

# RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,  
o texto completo desta tese será  
disponibilizado somente a partir  
de 01/06/2023



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Câmpus de São José do Rio Preto

Cecilia de Almeida Zito

**Sensores à base de  $\text{CeO}_2$  e óxido de grafeno reduzido/ $\text{CeO}_2$  para detecção  
de  $\text{CO}_2$  ou compostos orgânicos voláteis**

São José do Rio Preto  
2021

Cecilia de Almeida Zito

**Sensores à base de CeO<sub>2</sub> e óxido de grafeno reduzido/CeO<sub>2</sub> para detecção de CO<sub>2</sub> ou compostos orgânicos voláteis**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química do Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – 2016/25267-9  
2018/08271-7

Orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

São José do Rio Preto  
2021

Z82s

Zito, Cecilia de Almeida

Sensores à base de CeO<sub>2</sub> e óxido de grafeno reduzido/CeO<sub>2</sub> para detecção de CO<sub>2</sub> ou compostos orgânicos voláteis / Cecilia de Almeida Zito. -- São José do Rio Preto, 2021

119 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Diogo Paschoalini Volanti

1. Química Inorgânica. 2. Dióxido de carbono. 3. Compostos orgânicos voláteis. 4. Óxido de cério. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Cecilia de Almeida Zito

**Sensores à base de CeO<sub>2</sub> e óxido de grafeno reduzido/CeO<sub>2</sub> para detecção de CO<sub>2</sub> ou compostos orgânicos voláteis**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química do Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – 2016/25267-9  
2018/08271-7

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti  
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto  
Orientador

Prof. Dr. Hudson Wallace Pereira de Carvalho  
CENA/USP

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro  
IFSC/USP

Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões  
UNESP – Câmpus de Guaratinguetá

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sylvania Lanfredi  
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

São José do Rio Preto  
01 de dezembro de 2021

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à FAPESP pela concessão das bolsas de pesquisa, sob os processos n° 2016/25267-8 e 2018/08271-7, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Agradeço aos laboratórios multiusuários pelo uso dos equipamentos, sem os quais essa pesquisa não teria sido realizada. Agradeço ao LSQA/IBILCE-Unesp pelo uso dos equipamentos das técnicas de DRX, ATR-FTIR, BET e TG. Também agradeço ao LMA/IQ-Unesp pelas análises de MEV; ao LCE/UFSCar pelas análises de MET; ao LMEOA/IQ-Unicamp pelas análises de Raman; ao LNNano/CNPEM pelas análises de XPS e MET; à Embrapa pelas análises de CHN.

Parte da pesquisa foi apoiada pelos laboratórios abertos do CTI Renato Archer, incluindo o CTI-Nano (integrante do SisNano). Aqui aproveito para agradecer a Dra. Talita Mazon pela colaboração nos projetos desenvolvidos.

Partes dessa pesquisa foram realizadas na linha de luz P07 em PETRA III no DESY (Hamburgo, Alemanha), membro da Associação Helmholtz HGF, e agradeço a equipe da linha de luz pelo auxílio nos experimentos. Agradeço imensamente a Dra. Ann-Christin Dippel pelo auxílio nos experimentos, processamento e interpretação de dados de espalhamento total. *Parts of this research were performed at P07 beamline at PETRA III at DESY (Hamburg, Germany), a member of the Helmholtz Association HGF, and I thank the beamline staff for the assistance in the experiments. I am very grateful to Dr. Ann-Christin Dippel for helping with experiments, processing and interpretation of total scattering data.*

Agradeço a Profa. Dra. Dorota Koziej pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa por um ano e por todo apoio e orientação. Também agradeço aos membros de seu grupo de pesquisa, em especial ao Lukas Grote, pelo apoio e ajuda. *I thank Prof. Dr. Dorota Koziej for the opportunity of working in her research group for one year and for all support and valuable guidance. I also thank the members of her research group, in particular Lukas Grote, for all support and help.*

Agradeço ao Prof. Dr. Diogo P. Volanti pela oportunidade em trabalharmos juntos nos últimos sete anos. Sou muito grata por toda confiança depositada em mim e agradeço toda orientação, dedicação, ajuda e ensinamentos para realização desse e de outros trabalhos.

Sem mencionar nomes, gostaria de agradecer a toda a equipe do Laboratório de Materiais para Sustentabilidade/IBILCE-Unesp pela amizade e companheirismo ao longo dos últimos anos, além da oportunidade de trabalhar com vocês.

Agradeço com muito carinho ao Tarcísio pela amizade, companheirismo, motivação e paciência. Muitas conquistas apenas foram possíveis pelo seu apoio e parceria.

Por fim, gostaria de agradecer às pessoas mais importantes da minha vida, minha família, que me apoiaram incondicionalmente durante os últimos dez anos de meus estudos. Agradeço aos meus pais, meus irmãos (Bruno e Rafaela), minha tia e minha avó, que sempre tornaram todas as dificuldades suportáveis. Em especial, sou eternamente grata à minha mãe, Nilza, por zelar sempre por mim.

Agradeço a todos que de alguma maneira auxiliaram na conclusão desse trabalho.

## RESUMO

No presente estudo, avaliou-se o efeito do controle morfológico e da modificação com óxido de grafeno reduzido (RGO) nas propriedades de nanoestruturas de  $\text{CeO}_2$  como sensores químico-resistivos para detecção de  $\text{CO}_2$  ou compostos orgânicos voláteis (COVs). Os materiais foram sintetizados pelo método hidro/solvotérmico assistido por micro-ondas, sendo posteriormente caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, análise de área superficial específica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, e análise da função de distribuição de pares atômicos obtida pelo espalhamento total de raios X. A detecção de  $\text{CO}_2$  foi estudada utilizando as nanoesferas ocas do tipo gema-casca de  $\text{CeO}_2$ , com o objetivo de avaliar o efeito do controle morfológico nas propriedades do material como sensor. Os testes foram realizados a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e em umidade relativa (UR) entre 30 e 70%. Foi verificado que as nanoesferas ocas de  $\text{CeO}_2$  exibiram maior sensibilidade ao  $\text{CO}_2$ , elevada estabilidade, reversibilidade e respostas mais rápidas em comparação às nanopartículas comerciais de  $\text{CeO}_2$ . Tais melhorias puderam ser atribuídas à estrutura oca e porosa, que permite maior difusão de gases e tem maior área superficial. Assim, foi evidenciado o efeito positivo do controle morfológico no superior desempenho do sensor de  $\text{CO}_2$ . Já os testes como sensor de COVs foram conduzidos para nanoesferas de  $\text{CeO}_2$  puras e nanocompósitos RGO/ $\text{CeO}_2$  contendo diferentes concentrações de RGO, de modo a estudar o impacto da modificação do  $\text{CeO}_2$  com RGO. Os estudos foram realizados a temperatura ambiente ( $23,7\text{ }^\circ\text{C}$ ) e UR entre 34 e 70%. Todos os sensores produzidos foram mais sensíveis e seletivos para a trietilamina, quando comparado aos outros COVs analisados. Contudo, os nanocompósitos RGO/ $\text{CeO}_2$  apresentaram um aumento de sensibilidade e seletividade em relação às nanoesferas de  $\text{CeO}_2$  puras, mostrando que a modificação com RGO também pode ser empregada para melhorar o desempenho do sensor à base de  $\text{CeO}_2$ . Assim, esse estudo apresenta duas abordagens diferentes para obtenção de sensores à base de  $\text{CeO}_2$  altamente sensíveis a  $\text{CO}_2$  e COVs, cuja operação se dá em condições de baixas temperaturas e em presença de umidade.

**Palavras-chave:** Dióxido de cério. Estruturas ocas. Dióxido de carbono. Compósitos. Sensores.



## ABSTRACT

In this study, the effect of morphological control and modification with reduced graphene oxide (RGO) were evaluated on the properties of CeO<sub>2</sub> nanostructures as chemoresistive sensors for the detection of CO<sub>2</sub> or volatile organic compounds (VOCs). The materials were synthesized by the microwave-assisted hydro/solvothermal method and were further characterized by the techniques of X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, specific surface area analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, and pair distribution function analysis obtained by total X-ray scattering. The detection of CO<sub>2</sub> was performed by using the hollow yolk-shell CeO<sub>2</sub> nanospheres to evaluate the effect of morphological control on the material's sensing properties. The tests were carried out at 100 °C and in relative humidity (RH) between 30 and 70%. It was found that hollow CeO<sub>2</sub> nanospheres exhibited greater sensitivity to CO<sub>2</sub>, higher stability, reversibility, and faster responses than commercial CeO<sub>2</sub> nanoparticles. Such improvements could be attributed to the hollow and porous structure, which allows for greater diffusion of gases and higher surface area. Thus, the positive effect of morphological control on the superior performance of the CO<sub>2</sub> sensor was shown. The tests as VOC sensors were conducted for pure CeO<sub>2</sub> nanospheres and RGO/CeO<sub>2</sub> nanocomposites containing different concentrations of RGO to study the impact of the modification of CeO<sub>2</sub> with RGO. The studies were carried out at room temperature (23.7 °C) and RH between 34 and 70%. All sensors were more sensitive and selective for triethylamine when compared to other VOCs. However, the RGO/CeO<sub>2</sub> nanocomposites showed an increase in sensitivity and selectivity compared to pure CeO<sub>2</sub> nanospheres, showing that the modification with RGO can also be used to improve the performance of CeO<sub>2</sub>-based sensor. Thus, this study presents two different approaches to obtain sensors based on CeO<sub>2</sub> that are highly sensitive to CO<sub>2</sub> and VOCs, which operate under conditions of low temperatures and in the presence of humidity.

