3-Precursores utilizados na síntese das nanopartículas de óxido de cério puro e dopado com cobalto.

Material	Fórmula	Pureza (%)
Nitrato de Cério (III) Hexahidratado	Ce (NO ₃) ₃ . 6H ₂ O	99,0
Nitrato de Cobalto (II) Hexahidratado	Co (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	98,0
Hidróxido de Potássio	KOH	85,0

Fonte: Produção da autora.

4.2. Procedimentos

4.2.1. Síntese dos pós nanométricos de óxido de cério puro e dopados com cobalto

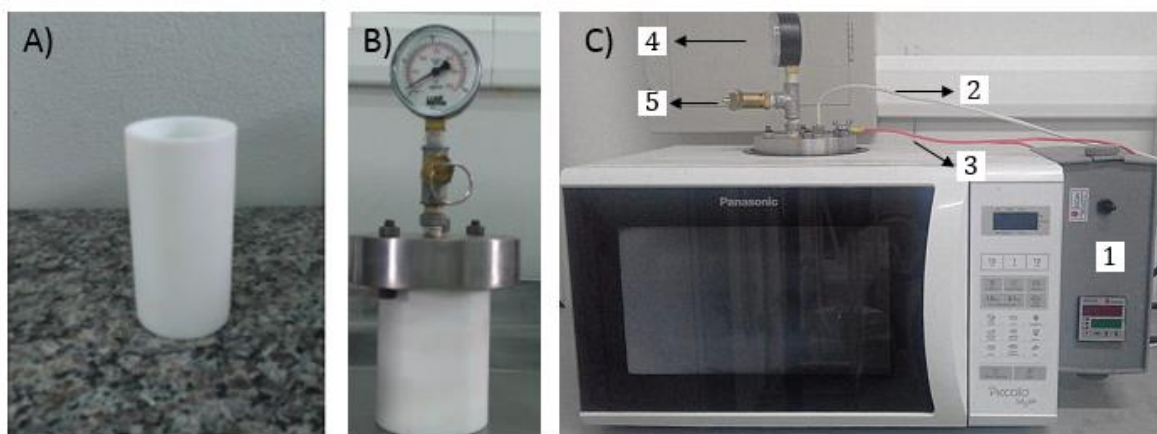
Pós nanométricos de Ce_{1-(3/4x)}Co_xO₂ foram preparados por meio da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM) para concentrações molares de x iguais a 0,00, 0,04, 0,08 e 0,12. As concentrações de dopante (Co) foram escolhidas nestes sistemas para investigar o efeito da adição deste na estrutura e na morfologia do óxido de cério. As concentrações foram estimadas levando-se em consideração estudos anteriores com a mesma estequiometria, no entanto com dopagem de óxidos diferentes, como no trabalho referência de Ortega et al. (2019) e Rocha et al. (2018).

O procedimento experimental para preparação das nanopartículas de CeO₂ puro e dopado com Co, inicia-se com a pesagem dos precursores de acordo com a estequiometria desejada. Após a pesagem, nitrato de cério III hexahidratado foi dissolvido em água destilada, mediante aquecimento a 70°C e agitação magnética constante (Solução 1). Separadamente, sob as mesmas condições, foi realizada a dissolução do nitrato de cobalto II hexahidratado (Solução 2). Após a dissolução completa dos precursores, a Solução 2 foi adicionada à Solução 1.

A mistura resultante foi mantida na temperatura de 70°C sob agitação constante e seu pH ajustado por intermédio da adição de uma solução aquosa de 2 molar de KOH até atingir

um valor aproximado a 10. Em seguida, a solução final, pH 10, foi transferida para um reator cilíndrico de Teflon[®], material transparente à radiação no comprimento das micro-ondas, o qual foi lacrado e posicionado em um forno micro-ondas (Panasonic NN-ST341WRUK - 2,45 GHz, 850 W) adaptado para síntese de materiais cerâmicos, conforme ilustrado na Figura 14.

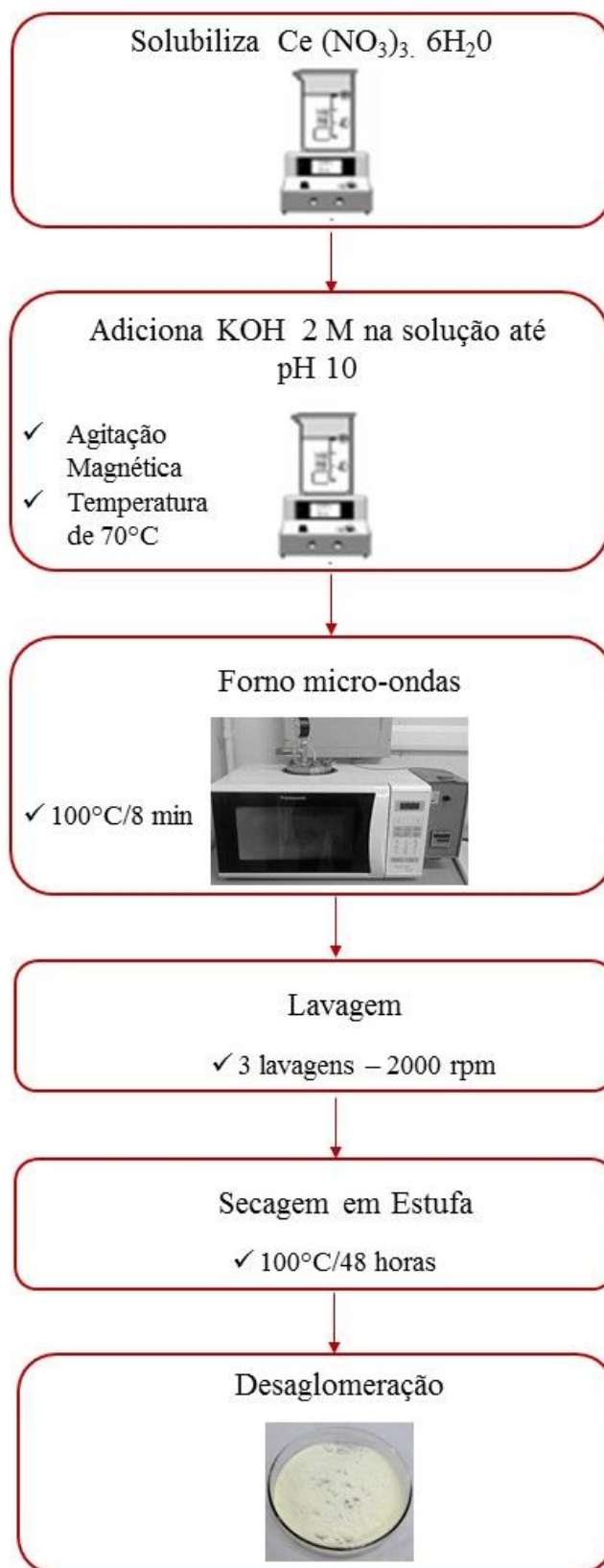
Figura 12 – Fotos do sistema hidrotermal assistido por radiação micro-ondas utilizado nesse trabalho.



A) Copo de Teflon[®]; B) Reator de Teflon[®] acoplado ao manômetro com válvula de segurança; C: Forno micro-ondas adaptado para a realização de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas com controlador de tempo, temperatura e taxa de aquecimento. Em C: (1), termopar (2), fio de aterramento (3), manômetro (4) e válvula de segurança (5). Os equipamentos pertencem ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da UNIFEI Campus Itabira. Fonte: Produção da autora.

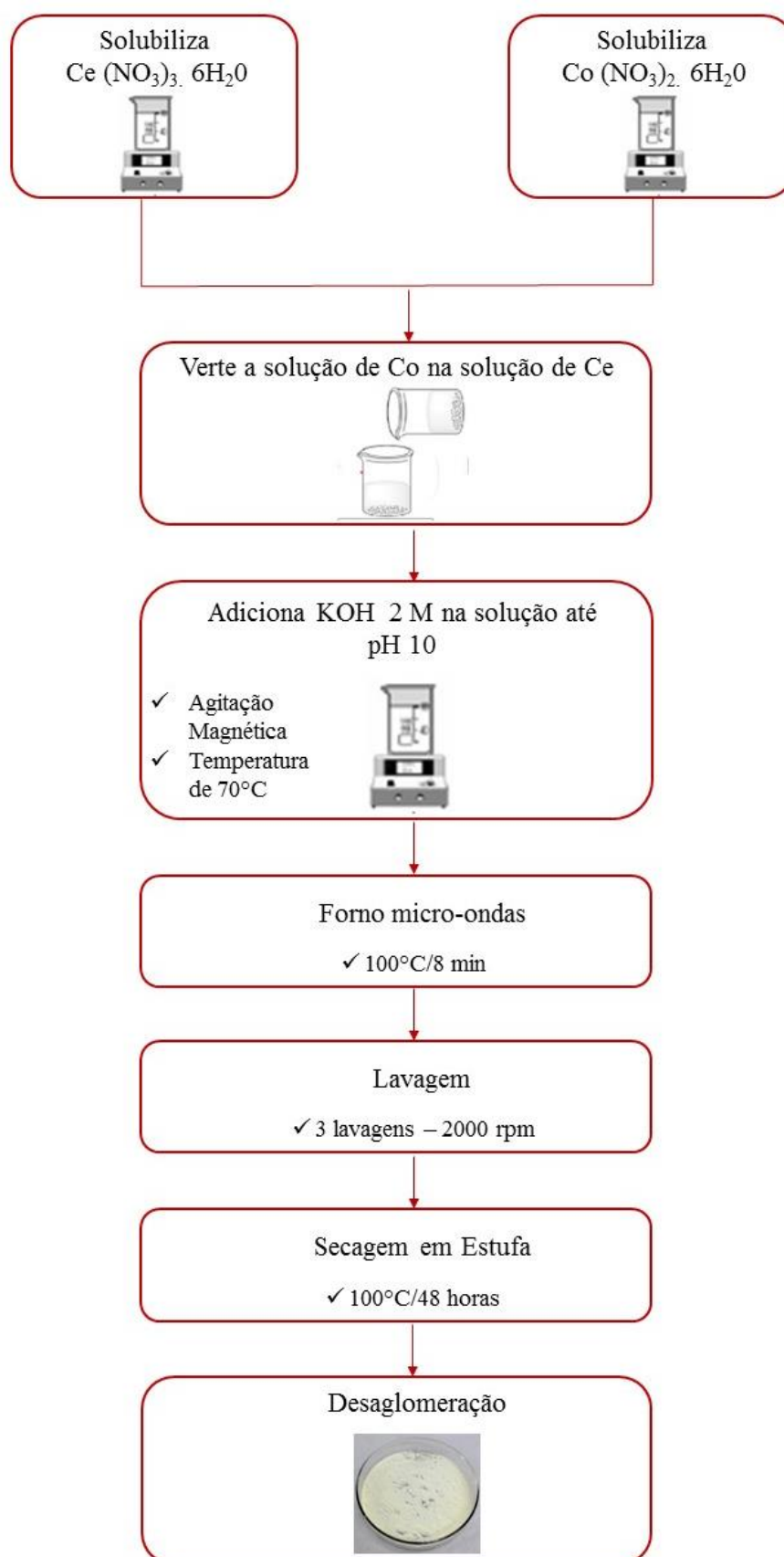
Para a síntese, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto até 100°C, permanecendo nesta temperatura por 8 minutos. As condições de síntese também foram baseadas em trabalhos referência (DEUS et al., 2017; ROCHA et al., 2018; ORTEGA et al., 2019), em que o óxido desejado foi obtido nesta temperatura e tempo, e com o agente mineralizador KOH. Estas condições de síntese proporcionam nanopartículas homogêneas, bem dispersas, fracamente aglomeradas e com boa cristalização, segundo a literatura. Após a síntese HAM, o reator foi resfriado à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi centrifugada em três ciclos de 10 minutos a 2000 rotações por minuto (ORTEGA et al., 2019), intercalados por lavagem com água destilada para eliminação de resíduos indesejáveis. Os precipitados foram coletados e secos a 100°C por 48 horas em estufa. Os pós obtidos foram reservados para análises posteriores. As etapas do processo de síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas dos pós nanométricos de óxido de cério puro e dopado estão dispostas nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 13 - Fluxograma esquemático para a obtenção do óxido de cério puro a partir da síntese HAM.



Fonte: Produção da autora.

Figura 14-Fluxograma esquemático para a obtenção do óxido de cério dopado com cobalto a partir da síntese HAM.



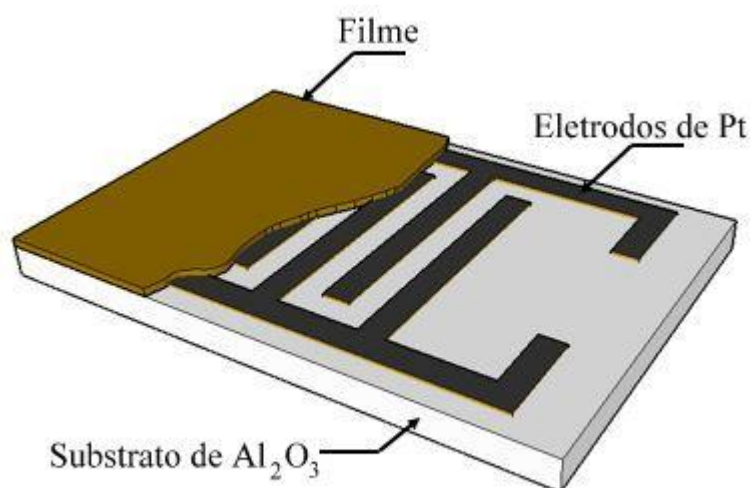
4.2.2. Deposição dos filmes sensores

Muitos materiais empregados em dispositivos eletrônicos são fabricados na forma de filmes finos, isto é, em camadas com espessuras que variam desde alguns angstroms até dezenas de microns (REZENDE, 2004). Os filmes utilizados na fabricação de sensores de gás devem apresentar características rigorosamente controladas. A espessura, a estrutura atômica e a composição química devem ser uniformes, sem contaminação por partículas, cristalino e poroso ao mesmo tempo (SKOFIC et al., 2002).

O processo de deposição dos filmes sensores (Figura 17), se iniciou com a deposição em substratos isolantes de óxido de alumínio (Al_2O_3) de pós preparados anteriormente pelo método HAM. Vale ressaltar que os substratos isolantes de óxido de alumínio (Al_2O_3) possuem densidade de 96%, sobre os quais uma camada de adesão de 25 nm de espessura de titânio e uma camada de 200 nm de platina foram depositadas por pulverização catódica de radiofrequência (*RF-Sputtering*).

Os substratos possuem 20 mm de comprimento por 10 mm de largura e a resistência dos eletrodos é de 10 Ω . Os eletrodos contidos possuem 100 nm de espessura, separados por uma distância de 50 mm (SILVA et al., 2017). A preparação dos substratos para a deposição dos filmes foi feita por meio de lavagem em banho de ultrassom com detergente, álcool etílico e água destilada, por 20 minutos cada, seguido de secagem em chapa aquecedora, de modo a eliminar qualquer impureza da superfície dos substratos (SILVA et al., 2017; ROCHA et al., 2018; ORTEGA et al., 2019).

Figura 15- Ilustração dos pós de CeO_2 depositados em substrato de Al_2O_3 formando o filme



Fonte: Produção da autora.

Com os substratos limpos e secos, a próxima etapa consistiu na preparação da pasta para deposição. Para cada composição uma pasta, homogeneizada com o auxílio de almofariz e pistilo, foi preparada com a adição de gotas de um aglutinante (glicerol). A relação pó/aglutinante utilizada foi de 1,6 g/mL. As deposições foram feitas com uma espátula manualmente, processo de screen-printing. Por fim, os filmes são obtidos após secagem em estufa a 100°C por 48 h. O processo de deposição é representado esquematicamente na Figura 18.

Figura 16- Representação dos procedimentos de obtenção dos filmes dos pós nanométricos de CeO_2 puro e dopado com cobalto.



Fonte: Produção da autora.

Antes da caracterização elétrica, é realizado tratamento térmico em atmosfera de ar a 500°C , por 30 minutos, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, de modo a eliminar completamente a presença do ligante e de umidade nos filmes.

4.3. Caracterização das nanopartículas

4.3.1. Análise por difratometria de raios X (DRX)

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética que apresentam comprimento de onda entre 10^{-12} a 10^{-8}m (ou $0,01$ a 100\AA) e energia do fóton entre 10^2 e 10^6 eV. Eles foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), mas sua aplicação em espectroscopia iniciou-se em 1912, ano em que o fenômeno da difração de raios X por sólidos cristalinos foi descoberto (CALLISTER, 2010; CULLITY, 1978).

