



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

Cecilia de Almeida Zito

Sinergia entre Pd-SnO<sub>2</sub> ou óxido de grafeno reduzido-SnO<sub>2</sub> para  
detecção de compostos orgânicos voláteis na presença de umidade

São José do Rio Preto  
2017

Cecilia de Almeida Zito

Sinergia entre Pd-SnO<sub>2</sub> ou óxido de grafeno reduzido-SnO<sub>2</sub> para  
detecção de compostos orgânicos voláteis na presença de umidade

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

Financiadora: FAPESP – Proc. 2015/05916-9

Orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

São José do Rio Preto  
2017

Zito, Cecília de Almeida.

Sinergia entre Pd-SnO<sub>2</sub> ou óxido de grafeno reduzido-SnO<sub>2</sub> para detecção de compostos orgânicos voláteis na presença de umidade / Cecília de Almeida Zito. -- São José do Rio Preto, 2017

86 f. : il., tab.

Orientador: Diogo Paschoalini Volanti

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química orgânica. 2. Materiais - Análise. 3. Compostos orgânicos voláteis. 4. Óxido estânico. 5. Paládio. 6. Micro-ondas. 7. Detectores. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 547

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Cecilia de Almeida Zito

Sinergia entre Pd-SnO<sub>2</sub> ou óxido de grafeno reduzido-SnO<sub>2</sub> para  
detecção de compostos orgânicos voláteis na presença de umidade

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

Financiadora: FAPESP – Proc. 2015/05916-9

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Márcio José Tiera  
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Caue Ribeiro de Oliveira  
EMBRAPA – São Carlos

São José do Rio Preto  
07 de fevereiro de 2017

## DADOS CURRICULARES

**Nome:** Cecilia de Almeida Zito

### Formação acadêmica

- **2011 – 2015:** Bacharelado em Química Ambiental, Universidade Estadual Paulista – UNESP, São José do Rio Preto – SP, Brasil.

### Formação complementar

- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Instituto de Física de São Carlos - IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, Brasil.
- 6th Transmission Electron Microscopy (TEM) Summer School. Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM, Campinas – SP, Brasil.

### Prêmios

- Prêmio Lavoisier, conferido pelo CRQ-IV, de Melhor Aluno do Curso de Química Ambiental no período de 2011 a 2014.

### Artigos completos publicados em periódicos

- 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.
- VESSALLI, B. A.; ZITO, C. A.; PERFECTO, T. M.; VOLANTI, D. P.; MAZON, T. 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.
- PERFECTO, T. M.; ZITO, C. A.; VOLANTI, D. P. Room-temperature volatile organic compounds sensing based on WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, hexagonal-WO<sub>3</sub>, and their reduced

graphene oxide composites. RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences, v. 6, p. 105171-105179, 2016.

### **Capítulos de livros publicados**

- ZITO, C. A.; VOLANTI, D. P. SnO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposite for ethanol sensing at room temperature. In: WALTRAUD, M. Developments in Strategic Ceramic Materials II: Ceramic Engineering and Science Proceedings. New Jersey: John Wiley & Sons, v. 37. p. 273-279, 2017.

### **Participação em eventos científicos**

- **XV Brazilian MRS (Materials Research Society) meeting.** Título do trabalho: *Effect of reduced graphene oxide on gas sensing performance of SnO<sub>2</sub> under wet atmosphere.* Campinas – SP, Brasil. 2016.
- **XIII Semana de Química Ambiental.** Título do trabalho: *Desempenho do sensor à base de SnO<sub>2</sub> na detecção de compostos orgânicos voláteis.* São José do Rio Preto – SP, Brasil. 2016.
- **XIV Brazilian MRS (Materials Research Society) meeting.** Título do trabalho: *One-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites.* Rio de Janeiro – RJ, Brasil. 2015.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço à minha família por todo zelo, apoio, dedicação e acolhimento nos momentos de dificuldade. Em especial, sou imensamente grata aos meus pais, Marcelo e Nilza, por todos os esforços realizados. Agradeço ao meu orientador, Professor Diogo, pelas oportunidades, pela confiança e contribuição em minha formação. Saliento também meu agradecimento ao Tarcísio pela paciência, amizade, companheirismo e dedicação em todos os momentos. Agradeço à FAPESP e CAPES pela bolsa de mestrado concedida. Por fim, registro meu agradecimento aos laboratórios LSQA/IBILCE-UNESP pela realização das técnicas de DRX, FTIR, TG e BET; LMA/IQ-UNESP e LCE/UFSCar pelas análises de MEV e MET; LMEOQ-IQ/UNICAMP pelas análises de Raman e LNNano/CNPem pela técnica de XPS.