**Keywords:** Cerium dioxide. Hollow structures. Carbon dioxide. Composites. Sensors.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Ilustração do mecanismo sensor de um OxMS do tipo-n para detecção de compostos redutores. Um sensor baseado em nanofios de SnO<sub>2</sub> (tipo-n) ao ser depositado em um eletrodo e aquecido na presença de ar, fornece sítios para adsorção de O<sub>2</sub>. O O<sub>2</sub> adsorvido extrai elétrons da banda de condução do SnO<sub>2</sub>, formando as espécies iônicas de oxigênio (O<sub>x</sub><sup>-</sup>) e a camada de depleção. Ao reagir com etanol (reductor), a camada de depleção é diminuída devido à reação entre etanol e O<sub>x</sub><sup>-</sup> que libera os elétrons previamente capturados. Conseqüentemente, há uma diminuição da resistência elétrica do sensor. O sensor ao ser exposto ao ar puro novamente, tem o retorno de sua resistência para a condição inicial..... 19
- Figura 2** – Principais limitações da operação de sensores químico-resistivos. (a) Comparação entre a sensibilidade do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 50 ppm de H<sub>2</sub>S a temperatura ambiente e a 300 °C. (b) Curvas de resposta do sensor à base de ZnO para diferentes concentrações de H<sub>2</sub> operado a temperatura ambiente, onde há a irreversibilidade do sinal após exposição ao gás. (c) Seletividade dos sensores baseados em estruturas de SnO<sub>2</sub>, evidenciando a baixa capacidade de discriminação entre certos compostos mesmo com operação a 400 °C. (d) Efeito da umidade nas propriedades de estruturas hierárquicas de SnO<sub>2</sub> como sensor de CO. (Esquerda) resposta do sensor é reduzida, na maioria das temperaturas, quando operado em atmosfera úmida. (Direita) tempos de resposta e recuperação mais lentos para operação em UR de 25%, independente da temperatura de operação..... 21
- Figura 3** – Ilustração das possíveis configurações ocas. (a) Estrutura oca contendo apenas uma casca, (b) estrutura oca contendo múltiplas cascas, (c) estrutura oca do tipo gema-casca, (d) estrutura oca do tipo chocalho. A forma esférica é ilustrada, porém outras formas podem ser possíveis. .... 23
- Figura 4** – (a) Diagrama ilustrativo do mecanismo sensor de nanoesferas do tipo gema-casca de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, evidenciando a difusão dos gases, (b) porção da estrutura gema-casca, apresentando as áreas superficiais interna e externa para adsorção dos gases, criando uma camada de depleção mais efetiva..... 24
- Figura 5** – Estrutura do CeO<sub>2</sub>. (a) coordenação do íon Ce<sup>4+</sup> com oito íons de oxigênio, (b) coordenação do íon O<sup>2-</sup> com quatro íons Ce<sup>4+</sup>. (c) Estrutura cristalina da fase cúbica de corpo centrado (fluorita) do CeO<sub>2</sub>. .... 26
- Figura 6** – (a) Ilustração dos métodos mais comuns de síntese do grafeno. (b) Avaliação dos métodos mais comuns de preparo do grafeno em termos de qualidade do grafeno obtido (Q),

custo do método (C), sendo que um baixo valor indica um alto custo de produção, possibilidade de produção em larga escala (E), pureza (P) e rendimento do processo (R). .....	29
<b>Figura 7</b> – Modelo do GO em diferentes estágios de redução por tratamento térmico em (a) temperatura ambiente, (b) 100 °C, (c) 220 °C, (d) 500 °C. As regiões de tons de cinza escuro representam ligações de carbono $sp^2$ e as áreas em cinza claro representam carbonos com hibridização $sp^3$ ligadas a grupos de oxigênio, que estão mostrados por pequenos pontos. ....	32
<b>Figura 8</b> – (a) Visão geral das emissões de gases de efeito estufa nos Estados Unidos em 2019. (b) Emissão total anual de $CO_2$ no mundo. As medidas de emissão são apenas provenientes de combustíveis fósseis e produção de cimento, não incluindo o uso de terra (desmatamento, queimadas etc.). .....	36
<b>Figura 9</b> – Aparato de micro-ondas empregado para sínteses hidro/solvotérmicas. A imagem mostra a cavidade do micro-ondas contendo o reator de PTFE selado com tampa de aço inoxidável, e, ainda, o controlador de temperatura à direita. ....	44
<b>Figura 10</b> – Ajuste entre as funções $G(r)$ experimental e calculada do calibrante $LaB_6$ na faixa de $r$ entre 1,5 e 60 Å para obtenção dos parâmetros instrumentais. A PDF foi obtida empregando $Q_{max}$ de 17,5 Å. ....	50
<b>Figura 11</b> – Sistema de medidas de detecção de $CO_2$ . (a) Eletrodo interdigitais de Pt para medida de resistência contendo uma amostra depositada (direita) e aquecedor de Pt na parte traseira (esquerda). (b,c) Tampa da câmara de medida contendo as conexões para medida de resistência em (b) e aquecimento em (c). (d) Câmara de PTFE para medidas com a tampa hermeticamente fechada, contendo entrada e saída de gás para fluxo de ar contínuo. (e,f) Controladores de vazão mássicos para gases para mistura do gás analito ( $CO_2$ ) com o gás de arraste (ar sintético) e controle da umidade na câmara. (g) Fonte de alimentação de corrente contínua para aquecimento do eletrodo (acima) e eletrodo programável modelo 617–Keithley para medida da resistência elétrica (abaixo). ....	52
<b>Figura 12</b> – Caracterização das nanoesferas do tipo gema-casca de $CeO_2$ . (a,b) Imagens de MEV. (c) Espectro de EDX. (d-f) Imagens de MET das nanoesferas elucidando a estrutura de um caroço com um espaço de menor densidade de partículas entre a casca que tem novamente maior densidade de partículas. (g) Padrão de SAED com os halos de difração indexados à fase cúbica do $CeO_2$ . (h,i) Imagens de MET-AR. ....	55
<b>Figura 13</b> – Caracterização das nanoesferas do tipo gema-casca de $CeO_2$ . (a) Difratoograma de raios X, com os picos de difração da referência de $CeO_2$ ICSD: 72155 mostrados em linhas azuis. (b) Espectro Raman. (c) Espectro de ATR-FTIR. (d) Aumento da região de 1750–800	

cm <sup>-1</sup> do espectro mostrado em (c), evidenciando as bandas relacionadas às espécies de carbonato. ....	57
<b>Figura 14</b> – Espectros de XPS das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> tipo gema-casa. (a) Espectro de XPS de todo espectro. (b) XPS-AR do nível Ce 3d, onde as emissões v <sup>0</sup> (u <sup>0</sup> ) e v' (u') são características de Ce <sup>3+</sup> . (c) Espectro de XPS-AR do nível O 1s.....	58
<b>Figura 15</b> – Resultados de I(Q), S(Q) e F(Q) das nanoesferas tipo gema-casca de CeO <sub>2</sub> obtidos dos experimentos de espalhamento total de raios X. A imagem inserida no gráfico superior corresponde ao aumento da região entre 10 e 20 Å <sup>-1</sup> dos dados de I(Q). ....	59
<b>Figura 16</b> – Modelagem entre a função G(r) experimental (obtida com Q <sub>máx</sub> de 18,1 Å <sup>-1</sup> ) e calculada das nanoesferas gema-casca de CeO <sub>2</sub> . (a) Modelagem utilizando uma única fase (estrutura cúbica do CeO <sub>2</sub> ) na faixa entre 1,5 e 50 Å. (b) Aumento da Figura a, mostrando a região entre 1,5 e 7 Å. Os desvios entre dados experimentais e modelo ficam evidentes para as primeiras esferas de coordenação do CeO <sub>2</sub> . Os pares atômicos correspondentes estão indicados acima dos picos. (c) Modelagem utilizando duas fases idênticas da estrutura cúbica do CeO <sub>2</sub> com diferentes fatores de escala e spd. (d) Aumento da Figura c, mostrando a região entre 1,5 e 7 Å. Os pares atômicos correspondentes estão indicados acima dos picos. ....	61
<b>Figura 17</b> – Fotografias das misturas após a etapa final de síntese do (a) GO e (b) Ox-GO. .	63
<b>Figura 18</b> – Difratoogramas de raios X do GO e Ox-GO, nos quais a reflexão (001) corresponde à distância entre as camadas. ....	64
<b>Figura 19</b> – Resultados I(Q) obtidos dos experimentos de espalhamento total de raios X. As reflexões denotadas como gr correspondem a picos da grafite. ....	65
<b>Figura 20</b> – (a) Experimental PDFs do GO e Ox-GO. (b) PDFs na faixa de ordem de curto alcance com simulação da grafite, utilizando os dados cristalográficos da referência (TRUCANO; CHEN, 1975). (c) Distâncias de ligação entre os átomos de carbono nos anéis aromáticos da grafite para efeitos de comparação.....	67
<b>Figura 21</b> – (a) Espectros Raman do GO e Ox-GO. (b) Espectros de ATR-FTIR do GO e Ox-GO. ....	68
<b>Figura 22</b> – Caracterização da superfície do GO e Ox-GO por XPS. (a) Espectros de XPS de longo alcance. Espectros de XPS-AR na região do (b) C 1s, e (c) O 1s. ....	70
<b>Figura 23</b> – Imagens de MEV em diferentes magnificações do (a-c) GO, e (d-f) Ox-GO. ....	71
<b>Figura 24</b> – Fotos das dispersões de GO e Ox-GO em diferentes solventes na concentração de 0,5 mg mL <sup>-1</sup> . As fotos mostram as dispersões imediatamente após ultrasonicação, após 24 h e após uma semana. ....	72

<b>Figura 25</b> – Difratoogramas de raios X das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO/CeO <sub>2</sub> , cujas reflexões estão indexadas à estrutura fluorita do CeO <sub>2</sub> (ICSD: 72155). .....	73
<b>Figura 26</b> – Imagens de MEV em diferentes magnificações das amostras de (a,b) nanoesferas de CeO <sub>2</sub> , (c,d) 1% RGO/CeO <sub>2</sub> , (e,f) 2% RGO/CeO <sub>2</sub> , (g,h) ) 5% RGO/CeO <sub>2</sub> . .....	75
<b>Figura 27</b> – Espectros de EDX das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO/CeO <sub>2</sub> com diferentes concentrações de RGO. ....	76
<b>Figura 28</b> – (a,b) Imagens de MET em diferentes magnificações das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> . (c) Imagem de MET-AR do CeO <sub>2</sub> puro. (d,e) Imagens de MET em diferentes magnificações do nanocompósito 5% RGO/CeO <sub>2</sub> . (f) Imagem de MET-AR do 5% RGO/CeO <sub>2</sub> . ....	77
<b>Figura 29</b> – Modelagem entre a função $G(r)$ experimental (obtida com $Q_{\max}$ de $17,8 \text{ \AA}^{-1}$ ) e calculada na região de $r$ entre 1,5 a $60 \text{ \AA}$ para (a) nanoesferas de CeO <sub>2</sub> , (b) 1% RGO/CeO <sub>2</sub> , (c) 2% RGO/CeO <sub>2</sub> , (d) 5% RGO/CeO <sub>2</sub> . Em todos os casos foram utilizadas duas fases idênticas da fase cúbica do CeO <sub>2</sub> com diferentes fatores de escala e spd. ....	79
<b>Figura 30</b> – (a) Espectros Raman e (b) espectros de ATR-FTIR das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO/CeO <sub>2</sub> . .....	81
<b>Figura 31</b> – Caracterização da superfície das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósito 5% RGO/CeO <sub>2</sub> por meio da técnica de XPS. (a) Espectros de XPS de varredura. Espectros de XPS-AR dos níveis (b) C 1s, (c) O 1s, e (d) Ce 3d. ....	82
<b>Figura 32</b> – Desempenho sensor de CO <sub>2</sub> das nanoesferas do tipo gema-casca a temperatura ambiente e 30% UR. (a) Variação da resistência do sensor durante pulsos de CO <sub>2</sub> no intervalo de concentração de 150 a 2400 ppm. (b) Sinal e tempo de resposta do sensor em função da concentração de CO <sub>2</sub> . ....	84
<b>Figura 33</b> – Desempenho como sensor de CO <sub>2</sub> das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO <sub>2</sub> . (a) Variação do sinal para a faixa de concentração de 150 a 2400 ppm de CO <sub>2</sub> em função da temperatura em UR de 70%. (b) Variações da resistência do sensor durante os pulsos de CO <sub>2</sub> no intervalo de concentração de 150 a 2400 ppm em diferentes condições de umidade (UR de 30 a 70%). (c) Variação do sinal em função da concentração de CO <sub>2</sub> a 100 °C e em UR de 30 a 70%. ....	85
<b>Figura 34</b> – (a,b) Imagens de MEV de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> comercial em diferentes magnificações. ....	87
<b>Figura 35</b> – Comparação do desempenho como sensor de CO <sub>2</sub> de nanoesferas do tipo gema-casca e nanopartículas comerciais de CeO <sub>2</sub> a 100 °C e UR de 70%. (a) Variação da resistência dos sensores após exposição ao CO <sub>2</sub> o intervalo de concentração de 150–2400 ppm. (b) Tempos de resposta e recuperação para 2400 ppm de CO <sub>2</sub> das nanoesferas gema-casca de CeO <sub>2</sub> . (c)	