A técnica de difratometria de raios X (DRX) é útil principalmente para a avaliação das fases cristalinas presentes em materiais no estado sólido, o que se torna possível devido ao fato de a distância interplanar existente entre os átomos organizados no cristal ser da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda dos raios X utilizados na técnica ($0,5$ a $2,5 \text{\AA}$). Os raios X incididos sobre um material interagem com ele, originando o fenômeno de difração,

regido pela lei de Bragg (Equação 3), a qual relaciona a direção dos raios X difratados coerentemente, ângulo θ , com as distâncias entre os planos cristalinos, d , o comprimento de onda da radiação difratada, λ , e a ordem de difração, n (CULLITY, 1978).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3)$$

Nesse trabalho, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX) para avaliar a evolução das fases e a identificar as estruturas cristalinas dos sistemas $Ce_{1-3/4x}Co_xO_2$. Os ensaios foram realizados em um difratômetro modelo RINT 2000 (Rigaku Corporation, Tokyo), instalado no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDFM) da Universidade Federal de São Carlos. O equipamento foi operado com voltagem de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA. A fonte de radiação utilizada para as medidas foi a linha de emissão do cobre (Cu - K_{α} , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada de $0,2^\circ/s$ para um intervalo em 2θ de 10 a 110° . Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados com os padrões reportados nas fichas cristalográficas do banco de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Para o cálculo de refinamento de Rietveld, uma coleta especial de dados foi necessária.

4.3.1.1. Refinamento pelo método de Rietveld

A análise quantitativa, através do refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para a interpretação dos padrões de difração de raios X ou de nêutrons (KÖNIG; PÖLLMANN; ANGÉLICA, 2002). O Método de Rietveld é baseado na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural (RIETVELD, 1969; OLIVEIRA, 2011). Neste trabalho, o método de Rietveld foi aplicado para determinação de fases cristalográficas, parâmetros de rede, volume da célula unitária e coordenadas atômicas.

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados. A quantidade minimizada é o resíduo R :

$$R = \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (4)$$

Onde $w_i = 1/y_{io}$ é o peso atribuído a cada intensidade, y_{io} e y_{ic} são, respectivamente, as intensidades observadas (experimentalmente) e calculadas no i -ésimo passo do difratograma.

O modelo estrutural de partida deve estar suficientemente próximo do real para que a intensidade calculada seja suficientemente próxima da observada a fim de que o procedimento de mínimos quadrados possa convergir.

A partir da publicação da teoria do método de Rietveld foram desenvolvidas várias versões de programas de aplicação. O programa utilizado neste trabalho foi desenvolvido por A. C. Larson e R. B. Von Dreele e denomina-se GSAS (*General Structure Analysis System*) (LARSON; VON DREELE, 2010) com interface gráfica EXPGUI desenvolvida por B. H. Toby (TOBY, 2001).

Os parâmetros refinados foram: os parâmetros de perfil (largura à meia altura e parâmetro de assimetria) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos e fatores de temperatura). O background foi corrigido usando o polinomial de Chebyshev do primeiro tipo. A função do perfil do pico foi modelada usando uma função de pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987) com a função de assimetria descrita por L. W. Finger et al. (1994), que explica a assimetria devido a divergência axial. Para explicar a anisotropia na largura à meia altura das reflexões foi usado o modelo de Stephens (STEPHENS, 1999). Os padrões difratométricos usados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) N°. 72155 (WOLCYRZ; KEPINSKI, 1992).

4.3.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é baseada no efeito Raman, descrito como um fenômeno de espalhamento inelástico da luz que provoca uma mudança no comprimento de onda de uma parte da luz espalhada após a interação com a amostra sob investigação. Ao se incidir uma luz monocromática sobre o material, como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo assim, identificar as estruturas moleculares por meio de seus modos vibracionais (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997; NAKAMOTO, 2009).

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional não destrutiva que possibilita a caracterização química dos compostos por meio de vibrações em comprimentos de onda específicos para os tipos de ligações existentes. Além disso,

proporciona informações sobre a cristalinidade, presença de defeitos e tamanho de partícula dos sólidos (CAVALCANTE et al., 2013; NAKAMOTO, 2009).

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, utilizando-se um espectrofotômetro modelo Synapse (HORIBA Jobin Yvon, França) acoplado com um microscópio óptico modelo BX41 (Olympus, Japão) e equipado com um laser de Nd-YAG ($\lambda = 514,5$ nm) operado em 100 mW. Para a região compreendida, foram realizadas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.3.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) apresenta os níveis vibracionais de energia. A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda de $0,78$ a $1.000 \mu\text{m}$ (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Essa técnica pode ser utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética e resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos ligados nas moléculas (NAKAMOTO, 2009).

As medidas de FT-IR foram realizadas afim de se verificar a posição no espectro, em cm^{-1} , de modos vibracionais do óxido de cério puro e dopado com Co. Para tal, utilizou-se um Espectrômetro Vertex 70 (Bruker Corporation, Massachusetts) em modo de reflectância total atenuada (ATR – derivada do inglês *attenuated total reflectance*), localizado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, Limav, da Universidade Federal de Itajubá *Campus Itabira*. A leitura foi realizada em modo de transmitância, no intervalo de 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} usando uma resolução de 1 cm^{-1} .

4.3.4. Espectroscopia de absorção óptica no ultravioleta-visível (UV-Vis)

A técnica de espectroscopia de absorção óptica na região ultravioleta-visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético proporciona a compreensão sobre a estrutura de bandas eletrônicas de um sólido, uma vez que se baseia em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta do espectro (CALLISTER, 2010).

O *band gap* óptico, valor correspondente à energia situada entre a banda de valência e a banda de condução do sólido, foi calculado a partir do método proposto por Kubelka-Munk (1931). A partir do espectro de reflectância difusa das amostras, obtém-se a função de Kubelka-Munk, convertendo o eixo vertical (y) para $F(R_\infty)$, Equação 5:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2 K}{2R_\infty s} \quad (5)$$

onde R_∞ é a reflexão difusa da amostra; k é a constante de absorção aparente e; s é o coeficiente aparente de espalhamento. Posteriormente, para se obter o valor da energia de banda (E_{gap}) para as estruturas de óxido de cério plota-se a função modificada, no eixo Y, com potência 1, para o caso das nanopartículas, em função da energia do fóton ($h\nu$), em elétron-volts (eV), conhecido por gráfico de Tauc (FENG et al., 2015) como indicado na Equação 6. Utilizam-se os termos $k=2\alpha$ e $s=C_2$ como constantes.

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_{gap}) \quad (6)$$

Os ensaios de espectroscopia UV-VIS foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, Limav, da Universidade Federal de Itajubá - Campus Itabira, sendo utilizado um espectrofotômetro ultravioleta-visível UV-2600 (SHIMADZU, Quioto), no intervalo de 185 a 1400 nm, em modo de reflectância difusa.

4.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X se baseia no efeito fotoelétrico descrito por Einstein no início do século XX. Quando um feixe de raios X atinge a amostra, a energia do fóton incidente é absorvida por um elétron de uma camada mais interna do átomo. Se a energia do fóton ($h\nu$) for suficientemente alta, esse elétron escapará do átomo sendo emitido da superfície do material. O elétron emitido com energia cinética E_k é chamado de fotoelétron. A técnica de XPS utiliza fotoionização e análise da dispersão de energia do fotoelétron emitido para estudar a composição e o estado eletrônico da superfície de um material. Cada átomo da superfície tem um elétron de uma camada mais interna com sua energia

de ligação característica que, não estritamente, é igual à energia de ionização desse elétron (RIBEIRO et al., 2018).

Este procedimento é utilizado para se obter informações como o estado químico (número de oxidação) e a estrutura eletrônica do átomo a ser estudado. Também pode-se analisar a composição do material, através da posição e intensidade dos picos observados (RODRIGUES, 2014).

Medidas de XPS foram realizadas para a caracterização superficial com espectrômetro *Scienta Omicron ESCA+* equipado com analisador hemisférico EA125 com fonte de radiação $K\alpha$ do anodo de alumínio (Energia do fóton: 1486,6 eV/ Largura da linha: 0,85 eV) . A análise dos dados foi realizada com auxílio de software CASA XPS (Casa Software Ltd, UK). As medidas foram realizadas Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDFM) da Universidade Federal de São Carlos.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-SEM)

A microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) é uma técnica de análise microestrutural comumente utilizada para materiais sólidos, que pode fornecer informações qualitativas, acerca da textura, topografia e morfologia, e quantitativas tais como tamanho aproximado. A técnica baseia-se na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra, gerando novos elétrons que de maneira semelhante a um tubo de raios catódicos, resulta em uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As amostras de $Ce_{1-(3/4x)}Co_xO_2$ foram dispersas em acetona com auxílio de um banho ultrassônico. Em seguida, as dispersões foram depositadas em placas de silício monocristalinos. As imagens foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de emissão de campo modelo supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha), operado com feixe de elétrons incidentes de 5 kV de tensão. As medidas foram realizadas no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDFM) da Universidade Federal de São Carlos.

4.4. Caracterização dos filmes

4.4.1. Análise por Difractometria de Raios X (DRX)

A técnica foi utilizada para determinação da cristalinidade dos filmes de $Ce_{1-(3/4x)}Co_xO_2$ ($x=0,00; 0,04; 0,08; 0,12$), bem como os planos cristalinos. Os ensaios foram realizados utilizando-se os mesmos parâmetros descritos no Item 4.3.1.

4.4.2. Caracterização Elétrica

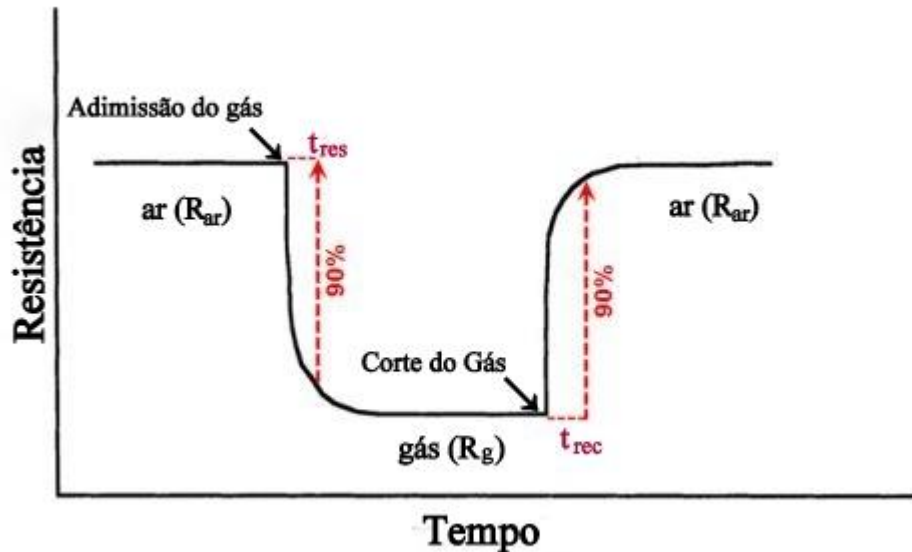
Com a finalidade de estudar o comportamento sensor dos filmes de óxido de cério puro e dopado com cobalto, medidas elétricas de resistência em função do tempo. O valor da temperatura de trabalho, bem como os tempo de resposta (t_{resp}) e tempo de recuperação (t_{rec}) dos filmes sensores foram obtidos. Define-se o tempo de resposta como o intervalo de tempo necessário para que a resistência do material reduza 90% em relação ao seu valor inicial (sem a presença do gás) quando em contato com o gás alvo. Já o tempo de recuperação, por sua vez, é o tempo necessário para que o material sensor recupere 90% da sua resistência inicial a partir do corte do gás alvo (DURRANI et al, 2008; ZHANG et al, 2011).

A sensibilidade de um sensor semicondutor é outra importante característica a ser avaliada, a qual é definida pela equação, que relaciona a resistência aferida sem a presença do gás (R_{ar}) e com a presença dele (R_g):

$$S\% = \frac{R_{ar} - R_g}{R_{ar}} \cdot 100\% \quad (7)$$

Pode-se afirmar, de acordo com a Equação 7, que quanto maior a diferença entre os valores de R_{ar} e R_g , maior será a sensibilidade do sensor. A Figura 19 ilustra a obtenção dos tempos de resposta e recuperação para uma curva genérica a partir do gráfico da resistência em função do tempo.

Figura 17 - Ilustração do tempo de resposta, t_{res} , e tempo de recuperação, t_{rec} , de um sensor semicondutor na presença e ausência de um gás alvo.



Fonte: Adaptado de Vieira (2015).

Atualmente, de acordo com Caballo e Acebron (2017) as técnicas de medidas amplamente conhecidas para determinar propriedades elétricas locais de materiais são as técnicas de sonda de duas pontas e a sonda de quatro pontas, sendo a primeira mais amplamente utilizada devido à sua simplicidade de operação e baixo custo quando comparada à técnica de quatro pontas.

As medidas elétricas em função do tempo, em vácuo, em atmosfera de ar seco e CO a pressões constantes para todas as amostras dopadas foram realizadas com auxílio de um dispositivo optoeletrômetro modelo 6514 (Keithley Instruments, Ohio)/ Agilent 3440 acoplado em um dispositivo para caracterização sensora - o qual encontra-se com depósito de patente na Argentina (AR2015P103953) e no Brasil (BR1020160283833). A câmara de caracterização optoeletrônica consiste em uma câmara fechada na qual três ciclos de aquecimento foram realizados a vácuo até 420°C antes dos valores de resistência serem medidos, garantindo assim nenhuma umidade. As medições foram feitas quando as amostras atingiram o estado estacionário, e nenhuma alteração na resistência foi observada ao longo do tempo, com uma corrente de excitação aplicada de 1 mA, que foi aplicada usando a técnica da sonda de duas pontas com uma medição do tipo DC. O equipamento encontra-se localizado no Instituto de Ciência de Materiais e Tecnologia da Universidade de Mar del Plata, Argentina.

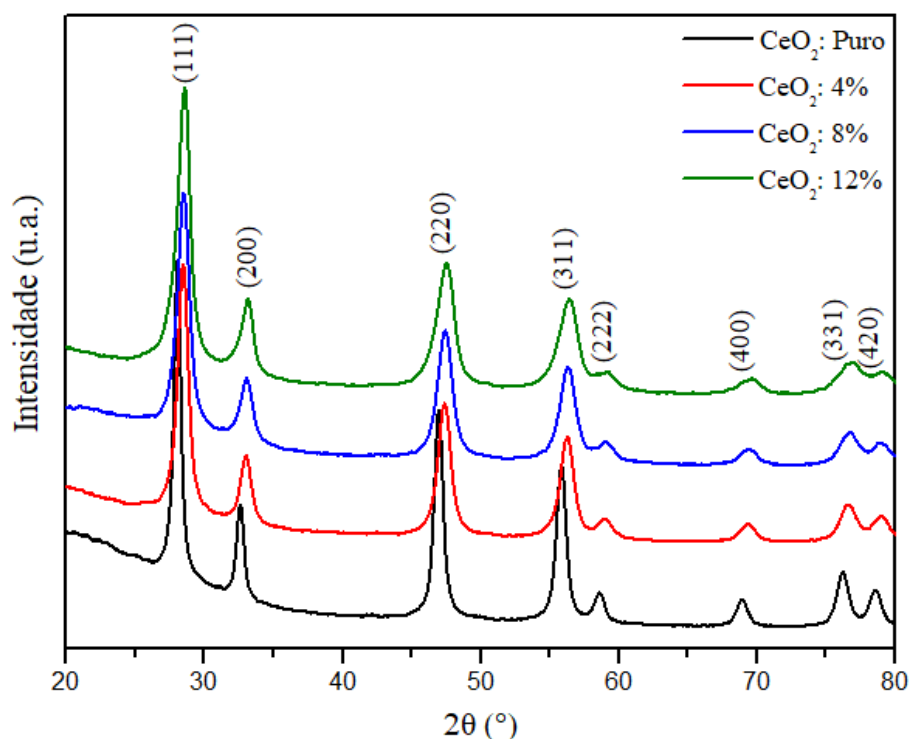
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das nanopartículas

5.1.1. Análise por Difratomia de Raios X (DRX)

Os pós nanoparticulados de $Ce_{1-(3/4x)}Co_xO_2$ puro e dopado com as concentrações de 0,04, 0,08 e 0,12 mol de Co, obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a $100^\circ C$ por 8 minutos, foram caracterizados por difratometria de raios X para a determinação da fase formada. Os difratogramas das amostras do pó puro e dopado com diferentes concentrações são ilustrados na Figura 20.

Figura 18- Difratomogramas de raios X para os pós nanométricos de CeO_2 puro e dopado com cobalto.



Fonte: Produção da autora.

Analisando os padrões das amostras, pode-se observar que os picos característicos, tanto do óxido de CeO_2 puro quanto dopados, são pertencentes ao grupo espacial Fm-3m, com estrutura cúbica do tipo fluorita, de acordo com a ficha cristalográfica *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) n°72155 (HWANG; CHOI, 2008).

Ao se observar a figura, nota-se a presença de picos de difração intensos e alargados em função do aumento da concentração do dopante. O alargamento dos picos está relacionado ao tamanho médio do cristalito. Quanto mais alargado, espera-se que menor seja o tamanho do cristalito (MATOVIĆ et al., 2011; KHADAR et al., 2019).

Observa-se ainda, o deslocamento dos picos principais de CeO_2 com o aumento da dopagem para ângulos maiores de Bragg, o que está relacionado à formação de uma solução sólida do dopante na rede cristalina do CeO_2 e pela diferença nos raios iônicos do íon dopante Co^{2+} (0,75 Å) relacionado ao íon Ce^{3+} (1,03 Å) (SARANYA, et al., 2014). Essas observações comprovam que os íons estão integrados na estrutura da CeO_2 (GEORGE et al.; 2020).