## RESUMO

No presente trabalho avaliou-se o efeito do óxido de grafeno reduzido (RGO) e paládio (Pd) no dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) para detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) na presença de umidade, similar às condições ambientais e da respiração humana. Dessa forma, dois conjuntos de amostra diferentes foram preparadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas em tempos curtos de síntese, sendo o primeiro constituído pelo  $\text{SnO}_2$  com morfologia de *flores* e heteroestrutura Pd- $\text{SnO}_2$ , e o segundo consistindo em nanopartículas (NPs) ocas de  $\text{SnO}_2$  e nanocompósito RGO- $\text{SnO}_2$ . Os materiais sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), espectroscopia Raman, análise de área superficial específica (BET), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Dessa forma, para a heteroestrutura Pd- $\text{SnO}_2$ , a dispersão de NPs de Pd metálico se deu de forma homogênea na superfície do  $\text{SnO}_2$ . No caso do nanocompósito RGO- $\text{SnO}_2$ , as NPs ocas de  $\text{SnO}_2$  se formaram na superfície das folhas de RGO, garantindo a interconectividade entre os dois materiais. As propriedades como sensor de VOCs dos materiais foram estudadas – avaliando parâmetros de seletividade e sensibilidade – em atmosfera seca e com umidade relativa entre 24 e 98%. Comparando as estruturas de *flores* de  $\text{SnO}_2$  e heteroestrutura Pd- $\text{SnO}_2$ , foi possível verificar o efeito positivo das NPs de Pd no desempenho sensor, reduzindo a temperatura ótima de operação da heteroestrutura em comparação à amostra pura e mitigando o efeito negativo causado pela presença de umidade. No caso das NPs ocas de  $\text{SnO}_2$  e nanocompósito RGO- $\text{SnO}_2$ , o sinal de sensor do RGO- $\text{SnO}_2$  se apresentou superior ao das NPs de  $\text{SnO}_2$  puras em atmosfera seca e úmida, bem como exibiu menor redução do sinal em condições úmidas devido à presença de RGO. Em suma, os materiais estudados foram preparados de maneira rápida e apresentam potencial para o desenvolvimento de novos sensores.

**Palavras-chave:** Dióxido de estanho. Compósitos. Óxido de grafeno reduzido. Paládio. Sensores. Micro-ondas.

## ABSTRACT

In the current work, the effect of reduced graphene oxide (RGO) and palladium (Pd) on tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ) were evaluated for the detection of volatile organic compounds (VOCs) in humidity presence, similar to environmental and human exhaled breath conditions. Thus, two different groups of samples were prepared by microwave-assisted solvothermal method in a short reaction time, where the first group of samples corresponded to  $\text{SnO}_2$  with flower-like morphology and Pd- $\text{SnO}_2$  heterostructure. The second one consisted of hollow  $\text{SnO}_2$  nanoparticles (NPs) and RGO- $\text{SnO}_2$  nanocomposite. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-FEG), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, analysis of specific surface area (BET), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Therefore, for the Pd- $\text{SnO}_2$  heterostructure, the dispersion of metallic Pd NPs occurred homogeneously on  $\text{SnO}_2$  surface. In the case of RGO- $\text{SnO}_2$  nanocomposite, the hollow  $\text{SnO}_2$  NPs grew on the RGO sheets, ensuring a great interconnectivity between both materials. The VOCs sensing properties were studied – evaluating parameters such as selectivity and sensibility – under dry atmosphere and with relative humidity between 24 and 98%. When the structures of flower-like  $\text{SnO}_2$  and Pd- $\text{SnO}_2$  heterostructure were compared, the positive effect of Pd NPs on the sensing performance was noticed, in which the optimal operating temperature decreased in comparison with pure  $\text{SnO}_2$ , and the negative effect of humidity was mitigated. For the hollow  $\text{SnO}_2$  NPs and RGO- $\text{SnO}_2$  nanocomposite, the RGO- $\text{SnO}_2$  sensor signal was superior to that of pure  $\text{SnO}_2$  NPs under dry and humid atmosphere, as well as it exhibited a lower decrease in the signal under wet conditions due to the RGO presence. In short, the studied materials were prepared in a rapid way and presented potential to developing new sensors.