Tempo de resposta e irreversibilidade para 2400 ppm de CO <sub>2</sub> das partículas comerciais de CeO <sub>2</sub> . (d) Sinal de ambos os sensores em função da concentração de CO <sub>2</sub> .....	88
<b>Figura 36</b> – Curvas TG de adsorção de CO <sub>2</sub> das nanoesferas gema-casca de CeO <sub>2</sub> e nanopartículas comerciais de CeO <sub>2</sub> a 100 °C. ....	89
<b>Figura 37</b> – Desempenho como sensor das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> puras a temperatura ambiente. (a) Sinal para 200 ppm de diferentes COVs em UR de 34, 56 e 70%. (b–d) Variação do sinal do sensor mediante à exposição a diferentes concentrações de TEA (5–200 ppm) em UR de (b) 34%, (c) 56%, e (d) 70%. ....	92
<b>Figura 38</b> – Estudo do desempenho como sensor de TEA a temperatura ambiente em 70% de UR. (a–c) Variação do sinal mediante à exposição a diferentes concentrações de TEA (5–200 ppm) para os nanocompósitos (a) 1% RGO/CeO <sub>2</sub> , (b) 2% RGO/CeO <sub>2</sub> e (c) 5% RGO/CeO <sub>2</sub> . (d) Variação do sinal em função da concentração de TEA para as nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO/CeO <sub>2</sub> . ....	93
<b>Figura 39</b> – Variação do sinal em função da concentração de TEA (5–200 ppm) para as nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO/CeO <sub>2</sub> a temperatura ambiente e em UR de (a) 34%, e (b) 56%. ....	94
<b>Figura 40</b> – Estudo da seletividade das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO/CeO <sub>2</sub> . (a) Sinal dos sensores para 200 ppm de diferentes COVs em UR de 70%. (b) Razão entre o sinal para TEA e os sinais para os demais COVs ( $S_{TEA}/S_{COV}$ ) em UR de 70% para o CeO <sub>2</sub> puro e 5% RGO/CeO <sub>2</sub> . (c) Sinal dos sensores para 200 ppm de diferentes COVs em UR de 34%. (d) Sinal para 200 ppm de diferentes COVs em UR de 56%. ....	96

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Fontes de alguns COVs em ambientes internos em conjunto a seus efeitos adversos à saúde humana e limites de exposição de acordo com agências reguladoras. ....	40
<b>Tabela 2</b> – Resultados do refinamento das PDFs do padrão de LaB6 para uma faixa de Qmax entre 15,5 a 18,1 Å. ....	50
<b>Tabela 3</b> – Resultados do refinamento das nanoesferas gema-casca de CeO <sub>2</sub> utilizando apenas uma fase cúbica de CeO <sub>2</sub> e duas fases da estrutura cúbica do CeO <sub>2</sub> variando-se o fator de escala e spd. ....	61
<b>Tabela 4</b> – Correlação do parâmetro de rede a e as distâncias dos pares atômicos para as primeiras esferas de coordenação. As fórmulas para cálculo das distâncias foram retiradas de (CODURI et al., 2013). ....	62
<b>Tabela 5</b> – Composição química em massa obtida por análise elementar CHN do GO e Ox-GO. ....	63
<b>Tabela 6</b> – Quantificação relativa em porcentagem atômica de cada componente do espectro do C 1s. ....	69
<b>Tabela 7</b> – Áreas superficiais específicas calculadas pelo método de BET das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO/CeO <sub>2</sub> . ....	78
<b>Tabela 8</b> – Resultados da modelagem das funções G(r) das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO/CeO <sub>2</sub> , utilizando duas fases da estrutura cúbica do CeO <sub>2</sub> variando-se o fator de escala e spd. ....	79
<b>Tabela 9</b> – Tempos de resposta e de recuperação do sensor à base de nanoesferas do tipo gema-casca de CeO <sub>2</sub> para a faixa de concentração de CO <sub>2</sub> de 150 a 2400 ppm a 100 °C e em UR de 30 a 70%. ....	86
<b>Tabela 10</b> – Comparação entre as propriedades sensitivas frente ao CO <sub>2</sub> de diferentes sensores químico-resistivos. ....	90
<b>Tabela 11</b> – Tempos de resposta e recuperação para 100 ppm de TEA para as nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO/CeO <sub>2</sub> a temperatura ambiente em diferentes condições de UR. ....	95
<b>Tabela 12</b> – Comparação entre as propriedades sensitivas frente à TEA de diferentes sensores químico-resistivos reportados na literatura. ....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH – Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais, do inglês *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*

Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATR-FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplado com acessório de reflectância total atenuada, do inglês *attenuated total reflection Fourier transform infrared*

AVAC – Aquecimento, ventilação e ar-condicionado

BET – Brunauer–Emmett–Teller

COV – Compostos orgânicos voláteis

DMF – N-N-dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DRIFTS – espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier, do inglês *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*

DRX – Difractometria de raios X

EDX – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

EG – Etilenoglicol

FEG – Canhão de emissão de campo, do inglês *field emission gun*

GA – Ácido grafênico, do inglês *graphene acid*

GO – Óxido de grafite ou óxido de grafeno

GWP – Potencial de aquecimento global, do inglês *global warming potential*

ICSD – Base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas, do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MET-AR – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

OSHA – Agência de Administração de Saúde e Segurança Ocupacional, do inglês *Occupational Safety and Health Administration*

Ox-GO – Óxido de grafite reoxidado

OxMS – Óxidos metálicos semicondutores

PDF – Função de distribuição de pares, do inglês *pair distribution function*

ppb – Partes por bilhão



ppm – Partes por milhão

PTFE – Politetrafluoroetileno

RGO – Óxido de grafeno reduzido, do inglês *reduced graphene oxide*

SAED – Difração de elétrons da área selecionada, do inglês *selected area electron diffraction*

spd – Diâmetro de partícula esférica, do inglês *spherical particle diameter*

TEA – Trietilamina

UR – Umidade relativa

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*

XPS-AR – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X de alta resolução

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>2.1 Sensores à base de óxido metálicos semicondutores</b> .....	18
<b>2.2 Efeito do controle morfológico</b> .....	23
<b>2.3 Dióxido de cério (CeO<sub>2</sub>)</b> .....	25
<b>2.4 Materiais derivados de grafeno</b> .....	28
<b>2.5 Sensores à base de compósitos de óxido de grafeno reduzido e óxidos metálicos</b> ...	33
<b>2.6 Dióxido de carbono</b> .....	34
<b>2.7 Compostos orgânicos voláteis</b> .....	38
<b>3 OBJETIVO</b> .....	42
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	43
<b>4.1 Reagentes</b> .....	43
<b>4.2 Síntese dos materiais</b> .....	43
4.2.1 Síntese das nanoesferas ocas do tipo gema-casca de CeO <sub>2</sub> .....	43
4.2.2 Síntese do óxido de grafite (GO) .....	44
4.2.3 Reoxidação do óxido de grafite – preparo do Ox-GO .....	45
4.2.4 Síntese das nanoesferas de CeO <sub>2</sub> .....	45
4.2.5 Preparo dos nanocompósitos de RGO/CeO <sub>2</sub> .....	45
<b>4.3 Caracterização dos materiais</b> .....	46
4.3.1 Difractometria de raios X .....	46
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	46
4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão .....	47
4.3.4 Espectroscopia Raman .....	47
4.3.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	47
4.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X .....	48
4.3.7 Análise elementar CHN .....	48
4.3.8 Determinação da área superficial específica.....	48
4.3.9 Espalhamento total de raios X e análise da função de distribuição de pares.....	48
<b>4.4 Desempenho como sensor químico-resistivo</b> .....	51
4.4.1 Sensor de CO <sub>2</sub> .....	51

4.4.2 Sensores de COVs .....	52
<b>4.5 Teste de adsorção de CO<sub>2</sub></b> .....	54
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	54
<b>5.1 Caracterização dos materiais</b> .....	54
5.1.1 Nanoesferas do tipo gema-casca de CeO <sub>2</sub> .....	54
5.1.2 Óxido de grafite e óxido de grafite reoxidado .....	62
5.1.3 Nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO-CeO <sub>2</sub> .....	73
<b>5.2 Desempenho como sensores químico-resistivos</b> .....	83
5.2.1 Nanoesferas do tipo gema-casca de CeO <sub>2</sub> como sensor de CO <sub>2</sub> .....	83
5.2.2 Nanoesferas de CeO <sub>2</sub> e nanocompósitos RGO-CeO <sub>2</sub> para detecção de COVs .....	91
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	100
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	102

## 1 INTRODUÇÃO

Óxidos metálicos semicondutores (OxMS) vêm sendo amplamente utilizados na fabricação de sensores químico-resistivos. Esses materiais, geralmente, apresentam-se suficientemente sensíveis para uma ampla gama de espécies gasosas, possibilitando a detecção de compostos inflamáveis, tóxicos e poluentes (TOMER et al., 2016; WANG et al., 2017). Como resultado, o desenvolvimento de dispositivos sensores é de extrema importância no âmbito de monitoramento ambiental, segurança e controle de processos industriais e monitoramento da qualidade de alimentos (BRUDERER et al., 2019; MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016; YU et al., 2015).

A emissão de determinados compostos na atmosfera é de preocupação crescente devido aos seus impactos ambientais. O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), por exemplo, é o principal gás de efeito estufa, tendo impacto direto no aquecimento global e mudanças climáticas (RITCHIE; ROSER, 2017). Já a emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) é de maior preocupação em ambientes internos, onde sua concentração costuma ser maior do que em ambientes externos (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2021?), resultando em danos à saúde humana (JIANG et al., 2015). A trietilamina (TEA) é um exemplo de COV de grande interesse para monitoramento, por ser amplamente empregada como solvente em indústrias, podendo ter efeitos deletérios à saúde de trabalhadores expostos (SUI et al., 2015a). Ademais, peixes em decomposição eliminam algumas aminas, como a TEA, cujas concentrações são proporcionais à redução do frescor do alimento (GU et al., 2019). Assim, fica clara a necessidade do monitoramento de gases e COVs.