Outro fato a se destacar é a ausência de fases secundárias, dentro do limite de detecção da difratometria de raios X, indicando fase única cristalina das nanopartículas sintetizadas, sugerindo que os teores adotados de cobalto não ultrapassaram os seus limites de solubilidade na rede do óxido de cério, conforme equação 2 do item 3.3.

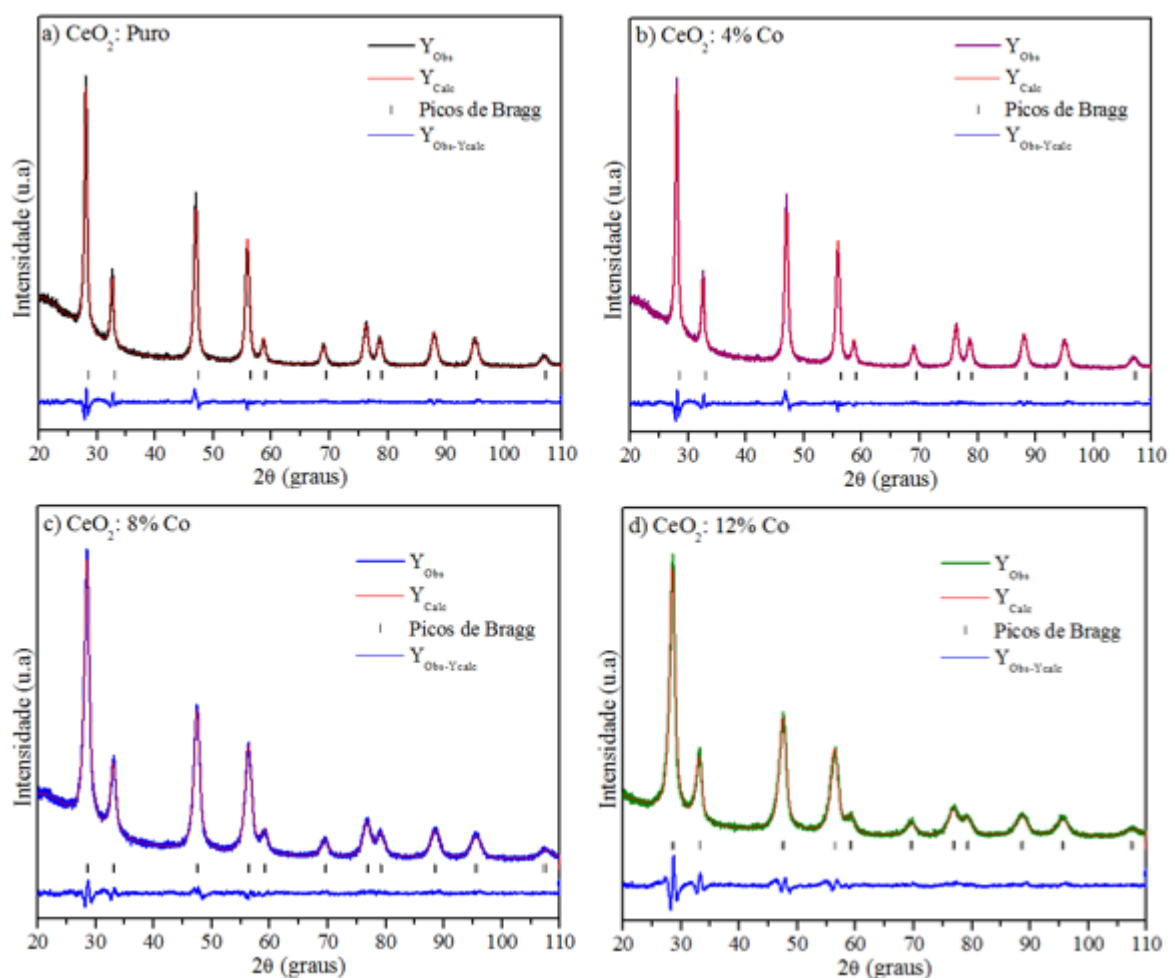
Deste modo, este resultado mostra que o método de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas promove à formação do óxido de cério cristalino monofásico em baixa temperatura, 100°C, e com tempo reduzido, 8 minutos, fato que foi atestado por outros autores (DEUS et al.; 2013; CABRAL, 2014; ORTEGA, 2019).

5.1.1.1. Refinamento pelo método de Rietveld

A técnica de refinamento de Rietveld foi utilizada para investigar a estrutura cristalina das nanopartículas de CeO_2 obtidas pelo método hidrotermal micro-ondas a 100°C por 8 min

A Figura 21 consiste na sobreposição do padrão observado (Y_{ob}) e o padrão calculado, (Y_{cal}) segmentos de linha verticais que mostram as posições dos picos de Bragg para cada fase, e a diferença entre o difratograma observado e o calculado ($Y_{obs} - Y_{calc}$).

Figura 19- Refinamento de Rietveld para os pós nanométricos de CeO₂ puro e dopado com cobalto.



Refinamento de Rietveld das nanopartículas de $Ce_{1-(3/4)x}Co_xO_2$ com (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,08$ e (d) $x = 0,12$, em que o Y_{obs} representa a parte do difratograma observado, Y_{calc} representa a parte do difratograma calculado, a linha contínua (cor azul) representa a diferença entre os difratogramas observado e calculado ($Y_{obs} - Y_{calc}$). Fonte: Produção da autora.

A intensidade dos picos foi ajustada adequadamente aos padrões ICSD N°. 72155 para CeO₂ (WOLCYRZ; KEPINSKI,1992). Em geral, a diferença entre os perfis dos padrões de DRX observados e os dopados com cobalto é muito pequena na escala de intensidade, como ilustrado pela linha ($Y_{obs} - Y_{calc}$), havendo uma boa correlação entre os padrões de difração, as intensidades e as posições dos picos de Bragg.

Além da visualização gráfica, a Tabela 4 mostra os valores dos índices estatísticos de qualidade do refinamento (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2). Constata-se que eles estão de acordo com os valores aceitáveis para uma boa qualidade do refinamento estrutural. Geralmente, a ordem de grandeza do índice ponderado de perfil, R_{wp} , situa-se entre 10 e 20% para refinamentos com

raios X (OLIVEIRA, 2005). Já para o R_{Bragg} em análises de Rietveld via difração de raios X chegam aos 9%. E o χ^2 precisa estar com valores próximo de 1,0.

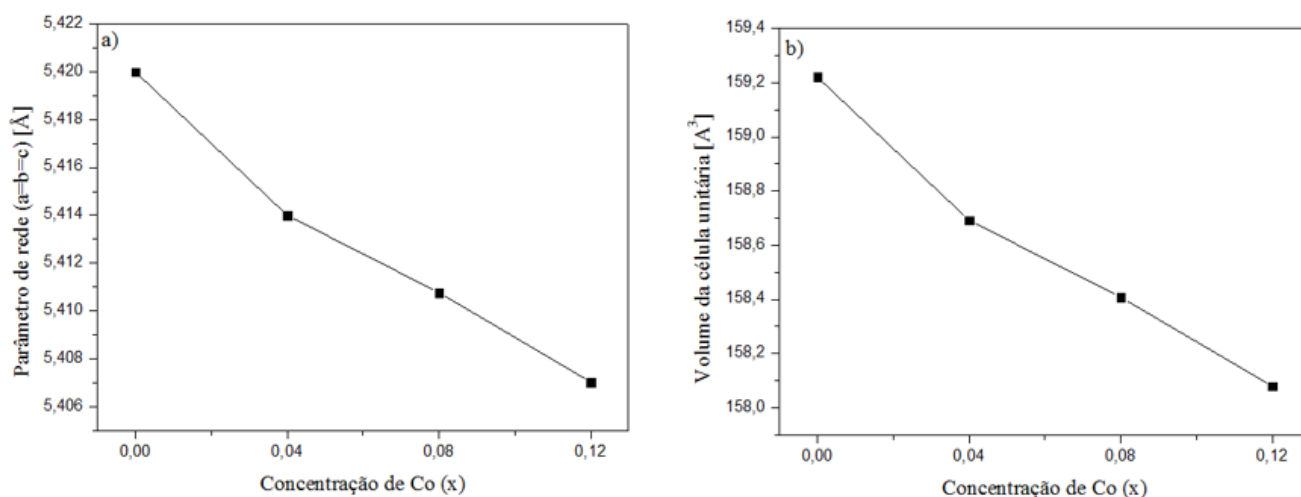
Tabela 4 - Parâmetros de rede, volumes das células unitárias e parâmetros estatísticos de qualidade dos refinamentos de Rietveld para os pós nanométricos de CeO_2 puro e dopado com cobalto.

Amostra	Parâmetros a =b =c (Å)	Volume da célula (Å³)	R_{Bragg} (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)	χ^2
CeO ₂	5,42000 (8)	159,220 (7)	2,72	6,51	4,94	1,16
CeO ₂ :4% Co	5,41400(12)	158,692 (11)	2,74	6,41	4,88	1,06
CeO ₂ :8% Co	5,41077(14)	158,408 (13)	1,91	5,80	4,43	1,04
CeO ₂ :12% Co	5,40703(21)	158,080 (18)	1,66	6,92	5,58	1,32
ICSD N° 72155	5,5133 (1)	167,58	-	-	-	-

Fonte: Produção da autora.

Ainda na Tabela 4, são mostrados os valores dos parâmetros de rede e volume das células unitárias dos cristais de CeO_2 puro e dopado com Cobalto nas concentrações (4%, 8% e 12%) e do padrão ICSD N° 72155 utilizado para o cálculo de Rietveld. Pode-se observar uma boa concordância desses valores com relação ao padrão utilizado e uma redução nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária com o aumento da concentração do Co. Este comportamento, conhecido como a lei de Vegard, deve-se à diferença entre os raios iônicos da terra rara (Ce) com o metal de transição, uma vez que o tamanho do raio iônico do Co (II) é menor que o raio iônico do átomo de Ce (III) (SHANNON, 1976; BARBOSA, 2018).

Figura 20- Relação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária em função da concentração de dopante para os pós nanométricos de CeO₂ de acordo com a Tabela 4.



Parâmetros de rede (a) e volume da célula unitária (b) em função da concentração das nanopartículas de Ce_{1-(3/4)x}Co_xO₂ com x = 0,0; 0,04; 0,08; 0,12. Fonte: Produção da autora.

A partir dos resultados (Tabela 4) foi possível calcular o tamanho de cristalito por meio da Equação de Scherrer (Equação 8):

$$D_p = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (8)$$

Nesta equação, D_p representa o tamanho do cristalito, k é uma constante cujo valor depende da forma da partícula (sendo igual a 0,94 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada (λ_{Cu}= 1,5406 Å, valor referente à radiação característica principal emitida pelo cobre), θ é a metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg e β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração correspondente em radianos. O valor de β foi obtido a partir do Método de Rietveld, valor no qual já foram descontadas as contribuições devidas ao alargamento instrumental e deformação, que poderiam reduzir a precisão do resultado e levar a um valor subestimado do tamanho médio do cristalito para cada amostra (IBIANO et al.,2013). Para a obtenção dos valores foi utilizado o pico (111). Com os dados da Tabela 5, pode-se constatar que um maior teor nominal de Co (II) leva a um menor tamanho de cristalito, conforme foi verificado por meio do refinamento.

Tabela 5- Tamanho médio de cristalito (Dp) calculado para as amostras de CeO₂ puro e dopado.

Amostra	2θ (°) (111)	β (°)	Dp (nm)
CeO ₂	27,9982	0,5814	2,57 ± 0,15
CeO ₂ :4% Co	28,3984	0,8978	1,66 ± 0,08
CeO ₂ :8% Co	28,4354	1,0558	1,41 ± 0,06
CeO ₂ :12% Co	28,4447	1,1610	1,29 ± 0,08

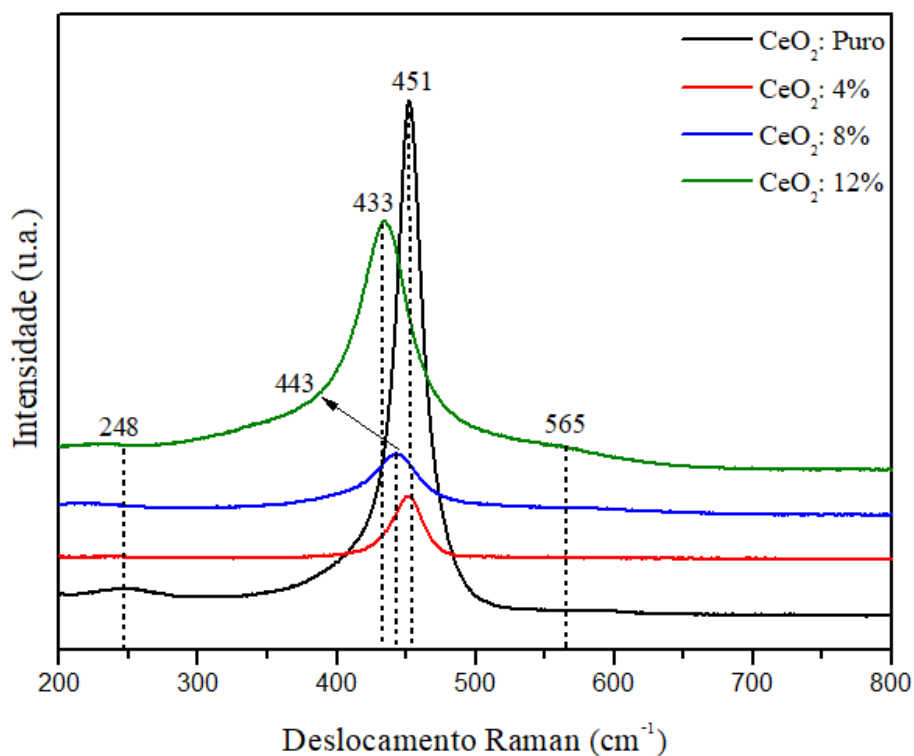
Fonte: Produção da autora.

Verificou-se que foram obtidos pós com tamanho médio de cristalitos nanométricos. Os valores encontram-se abaixo dos relatados na literatura para o óxido de cério puro que estão compreendidos entre 5 e 15 nm, dependendo da temperatura de decomposição térmica ou tratamento hidrotermal, como informado por Muccillo et al. (2005).

5.1.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

A fim de obter informações estruturais a curto alcance, ou seja, de ordem local, e com o intuito de compreender os efeitos resultantes da inserção do dopante com as concentrações de 0,04; 0,08 e 0,12 mol de Co na rede cristalina do CeO₂, foram realizadas medidas de espectroscopia de espalhamento Raman a temperatura ambiente. A Figura 23 mostra o espectro Raman para os pós nanométricos de Ce_{1-(3/4x)} Co_xO₂ puro e dopados, obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 100°C por 8 minutos.

Figura 21-Espectros de espalhamento Raman para os pós nanométricos de CeO₂ puro e dopado com cobalto.



Fonte: Produção da autora.

Dióxidos metálicos com estrutura da fluorita possuem apenas um único modo ativo no Raman, com simetria F_{2g}, que é associado ao modo simétrico de deformação axial da unidade vibracional do ânion ao redor do cátion, Ce-O₈ (WANG et al., 2010). Geralmente, quando um dopante de carga +2 é incorporado na rede cristalina, ocorre um desequilíbrio de carga. Para equilibrar esse excesso de carga negativa, há um aumento de vacâncias de oxigênio devido à redução de Ce+4 para Ce+3 (JAMPAIAH et al., 2016). Para CeO₂ puro e estequiométrico, essa banda aparece em torno de 465 cm⁻¹ (McBRIDE et al., 1994).

A posição do modo F_{2g} apresenta uma pequena variação com o aumento do teor de Co (II) em relação à posição (variação de 451 até 433 cm⁻¹): de 0 a 12%, mol/mol, há um *redshift*, ou seja, há um deslocamento para uma região de menor energia.

Tanto o deslocamento do modo F_{2g} quanto a assimetria das bandas são indicativos da vacância de oxigênio, como verificado por McBride et al, 1994. O aumento gradativo do deslocamento mostrou que houve maior vacância de oxigênio conforme o teor de Co (II) aumentou, logo o dopante foi inserido na rede cristalina.