**Keywords:** Tin dioxide. Composites. Reduced graphene oxide. Palladium. Sensors. Microwave.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Ilustração esquemática das reações na superfície de nanocristais de SnO <sub>2</sub> , evidenciando a ionização do oxigênio atmosférico e as reações de detecção do gás H <sub>2</sub> S. ....	19
<b>Figura 2</b> – Exemplos de diferentes morfologias de SnO <sub>2</sub> : (a) água-viva, (b) poliedros formados por nanofios, (c) flores formadas por nanofolhas.....	20
<b>Figura 3</b> – Ilustração do mecanismo sensor de OMS com estrutura oca, demonstrando o maior número de sítios ativos para ionosorção de oxigênio. ....	21
<b>Figura 4</b> – Mecanismo de sensibilização da superfície do OMS pelo metal. (a) Sensibilização eletrônica, e (b) sensibilização química.....	23
<b>Figura 5</b> – Modelo proposto de mecanismo sensor de gás em atmosfera úmida para (a) SnO <sub>2</sub> puro, no qual há adsorção de grupos OH <sup>-</sup> , (b) Pd-SnO <sub>2</sub> , onde há minimização do efeito negativo do vapor d'água. ....	24
<b>Figura 6</b> – Processo de preparação do GO pela oxidação química seguido da esfoliação pela ultrasonicação. ....	25
<b>Figura 7</b> – Radiação micro-ondas resultam no alinhamento de dipolos ou íons, dando origem a dois mecanismos de aquecimento (a) polarização dipolar, (b) condução iônica.....	27
<b>Figura 8</b> – Perfil da temperatura após 1 minuto da exposição à radiação micro-ondas (esquerda) e tratada em banho de óleo (direita). A posição 0 vertical indica a posição do menisco. ....	28
<b>Figura 9</b> – (a) Sistema de medida do sensor, onde (I) são os rotômetros de controle do fluxo de gás, (II) monitoração da temperatura, (III) forno tubular, (IV) tubo cerâmico ou câmara de medida, (V) fonte de tensão e medidor de resistência. (b) Interdigital com eletrodos de trilhas de ouro. (c) Porta-amostra, indicado como (VI) a posição onde é posicionado o interdigital e (VII) o septo para inserir os VOCs.....	35
<b>Figura 10</b> – Difratoograma de raios X das flores de SnO <sub>2</sub> puro e heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub> .....	37
<b>Figura 11</b> – Imagens de MEV-FEG do (a,b) SnO <sub>2</sub> puro, (c,d) Pd-SnO <sub>2</sub> .....	38
<b>Figura 12</b> – Imagem de MET do (a) SnO <sub>2</sub> e (b) Pd-SnO <sub>2</sub> . Imagem de MET de maior magnificação do (c) SnO <sub>2</sub> e (d) Pd-SnO <sub>2</sub> . Imagem de MET-AR do (e) SnO <sub>2</sub> e (f) Pd-SnO <sub>2</sub> . Padrão de SAED do (g) SnO <sub>2</sub> e (h) Pd-SnO <sub>2</sub> . ....	39
<b>Figura 13</b> – Espectro de EDS das amostras de SnO <sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub> .....	41
<b>Figura 14</b> – Espectro de FTIR para o SnO <sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub> . ....	42
<b>Figura 15</b> – (a) Espectro de XPS do SnO <sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub> . Espectro de XPS-AR do (a) Sn 3d, (b) O 1s, (c) C 1s, das amostras de SnO <sub>2</sub> e Pd-SnO <sub>2</sub> . ....	44
<b>Figura 16</b> – Espectro de XPS-AR do Pd 3d.....	45