Embora os sensores químico-resistivos à base de OxMS apresentem sensibilidade suficiente para detecção de diferentes gases ou vapores, muitas vezes não apresentam seletividade suficiente, não sendo capazes de identificar diferentes espécies, além de requererem operação em temperaturas elevadas, geralmente acima de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , aumentando o consumo energético e o risco de explosões (GHOSH et al., 2017; LI et al., 2019b). Outra desvantagem é o baixo desempenho como sensor em condições de umidade, o que não é viável para aplicações reais, já que ambientes internos e externos contêm vapor d'água (MA et al., 2015).

Assim, é necessário o desenvolvimento de sensores com alta sensibilidade e seletividade para determinado analito, mas que também operem em condições de temperatura mais baixa, reduzindo o consumo energético, e de alta umidade. Diferentes abordagens têm sido propostas para superar tais limitações no desempenho como sensor de OxMS. Como por exemplo,

produzir OxMS com morfologia e tamanho de partículas adequados para fornecer uma área superficial elevada (LIU et al., 2017), ou ainda a modificação do OxMS com nanopartículas de metais nobres, outros OxMS ou materiais à base de carbono (HUANG et al., 2018; LI et al., 2019b).

O objetivo desse trabalho, portanto, é a fabricação de sensores químicos-resistivos baseados em nanoestruturas de  $\text{CeO}_2$  com alto desempenho, ou seja, que apresentem elevada sensibilidade e seletividade, além de respostas rápidas quando operados em temperaturas reduzidas (mais próximas da temperatura ambiente) em presença de umidade. Para melhor entendimento das abordagens para alcançar tais propriedades no OxMS como sensor, dois estudos independentes foram conduzidos. O primeiro consistiu na avaliação do efeito da morfologia oca do  $\text{CeO}_2$  para detecção de  $\text{CO}_2$ , já o segundo avaliou o efeito do óxido de grafeno reduzido (RGO, do inglês *reduced graphene oxide*) na detecção de TEA.

## 6 CONCLUSÕES

Nanoesferas ocas de  $\text{CeO}_2$  do tipo gema-casca foram sintetizadas em tempos curtos por meio de uma síntese solvotérmica assistida por micro-ondas. As caracterizações morfológicas e estruturais das nanoesferas do tipo gema-casca confirmaram a estrutura do tipo oca, onde há um espaço vazio no interior da nanoesfera, sendo que a nanoesfera é composta por nanopartículas de tamanho inferior, conferindo ao material permeabilidade. Quando aplicadas como sensor de  $\text{CO}_2$ , as nanoesferas do tipo gema-casca exibiram uma baixa temperatura de operação de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  em condições úmidas (UR entre 30 e 70%). Quando comparado o desempenho como sensor de  $\text{CeO}_2$  das nanoesferas ocas gema-casca ao de nanopartículas comerciais de  $\text{CeO}_2$ , foi verificado que o sensor à base as nanoesferas ocas chega a ser até duas vezes mais sensível ao  $\text{CO}_2$ , mais estável, mais rápido, além de ter maior reversibilidade que o sensor à base de nanopartículas comerciais operado nas mesmas condições. Ainda, as medidas por TG da capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  evidenciaram que as nanoesferas ocas tem o dobro da capacidade de adsorção do que as nanopartículas comerciais. Com isso, a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados de forma oca com uma área superficial elevada e casca porosa demonstrou ser uma alternativa suficiente para o desenvolvimento de sensores de  $\text{CO}_2$  sensíveis com baixa temperatura de operação para aplicações reais.

Antes da produção dos nanocompósitos RGO/ $\text{CeO}_2$ , foi realizada uma modificação do GO por meio de sua reoxidação em condições mais brandas para obtenção do Ox-GO. Tal processo de reoxidação preservou a razão C/O entre GO e Ox-GO, não levando a um aumento da quantidade de grupos oxigenados no Ox-GO, porém resultou em um aumento da distância entre camadas, reduziu o tamanho das folhas juntamente a inserção de buracos. Embora existam diferenças morfológicas significantes e pequenas diferenças estruturais, ambos os materiais puderam ser caracterizados como GO, apesar da etapa de reoxidação.

Os nanocompósitos RGO/ $\text{CeO}_2$ , cuja morfologia do  $\text{CeO}_2$  é de nanoesferas, foram produzidos em uma única etapa pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, onde a redução a RGO ocorre simultaneamente à formação dos cristais de  $\text{CeO}_2$ . A presença de diferentes quantidades de RGO (1, 2 e 5%) na produção dos nanocompósitos não alterou a cristalinidade do  $\text{CeO}_2$ , nem a distribuição de tamanhos das nanopartículas que compõem as nanoesferas maiores. As nanoesferas de  $\text{CeO}_2$  e nanocompósitos RGO/ $\text{CeO}_2$  foram estudados como sensores de COVs a temperatura ambiente e em UR entre 34 e 70%. Foi constatado que até mesmo o sensor à base de nanoesferas puras de  $\text{CeO}_2$  exibiu alta sensibilidade e seletividade para TEA, que tendiam a aumentar com o aumento das condições de UR. Por outro lado, os

nanocompósitos RGO/CeO<sub>2</sub> com as diferentes composições exibiram uma maior sensibilidade a TEA, quando comparados ao CeO<sub>2</sub> puro. Além disso, o nanocompósito com maior concentração de RGO exibiu uma melhora significativa na seletividade para TEA frente aos demais COVs na melhor condição de operação de 70% de UR. O maior sinal observado para TEA foi atribuído à forte interação eletrônica entre a molécula e o material sensor em decorrência de sua estrutura molecular. Já a melhora do desempenho como sensor de TEA dos nanocompósitos RGO/CeO<sub>2</sub> pôde ser relacionada à transferência eletrônica do RGO para o CeO<sub>2</sub>.

Dessa forma, foi demonstrado nesse trabalho duas diferentes abordagens para fabricação de sensores químico-resistivos para detecção de CO<sub>2</sub> e TEA. A primeira consistiu no controle morfológico da estrutura do material sensor e a segunda na formação de nanocompósitos com RGO. Em ambos os casos, os sensores desenvolvidos exibiram desempenho satisfatório comparado aos reportados na literatura, demonstrando vantagens em termos da não necessidade de elevadas temperatura e possibilidade de operação em condições úmidas. Assim, esse estudo apresentou potenciais vias para desenvolvimento de sensores a serem empregados em aplicações e condições reais de monitoramento de gases ou COVs.

Apesar do objetivo alcançado, alguns pontos desse trabalho poderiam ser mais bem explorados em trabalhos futuros. Assim, tem-se as seguintes propostas. (i) Estudos utilizando as técnicas de DRIFTS ou infravermelho *in situ* das nanoesferas ocas de CeO<sub>2</sub> durante exposições a vapor d'água e CO<sub>2</sub>, concomitantemente à realização das medidas elétricas. Tais estudos favoreceriam a identificação das espécies de carbonato responsáveis pelo mecanismo sensor. (ii) Uso também da técnica de DRIFTS *in situ* para identificação das espécies químicas e processos químicos que ocorrem na superfície dos sensores à base de nanocompósitos de RGO/CeO<sub>2</sub> durante a detecção de TEA em presença de vapor d'água. Tal estudo ajudaria a elucidar quais espécies são formadas após reação entre TEA e superfície do sensor, fornecendo informações sobre o mecanismo sensor.

## REFERÊNCIAS

- ABI-AAD, E. et al. Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 6, p. 793–797, 1993.
- ALGHAZZAWI, W. et al. Rapid microwave-assisted hydrothermal green synthesis of rGO/NiO nanocomposite for glucose detection in diabetes. **Synthetic Metals**, v. 267, p. 116401, 2020.
- ALKHOUZAAM, A. et al. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23997–24007, 2020.
- ANDRE, R. S. et al. Hybrid nanomaterials designed for volatile organic compounds sensors: A review. **Materials & Design**, v. 156, p. 154–166, 2018.
- ANDREESCU, D.; MATIJEVIĆ, E.; GOIA, D. V. Formation of uniform colloidal ceria in polyol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 291, n. 1–3, p. 93–100, 2006.
- ANVISA. **Resolução n° 9 de 16 janeiro de 2003**. 2003.
- ASHIOTIS, G. et al. The fast azimuthal integration Python library: PyFAI. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, p. 510–519, 2015.
- ASIF, A.; ZEESHAN, M.; JAHANZAIB, M. Indoor temperature, relative humidity and CO<sub>2</sub> levels assessment in academic buildings with different heating, ventilation and air-conditioning systems. **Building and Environment**, v. 133, p. 83–90, 2018.
- BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- BARI, M. A. et al. Source apportionment of indoor and outdoor volatile organic compounds at homes in Edmonton, Canada. **Building and Environment**, v. 90, p. 114–124, 2015.
- BECHE, E. et al. An XPS investigation of (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> (CeO<sub>2</sub>)<sub>2x</sub> (ZrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 8, p. 1045–1050, ago. 2012.
- BI, H. et al. Morphology-controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> nanocrystals and their facet-dependent gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 330, p. 129374, 2021.
- BINET, C.; DATURI, M.; LAVALLEY, J.-C. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 207–225, 1999.
- BOLIS, V. et al. Microcalorimetric and IR-spectroscopic study of the room temperature adsorption of CO<sub>2</sub> on pure and sulphated t-ZrO<sub>2</sub>. **Thermochimica Acta**, v. 379, n. 1–2, p. 147–161, 2001.
- BOYLE, J. F.; JONES, K. A. The effects of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of a SnO<sub>2</sub> gas sensor. **Journal of Electronic Materials**, v. 6, n. 6, p. 717–733, 1977.
- BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 1859.