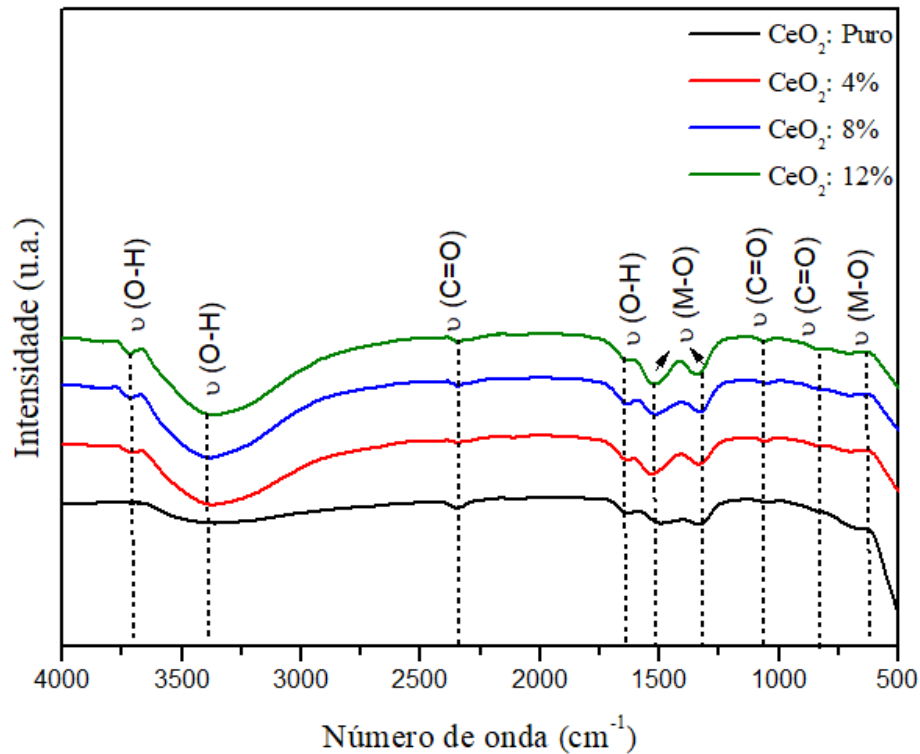
Duas outras bandas de baixa intensidade relacionadas ao grau de ordem-desordem estrutural são observadas para a amostra pura: uma próxima a 565 cm⁻¹ e outra em torno de 248

cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais de segunda ordem, A_{1g} (LO) e E_g (TO), respectivamente, gerados por contribuições de fônons fora do centro da zona de Brillouin e atribuídos a defeitos intrínsecos na estrutura do óxido, tais como vacâncias de oxigênio (WEBER, HASS, MCBRIDE, 1993; VINOTHKUMAR, AMALRAJ, BABU, 2017). Estes modos são comumente observados em partículas com tamanho nanométrico (Tabela 5), uma vez que a diminuição do tamanho de partícula proporciona um aumento no número de defeitos existentes (SPANIER et al., 2001). Os dados da espectroscopia Raman são totalmente consistentes com os obtidos por DRX.

5.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 24 apresenta os espectros de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de óxido de cério puro e dopado com as concentrações de 0,04; 0,08 e 0,12 mol de Co, obtidas através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, a 100 °C por 8 min. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada como uma técnica complementar ao espalhamento Raman (Figura 23), procurando com isto, identificar possíveis modificações no comportamento das unidades estruturais referentes ao óxido de cério e/ou detectar a presença de fases adicionais ou espécies contaminantes adsorvidas na superfície da amostra.

Figura 22-Espectros de FT-IR para os pós nanométricos de CeO₂ puro e dopado com cobalto.



Fonte: Produção da autora.

Conforme mostrado na figura, percebe-se a existência de bandas coincidentes para todas as amostras, com modos intensos na região de 3400 e 1500 cm⁻¹, além de bandas menos pronunciadas a 1050 cm⁻¹ e abaixo de 700 cm⁻¹. De acordo com a teoria de grupos, o CeO₂ possui duas bandas de absorção relacionadas ao cluster [CeO₈]. Localizadas a 1530 e 1330 cm⁻¹ ambas as bandas são características dos modos de estiramento e dobramento das ligações M-O (DEUS et al.; 2014; PALARD, et al., 2010; WANG et al., 2010). Também se constata que os modos de flexão simétricos correspondentes a estas ligações foram verificados em aproximadamente 441 e 253 cm⁻¹ (LOGAN,1982; ROCHA,2001; YOON,2014).

Ainda, nos espectros destes pós foram encontradas outras bandas de absorção. As bandas intensas em torno de 3400 e 1600 cm⁻¹ podem ser atribuídas à vibração das ligações O-H. Estas bandas por sua vez, correspondem aos modos de estiramento e deflexão de grupamentos hidroxila, geralmente oriundos de partículas de água residual as quais são absorvidas do ambiente durante a etapa de preparação das amostras e que são geralmente detectadas em amostras de CeO₂, independentemente do método de síntese utilizado (LOGAN,1982; WANG et al., 2002; YOON,2014).

Por sua vez, as bandas em cerca de 2300 e 650 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento C = O do CO_2 presente no ar, também oriundo da preparação das amostras, para tal caracterização, em atmosfera ambiente (JEYAKUMAR et al., 2016).

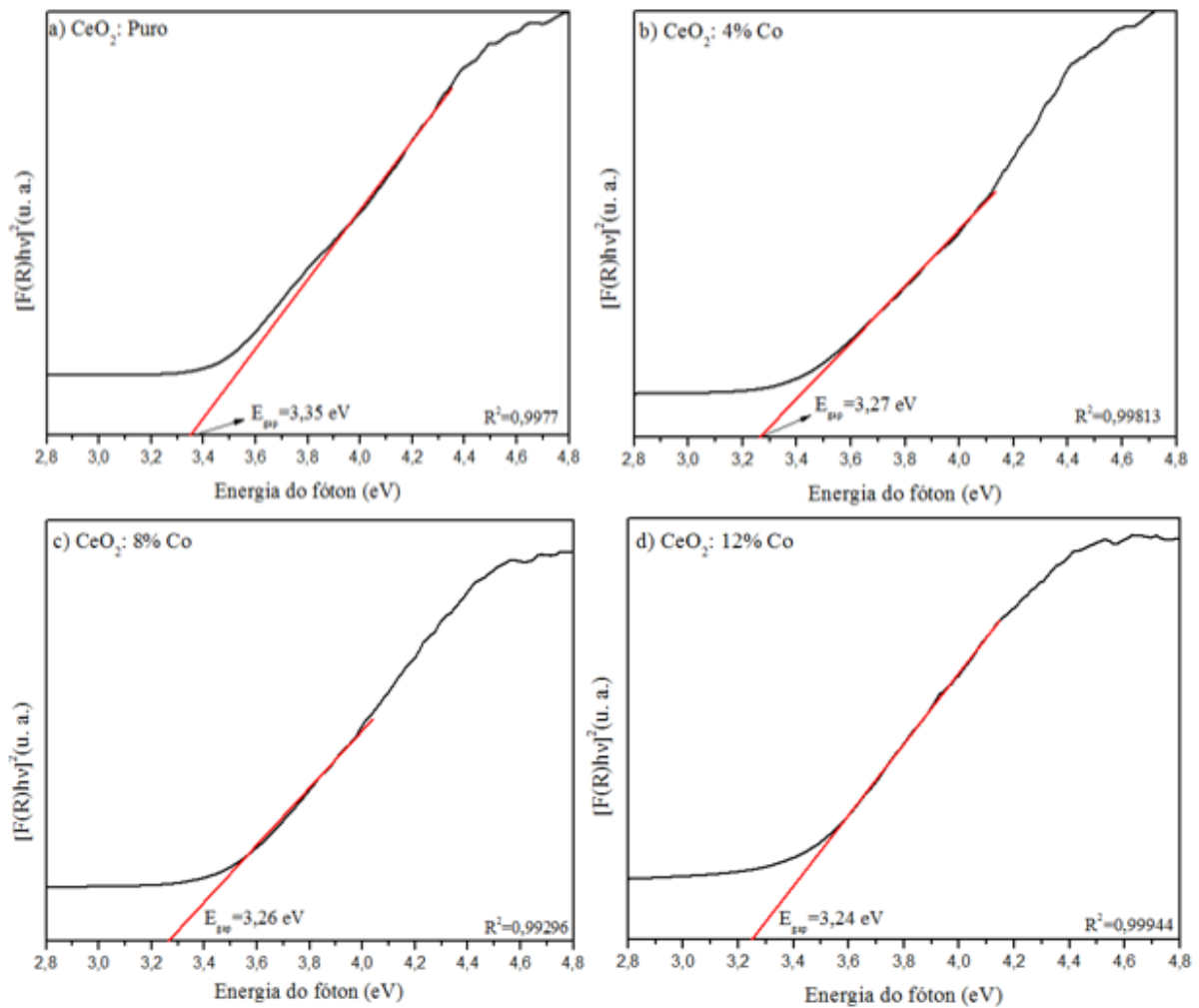
Deste modo, confirma-se que os nanocristais de óxido de cério foram de fato formados durante a síntese HAM. Ressalta-se ainda a ausência de grupos nitratos, oriundos do material precursor utilizado na síntese (nitrato de cério hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), corroborando com a conversão completa das espécies, presentes na solução, no óxido de interesse, conforme também observado nos resultados de DRX.

5.1.4. Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Medidas de espectroscopia na região do UV-Vis foram realizadas com o intuito de calcular os valores de energia de *gap* das amostras de CeO_2 puro e dopado com as concentrações de 0,04; 0,08 e 0,12 mol de Co. O *band gap*, ou *gap* de energia, representa a quantidade de energia necessária para que um elétron seja excitado do nível mais energético da banda de valência para o menos energético da banda de condução de um material, resultando no aumento da sua condutividade. Logo, quanto menor o *band gap*, menos energia é necessário para excitar os elétrons para a banda de condução e maior é o caráter condutor do material.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de óxido de cério puro e dopado com Co foram obtidos a partir dos espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível utilizando o método de Kubelka-Munk e são ilustrados na Figura 25, a partir dos quais foram encontrados os valores do *band gap* (Tabela 6).

Figura 23- Espectros de absorção UV-Vis para os pós nanométricos de CeO₂ puro e dopado com cobalto.



Espectros de reflectância de UV-Vis das nanopartículas de Ce_{1-(3/4x)}Co_xO₂ com (a) x = 0,0; (b) x = 0,04; (c) x = 0,08 e (d) x = 0,12 mol de Co. Fonte: Produção da autora.

Tabela 6-Valores de Band gap encontrados para os pós nanométricos de CeO₂ puro e dopado com cobalto.

Amostra	Band gap (eV)
CeO ₂ : Puro	3,35
CeO ₂ : 4% Co	3,27
CeO ₂ : 8% Co	3,26
CeO ₂ : 12% Co	3,24

Fonte: Produção da autora.

O valor do *band gap* teórico do CeO₂ é de 6 eV (ROCHA et al.; 2020) e corresponde a transição entre os orbitais 2p do oxigênio e 5d do Cério no monocristal. Entretanto, os valores de *band gap* experimentais para a céria são menores que 6 eV, como observado, houve uma diminuição do valor de *band gap* conforme o teor nominal de Cobalto aumentou. Essa diminuição no valor de *band gap* é devido ao fato de haver uma maior formação de Ce⁺³ quando há mais vacâncias de oxigênio, as quais são geradas pela dopagem com o metal de transição. Isso acaba por gerar estados de energia discretos localizados (efeito de confinamento quântico), os quais estão mais próximos da banda de condução, e, portanto, diminui o *band gap* (SARANYA et al., 2014).

Ainda que a variação dos valores de *band gap* das amostras dopadas, em relação a amostra pura, tenha sido discreta, esta modificação é considerável.

5.1.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

Os elementos e concentrações determinados a partir do espectro XPS podem ser observados na Tabela 7. Essas concentrações correspondem a valores estimados para as primeiras camadas atômicas (camadas de superfície) do material.

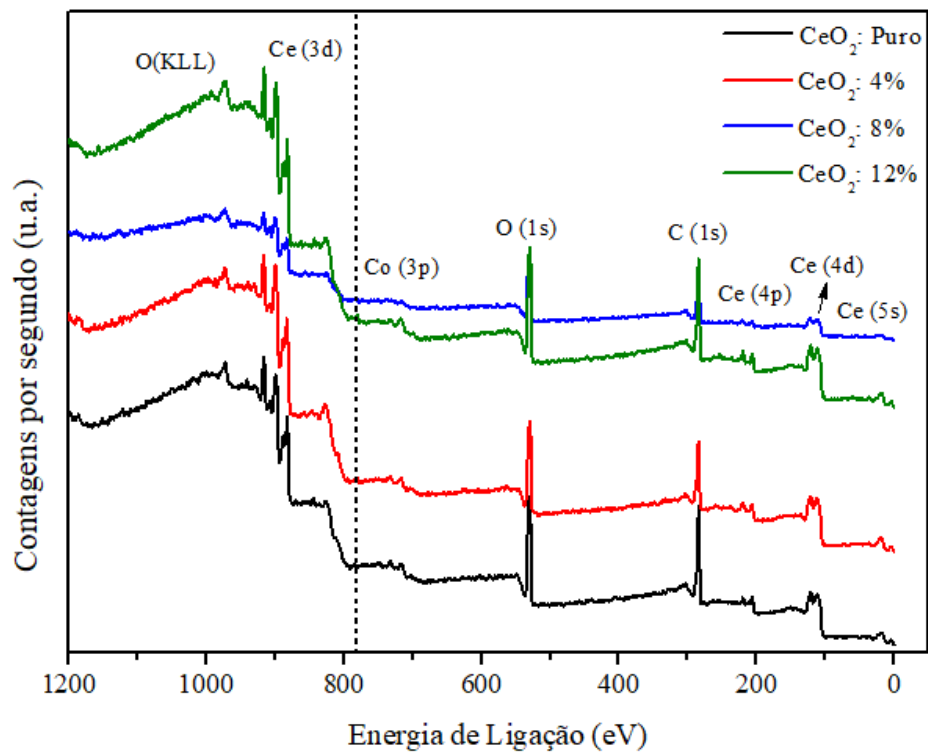
Tabela 7-Determinação estequiométrica das amostras medidas a partir das áreas dos picos nas principais regiões de energia: C(1s), O(1s), Ce(3d) e Co(2p).

Elementos	CeO ₂ : Puro	CeO ₂ : 4% Co	CeO ₂ : 8% Co	CeO ₂ : 12% Co
Carbono (C)	51,67%	48,30%	55,33%	49,80%
Oxigênio (O)	37,25%	33,98%	33,90%	34,90%
Cério (Ce)	11,08%	17,72%	10,77%	13,80%
Cobalto (Co)	0%	-*	-*	1,50%

Quando a concentração na superfície é abaixo de 1%, é difícil de ser determinada por este tipo de análise.
Fonte: Produção da autora.

Na Figura 27 é possível observar os espectros XPS de baixa resolução das amostras de óxido de cério puro e dopados com cobalto em superposição. A linha tracejada indica a posição do pico 3p do cobalto. O carbono proveniente da amostra, possivelmente é adventício, e é esperado em amostras que não receberam tratamento de *sputtering* antes do experimento de fotoemissão (BARR; SEAL, 1995).

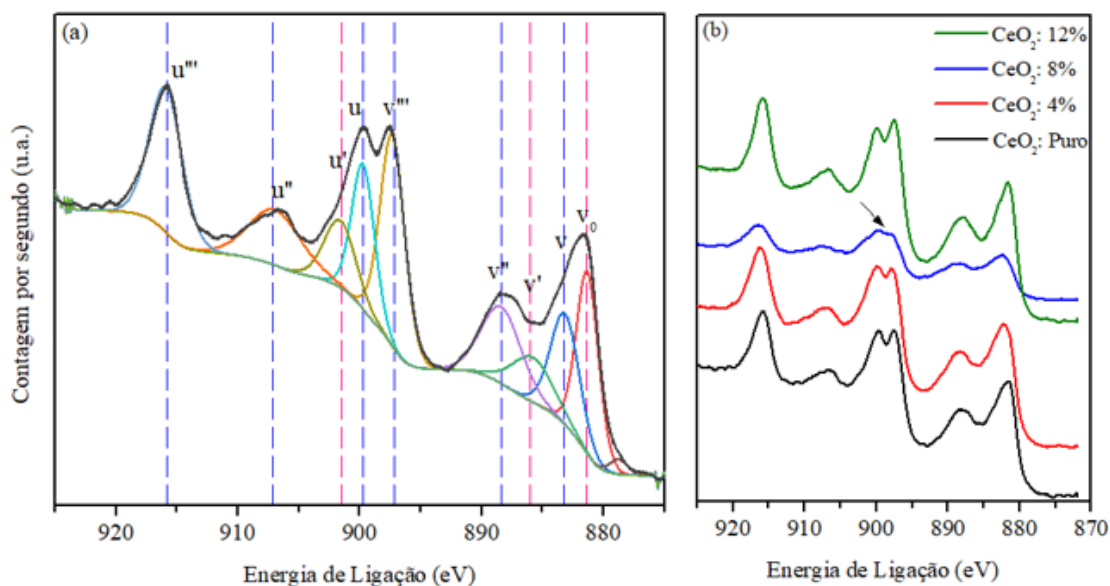
Figura 24-Espectros de XPS para os pós nanométricos de CeO_2 puro e dopado com cobalto.



Fonte: Produção da autora.

De modo a realizar uma análise aprofundada, espectros dos níveis internos referentes às espécies C1s e O1s foram avaliados, além das espécies Ce3d, uma vez que a fonte de excitação utilizada não apresenta fotoemissão intensa para os níveis Ce 4f (PFAU; SCHIERBAUM, 1994). Os espectros XPS das amostras na região do Ce3d para as amostras pura e dopadas com cobalto são mostrados na Figura 28.

Figura 25—Espectros de XPS na região de energia Ce3d para os pós nanométricos de CeO₂ puro e dopado com cobalto.