- BRUDERER, T. et al. On-line analysis of exhaled breath. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 19, p. 10803–10828, 2019.
- CASSET, A.; DE BLAY, F. Effets sur la santé des composés organiques volatils de l'habitat. **Revue des Maladies Respiratoires**, v. 25, n. 4, p. 475–485, 2008.
- CETESB. **Gases do Efeito Estufa**. [2000?] Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/proclima/gases-do-efeito-estufa/>>. Acesso em: 18 ago. 2021.
- CHAPELLE, A. et al. Improved semiconducting CuO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructured thin films for CO<sub>2</sub> gas sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 204, p. 407–413, 2014.
- CHEN, G. et al. Lanthanum dioxide carbonate La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanorods as a sensing material for chemoresistive CO<sub>2</sub> gas sensor. **Electrochimica Acta**, v. 127, p. 355–361, 2014.
- CHEN, K.; SONG, S.; XUE, D. Beyond graphene: materials chemistry toward high performance inorganic functional materials. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 6, p. 2441–2453, 2015.
- CHEN, W.; YAN, L.; BANGAL, P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1146–1152, 2010.
- CHEN, Z.; LU, C. Humidity sensors: A review of materials and mechanisms. **Sensor Letters**, v. 3, n. 4, p. 274–295, 2005.
- CHO, J. Y. et al. Fabrication of high-quality or highly porous graphene sheets from exfoliated graphene oxide via reactions in alkaline solutions. **Carbon**, v. 138, p. 219–226, 2018.
- CHOI, S.-J. et al. Selective detection of acetone and hydrogen sulfide for the diagnosis of diabetes and halitosis using SnO<sub>2</sub> nanofibers functionalized with reduced graphene oxide nanosheets. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 4, p. 2588–97, 2014.
- CHOI, S.-J. J. et al. Selective diagnosis of diabetes using Pt-functionalized WO<sub>3</sub> hemitube networks as a sensing layer of acetone in exhaled breath. **Analytical chemistry**, v. 85, n. 3, p. 1792–6, 2013.
- CHOI, Y. M. et al. Characterization of O<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> interactions using in situ Raman spectroscopy and first-principle calculations. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 9, p. 1957–1963, 2006.
- CHRISTIANSEN, T. L.; COOPER, S. R.; JENSEN, K. M. Ø. There's no place like real-space: elucidating size-dependent atomic structure of nanomaterials using pair distribution function analysis. **Nanoscale Advances**, v. 2, n. 6, p. 2234–2254, 2020.
- CHUPAS, P. J. et al. Rapid-acquisition pair distribution function (RA-PDF) analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, n. 6, p. 1342–1347, 2003.
- CIAIS, P. et al. Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Ed.). . **Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. p. 465–570.
- CODURI, M. et al. In situ pair distribution function study on lanthanum doped ceria. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 22, p. 8495, 2013.

- CORE WRITING TEAM, R. K. P. AND L. A. M. **IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** Geneva: IPCC, 2015.
- DE LACY COSTELLO, B. et al. A review of the volatiles from the healthy human body. **Journal of Breath Research**, v. 8, n. 1, p. 014001, 2014.
- DENCHAK, M. **Greenhouse Effect 101**, 2019. Disponível em: <<https://www.nrdc.org/stories/greenhouse-effect-101>>. Acesso em: 18 ago. 2021.
- DÍAZ-HERRERA, P. R. et al. Theoretical comparison between post-combustion carbon capture technology and the use of blue and green H<sub>2</sub> in existing natural gas combined cycles as CO<sub>2</sub> mitigation strategies: A study under the context of mexican clean energy regulation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 2, p. 2729–2754, 2021.
- DIDEYKIN, A. et al. Monolayer graphene from graphite oxide. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 2, p. 105–108, 2011.
- DING, C. et al. Ordered Large-Pore Mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Ultrathin Framework for Formaldehyde Sensing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 21, p. 18170–18177, 2017a.
- DING, D. et al. Facile synthesis of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanoparticle films and its CO<sub>2</sub> sensing properties and mechanisms. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 725–733, 2017b.
- DJERDJ, I. et al. Neodymium dioxide carbonate as a sensing layer for chemoresistive CO<sub>2</sub> sensing. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 22, p. 5375–5381, 2009.
- DLUGOKENCKY, E.; TANS, P. **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. [2021?]. Disponível em: <[gml.noaa.gov/ccgg/trends/](http://gml.noaa.gov/ccgg/trends/)>. Acesso em: 18 ago. 2021.
- ECKMANN, A. et al. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 3925–3930, 2012.
- EDA, G. et al. Partially oxidized graphene as a precursor to graphene. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 30, p. 11217, 2011.
- ELISEV, A. et al. An X-ray structural investigation of lanthanum, cerium and samarium hexaboride single-crystals. **Kristallografiya**, v. 31, p. 803–805, 1986.
- FARROW, C. L. et al. PDFfit2 and PDFgui: Computer programs for studying nanostructure in crystals. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 19, n. 33, p. 335219, 2007.
- FENNELL, J. F. et al. Nanowire chemical/biological sensors: Status and a roadmap for the future. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 55, n. 4, p. 1266–1281, 2016.
- FINNY, A. S.; OTHMAN, A.; ANDREESCU, S. Cerium oxide nanoparticles for chemical and biological sensors: Properties, sensing designs, and applications. In: **Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>): Synthesis, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 259–277.
- FORSE, A. C. et al. New insights into the structure of nanoporous carbons from NMR, Raman, and pair distribution function analysis. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 19, p. 6848–6857, 2015.
- FUENTE, E. et al. Infrared spectroscopy of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 26, p. 6350–6359, 2003.

- GANDU, B. et al. Gas phase bio-filter for the removal of triethylamine (TEA) from air: Microbial diversity analysis with reference to design parameters. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 155–160, 2013.
- GASSENSMITH, J. J. et al. A Metal–organic framework-based material for electrochemical sensing of carbon dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 23, p. 8277–8282, 2014.
- GENG, W. et al. The self-assembly of octahedral  $\text{Cu}_x\text{O}$  and its triethylamine-sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 312, p. 128014, 2020.
- GHOSH, S. et al.  $\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  charge transfer interface toward highly selective  $\text{H}_2\text{S}$  sensing at a low operating temperature of 30 °C. **ACS Sensors**, v. 2, n. 12, p. 1831–1838, 2017.
- GOLDSMITH, J. A.; ROSS, S. D. Factors affecting the infra-red spectra of some planar anions with  $D_{3h}$  symmetry—III. The spectra of rare-earth carbonates and their thermal decomposition products. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 23, n. 6, p. 1909–1915, 1967.
- GU, F. et al. Atomically dispersed Pt(II) on  $\text{WO}_3$  for highly selective sensing and catalytic oxidation of triethylamine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 256, p. 117809, 2019.
- GUPTA CHATTERJEE, S. et al. Graphene–metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, n. 2, p. 1170–1181, 2015.
- GURLO, A. Interplay between  $\text{O}_2$  and  $\text{SnO}_2$ : Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 10, p. 2041–2052, 2006.
- HAILSTONE, R. K. et al. A Study of lattice expansion in  $\text{CeO}_2$  nanoparticles by transmission electron microscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 34, p. 15155–15159, 2009.
- HAN, Y. et al. Sonochemical synthesis of hierarchical  $\text{WO}_3$  flower-like spheres for highly efficient triethylamine detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 306, p. 127536, 2020.
- HANH, N. H. et al. VOC gas sensor based on hollow cubic assembled nanocrystal  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  for breath analysis. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 302, p. 111834, 2020.
- HANH, N. H. et al. A comparative study on the VOCs gas sensing properties of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanoparticles, hollow cubes, and hollow octahedra towards exhaled breath analysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 343, p. 130147, 2021.
- HAO, P. et al. rGO-wrapped porous  $\text{LaFeO}_3$  microspheres for high-performance triethylamine gas sensors. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9363–9369, 2020.
- HASSAN, J. J. et al. A high-sensitivity room-temperature hydrogen gas sensor based on oblique and vertical  $\text{ZnO}$  nanorod arrays. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, p. 360–367, 2013.
- HE, H. et al. A new structural model for graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 287, n. 1–2, p. 53–56, 1998.
- HEALTH CANADA. **Indoor Air Quality in Office Buildings: A Technical Guide**, 2007. Disponível em: <[https://web.archive.org/web/20090207142918/http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-smmt/pubs/air/office\\_building-immeubles\\_bureaux/organic-organiques-eng.php](https://web.archive.org/web/20090207142918/http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-smmt/pubs/air/office_building-immeubles_bureaux/organic-organiques-eng.php)>. Acesso em 01 set. 2021.

- HENRICH, V. E.; COX, P. A. Fundamentals of gas-surface interactions on metal oxides. **Applied Surface Science**, v. 72, n. 4, p. 277–284, 1993.
- HOUSKA, C. R.; WARREN, B. E. X-Ray study of the graphitization of carbon black. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 12, p. 1503–1509, 1954.
- HU, J. et al. Highly sensitive and ultra-fast gas sensor based on CeO<sub>2</sub>-loaded In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow spheres for ppb-level hydrogen detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 124–135, 2018a.
- HU, J. et al. Light-assisted recovery for a highly-sensitive NO<sub>2</sub> sensor based on RGO-CeO<sub>2</sub> hybrids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 270, p. 119–129, 2018b.
- HU, K. et al. Understanding hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels: From reaction products to hydrogel properties. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 6, p. 1756–1768, 2016.
- HUANG, B. et al. A low temperature and highly sensitive ethanol sensor based on Au modified In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers by coaxial electrospinning. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 40, p. 10935–10943, 2018.
- HUANG, Q. et al. Width-tunable graphene nanoribbons on a SiC substrate with a controlled step height. **Advanced Materials**, v. 25, n. 8, p. 1144–1148, 2013.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.
- IAKUNKOV, A.; TALYZIN, A. V. Swelling properties of graphite oxides and graphene oxide multilayered materials. **Nanoscale**, v. 12, n. 41, p. 21060–21093, 2020.
- IZU, N. et al. Gas response, response time and selectivity of a resistive CO sensor based on two connected CeO<sub>2</sub> thick films with various particle sizes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 136, n. 2, p. 364–370, 2009.
- JAKHAR, R.; YAP, J. E.; JOSHI, R. Microwave reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 170, p. 277–293, 2020.
- JANKOVSKÝ, O. et al. A new member of the graphene family: Graphene acid. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 48, p. 17416–17424, 2016.
- JANOŠ, P. et al. Nanocrystalline cerium oxide prepared from a carbonate precursor and its ability to breakdown biologically relevant organophosphates. **Environmental Science: Nano**, v. 4, n. 6, p. 1283–1293, 2017.
- JIANG, D. et al. Xylene gas sensor based on  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure with high response and low operating temperature. **RSC Adv.**, v. 5, n. 49, p. 39442–39448, 2015.
- JIANG, X. et al. Novel p-n heterojunction-type rGO/CeO<sub>2</sub> bilayer membrane for room-temperature nitrogen dioxide detection. **Materials Letters**, v. 186, p. 49–52, 2017.
- JIANG, X. et al. Facile morphology control of 3D porous CeO<sub>2</sub> for CO oxidation. **RSC Advances**, v. 8, n. 38, p. 21658–21663, 2018.
- JIN, M. et al. Facile physical route to highly crystalline graphene. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 18, p. 3496–3501, 2011.

- JOHNSON, J. A. et al. A neutron diffraction study of nano-crystalline graphite oxide. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2239–2243, 2009.
- JOSHI, S. et al. Modulating interleaved ZnO assembly with CuO nanoleaves for multifunctional performance: perdurable CO<sub>2</sub> gas sensor and visible light catalyst. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 11, p. 1848–1861, 2017a.
- JOSHI, S. et al. Efficient heterostructures of Ag@CuO/BaTiO<sub>3</sub> for low-temperature CO<sub>2</sub> gas detection: assessing the role of nanointerfaces during sensing by operando DRIFTS technique. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 32, p. 27014–27026, 16 ago. 2017b.
- JOUNG, D. et al. Anchoring ceria nanoparticles on reduced graphene oxide and their electronic transport properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 50, p. 24494–24500, 2011.
- JU, D. et al. High triethylamine-sensing properties of NiO/SnO<sub>2</sub> hollow sphere P–N heterojunction sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 215, p. 39–44, 2015.
- JUHÁŠ, P. et al. PDFgetX3: A rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 560–566, 2013.
- JURKIEWICZ, K.; PAWLYTA, M.; BURIAN, A. Structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes. **C**, v. 4, n. 4, p. 68, 2018.
- KAMIMURA, Y.; SHIMOMURA, M.; ENDO, A. Simple template-free synthesis of high surface area mesoporous ceria and its new use as a potential adsorbent for carbon dioxide capture. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 436, p. 52–62, 2014.
- KANAPARTHI, S.; SINGH, S. G. Chemiresistive sensor based on zinc oxide nanoflakes for CO<sub>2</sub> detection. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 2, p. 700–706, 2019.
- KAUR, N.; SINGH, M.; COMINI, E. One-dimensional nanostructured oxide chemoresistive sensors. **Langmuir**, v. 36, n. 23, p. 6326–6344, 2020.
- KAWASUMI, K. et al. A grossly warped nanographene and the consequences of multiple odd-membered-ring defects. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 9, p. 739–744, 2013.
- KESSELMEIER, J.; STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 33, p. 23–88, 1999.
- KHAN, M. et al. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 37, p. 18753–18808, 2015.
- KHORRAMDEL, H. et al. Synthesis and characterization of graphene acid membrane with ultrafast and selective water transport channels. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 497–504, 2019.
- KIM, H.-J.; LEE, J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, p. 607–627, 2014.
- KIM, H. R. et al. The role of NiO doping in reducing the impact of humidity on the performance of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors: Synthesis strategies, and phenomenological and spectroscopic studies. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 23, p. 4456–4463, 2011.

- KIM, H. W. et al. Microwave-assisted synthesis of graphene–SnO<sub>2</sub> nanocomposites and their applications in gas sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 37, p. 31667–31682, 2017.
- KIM, S.; CHOI, K.; PARK, S. Solvothermal reduction of graphene oxide in dimethylformamide. **Solid State Sciences**, v. 61, p. 40–43, 2016.
- KINDERMANN, G. et al. Global cost estimates of reducing carbon emissions through avoided deforestation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 30, p. 10302–10307, 2008.
- KONIOS, D. et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 108–112, 2014.
- KOROTCENKOV, G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 1, p. 209–232, 2005.
- KOROTCENKOV, G. **Handbook of Gas Sensor Materials**. New York, NY: Springer New York, 2013.
- KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 156, n. 2, p. 527–538, 2011.
- KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 188, p. 709–728, 2013.
- KURIAN, M. Cerium oxide based materials for water treatment – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104439, 2020.
- KUSWANDI, B. et al. A novel on-package sticker sensor based on methyl red for real-time monitoring of broiler chicken cut freshness. **Packaging Technology and Science**, v. 27, n. 1, p. 69–81, 2014.
- KUZENKOVA, A. S. et al. New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction. **Carbon**, v. 158, p. 291–302, 2020.
- KWAN, Y. C. G.; NG, G. M.; HUAN, C. H. A. Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum. **Thin Solid Films**, v. 590, p. 40–48, 2015.
- LAOTHAWORNKITKUL, J. et al. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. **New Phytologist**, v. 183, n. 1, p. 27–51, 2009.
- LEE, J.-H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 140, n. 1, p. 319–336, 2009.
- LEE, J. E. et al. ZnO–CuO core-hollow cube nanostructures for highly sensitive acetone gas sensors at the ppb level. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 31, p. 35688–35697, 2020.
- LEE, Y. et al. Raman analysis of mode softening in nanoparticle CeO<sub>2-δ</sub> and Au-CeO<sub>2-δ</sub> during CO Oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 33, p. 12952–12955, 2011.

- LERMANTOV, S. A.; VELIKOKHAT'KO, T. N.; ZAVORIN, S. L. Triethylamine as an effective catalyst for the reaction of CO<sub>2</sub> with epichlorohydrin. **Russian Chemical Bulletin**, v. 47, n. 7, p. 1405–1406, 1998.
- LI, C. et al. Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. Part 1.—Formation of carbonate species on dehydroxylated CeO<sub>2</sub>, at room temperature. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 85, n. 4, p. 929, 1989.
- LI, H. et al. The advances of ceria nanoparticles for biomedical applications in orthopaedics. **International Journal of Nanomedicine**, v. Volume 15, p. 7199–7214, set. 2020a.
- LI, P. et al. Band-gap-tunable CeO<sub>2</sub> nanoparticles for room-temperature NH<sub>3</sub> gas sensors. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 19232–19240, 2020b.
- LI, P. et al. Effect of annealing atmosphere with different oxygen concentration on CO gas sensing performances for CeO<sub>2</sub> nanoparticles. **Materials Letters**, v. 284, p. 129000, 2021.
- LI, R. et al. Fabrication of porous SnO<sub>2</sub> nanowires gas sensors with enhanced sensitivity. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 252, p. 79–85, 2017a.
- LI, W. et al. High-sensitivity, high-selectivity, and fast-recovery-speed triethylamine sensor based on ZnO micropyramids prepared by molten salt growth method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 2930–2936, 2017b.
- LI, Y. et al. Synthesis of porous nanosheets-assembled ZnO/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hierarchical structure for TEA detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 287, p. 199–208, 2019a.
- LI, Z. et al. Hydrothermally synthesized CeO<sub>2</sub> nanowires for H<sub>2</sub>S sensing at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 647–653, 2016.
- LI, Z. et al. Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature. **Materials Horizons**, v. 6, n. 3, p. 470–506, 2019b.
- LIANG, Q.; HSIE, S. A.; WONG, C. P. Low-temperature solid-state microwave reduction of graphene oxide for transparent electrically conductive coatings on flexible polydimethylsiloxane (PDMS). **ChemPhysChem**, v. 13, n. 16, p. 3700–3706, 2012.
- LIANG, Y. et al. Controllable preparation of faceted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals@MnO<sub>2</sub> nanowires shish-kebab structures with enhanced triethylamine sensing performance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 304, p. 127358, 2020.
- LIGOR, T. et al. Preliminary study of volatile organic compounds from breath and stomach tissue by means of solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Breath Research**, v. 1, n. 1, p. 016001, 2007.
- LIN, Y.-J. et al. Control strategies for flexible operation of power plant with CO<sub>2</sub> capture plant. **AIChE Journal**, v. 58, n. 9, p. 2697–2704, 2012.
- LIU, B. et al. Synthesis and enhanced gas-sensing properties of ultralong NiO nanowires assembled with NiO nanocrystals. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 156, n. 1, p. 251–262, 2011.
- LIU, C. et al. Facile synthesis and the enhanced sensing properties of Pt-loaded  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous nanospheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 252, p. 1153–1162, 2017.

- LIU, C. et al. A high-performance flexible gas sensor based on self-assembled PANI-CeO<sub>2</sub> nanocomposite thin film for trace-level NH<sub>3</sub> detection at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 261, p. 587–597, 2018.
- LIU, J.-S. et al. Absorbent cotton derived mesoporous CeO<sub>2</sub> hollow tubule for enhanced detection of p-xylene at low energy consumption. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 873, p. 159774, 2021.
- LIU, J. et al. Enhanced gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> hollow spheres decorated with CeO<sub>2</sub> nanoparticles heterostructure composite materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 10, p. 6669–6677, 2016a.
- LIU, S.-R. et al. Light irradiation enhanced triethylamine gas sensing materials based on ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 236, p. 350–357, 2016b.
- LIU, Y.; XIAO, S.; DU, K. Chemiresistive gas sensors based on hollow heterojunction: A review. **Advanced Materials Interfaces**, v. 8, n. 12, p. 2002122, 2021.
- LYU, L. et al. A novel CeO<sub>2</sub> hollow-shell sensor constructed for high sensitivity of acetone gas detection. **Applied Surface Science**, v. 571, p. 151337, 2022.
- MA, N. et al. Effect of water vapor on Pd-Loaded SnO<sub>2</sub> nanoparticles gas sensor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 10, p. 5863–5869, 2015.
- MA, X.; SONG, H.; GUAN, C. Interfacial oxidation–dehydration induced formation of porous SnO<sub>2</sub> hollow nanospheres and their gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, p. 196–204, 2013.
- MAJHI, S. M. et al. Reduced graphene oxide (rGO)-loaded metal-oxide nanofiber gas sensors: An overview. **Sensors**, v. 21, n. 4, p. 1352, 2021.
- MAJUMDER, D.; ROY, S. Development of low-ppm CO sensors using pristine CeO<sub>2</sub> nanospheres with high surface area. **ACS Omega**, v. 3, n. 4, p. 4433–4440, 2018.
- MANAHAN, S. E. Os poluentes atmosféricos Orgânicos. In: **Química Ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. p. 370–400.
- MANCINI, A.; MALAVASI, L. Recent advances in the application of total scattering methods to functional materials. **Chemical Communications**, v. 51, n. 93, p. 16592–16604, 2015.
- MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.
- MATHIESEN, J. K. et al. Following the in-plane disorder of sodiated hard carbon through operando total scattering. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 19, p. 11709–11717, 2019.
- MATTEVI, C. et al. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 16, p. 2577–2583, 2009.
- MEI, X.; MENG, X.; WU, F. Hydrothermal method for the production of reduced graphene oxide. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 68, p. 81–86, 2015.



- MENG, H. et al. Cu<sub>2</sub>O nanorods modified by reduced graphene oxide for NH<sub>3</sub> sensing at room temperature. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 3, p. 1174–1181, 2015.
- MERMOUX, M.; CHABRE, Y.; ROUSSEAU, A. FTIR and <sup>13</sup>C NMR study of graphite oxide. **Carbon**, 1991.
- MIRZAEI, A. et al. Resistive-based gas sensors for detection of benzene, toluene and xylene (BTX) gases: a review. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 16, p. 4342–4370, 2018.
- MIRZAEI, A.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15119–15141, 2016.
- MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 237, p. 749–775, 2016.
- MODENES-JUNIOR, M. A. et al. Ethanol detection using composite based on reduced graphene oxide and CuO hierarchical structure under wet atmosphere. **Materials Science and Engineering: B**, v. 248, p. 114385, 2019.
- MOHRI, S.; KANAUCHI, M. Isolation of Lactic Acid Bacteria Eliminating Trimethylamine (TMA) for Application to Fishery Processing. **Methods in Molecular Biology**, v. 1887, p. 109–117, 2019.
- MOKKELBOST, T. et al. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO<sub>2</sub>-based powders. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 25, p. 5489–5494, 2004.
- MOO, J. G. S. et al. Graphene oxides prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's Methods: Dramatic influences on heavy-metal-ion adsorption. **ChemPhysChem**, v. 15, n. 14, p. 2922–2929, 2014.
- MOULDER, J. F. et al. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS**. [s.l.] Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- NAMIEŚNIK, J. et al. Indoor air quality (IAQ), pollutants, their sources and concentration levels. **Building and Environment**, v. 27, n. 3, p. 339–356, 1992.
- NOGUEIRA, A. E. et al. CuO decoration controls Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalyst selectivity in CO<sub>2</sub> reduction. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 8, p. 7629–7636, 2020.
- NOVÁČEK, M. et al. Tuning of graphene oxide composition by multiple oxidations for carbon dioxide storage and capture of toxic metals. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 6, p. 2739–2748, 2017.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- OJWANG, D. O.; GRINS, J.; SVENSSON, G. The adsorption kinetics of CO<sub>2</sub> on copper hexacyanoferrate studied by thermogravimetric analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 272, p. 70–78, 2018.
- ORLITA, M. et al. Approaching the dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene. **Physical review letters**, v. 101, n. 26, p. 267601, 2008.