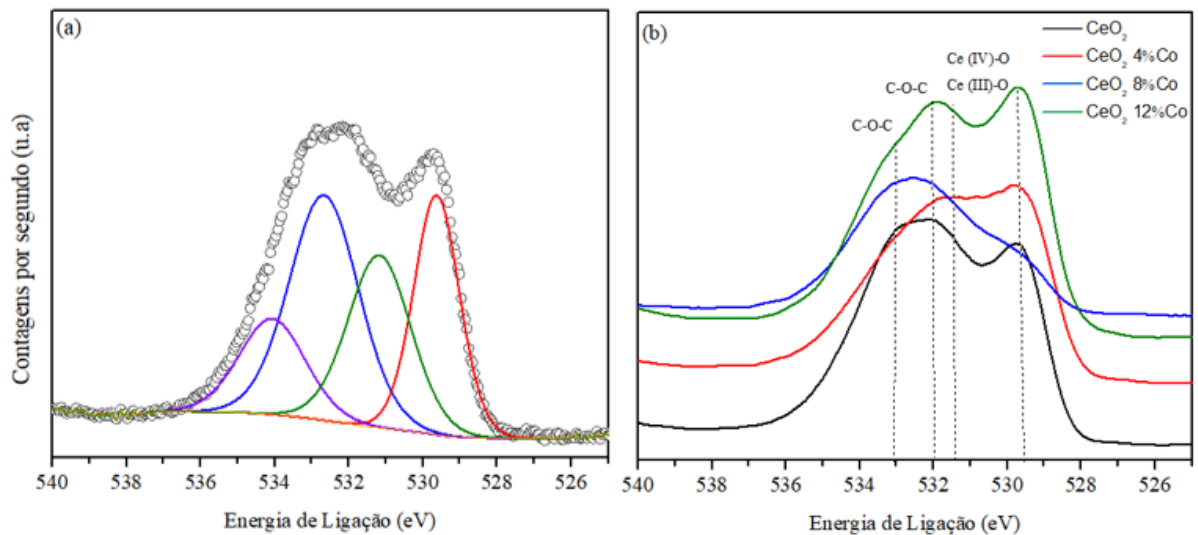
XPS das nanopartículas de $Ce_{1-(3/4x)}Co_xO_2$. Em (a) Espectro com as deconvoluções da curva da amostra de CeO₂ puro na região do Ce3d e em (b) espectro na região do Ce3d para todas as amostras. Fonte: Produção da autora..

Conforme mostrado na Figura 28 (a), foi possível ajustar 10 picos, o que é coerente com trabalhos anteriores, uma vez que a estrutura de hibridização dos níveis eletrônicos do cério com o nível 2p do oxigênio favorece este tipo de desdobramento. Após a deconvolução dos dados, os dubletos u ou v foram atribuídos a cada pico (BURROUGHS et al, 1976). Como pode ser observado, o espectro apresenta picos referentes aos estados de oxidação Ce^{4+} (v , u ; v'' , u'' ; u''' , v''') e picos característicos de compostos de Ce^{3+} (v_0 , v' e u'), sendo assim coerente considerar que existam os dois estados de oxidação na amostra: Ce(III) e Ce(IV) (PFAU; SCHIERBAUM, 1994), embora existam trabalhos com CeO₂ nos quais os autores consideram que estas componentes sejam oriundas de um estado fundamental e dois estados excitados do Ce(IV) (MASLAKOV et al., 2018). Ainda na Figura 28 (a) observa-se que as linhas pontilhadas em azul estão representando o estado de oxidação 4+ (63%) e, em rosa, 3+ (37%). Essa proporção é praticamente mantida nas outras amostras, com exceção da amostra com 8% de cobalto incorporado.

Já a Figura 28 (b) ilustra os espectros na região do Ce3d para todas as amostras em sobreposição. Analisa-se que a amostra com 8% Co perde a resolução do dubleto onde está indicado por uma seta, sugerindo que houve um aumento da concentração do espécime 3+ com relação ao 4+ nesta amostra.

Na Figura 29 é possível observar o espectro XPS de alta resolução da amostra CeO_2 para as amostras pura e dopada com cobalto na faixa de energia do oxigênio (O1s). Na figura foi possível ajustar 4 picos principais: em 529,6 eV e 531,3 eV que representam ligações do tipo Ce(IV)-O e Ce(III)-O -adsorvido (NATILE ; GLISENTI, 2006), em 532,4 eV e 533,8 eV, que podem representar, por exemplo, ligações de carboxilas e carbono-oxigênio (C-O-C).

Figura 26-Espectros de XPS na região de energia O1s para os pós nanométricos de CeO_2 puro e dopado com cobalto.



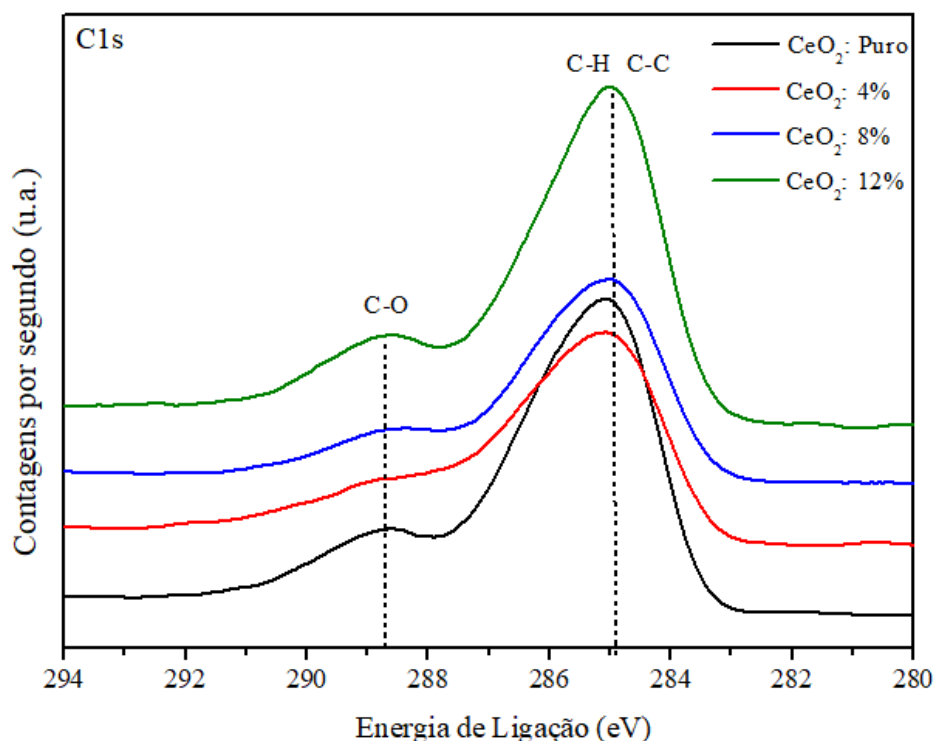
XPS das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Co}_x\text{O}_2$. Em (a) Espectro com as deconvoluções da curva da amostra de CeO_2 puro na região do O1s e em (b) espectro na região do O1s para todas as amostras.

Na figura foi possível ajustar 4 picos principais: em 529,6 eV e 531,3 eV que representam ligações do tipo Ce(IV)-O e Ce(III)-O -adsorvido (NATILE ; GLISENTI, 2006), em 532,4 eV e 533,8 eV, que podem representar, por exemplo, ligações de carboxilas e carbono-oxigênio (C-O-C).

No que se refere a figura 29(b) é possível observar como cada componente evolui conforme a concentração de Co na amostra é modificada. A amostra de CeO_2 pura e, a amostra com 8% de cobalto incorporado, apresentaram a maior concentração de cobalto na superfície. Ainda nesse espectro é possível verificar que as contribuições de cério são atenuadas pelas contribuições dos dois picos de maior energia. Na amostra com 4% de cério incorporado, pode-se observar um aumento da contribuição referente ao Ce (III). Por fim, a amostra dopada com 12%, possui espectro parecido com o da amostra de CeO_2 puro, porém observa-se um pequeno

ombro do lado esquerdo, o que indica uma variação nas contribuições dos dois picos de maior energia. Já na Figura 30 é possível observar, em superposição, os espectros XPS das amostras na faixa de energia do C1s.

Figura 27- Espectros de XPS na região de energia C1s para os pós nanométricos de CeO₂ puro e dopado com cobalto.

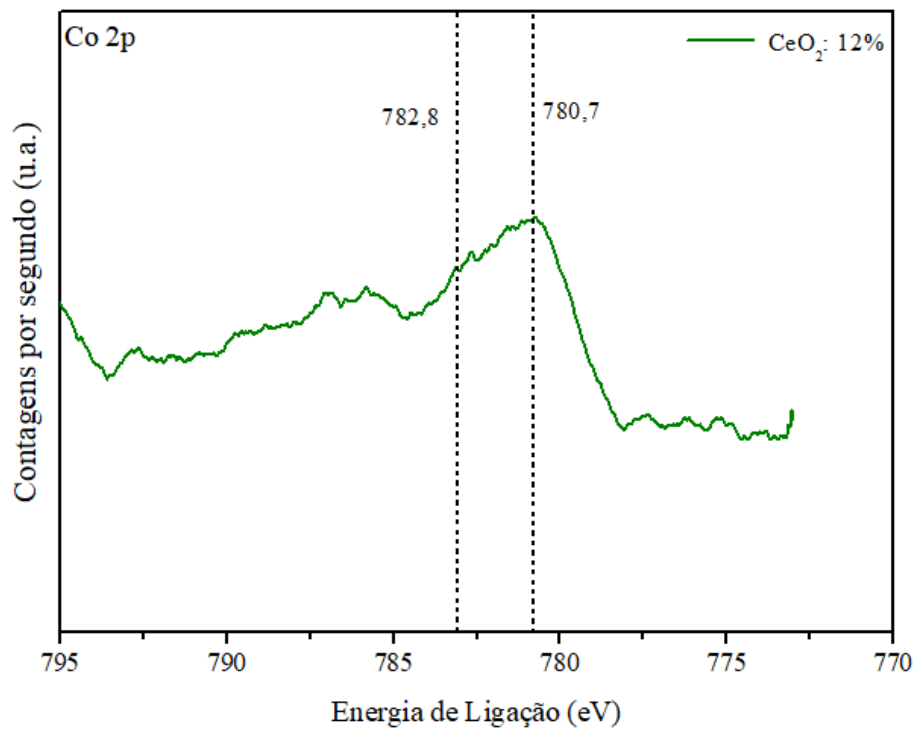


Fonte: Produção da autora.

A partir dos resultados, foi possível ajustar três picos, sendo que na figura estão indicados os dois principais. Em 285 eV encontra-se o pico do carbono adventício (C-H e C-C) e os outros dois picos, de maior energia (no range de 286-288 eV) representam ligações C-O (MOULDER; CHASTAIN; KING, 1995). Tal resultado está de acordo com o observado no espectro XPS das amostras na região do oxigênio 1s. Para a amostra com 4% de Co incorporado, vê-se uma atenuação do pico em 288,5 eV, o que representa, na região do oxigênio 1s, um aumento nas contribuições referentes ao Ce-O, o que, de fato, é visto na Figura 28.

Na faixa de energia do cobalto 2p, não foi possível ajustar os picos devido à razão sinal/ruído. Contudo, na medida referente à amostra 12% Co foi possível identificar dois picos, em 780,5 eV e 782,8 eV, possivelmente relacionados aos estados 3+ e 2+ de oxidação do cobalto, Figura 31.

Figura 28-Espectros de XPS na região de energia Co 2p para os pós nanométricos de CeO₂ dopados com 12% de cobalto.

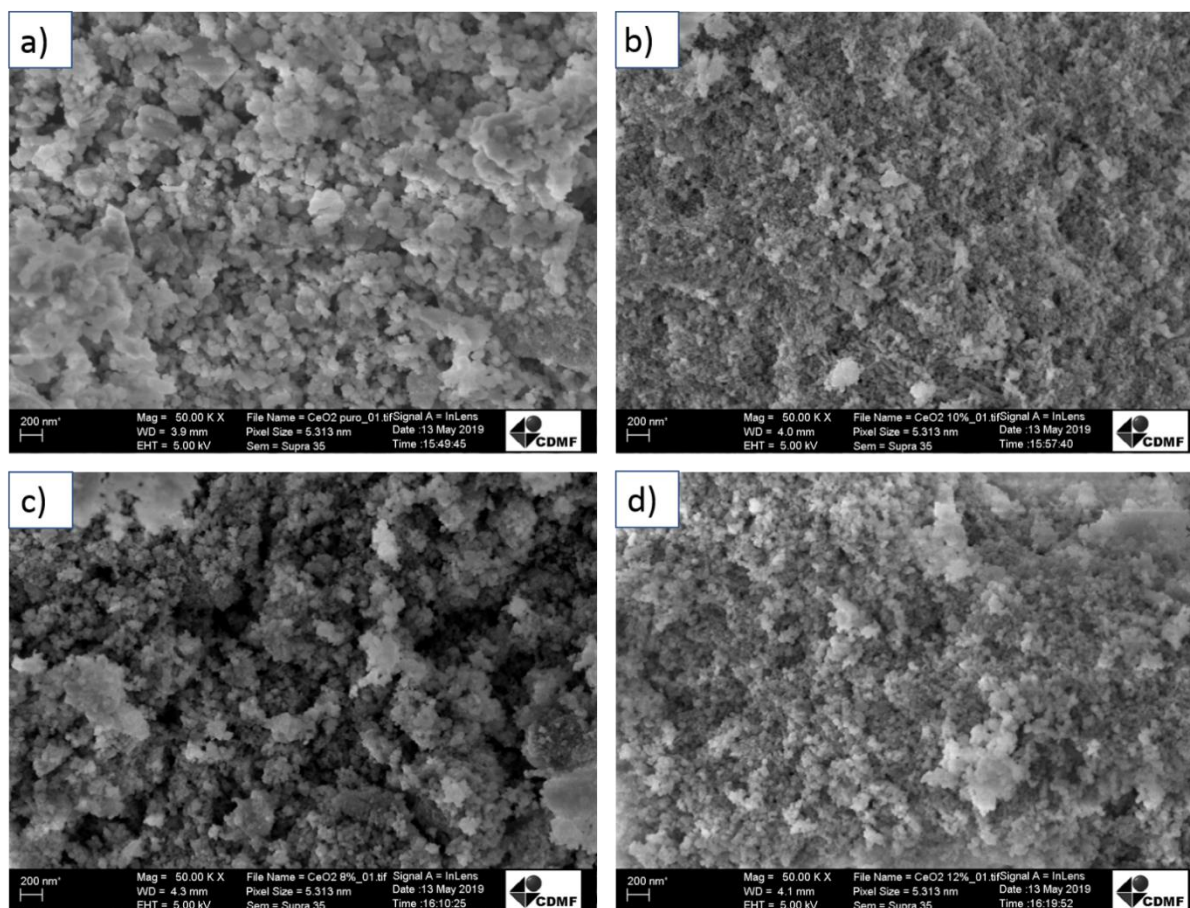


Fonte: Produção da autora.

5.1.6. Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-SEM)

Para a complementação dos dados estruturais, as amostras de óxido de cério puro e dopado com cobalto foram analisadas por à Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 26 mostra as micrografias de FEG-SEM para os pós nanométricos de $Ce_{1-(3/4x)}Co_xO_2$ puro e dopados, obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 100°C por 8 minutos.

Figura 29- Micrografias eletrônicas de FEG-SEM dos pós nanométricos de CeO_2 puro e dopado com cobalto.



FEG-SEM das nanopartículas de $Ce_{1-(3/4x)}Co_xO_2$ com (a) $x = 0,00$; (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,08$ e (d) $x = 0,12$.

Fonte: Produção da autora.

As micrografias das amostras obtidas revelaram uma morfologia indefinida para as nanopartículas. Uma elevada distribuição de tamanho de aglomerados foi observada nos pós de todas as soluções sólidas que vão reduzindo o seu tamanho de partículas conforme aumenta-se o teor de Co. O tamanho dessas nanopartículas aglomeradas está compreendido entre 37,75 e 50,15 nm, conforme ilustrado na Tabela 8.

De acordo com a literatura, o grau de aglomeração do CeO_2 ilustrado na Figura 26 (a,b,c,d) pode ser atribuído as forças de Van der Waals derivada da ligação -OH do precursor que foi transformado em CeO_2 após o tratamento hidrotérmico (DEUS et al., 2014).

Tabela 8-Tamanho médio obtidas por FEG-SEM dos pós nanométricos de CeO_2 puro e dopado com cobalto.

Amostra	Tamanho da Partícula (nm)
CeO_2 : Puro	50,15
CeO_2 : 4% Co	47,73
CeO_2 : 8% Co	37,75
CeO_2 : 12% Co	43,24

Fonte: Produção da autora.