- OSHA. **Indoor air quality in commercial and institutional buildings**, 2011. Disponível em: <<https://www.osha.gov/sites/default/files/publications/3430indoor-air-quality-sm.pdf>>. Acesso em 15 de ago. 2021.
- OSHA. **Triethylamine**. [2021?]. Disponível em: <<https://www.osha.gov/chemicaldata/165>>. Acesso em: 9 jun. 2021.
- PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, 2017.
- PAREDES, J. I. et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 24, n. 19, p. 10560–4, 2008.
- PARK, S.-H. et al. Spray-assisted deep-frying process for the in situ spherical assembly of graphene for energy-storage devices. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 2, p. 457–465, 2015.
- PARK, S. et al. Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. **Nature Communications**, v. 3, n. 1, p. 638, 2012.
- PAVASE, T. R. et al. Recent advances of conjugated polymer (CP) nanocomposite-based chemical sensors and their applications in food spoilage detection: A comprehensive review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 1113–1138, 2018.
- PEDROSA, M. et al. Hummers' and Brodie's graphene oxides as photocatalysts for phenol degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 567, p. 243–255, 2020.
- PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.
- PERFECTO, T. M. et al. Flexible room-temperature volatile organic compound sensors based on reduced graphene oxide- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  nano-needles. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 11, p. 2822–2829, 2018.
- PERFECTO, T. M.; ZITO, C. A.; VOLANTI, D. P. Room-temperature volatile organic compounds sensing based on  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ , hexagonal- $\text{WO}_3$ , and their reduced graphene oxide composites. **RSC Advances**, v. 6, n. 107, 2016.
- PERFECTO, T. M.; ZITO, C. A.; VOLANTI, D. P. Effect of NiS nanosheets on the butanone sensing performance of ZnO hollow spheres under humidity conditions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 334, p. 129684, 2021.
- PERMENTIER, K. et al. Carbon dioxide poisoning: a literature review of an often forgotten cause of intoxication in the emergency department. **International Journal of Emergency Medicine**, v. 10, n. 1, p. 14, 2017.
- PETKOV, V. et al. Atomic pair distribution functions analysis of disordered low-Z materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 22, p. 8544, 2013.
- PINEAU, N. J. et al. Y-doped ZnO films for acetic acid sensing down to ppb at high humidity. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 327, p. 128843, 2021.
- PLAZA, M. G. et al. Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for  $\text{CO}_2$  capture. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 2, p. 601–606, 2008.

PRETI, G. et al. Analysis of lung air from patients with bronchogenic carcinoma and controls using gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 432, p. 1–11, 1988.

PRIETO, G. et al. Hollow nano- and microstructures as catalysts. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 14056–14119, 2016.

PURBIA, R.; PARIA, S. Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications. **Nanoscale**, v. 7, n. 47, p. 19789–19873, 2015.

PYTLAKOWSKA, K. et al. Glycine modified graphene oxide as a novel sorbent for preconcentration of chromium, copper, and zinc ions from water samples prior to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination. **RSC Advances**, v. 6, n. 49, p. 42836–42844, 2016.

RACCICHINI, R. et al. The role of graphene for electrochemical energy storage. **Nature Materials**, v. 14, n. 3, p. 271–279, 2015.

RAO, C. N. R. et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 42, p. 7752–7777, 2009.

RAY, S. C. Application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide. In: **Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 39–55.

REBBER, M.; WILLA, C.; KOZIEJ, D. Organic–inorganic hybrids for CO<sub>2</sub> sensing, separation and conversion. **Nanoscale Horizons**, 2020.

REBUTTINI, V. et al. Chemical modification of graphene oxide through diazonium chemistry and its influence on the structure-property relationships of graphene oxide-iron oxide nanocomposites. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 35, p. 12465–12474, 2015.

REDDY, M. S. B. et al. CeO<sub>2</sub> nano-hexagons decorated rGO/CNT heterostructure for high-performance LPG sensing. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 3, p. 402, 2020.

RITCHIE, H.; ROSER, M. **CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions**, 2017. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>>. Acesso em: 18 ago. 2021.

RODRIGUES, N. S. Substituição de sistema de ar condicionado central visando eficiência energética em restaurante. **Cippus**, v. 9, n. 1, 2021.

ROMERO-GONZÁLEZ, R. et al. Simultaneous determination of four biogenic and three volatile amines in anchovy by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 21, p. 5324–5329, 2012.

RUKCHON, C. et al. Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast. **Talanta**, v. 130, p. 547–554, 2014.

SÁ, B. S. et al. Porous ZnSnO<sub>3</sub> nanocubes as a triethylamine sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 338, p. 129869, 2021.

SÁNCHEZ ESCRIBANO, V. et al. Characterization of cubic ceria–zirconia powders by X-ray diffraction and vibrational and electronic spectroscopy. **Solid State Sciences**, v. 5, n. 10, p. 1369–1376, 2003.

- SCHILLING, C. et al. Raman spectra of polycrystalline CeO<sub>2</sub>: A density functional theory study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 38, p. 20834–20849, 2017.
- SCIRÈ, S.; PALMISANO, L. Cerium and cerium oxide: A brief introduction. In: **Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>): Synthesis, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 1–12.
- SEETHA, M. et al. Synthesis of indium oxide cubic crystals by modified hydrothermal route for application in room temperature flexible ethanol sensors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, n. 1, p. 47–54, 2012.
- SHARMA, A.; ROUT, C. S. Advances in understanding the gas sensing mechanisms by in situ and operando spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 34, p. 18175–18207, 2021.
- SHIN, J. et al. Thin-wall assembled SnO<sub>2</sub> fibers functionalized by catalytic Pt nanoparticles and their superior exhaled-breath-sensing properties for the diagnosis of diabetes. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 19, p. 2357–2367, 2013.
- SIMENHOFF, M. L. et al. Biochemical profile of uremic breath. **New England Journal of Medicine**, v. 297, n. 3, p. 132–135, 1977.
- SOFER, Z. et al. Neutron diffraction as a precise and reliable method for obtaining structural properties of bulk quantities of graphene. **Nanoscale**, v. 6, n. 21, p. 13082–13089, 2014.
- SOME, S. et al. Can commonly used hydrazine produce n-type graphene? **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 25, p. 7665–7670, 2012.
- SOME, S. et al. High-quality reduced graphene oxide by a dual-function chemical reduction and healing process. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 1929, 2013.
- SONG, H. et al. Polyhedral  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals@RGO nanocomposites: Synthesis, characterization, and application in gas sensing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 191–200, 2018.
- SONG, X. et al. Highly sensitive gold-decorated zinc oxide nanorods sensor for triethylamine working at near room temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 499, p. 67–75, 2017.
- SRIDHAR, V. et al. Hydroquinone as a single precursor for concurrent reduction and growth of carbon nanotubes on graphene oxide. **RSC Advances**, v. 5, n. 84, p. 68270–68275, 2015.
- STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.
- SUBBIAH, D. K. et al. Nano ceria as xylene sensor – Role of cerium precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 753, p. 771–780, 2018.
- SUI, L. et al. An ultrasensitive and ultrasensitive TEA sensor based on  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> hierarchical nanostructures and the sensing mechanism. **CrystEngComm**, v. 17, n. 34, p. 6493–6503, 2015a.
- SUI, L. et al. Construction of three-dimensional flower-like  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> with hierarchical structure for highly selective triethylamine sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 208, p. 406–414, 2015b.
- SZABÓ, T. et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chemistry of Materials**, 2006.

TANVIR, N. B. et al. Investigation of CO<sub>2</sub> reaction with copper oxide nanoparticles for room temperature gas sensing. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 14, p. 5294–5302, 2016.

TANVIR, N. B. et al. Zinc peroxide combustion promoter in preparation of CuO layers for conductometric CO<sub>2</sub> sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 1027–1034, 2018.

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amendi. **Official Journal of the European Union**, n. L 143, p. 87–96, 2004.

**Thermo Scientific XPS Simplified**. [2018?]. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/carbon.html>>. Acesso em: 16 set. 2021.

TIAN, H. et al. Zeolitic imidazolate framework coated ZnO nanorods as molecular sieving to improve selectivity of formaldehyde gas sensor. **ACS Sensors**, v. 1, n. 3, p. 243–250, 2016.

TIAN, W. et al. WO<sub>3</sub> nanoflakes coupled with hexagonal boron nitride nanosheets for triethylamine sensing. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 6, p. 6316–6327, 2021.

TOMER, V. K. et al. Highly sensitive and selective volatile organic amine (VOA) sensors using mesoporous WO<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> nanohybrids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 229, p. 321–330, 2016.

TRUCANO, P.; CHEN, R. Structure of graphite by neutron diffraction. **Nature**, v. 258, n. 5531, p. 136–137, 1975.

TSUNEKAWA, S. et al. Structural study on monosize CeO<sub>2-x</sub> nano-particles. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 1, p. 141–147, 1999.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks**. [2021?]. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks>>. Acesso em: 18 ago. 2021.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Methyl Ethyl Ketone (2-Butanone)**. [2000?]. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/methyl-ethyl-ketone.pdf>>. Acesso em: 9 maio. 2021.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Overview of Greenhouse Gases**. [2021?]. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>>. Acesso em: 18 ago. 2021a.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Technical Overview of Volatile Organic Compounds**. [2021?] Disponível em: <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#8>>. Acesso em: 31 ago. 2021b.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality**. [2021?]. Disponível em <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>>. Acesso em 18 ago. 2021.