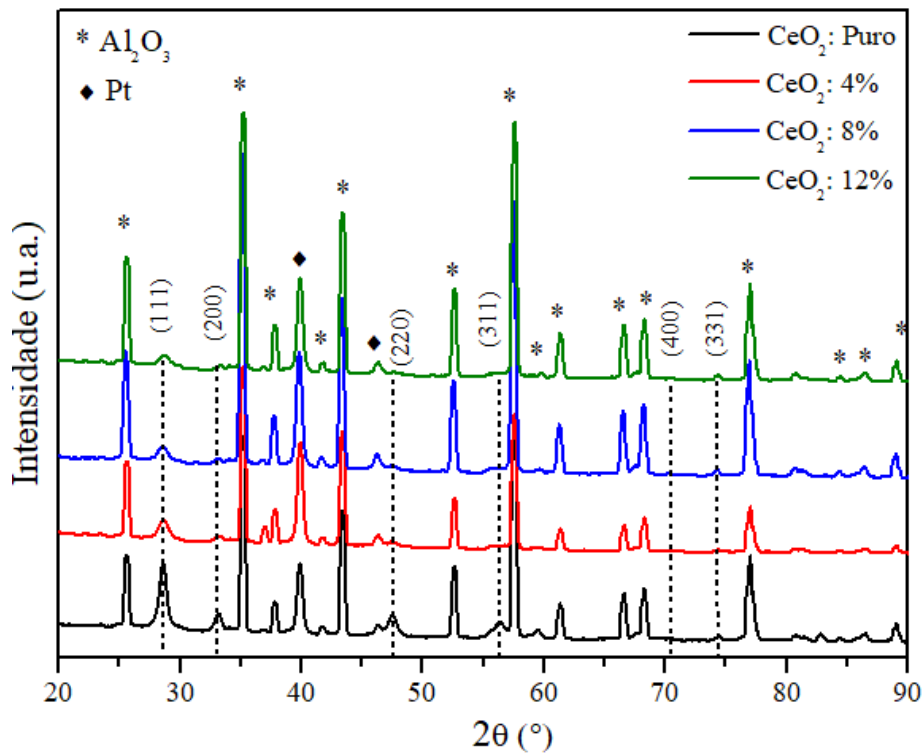
5.2. Caracterização dos filmes

5.2.1. Análise por Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 32 mostra o resultado da difratometria de raios X dos filmes de $Ce_{1-(3/4x)}Co_xO_2$ puro e dopados de óxido de cério com cobalto depositados sob o substrato de alumina com caminhos interdigitais de platina.

Pode-se observar que não existe nenhuma fase, diferente das esperadas. O difratograma apresenta todas as fases referentes a ficha cristalográfica ICSD n°72155 para o óxido de cério puro e dopado com cobalto. Além disso são encontrados picos de alumina e platina referentes ao substrato utilizado.

Figura 30- Difratomogramas de Raios-X dos filmes de CeO_2 puro e dopado com cobalto.



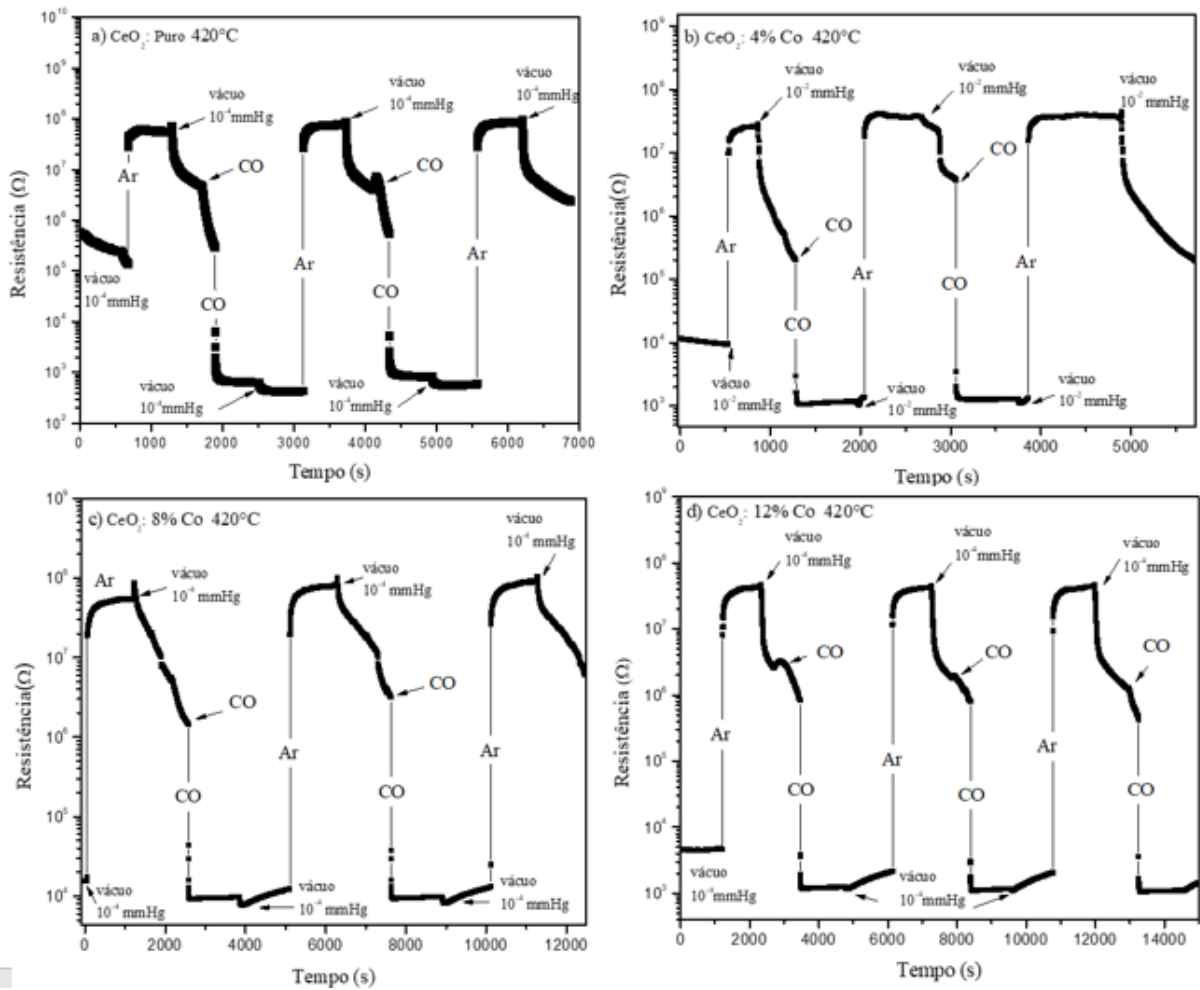
Fonte: Produção da autora.

5.2.2. Caracterização Elétrica

Após a determinação da temperatura de trabalho dos materiais sensores a base de óxido de cério puro e dopado com cobalto, estabelecida em 420 °C, em função da maior resposta relativa obtida, sendo esta considerada como uma das temperaturas ideais para a operação dos filmes sensores fabricados de acordo com os dados reportados por outros autores (DURRANI et al, 2008; IZU et al, 2009; DURRANI et al.,2012; ORTEGA,2019), fez-se um estudo para verificar a resposta (em termos de resistividade) dos filmes sensores ao CO, no qual se registrou

a variação da sua resistência em função do tempo mediante atmosfera de oxigênio, CO e vácuo, ilustrado na Figura 33.

Figura 31- Medidas elétricas de resistência em função do tempo dos filmes de CeO_2 puro e dopado com cobalto.



Medidas de Resistência, em distintas atmosferas, em filmes de $\text{Ce}_{1-(3/4)x} \text{Co}_x \text{O}_2$ com (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,08$ e (d) $x = 0,12$ em mol de Co. Fonte: Produção da autora.

Os dados de desempenho do sensor, como a sensibilidade e o tempo de resposta e tempo de recuperação para os filmes foram calculados seguindo o modelo apresentado no item 4.4.2 deste trabalho, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Dados de desempenho dos filmes de CeO₂ dopados com Co frente ao gás CO.

Amostra	Sensibilidade (%)	T_{resp} (s)	T_{rec} (s)
CeO ₂ : Puro	91,8	98	24
CeO ₂ : 4% Co	99,2	3	16
CeO ₂ : 8% Co	97,26	0,89	13
CeO ₂ : 12% Co	92,6	485	254

Fonte: Produção da autora.

Os filmes apresentaram boas propriedades sensoras, mesmo em temperatura de operação relativamente baixa (420°C) em uma pressão de 40 mm/Hg e uma concentração de 400 ppm. As amostras apresentaram comportamento típico de semicondutor tipo-n, sofrendo uma queda na resistência com a introdução do monóxido de carbono (MIRZAEI; NERI, 2016).

Valores de 98 segundos para o filme de óxido de cério puro e de 0,89 segundos para a dopagem com $x = 0,08$ de cobalto, evidenciam uma significativa queda do tempo de resposta (t_{resp}) a partir da introdução de cobalto na rede cristalina, especialmente para uma concentração de $x = 0,08$. No entanto para a amostra de $x=0,12$ os valores de t_{resp} aumentaram para 485 segundos.

Além disso, é possível notar que o sistema apresenta um tempo de recuperação (t_{rec}) baixo. O tempo de recuperação da amostra pura foi de 24 segundos, enquanto que para o restante foi de 16,13 e 254 para os filmes de $x=0,04$; $x=0,08$ e $x=0,12$, respectivamente. Os valores obtidos são significativos quando comparados aos dados reportados na literatura. Observa-se que a cada ciclo, a sensibilidade e a resposta do material se mantem, com apenas pequenas flutuações, fornecendo indicativos de um material sensor com alta reprodutibilidade e confiabilidade, tornando-o satisfatório para aplicações tecnológicas.

CeO₂ tem sido testado como sensor de monóxido de carbono tanto em concentrações baixas (<100 ppm) como em concentrações altas (>1000 ppm). O trabalho reportado por Majumder e Roy (2018) apresenta nanoesferas de CeO₂ para aplicação em sensores de gás de

CO. Parâmetros como o tempo de resposta, tempo de recuperação, bem como a sensibilidade foram avaliados. O trabalho revela tempos de resposta (t_{resp}) dos sensores de 9, 10 e 13 segundos sob 10, 20 e 30 ppm de CO, respectivamente, e os tempos de recuperação (τ_{rec}) são 11, 12 e 14, sob as mesmas concentrações. A sensibilidade calculada varia de 40 a 55%. Durrani et al (2012) investigaram as características de detecção de gás de monóxido de carbono de filmes finos de óxido de cério mistos de óxido de estanho, e determinaram que a temperatura ótima de operação, para uma concentração de CO de 500 ppm, foi 430 ° C. Os tempos de resposta e recuperação encontrados foram de 26 e 30 segundos, respectivamente. Diante do apresentado, nota-se que os valores obtidos neste trabalho são significativamente menores que aqueles reportados na literatura para o sistema do cério, evidenciando a qualidade e a eficácia do material obtido pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e pela deposição dos filmes sensores.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o óxido de cério (CeO_2) foi sintetizado nas diferentes concentrações de 0, 4, 8 e 12% em mol de Co (II), por meio da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. A obtenção de nanopartículas de CeO_2 após 8 minutos de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas a 100°C apresentou aos cristalinas monofásicos pertencente ao grupo espacial (grupo espacial Fm-3m), com estrutura cúbica do tipo fluorita, característica do óxido de cério, com tamanho de cristalito inferior a 2,57 nm. Caracterizações de Refinamento de Rietveld, Raman e FTIR evidenciaram a qualidade das nanopartículas, com relação à sua cristalinidade e ausência de fases secundárias. Observou-se que a energia do *band gap* reduziu com a adição do Co, o que indica a formação de vacâncias de oxigênio que favorecem a condução iônica do óxido de cério.

O estudo realizado por microscopia eletrônica de varredura mostrou que o aumento do teor de Cobalto não altera substancialmente a morfologia dos sólidos, mas a dimensão das partículas, diminuindo-as, o que também foi verificado por meio do Refinamento de Rietveld. A caracterização elétrica revelou um material altamente sensível ao gás monóxido de carbono, com tempos de resposta e de recuperação das amostras quando em contato com a atmosfera de monóxido de carbono superiores aos relatados anteriormente na literatura com dopagem de terras raras. O tempo de resposta encontrado para a amostra dopada com $x = 0,08$ de cobalto foi de 0,89 segundos, um resultado significativo e que mostra a qualidade do material sensor de monóxido de carbono fabricado neste trabalho.

Deste modo, conclui-se que o método HAM se mostrou um método eficiente para a obtenção de nanopartículas de óxido de cério dopado com cobalto e que foram produzidos filmes de elevada qualidade. A dopagem com Cobalto mostrou-se eficiente nas concentrações 8 e 4% quando em solução sólida na rede do óxido de cério apresentando, menor *band gap* óptico, menor tamanho de cristalito, o que resulta numa maior área superficial facilitando a utilização do CeO_2 como sensor; obtendo resultados significativos para a concentração de 8% como tempo de resposta de 0,89 segundos e recuperação de 13 segundos ao CO e 4% menor tempo resposta quando comparado com o puro, 3 e 16 segundos de tempo de resposta e tempo de recuperação respectivamente, sendo este indicativo ideal para um potencial sensor de gases por sua alta confiabilidade e reprodutibilidade.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Efetuar cálculos teóricos para determinar o mecanismo de condução baseado não mais em formação de barreiras, mas em teoria de polarons;
- Realizar a análise pelo Método BET (Braunauer, Emmet e Teller) para determinar as isotermas de dessorção e adsorção, área superficial e distribuição do tamanho de partícula;
- Realizar a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para determinar o tamanho das partículas e distância interplanar.;
- Estudar o efeito da espessura nos filmes espessos;
- Estudar a influência do tamanho das partículas na resposta sensora;
- Estudar as propriedades de detecção frente a outros gases;
- Estudar a seletividade dos filmes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AANISO, R.; TAN, O. K. **Semiconductor Gas Sensors**. Elsevier, 2013. 576 p.
- ABRUZZI, R. C. **Aplicação de nanopartículas de SnO₂ e zeólitas em sensores para metano de mina de carvão**. 2017. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- ACKLAND, K.; COEY, J.M.D. Room temperature magnetism in CeO₂—A review. **Physics Reports**, v. 746, p.1-39, 2018.
- ALIVISATOS, A.P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v.100, n.31, p.13226-13239,1996
- BALAMURUGAN, A; SUDAH, M.; SURENDRHIRAN, S.; ANANDARASU, R.; RAVIKUMAR, S.; SYED KHADAR, Y.A. Hydrothermal synthesis of samarium (Sm) doped cerium oxide (CeO₂) nanoparticles: Characterization and antibacterial activity. **Materials Today: Proceedings**, v.26, p. 3588-3594, 2020.
- BARBOSA, C. C.S. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CeO₂ Dopadas com Metais de Transição: Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas**. 2018. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2018.
- BARR, T.; SEAL, S. Nature of the use of adventitious carbon as a binding-energy standard. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 13, n. 3, p. 1239-1246, 1995.
- BARSAN, N.; KOZIEJ, D.; WEIMAR, U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 121, n. 1, p.18-35, 2007.
- BENE, R.; PERCZEL, I.V.; RÉTI, F.; MEYER, F.A.; FLEISHER, M.; MEIXNER, H. Chemical reactions in the detection of acetone and NO by a CeO₂ thin film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 71, n.2, p.36-41, 2000.
- BHATI, V. S.; HOJAMBERDIEV, M.; KUMARC, M. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. **Energy Reports**, v. 6, p.46-62, 2020.
- BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, v. 97, n. Supplement C, p. 306-338, fev. 2016.
- BRANDÃO NETO, R. A. **Intoxicação por Monóxido de Carbono**. 2018. Disponível em: <<http://www.medicinanet.com.br>>. Acesso em: 19 nov. 2019.
- BRASIL. Datasus. Ministério da Saúde. **Informações de Saúde**. Disponível em: <<http://www2.datasus.gov.br>>. Acesso em: 19 nov. 2019.
- BRASIL. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Educacional. Secretaria da Educação do Paraná. **Principais Gases Tóxicos**. Disponível em: <<http://www.quimica.seed.pr.gov.br/>>. Acesso em: 21 nov. 2019.

BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization**. 1ed. Boston: Manning Publications Corporation. 1992. 782p.

BURROUGHS, P.; HAMNETT, A.; ORCHARD, A. F.; THORNTON, G. Satellite Structure in the X-Ray Photoelectron Spectra of some Binary and Mixed Oxides of Lanthanum and Cerium. **Journal of the Chemical Society**, n.17, p. 1686-1698, 1976.

CABALLO, A. T.; ACEBRON, L. A. **Implementation of the Two Probe Method: A Technique in Measuring Electrical Properties**. Disponível em: <http://local.lsu.edu/ph/institutional_research_office/publications/vol.14no.3/5.html>. Acesso em: 15 nov. 2017.

CABRAL, A.C.; CAVALCANTE, L.S.; DEUS, R.C.; LONGO, E.; SIMÕES, A.Z.; MOURA, F.: Photoluminescence Properties of Praseodymium Doped Cerium Oxide Nanoparticles. **Ceramics International**, v. 50, p. 12-17, 2014.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8 th. John Wiley & Sons, 2010.

CALVACHE, M. J.; PRADO, F.A.; PÁEZ, J.E.R. A.pradojorge. Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p.146-159, 2017.

CATALDI, G. A.M. **Nanopartículas De CeO₂ modificadas com Er obtidas pelo Método Hidrotermal Microondas: Estudo Fotoluminescente**. 61 f. TCC (Graduação em Engenharia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

CAVALCANTE, L.S.; MORAES, E.; ALMEIDA, M. A.P; DALMASCHIO, C.J.; BATISTA, N. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LI, M.S.; ANDRES, J.; BELTRANS, A. A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of b-ZnMoO₄ microcrystals. **Polyhedron**, v. 54, p. 13–25, 2013.