- VAYSSILOV, G. N. et al. Reassignment of the vibrational spectra of carbonates, formates, and related surface species on ceria: A combined density functional and infrared spectroscopy investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 47, p. 23435–23454, 2011.
- VESSALLI, B. A. et al. ZnO nanorods/graphene oxide sheets prepared by chemical bath deposition for volatile organic compounds detection. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 996–1003, 2017.
- WALKER, J. M.; AKBAR, S. A.; MORRIS, P. A. Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 286, p. 624–640, 2019.
- WANG, C. et al. Detection of methanol with fast response by monodispersed indium tungsten oxide ellipsoidal nanospheres. **ACS Sensors**, v. 2, n. 5, p. 648–654, 2017.
- WANG, D. et al. Template-free synthesis and gas sensing properties of hierarchical hollow ZnO microspheres. **CrystEngComm**, v. 15, n. 37, p. 7438, 2013.
- WANG, D. et al. CO<sub>2</sub>-sensing properties and mechanism of nano-SnO<sub>2</sub> thick-film sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 227, p. 73–84, 2016a.
- WANG, D. et al. Bimetallic PtCu nanocrystal sensitization WO<sub>3</sub> hollow spheres for highly efficient 3-hydroxy-2-butanone biomarker detection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 16, p. 18904–18912, 2020.
- WANG, D. K. W.; AUSTIN, C. C. Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 4, p. 1089–1098, 2006.
- WANG, J. et al. Enhanced NH<sub>3</sub> gas-sensing performance of silica modified CeO<sub>2</sub> nanostructure based sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 862–870, 2018a.
- WANG, L. et al. Enhanced sensitivity and stability of room-temperature NH<sub>3</sub> sensors using core-shell CeO<sub>2</sub> nanoparticles@cross-linked PANI with p-n heterojunctions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 16, p. 14131–14140, 2014.
- WANG, L. et al. Ethanol gas detection using a yolk-shell (core-shell)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres as sensing material. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 23, p. 13098–13104, 2015.
- WANG, S.; ANG, H. M.; TADE, M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. **Environment International**, v. 33, n. 5, p. 694–705, 2007.
- WANG, X.-Y.; NARITA, A.; MÜLLEN, K. Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. **Nature Reviews Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 0100, 2018.
- WANG, X. et al. Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10983–11060, 2016b.
- WANG, X. et al. Synthesis of 4-methylimidazole-2-carboxylic acid. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 2619–2622, 2018b.
- WANG, Y. et al. Room temperature H<sub>2</sub>S gas sensing properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro/nanostructured porous thin film and hydrolyzation-induced enhanced sensing mechanism. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 228, p. 74–84, 2016c.

- WEBER, W. H.; HASS, K. C.; MCBRIDE, J. R. Raman study of CeO<sub>2</sub>: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**, v. 48, n. 1, p. 178–185, 1993.
- WOŁCYRZ, M.; KEPINSKI, L. Rietveld refinement of the structure of CeOCl formed in Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst: Notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in LaPdO system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 99, n. 2, p. 409–413, 1992.
- WOZNICA, N. et al. The atomic scale structure of graphene powder studied by neutron and X-ray diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, n. 5, p. 1429–1436, 2015.
- WU, J. et al. Ultra-efficient room-temperature H<sub>2</sub>S gas sensor based on NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/r-GO nanocomposites. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 26, p. 10501–10508, 2019.
- WU, M. et al. Construction of monodisperse vanadium pentoxide hollow spheres via a facile route and triethylamine sensing property. **CrystEngComm**, v. 15, n. 46, p. 10123, 2013.
- WU, Y.-P. et al. Temperature-controlled synthesis of porous CuO particles with different morphologies for highly sensitive detection of triethylamine. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 4, p. 2158–2165, 2017.
- WU, Z. et al. Probing defect sites on CeO<sub>2</sub> nanocrystals with well-defined surface planes by raman spectroscopy and O<sub>2</sub> adsorption. **Langmuir**, v. 26, n. 21, p. 16595–16606, 2010.
- XIA, Y. et al. 3D Architected graphene/metal oxide hybrids for gas sensors: A review. **Sensors**, v. 18, n. 5, p. 1456, 2018.
- XIE, A. et al. Template-free synthesis of core–shell CeO<sub>2</sub> nanospheres. **RSC Advances**, v. 4, n. 22, p. 11357, 2014.
- XIONG, Y. et al. Effective CO<sub>2</sub> detection based on LaOCl-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers: Insight into the role of oxygen in carrier gas. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 241, p. 725–734, 2017.
- XU, L. et al. A cataluminescence gas sensor for triethylamine based on nanosized LaF<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 169, p. 261–266, 2012.
- XU, L. et al. Interfacial interactions of semiconductor with graphene and reduced graphene oxide: CeO<sub>2</sub> as a case study. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 22, p. 20350–20357, 2014.
- XU, Q. et al. Near room-temperature triethylamine sensor constructed with CuO/ZnO P-N heterostructural nanorods directly on flat electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 225, p. 16–23, 2016a.
- XU, S. et al. Reduced graphene oxide-based ordered macroporous films on a curved surface: general fabrication and application in gas sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 3428–3437, 2016b.
- XU, X. et al. Transformation synthesis of heterostructured SnS<sub>2</sub>/ZnS microspheres for ultrafast triethylamine detection. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 868, p. 159286, 2021.
- YADAV, A. A. et al. Highly sensitive CO<sub>2</sub> sensor based on microrods-like La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film electrode. **RSC Advances**, v. 6, n. 108, p. 106074–106080, 2016.

- YAN, C. et al. Improved NO<sub>2</sub> sensing properties at low temperature using reduced graphene oxide nanosheet–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction nanofibers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 741, p. 908–917, 2018.
- YANG, H. et al. A novel sensor for fast detection of triethylamine based on rutile TiO<sub>2</sub> nanorod arrays. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 205, p. 322–328, 2014.
- YANG, Z. et al. Mesoporous CeO<sub>2</sub> hollow spheres prepared by ostwald ripening and their environmental applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 21, p. 3354–3359, 2010.
- YOO, M. J.; PARK, H. B. Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method. **Carbon**, v. 141, p. 515–522, 2019.
- YOU, L. et al. Ultrasensitive and low operating temperature NO<sub>2</sub> gas sensor using nanosheets assembled hierarchical WO<sub>3</sub> hollow microspheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 173, p. 426–432, 2012.
- YU, Y. et al. Odor fingerprinting of *Listeria monocytogenes* recognized by SPME–GC–MS and E-nose. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 61, n. 5, p. 367–372, 2015.
- YUAN, K. et al. Fabrication of a micro-electromechanical system-based acetone gas sensor using CeO<sub>2</sub> nanodot-decorated WO<sub>3</sub> nanowires. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 12, p. 14095–14104, 2020.
- YUAN, S. et al. Porous cerium dioxide hollow spheres and their photocatalytic performance. **RSC Adv.**, v. 4, n. 107, p. 62255–62261, 2014.
- ZAPPA, D. et al. “Metal oxide -based heterostructures for gas sensors”- A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1039, p. 1–23, 2018.
- ZEDAN, A. F. et al. Ligand-controlled microwave synthesis of cubic and hexagonal CdSe nanocrystals supported on graphene. photoluminescence quenching by graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 47, p. 19920–19927, 2010.
- ZHANG, B. et al. Room temperature NO<sub>2</sub> gas sensor based on porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> slices/reduced graphene oxide hybrid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 263, p. 387–399, 2018a.
- ZHANG, D. et al. Room-temperature high-performance acetone gas sensor based on hydrothermal synthesized SnO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide hybrid composite. **RSC Adv.**, v. 5, n. 4, p. 3016–3022, 2015.
- ZHANG, J. et al. Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 9, p. 6313–6329, 2017a.
- ZHANG, L. et al. Facet-engineered CeO<sub>2</sub>/graphene composites for enhanced NO<sub>2</sub> gas-sensing. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 28, p. 6973–6981, 2017b.
- ZHANG, L. et al. Oxygen vacancy enhanced gas-sensing performance of CeO<sub>2</sub>/graphene heterostructure at room temperature. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 16, p. 9821–9829, 2018b.
- ZHANG, L. et al. Stability and sensing enhancement by nanocubic CeO<sub>2</sub> with {100} polar facets on graphene for NO<sub>2</sub> at room temperature. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 4, p. 4722–4731, 2020a.



- ZHANG, P. et al. Ultrathin CeO<sub>2</sub> nanosheets as bifunctional sensing materials for humidity and formaldehyde detection. **Rare Metals**, v. 40, n. 6, p. 1614–1621, 2021.
- ZHANG, Q. et al. Facile design and hydrothermal synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocube polycrystals with superior triethylamine sensing properties. **ACS Omega**, v. 5, n. 20, p. 11466–11472, 2020b.
- ZHANG, R. et al. The synthesis and fast ethanol sensing properties of core–shell SnO<sub>2</sub>@ZnO composite nanospheres using carbon spheres as templates. **New J. Chem.**, v. 40, n. 8, p. 6796–6802, 2016a.
- ZHANG, R. et al. Fast and real-time acetone gas sensor using hybrid ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO hollow spheres. **RSC Adv.**, v. 6, n. 71, p. 66738–66744, 2016b.
- ZHAO, J. et al. A room temperature sub-ppm NO<sub>2</sub> gas sensor based on WO<sub>3</sub> hollow spheres. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 13, p. 5064–5070, 2020.
- ZHOU, L. et al. Template-free construction of tin oxide porous hollow microspheres for room-temperature gas sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 21, p. 25111–25120, 2021.
- ZHOU, T. et al. Hollow ZnSnO<sub>3</sub> cubes with controllable shells enabling highly efficient chemical sensing detection of formaldehyde vapors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 16, p. 14525–14533, 2017a.
- ZHOU, X. et al. Cementing mesoporous ZnO with silica for controllable and switchable gas sensing selectivity. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 19, p. 8112–8120, 2019.
- ZHOU, Y. et al. Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2950–2956, 2009.
- ZHOU, Y. et al. Study on gas sensing of reduced graphene oxide/ZnO thin film at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 870–880, 2017b.
- ZHU, Z. et al. Cr doped WO<sub>3</sub> nanofibers enriched with surface oxygen vacancies for highly sensitive detection of the 3-hydroxy-2-butanone biomarker. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 43, p. 21419–21427, 2018.
- ZHU, Z. et al. Multichannel pathway-enriched mesoporous NiO nanocuboids for the highly sensitive and selective detection of 3-hydroxy-2-butanone biomarkers. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 17, p. 10456–10463, 2019.
- ZITO, C. A. et al. Effective reduced graphene oxide sheets/hierarchical flower-like NiO composites for methanol sensing under high humidity. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 8638–8645, 2018.
- ZITO, C. A. et al. Low-temperature carbon dioxide gas sensor based on yolk–shell ceria nanospheres. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 15, p. 17745–17751, 2020.
- ZITO, C. A. et al. Reoxidation of graphene oxide: Impact on the structure, chemical composition, morphology and dye adsorption properties. **Applied Surface Science**, v. 567, p. 150774, 2021.
- ZITO, C. A.; PERFECTO, T. M.; VOLANTI, D. P. Impact of reduced graphene oxide on the ethanol sensing performance of hollow SnO<sub>2</sub> nanoparticles under humid atmosphere. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 244, p. 466–474, 2017.