CHESNOKOVA, A.; GRYAZNOVA, D.; KOTOMINAB, E. First principles calculations on CeO₂ doped with Tb³⁺ ions. **Optical Materials**, v. 90, p.76-83, 2019.

CHOOPUN, S.; HONGSITH, N.; WONGRAT, E. Metal-oxide nanowires for gas sensors. **Nanowires – Recent Advances**. IntechOpen, 2012. P. 4–24.

CHOU, J. **Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications**. New York: McGraw-Hill Book Company, 2000, 258 p.

CONESA, J. C. Computer Modeling of Surfaces and Defects on Cerium Dioxide. **Surface Science**, v. 339, n. 3, p. 337-352, 1995.

CONTRERAS, J.E.; RODRÍGUEZ, E.A. Nanostructured insulators – a review of nanotechnology concepts for outdoor ceramic insulators. **Ceramics International**, v. 43, p. 8545-8550, 2017.

CONTRERAS, J.E.; RODRIGUEZ, E.A.; TAHA-TIJERINA, J. Nanotechnology applications for electrical transformers – a review. **Electric Power Systems Research**, v. 143, p. 573–584, 2017.

COSTA, A. C. F. M.; JUNIOR, P. S.; VIEIRA, D. A.; SILVA, V.J.; BARROS, T.S; CORNEJO, D.R; KIMINAMI, R.H.G.A.Síntese, por reação de combustão em forno de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. **Cerâmica**, p.78-83, 2009.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Mechanical Alloying of $Mg_{50}Ni_{50}$ under Hydrogen. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**. V. 14, p. 33-38,2002.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura microscopia eletrônica de varredura**: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60 p.

DESHPANDE, S.; PATIL, S.; KUCHIBHATLA, S. VNT; e SEAL, S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 133113, 2005.

DEUS, R. C.; CILENSE, M.; FOSCHINI, C. R.; RAMIREZ, M. A.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO_2 nanospheres by the microwave-hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 550, p. 245-251, 2013.

DEUS, R.C. **Propriedades multifuncionais de solução sólida de CeO_2 substituída com lantânio**. 2017. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2017.

DEUS, R.C.; AMORESI, R.A.C.; DESIMONE, P.M.; SCHIPANI, F. ROCHA, L.S.R, PONCE, M.A.; SIMOES, A.Z, LONGO, E. Electrical behavior of cerium dioxide films exposed to different gases atmospheres. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p.15023-15029, 2016.

DEUS, R. C.; FOSCHINI, C. R.; SPITOVA, B.; MOURA, F.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Effect of soaking time on the photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, p. 1-9, 2014.

DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 229, p.206-217, 2018.

DEY, S.; DHAL, G. C. Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p.6-24, 2020.

DHARMALINGAM, K.; PADMAVATHI, G.; KUNNUMAKKARA, A.B.; ANANDALAKSHMI, R.Microwave-assisted synthesis of cellulose/zinc-sulfate-calcium-phosphate (ZSCAP) nanocomposites for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 100, p.535-543, 2019.

DURRANI, S.M.A.; AL-KUHAILI, M.F.; BAKHTIARI, I.A. Carbon monoxide gas-sensing properties of electron-beam deposited cerium oxide thin films. **Sensors and Actuators B**, v. 134, p. 934–939, 2008.

DURRANI, S.M.A.; AL-KUHAILI, M.F.; BAKHTIARI, I.A; HAIDER, M. B. Investigation of the Carbon Monoxide Gas Sensing Characteristics of Tin Oxide Mixed Cerium Oxide Thin Films. **Sensors**, v. 12, p. 2598-2609, 2012.

DONATI, S.Y; GAINNIER, M.; DONATI, O.C. Intoxicación por monóxido de carbono. **Emc – Anestesia-Reanimación**, v. 31, n. 2, p.1-17, 2005.

FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**. v. 20, n. 3, p. 319-323, 1997.

FENG, Y.; LIN, S.; HUANG, S.; SHRESTHA, S.; CONIBEER, G. Can Tauc plot extrapolation be used for direct-band-gap semiconductor nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 117, n. 12, 2015.

FERREIRA, E. B. **Propriedades Elétricas dos Materiais Cerâmicos**. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3248210/mod_resource/content/1/7Propriedades%20El%C3%A9tricas%20de%20Cer%C3%A2micas.pdf>. Acesso em: 04 dez. 2019.

FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C. Nanotechnology: general aspects and potential applications in catalysis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p.1860-1870, 2009.

FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**. 2011. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FERNANDES, M. F. M; FILGUEIRAS, C. A. L. Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). **Química Nova**, v. 31 n. 8, p.2505-2513, 2008.

FILHO, P.C.S.; SERRA, O A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p.679-696, 2015.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. **Journal of Applied Crystallography** . v. 27, p. 892–900, 1994.

FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications**. 5. Ed. San Diego: Springer, 2015, 577 p.

GAO, Q.; HAO, J.; QIU, Y.; HU, S.; HU, Z. Electronic and geometric factors affecting oxygen vacancy formation on CeO₂(111) surfaces: A first-principles study from trivalent metal doping cases. **Applied Surface Science**, v. 497, p.143732, 2019.

GEORGE, S. E.; GEORGE, M.; ALEX, J.; JOY, L. K.; ARAVIND, A.; SAJAN, D.; THAKUR, A.; HUSSAIN, S.; VINITHA, G. Nonlinear optical and photocatalytic dye degradation of Co doped CeO₂ nanostructures synthesized through a modified combustion technique. **Ceramics International**, v. 46, n. 9, p. 13932-13940, 2020.

GRELUK, M.; ROTKO, M.; SLOWIK, G.; TURCZYNIAK-SURDACKA, S. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 2, p.222-238, 2019.

GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Two-Hundred-Year Impact of Rare Earths on Science**, v.11.1998. 594 p.

GUIOTOKU, M., RAMBO, C., MAIA, C., & HOTZ, D. Synthesis of Carbon-Based Materials by Microwave Hydrothermal Processing. *Microwave Heating*, 2011. Cap. 13. P. 292-308.

GURLO, A.; IVANOVSKAYA, M.; BÂRSAN, N.; SCHWEIZER-BERBERICH, M.; WEIMAR, U.; GOPEL, W.; DIÉGUEZ, A. Grain size control in nanocrystalline In_2O_3 semiconductor gas sensors, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 44, n. 1/3, p. 327-333, 1997.

HAMEDANI, N.F.; MAHJOUB, A.R.; KHODADADI, A.A.; MORTAZAV, Y. CeO_2 doped ZnO flower-like nanostructure sensor selective to ethanol in presence of CO and CH_4 . **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 169, p.67-73, 2012.

HASANPOOR, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; DELAVARI, H. Microwave-assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 11, n. Supplement C, p. 320-325, 2015.

HONG, S.; HONG, Y.; JEON, Y.; JUNG, G.; SHIN, J. PARK, J.; LEE, J.K.; JANG, D.; BAE, J.H.; LEE, J.H. Improved CO gas detection of Si MOSFET gas sensor with catalytic Pt decoration and pre-bias effect. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 300, p.127040, 2019.

HUSSAIN, S.; ASLAM, N.; YANG, X.Y.; JAVED, M.S.; XU, Z.; WANG, M.; LIU, G.; QIAO, G. Unique polyhedron CeO_2 nanostructures for superior formaldehyde gas sensing performances. **Ceramics International**, v. 44, p.19624-19630, 2018.

HWANG, G. C.; CHOI, J. B. Determination of Crystal Size and Microstrain of CeO_2 by Rietveld Structure Refinement. **Journal of the Mineralogical Society of Korea**, v. 21, 2008.

IBIAPINO, A. L.; FIGUEIREDO, L. P.; LASCALEA, G. E.; PRADO, R. J. Síntese e Caracterização de CaZrO_3 e BaZrO_3 Nanoestruturados. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 762-767, 2013.

INÁCIO, D. A. S.; BRANDÃO, B. A. Forensic Toxicology: Carbon Monoxide Poisoning in Carbonized. **Brazilian Journal of Forensic Sciences**, v. 5, n. 3, p.314-327, 2016.

IRANMANESH, T.; FOROUGHI, M.M.; JAHANI, S.; ZANDI, M.S.; NADIKI, H.H. Green and facile microwave solvent-free synthesis of CeO_2 nanoparticle-decorated CNTs as a quadruplet electrochemical platform for ultrasensitive and simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and acetaminophen. **Talanta**, v. 207, p.120318, 2020.

IZU, N.; NISHIZAKI, S.; ITOH, T.; NISHIBORI, M.; SHIN, W.; MATSUBARA, I. Gas response, response time and selectivity of a resistive CO sensor based on two connected CeO_2 thick films with various particle sizes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 136, p. 364-370, 2009.

IZU, N.; MATSUBARA, I.; ITOH, T.; SHIN, W. Performance of a carbon monoxide sensor based on zirconia-doped ceria. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 4, n. 2, p.205-208, 2016.

JAMPAIAH, D.; VENKATASWAMY, P. COYLE, V. E.; REDDY, B. M.; BHARGAVA, S. K. Low-temperature CO oxidation over manganese, cobalt, and nickel doped CeO₂ nanorods. **RSC Advances**, v. 6, p. 80541-80548. 2016.

JEYAKUMAR, S. J.; DHANUSHKODI, T.; PUNITHAVATHY, K. I.; JOTHIBAS, M. A facile route to synthesis of hexagonal shaped CeO₂ nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, London, v. 28, n. 4, p. 1–6, 2016

JIANG, Z; GUO, Z.; SUN, B.; JIA, Y.; LI, M.; LIU, J. Highly sensitive and selective butanone sensors based on cerium-doped SnO₂ thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 145, n. 2, p.667-673, 2010.

JOHNSON Jr., D. W. Nonconventional Powder Preparation Techniques. **Ceramic Bulletin**, v.60, p.221-224, 1981.

KATAOKA, F.P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

KHADAR, Y.A.S.; BALAMURUGAN, A.; DEVARAJAN, V.P.; SUBRAMANJAN, R.; KUMAR, D.S. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt doped cerium oxide. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p.267-274, 2019.

KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V.; MENDEZ, U. O. Microwave hydrothermal and solvothermal processing of materials and compounds. In: CAO, W. (ed.). **The development and application of microwave heating**. IntechOpen, 2012, cap. 5.

KHODADADI, A.; MOHAJERZADEH, S.S.; MORTAZAVI, Y.; MIRI, A.M. Cerium oxide/SnO₂-based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 80, p. 267-271, 2011.

KILBOURN, B.T. **Cerium, a guide to its role in chemical technology**. Molycorp, n. 92-93444, 1992.

KIM, S. J.; HWANG, I. S.; NA, C. W.; KIM, I. D.; KANG, Y. C., LEE, J. H. Ultrasensitive and selective C₂H₅OH sensors using Rh-loaded In₂O₃ hollow spheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 46, p. 18560-18567, 2011.

KIM, Y.J.; CHO, J.W.; KIM, S.H. The characteristic of the ZnO nanowire morphology grown by the hydrothermal method on various surface-treated seed layers. **Materials Letters**, v.65, n.8, p.1161-1164,2011.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. Ed. New York: John Wiley and Sons, 1976.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KÖNIG, U.; PÖLLMANN, H.; ANGÉLICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 2, p.1-2, 2002.

KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice. **Materials Science and Engineering: B**, 139. 1–23, 2007

KROGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the concentration of imperfections in solids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 5, p. 208–223, 1958.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der farbanstriche. **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 12, p. 593-601, 1931.

KUMAR, S.; AHMED, B.; SINGH, A.; SINGH, A, OJHA, A. K. Experimental and theoretical investigations of unusual enhancement of room temperature ferromagnetism in nickel-cobalt codoped CeO₂ nanostructures. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 465, p.756-761, 2018.

LAHA, S. C.; RYOO, R. Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates. **Chemical Communications**, v.17, p. 2138-2139, 2013.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994). Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>. Acesso em: 15 abr. 2010.

LI, W. **The selectivity of UV-light activated metal oxide semiconductor gas sensors manifested by two competing redox processes**. 2015. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), McMaster University- Hamilton, Ontario, 2015.

LIN, T.; SHAH, S.B.; LI, L.W.; RONDÓN, E.O.O.; POST, J. Development of MOS sensor-based NH₃ monitor for use in poultry houses. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 127, p.708-715, 2016.

LIU, H., ZHANG, L., LI, K.H.H.; TAN, O.K. Microhotplates for Metal Oxide Semiconductor Gas Sensor Applications—Towards the CMOS-MEMS Monolithic Approach. **Micromachines**, v. 557, n. 9/11, 2018.

LOGAN, S. R. The origin and status of the Arrhenius equation. **Journal of Chemical Education**, v. 59, n. 4, p. 279-281, 1982.

LÓPEZ-MENA, E.R.; MICHEL, C.R.; MARTÍNEZ-PRECIADO, A.H.; ELÍANS-ZUNIGA, A. Simple Route to Obtain Nanostructured CeO₂ Microspheres and CO Gas Sensing Performance. **Nanoscale Research Letters**, v. 169, n. 12, p.1-2, 2017.

LOVÓN, A.; QUINTANA, J.L; ALMERINDO, G. I ; VALENÇA, G.P; BERNARDI, M.I.B; ARAÚJO,V.D ; RODRIGUES,T.S; DUTENHEFNER, P.A.R; FAJARDO,H.V. Preparation, structural characterization and catalytic properties of Co/CeO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol and hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 216, p.281-289, 2012.

MACIEL, A. P.; FARO, F.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Dióxido de estanho nanoestrutura do como sensor de Nox. **Cerâmica**, v. 49, p. 163-167, 2003.

MADEIRA, D. A **relação da frequência com o comprimento de onda eletromagnética**. 2010. Disponível em: <<http://dan-scientia.blogspot.com>>. Acesso em: 11 out. 2019.

MAJUMDER, D.; ROY, S. Development of Low-ppm CO Sensors Using Pristine CeO₂ Nanospheres with High Surface Area. **ACS Omega**, v. 18, p.100483, 2018.

MAHAJAN, S.; JAGTAP, S. Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review. **Applied Materials Today**, v. 3, p.4433-4440, 2020.

MALWADKAR, S.; BERAB, P.; SATYANARAYANA, C.V.V. Influence of cobalt on performance of Cu–CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO. **Journal of Rare Earths**, v. 38, n. 9, p.941-950, 2020.

MAMANI, Javier Bustamante. **Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel**. 200 f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MARTINS, T.S.; HEWER, T.L. R.; FREIRE, R.S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p.2001-2006, 2007.

MASLAKOV, K. I.; TETERIN, Y. A.; RYZHKOV, M. V.; POPEL, A. J.; TETERIN, A. Y.; IVANOV, K. E.; KALMYKOV, S. N.; PETROV, V. G.; PETROV, P. K.; FARNAN, I. The electronic structure and the nature of the chemical bond in CeO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 23, p.16167-16175, 2018.

MATOVIĆ, B. Z.; BUČEVAC, D. M.; ROSIĆ, M.; BABIĆ, B. M.; DOHCEVIĆ-MITROVIĆ, Z. D.; RADOVIĆ, M. B.; POPOVIĆ, Z.V. Synthesis and characterization of Cu-doped ceria nanopowders, **Ceramics International**, vol. 37, p. 3161-3165, 2011.

McBRIDE, J. R.; HASS, K. C.; POINDEXTER, B. D.; WEBER, W. H. Raman and x-ray studies of Ce_{1-x} RE_xO_{2-y}, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. **Journal of Applied Physics**, n. 76, p.2435, 1994.

MENG, L.Y.; WANG, B.; MA, M.-G.; e LIN, K.L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 63-83, 2016.

MICHEL, C. R.; MARTÍNEZ-PRECIADO, A.H. CO sensor based on thick films of 3D hierarchical CeO₂ architectures. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 197, p.177-184, 2014.

MIGUEL, A.M.G.S.; DÍAZ, C.M.M.; GUTIÉRREZ, I.G.; BRAVO, A.M.; JIMÉNEZ, E.T.; GARRIDO, J. A. M. Intoxicación aguda por monóxido de carbono durante la gestación. **Progresos de Obstetricia y Ginecología**, v. 58, n. 7, p.319-322, 2015.

MIRZAEI, A.; PARK, S.; KHEEL, H.; SUN, G.J.; LEE, S.; LEE, C. ZnO-capped nanorod gas sensors. **Ceramics International**, v. 237, n. 5, p.6187-6197, 2016.

MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 42, p.749-775, 2016.

MISHRA, S.; SOREN, S.; DEBNATH, A.K.; ASWAL, D.K.; DAS, N.; PARHI, P. Rapid microwave – Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanoparticles for simultaneous adsorption/photodegradation of organic dyes under visible light. **Optik**, v. 169, p.125-136, 2018.

MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and optical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**. V. 129, p. 63-69, 2000.

MOORES, A. Bottom up, solid-phase syntheses of inorganic nanomaterials by mechanochemistry and aging. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 12, p.33-37, 2018.

MORAG, A.; JELINEK, R. “Bottom-up” transparent electrodes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 482, p.267-289, 2015.

MOULDER, J.F.; CHASTAIN, J.; KING, R.C., **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, 1995.

MOUSAVI-KAMAZANI, M.; AZIZI, F. Facile sonochemical synthesis of Cu doped CeO₂ nanostructures as a novel dual-functional photocatalytic adsorbent. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 58, p.104695, 2019.

MUCCILLO, E. N. S.; PROFÍRIO, T. C.; TADOKORO, S. K.; REY, J. F. Q.; ROCHA, R. A.; STEIL, M. C.; MUCCILLO, R. Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas, **Cerâmica**, v. 51, p. 157-162, 2005

NAIK, K.; TIEN, T. Y. Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 39, n. 3, p.311-315, 1978.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds part A: theory and applications in inorganic chemistry**. 6 ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2009.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJADI, S.M.; SAJJADI, M.; ISSAABADI, Z.: Chapter 1 – An Introduction to Nanotechnology. **Interface Science and Technology**, v. 28, p.1-27, 2019.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJADI, S.M.; SAJJADI, M.; ISSAABADI, Z.: Chapter 4 – Applications of Nanotechnology in Daily Life. **Interface Science and Technology**, v. 28, p.113-146, 2019.

NATILE, M. M.; GLISENTI, A. **Nanostructured CeO₂ Powders by XPS**. **Surface Science Spectra**, v. 13, n. 1, p.17-30, dez. 2006. American Vacuum Society.

NOGUEIRA, I.; SILVA, J.; CUNHA, S. **Mecanismos de toxicidade**. 2015. Disponível em: <<https://toxicologia1415ffup.wixsite.com>>. Acesso em: 19 nov. 2019.

OLIVEIRA, M. J. C.; QUIRINO, M.R.; NEIVAL, L.S.; GAMA, L.; OLIVEIRA, J.B. de. Síntese de óxido de cério (CeO_2) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por microondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 63, p.170-174, 2011.

OLIVEIRA, T. F. de. **Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X**. 2005, 161f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Departamento de Engenharia Industrial. Rio de Janeiro, 2005.

ONUTAI, S.; JIEMSIRILERS, S.; THAVOMITI, P.; KOBAYASHI, T. Fast microwave syntheses of fly ash based porous geopolymers in the presence of high alkali concentration. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p.9866-9874, 2016.

ORTEGA, P.P.; ROCHA, L.S.R.; CORTÉS, J.A.; BUONO, C.; PONCE, M.A.; SIMÕES, A.Z.: Towards carbon monoxide sensors base to europium doped cerium dioxide. **Applied Surface Science**, v. 464, p.692-699, 2019.

PALARD, M.; BALENCIE, J.; MAGUER, A.; HOCHEPIED, J.-F. Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pure and doped cerium oxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v.120, p. 79–88, 2010.

PARDO, S. S.; QUIJANO, C. M.; MELÉNDEZ, H. J. Síndrome de dificultad aguda a intoxicación por monóxido de carbono, reporte de caso: A cute respiratory distress syndrome secondary to monoxide poisoning: A case report. **Acta Colombiana de Cuidado Intensivo**, v. 19, n. 4, p.257-262, 2019.

PASSAGLI, M. **Toxicologia forense: teoria e prática**. 4a ed. Campinas: Millennium; 2013.

PATIL, V.L.; VANALAKAR, S.A.; PATIL, P.S. KIM, J.H. Fabrication of nanostructured ZnO thin films based NO_2 gas sensor via SILAR technique. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.239, p. 1185-1193,2017.

PFAU, A.; SCHIERBAUM, K.D. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO_2 surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. **Surface Science**, v. 1, n. 321, p.71-80, 1994.

PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of CeO_2 nanowires for using as a photocatalytic material. **Materials Letters**, v. 196, p. 61–63, 2017

PIELICHOWSKA, K.; NOWICKA, K. Analysis of nanomaterials and nanocomposites by thermoanalytical methods. **Thermochimica Acta**, v. 675, p.140-163, 2019.

PINATTI, I. M.; MAZZO, T.M.; GONÇALVES, R.F.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; ROSA, I.L.V. CaTiO_3 and $\text{Ca}_{1-3x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$: Photoluminescence and morphology as a result of hydrothermal microwave methodology. **Ceramics International**. V. 42, p. 1352–1360, 2016.

PLATA, J. J.; MÁRQUEZ, A. M.; SANZ, J. F. Eletron mobility via polaron hopping in bulk ceria: A first-principles study. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 177, p.14502-14509, 2013.

POURFAYAZ, F.; KHODADADI, A.; MORTAZAVI, Y.; MOHAIERZADEH, S.S. CeO₂ doped SnO₂ sensor selective to ethanol in presence of CO, LPG and CH₄. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 108, n. 2, p.172-176, 2005.

RAJESHKUMAR, S.; NAIK, P. Synthesis and biomedical applications of Cerium oxide nanoparticles – A Review. **Biotechnology Reports**, v. 17, p.1-5, 2018.

RAMACHANDRAN, M.; SUBADEVI, R.; SIVAKUMAR, M. Role of pH on synthesis and characterization of cerium oxide (CeO₂) nano particles by modified co-precipitation method. **Vacuum**, v. 161, p.220-224, 2019.

RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J.; PERES, H. E. M. Sensores de Gás. **Sensores: Tecnologias e Aplicações**, v. 1, 2004 p. 267-316.

RAUB, J. **Carbon Monoxide**. Geneva: World Health Organization, 1999. 457 p.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. Ed. New York: John Wiley and Son, 1995.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2. Ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 558 p.

RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, J. E Princípios Básicos de XAS e XPS. **Chemkeys**, n. 2, p.1-23, 2018.

RICCARDI, C.S; LIMA, R.C.; SANTOS, M.L.; BUENO, P.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Preparation of CeO₂ by a simple microwave–hydrothermal method. **Solid State Ionics**, v. 180, p.288-291, 2009.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.

ROCHA, L. S. R.; CILENSE, M.; PONCE, M.A.; ALDAO, C. M.; OLIVEIRA, L.L.; LONGO, E.; SIMOES, A. Z. Novel gas sensor with dual response under CO(g) exposure: Optical and electrical stimuli. **Physica B- Condensed Matter**, v. 536, p. 280-288, 2018.

ROCHA, L.S.R.; FOSCHINI, C.R.; SILVA, C.C.; LONGO, E.; SIMÕES, A.Z. Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route. **Ceramics International**, v. 42, p. 4539-4545, 2016.

ROCHA, L. S. R.; AMORESI, R. A. C.; DUARTE, T. M.; MARIANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; ALDAO, C. M.; SIMÕES, A. Z.; PONCE, M. A.; LONGO, E. Experimental and theoretical interpretation of the order/disorder clusters in CeO₂:La. **Applied Surface Science**, v.510, p.145216, 2020.

ROCHA, R. A. **Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de céria-gadolínia**. 2001. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2001

RODRIGUES, A. **Deposição, caracterização e aplicação de filmes nanoestruturados de ZnO: Biossensores de glicose e ureia**. 2014. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

RÓZ, A.L.; LEITE, F.L.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA, O.N. **Coleção Nanociência e Nanotecnologia: Nanoestruturas**, v.1, Editora Elsevier, 2014.

SANCHEZ, Florence; SOBOILEV, Konstantin. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 11, p.2060-2071, 2010.

SANTOS, Adriana Paula Batista dos. **Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades estruturais e morfológicas de nanotubos a base de La e Ce obtidos por via hidrotérmica alcalina sem templates**. 2018. 156 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

SANTOS, C.P. **Fabricação e caracterização de filmes espessos de CeO₂ puro para aplicações em sensores de gás**. 2016. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

SARANYA, J.; RANJITH, K. S.; SARAVANAN, P.; MANGALARAJ, D.; KUMAR, R. T. R. Cobalt-doped cerium oxide nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p.218-224, 2014.

SARANYA, J.; RANJITH, K. S.; SARAVANAN, P.; MANGALARAJ, D.; KUMAR, R. T. R. Cobalt-doped cerium oxide nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. **Material Science in Semiconductor Processing**, p.7, 2014.

SEGAL, D. **Chemical synthesis of advanced ceramic materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.

SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, p.1297-1305, 1997.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 556p.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica Section C**, A32, p. 751, 1976.

SILVA, L. F.; CATTO, A. C.; JUNIORAVANSI, W.; CAVALCANTE, L. S.; MASTELARO, V. R.; ANDRÉS, J.; AGUIR, K.; LONGO, E. Acetone gas sensor based on α -Ag₂WO₄ nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 683, p. 186-190, 2016.

SILVA, L.F.; PEKO, J. C. M; CATTO, A. C.; BERNARDINI, S.; MASTELARO, V. R.; AGUIR, K.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. UV-enhanced ozone gas sensing response of ZnO-SnO₂ heterojunctions at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v.240 p.573-579, 2017.

SIMONENKO, T.L.; KALININA, M.V.; SIMONENKO, N.P, SIMONENKO, E.P.; GLOMOV, O.V.; MEL'NIKOVA, N.A.; MURIN, I.V.; SHICHALIN, O.O.; PAPYNOV, E.K.; SHILOVA, O.A. Spark plasma sintering of nanopowders in the CeO₂-Y₂O₃ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes. **Ceramics International**, v. 44, n. 16, p.19879-19884, 2018.

SIMONENKO, T. L.; IMONENKO, N. O.; MOKRUSHIN, A. S.; SIMONENKO, E. P.; GLUMOV, O. V; MEL'NIKOVA, N. A.; MURIN, I. V.; KALININA, M. V; SHILOVA, O. A; SEVASTYNOV, V. G; KUZNETSOV, N. T. Microstructural, electrophysical and gas-sensing properties of CeO₂-Y₂O₃ thin films obtained by the sol-gel process. **Ceramics International**, v. 46, n. 1, p. 121-131, 2020.

SINGH, R. K.; KUMAE, R.; SINGH, D. P.; SAVU, R.; MOSHKALEV, S. A. Progress in microwave-assisted synthesis of quantum dots (graphene/carbon/semiconducting) for bioapplications: a review. **Materials Today Chemistry**, v. 12, p.282-314, 2019.

SIQUEIRA JÚNIOR, J. M. **Síntese e Estudos Estruturais de Materiais Inorgânicos para Aplicação em Dispositivos Eletroquímicos**. Rio de Janeiro, 2013. 189 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SIQUEIRA JÚNIOR, J. M.; BRUM MALTA, L. F.; GARRIDO, F. M. S.; OGASAWARA, T.; MEDEIROS, M. E. Raman and Rietveld structural characterization of sintered alkaline earth doped ceria. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, p. 957-964. 2012.

SKOFIC, I. K.; STURM, S., CEH, M.; BUKOVEC, N. CeO₂ thin films by sol-gel deposition and annealed in air or argon. **Thin Solid Films**. v.422, p.170-175, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Trad. Ignez Caracelli et al. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman. 2002.

SKORODUMOVA, N.V.; SIMAK, S.I.; LUNDQVIST, B.I.; ABRIKOSOV, I.A.; JOHANSSON, B. Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria. **Physical Review Letters**, v. 89, p. 166601, 2002.

SOHN, H.; SOYKAL, I. I.; ZHANG, S.; SHAN, J.; TAO, F.; MILLER, J. T.; OZKAN, U. S. Effect of Cobalt on Reduction Characteristics of Ceria under Ethanol Steam Reforming Conditions: AP-XPS and XANES Studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 27, p.14631-14642, 2016.

SOUSA FILHO, P. C. de; SERRA, O.A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p.679-696, 2015.

SPANIER, J.E.; ROBINSON, R. D.; ZHANG, F.; CHAN, S.W.; HERMAN, I. P. Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering. **Physical Review B**, v. 64, p. 245407, 2001.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281–289, 1999.

SUN, L.; HUANG, X.; WANG, L.; e JANOTTI, A. Disentangling the role of small polarons and oxygen vacancies in CeO₂. **Physical Review B**, v. 95, p. 245101, 2017.

SUN, L.; HUANG, X.; WANG, L.; JANOTTI, A. Disentangling the role of small polarons and oxygen vacancies in CeO₂. **Physical Review B**, v. 95, n. 54, p.2451011-245101-8, 2017.

TANA; ZHANG, M; LI, J; LI, H; LI, Y; SHEN, W. Morphology dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 42, n. 2, p.179-183, 2009.

TAUB, S.; WILLIAMS, R. E. A.; WANG, X.; MCCOMB, D. W.; KILNER, J. A.; ATKINSON, A. The effects of transition metal oxide doping on the sintering of cerium gadolinium oxide. **Acta Materialia**, v. 81, p.128-140, 2014.

TEMERK, Y.; IBRAHIM, H. A new sensor based on In-doped CeO₂ nanoparticles modified glassy carbon paste electrode for sensitive determination of uric acid in biological fluids. **Sensors and Actuators B**, v. 224, p. 868-877, 2016.

TEMERK, Y.; IBRAHIM, H. A new sensor based on In-doped CeO₂ nanoparticles modified glassy carbon paste electrode for sensitive determination of uric acid in biological fluids. **Sensors and Actuators B**, v. 224, p. 868-877, 2016.

THOMPSON, P., COX, D. E.; HASTINGS, J. B. A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 79–83, 1987.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

TOSCANI, L. M.; CURYK, P. A.; ZIMICZ, M. G.; HALAC, E. B.; SALETA, M.E.; LAMAS, D.G.; LARRONDO, S.A. Methane catalytic combustion over CeO₂-ZrO₂-Sc₂O₃ mixed oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 587, p.117235, 2019.

VIEIRA, M.S. **Desenvolvimento de sensores de gases tóxicos com filme de ZnO usando o método de implantação iônica por imersão em plasma e deposição**. 2015. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

VILLAS-BÔAS, L. A.; SOUZA, D. P. F. Efeito da adição de óxido de cobalto na sinterização e propriedades elétricas da cerâmica Ce_{0,8} Gd_{0,2} O_{1,9} obtida a partir de nanopós. **Cerâmica**, p.285-290, 2014.

VINOTHKUMAR, G.; AMALRAJ, R.; BABU, K. S. Fuel-oxidizer ratio tuned luminescence properties of combustion synthesized Europium doped cerium oxide nanoparticles and its effect on antioxidant properties. **Ceramics International**, v. 43, p. 5457-5466, 2017.

WANG, C. X.; YIN, L.; ZHANG, L.; XIANG, D.; GAO, R. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. **Sensors**, v. 10, n. 3, p. 2088-2106, 2010.

WANG, G.; MU, Q.; CHEN, T.; WUANG, Y. Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, p. 202-207, 2010.

WANG, H.; ZHU, J.J.; ZHU, J.M.; LIAO, X.H.; XU, S.; DING, T.; CHEN, H.Y. Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, p. 3794-3799, 2002.

WEBER, I.T.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Development of gas sensors based on nanostructured SnO₂: the influence of microstructure on sensors performance. **Cerâmica**, v.46, n.299, p.156-159, 2000.

WEBER, W. H.; HASS, K. C.; MCBRIDE, J. R. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**, v. 48, p.178-185, 1993.

WEINMAYR, G.; ROMEO, E.; DE SARIO, M.; WEILAND, S.K.; FORASTIERE, F. Short-term effects of PM₁₀ and NO₂ on respiratory health among children with asthma or asthmalike symptoms: a systematic review and meta-analysis. **Environ Health Perspecti**, v. 118, n. 4, p. 449-457, 2010.

WOLCYRZ, M.; KEPINSKI, L. Rietveld refinement of the structural of CeOCl formed in Pd/CeO₂ catalyst: notes on the existence of a stabilized tetragonal phases of La₂O₃ in La-Pd-O system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 99, p. 409-413, 1992.

WOOD, D. **Envenenamiento por Monóxido de Carbono**. 2014. Disponível em: <<http://healthlibrary.epnet.com>>. Acesso em: 19 nov. 2019.

XIE, S.; WANG, Z.; CHENG, F.; ZHANG, P.; MAI, W.; TONG, Y. Ceria and ceria-based nanostructured materials for photoenergy applications. **Nano Energy**, v. 34, p.313-337, 2017.

YAMAZOE, N.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K. Oxide semiconductor gas sensors. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 7, n. 1, p. 63-75, 2003.

YAN, H.H.; SONG, P.; ZHANG, S.; YANG, Z.; WANG, Q. Facile synthesis, characterization and gas sensing performance of ZnO nanoparticles coated MoS₂ nanosheets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 118-125, 2016.

YAN, S.; LIANG, X; CANÇAO, H; MA, S; LU, Y. Synthesis of porous CeO₂-SnO₂ nanosheets gas sensors with enhanced sensitivity. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p.358-363, 2018.

YANG, Z.; YIN, Z.; ZHAO, Z.; YU, J.; LI, J.; REN, Z.; YU, G. Morphologies and magnetic properties of La-doped CeO₂ nanoparticles by the solvothermal method in a low magnetic field. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, p.122-148, 2019.

YOON, H.-K. Review: Application of the Arrhenius Equation in geotechnical engineering. **The Journal of Engineering Geology**, v. 24, n. 4, p. 575-581, 2014.

YUNUSA, Z.; HAMIDON, M. N.; KAISER, A.; e AWANG, Z. Gas Sensors: A Review. **Sensors & Transducers**, v. 168, n. 4, p. 61-7, 2014.

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

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