<b>Figura 17</b> – Difractogramas de raios X das NPs de SnO <sub>2</sub> e do nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> . ...	45
<b>Figura 18</b> – Imagens de MEV-FEG do (a) SnO <sub>2</sub> puro, e (b) nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> . ....	46
<b>Figura 19</b> – (a) Imagem de MET do SnO <sub>2</sub> puro, (b) imagem de MET do nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> , (c) imagem de MET-AR do SnO <sub>2</sub> , (d) imagem de MET-AR do RGO-SnO <sub>2</sub> , (e) padrão de SAED do SnO <sub>2</sub> puro, (f) padrão de SAED do RGO-SnO <sub>2</sub> .....	48
<b>Figura 20</b> – Espectros Raman do (a) SnO <sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> , e (b) GO. ....	49
<b>Figura 21</b> – Espectros de FTIR do SnO <sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> .....	50
<b>Figura 22</b> – Curva TG para SnO <sub>2</sub> puro e nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> em atmosfera de ar.....	51
<b>Figura 23</b> – (a) Espectro de XPS do SnO <sub>2</sub> e RGO-SnO <sub>2</sub> . Espectro de XPS-AR do (b) Sn 3d, (c) O 1s, (d) C 1s, das NPS ocas de SnO <sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> . ....	53
<b>Figura 24</b> – Resposta dos sensores à base de SnO <sub>2</sub> e Pd-SnO <sub>2</sub> para 100 ppm de etanol em diferentes temperaturas de operação em ar seco. ....	54
<b>Figura 25</b> – Resposta das flores de SnO <sub>2</sub> e Pd-SnO <sub>2</sub> para 100 ppm de diferentes VOCs em atmosfera seca.....	55
<b>Figura 26</b> – Resposta dos sensores à base de (a) SnO <sub>2</sub> puro a 340°C e (b) Pd-SnO <sub>2</sub> a 140 °C, mediante à exposição a etanol em diferentes concentrações em atmosfera seca. Os gráficos inseridos mostram a resposta amplificada dos sensores para o intervalo de concentração 5 a 20 ppm. ....	55
<b>Figura 27</b> – Resposta dos sensores SnO <sub>2</sub> e Pd-SnO <sub>2</sub> em função da concentração de etanol em atmosfera seca em suas respectivas temperaturas ótimas de operação. ....	56
<b>Figura 28</b> – Resposta dos sensores à base de SnO <sub>2</sub> e Pd-SnO <sub>2</sub> a 340 e 140 °C, respectivamente, em função da concentração de etanol em atmosfera com U.R. de (a) 25%, (b) 40%, (c) 71%, (d) 98%. ....	57
<b>Figura 29</b> – Resposta dos sensores SnO <sub>2</sub> e Pd-SnO <sub>2</sub> a 100 ppm de etanol em função da U.R. em suas respectivas temperaturas ótimas de operação.....	58
<b>Figura 30</b> – Log (S <sub>g</sub> - 1) em função de log (C <sub>g</sub> ) do SnO <sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub> a 340 e 140 °C, respectivamente, e em condições secas.....	59
<b>Figura 31</b> – Ilustração do mecanismo sensor para etanol do (a) SnO <sub>2</sub> puro e (b) heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub> . (c) Efeito da umidade nas espécies de oxigênio ionosorvidas na superfície do SnO <sub>2</sub> , reduzindo a camada de depleção, e menor interação entre água e superfície da heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub> . ....	61
<b>Figura 32</b> – Resposta dos sensores à base de SnO <sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> para 100 ppm de etanol em diferentes temperaturas de operação e atmosfera seca.....	62

<b>Figura 33</b> – Resposta dos sensores à base de SnO <sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> pela exposição a 100 ppm de diferentes gases a 300 °C e atmosfera seca.....	62
<b>Figura 34</b> – Resposta dos sensores à base de (a) SnO <sub>2</sub> puro e (b) RGO-SnO <sub>2</sub> , mediante à exposição a etanol em diferentes concentrações a 300 °C e em atmosfera seca. Os gráficos inseridos mostram a resposta amplificada dos sensores para 5 e 10 ppm. ....	63
<b>Figura 35</b> – Resposta dos sensores SnO <sub>2</sub> e RGO-SnO <sub>2</sub> em função da concentração de etanol a 300 °C em atmosfera seca. ....	64
<b>Figura 36</b> – Resposta dos sensores à base de SnO <sub>2</sub> e RGO-SnO <sub>2</sub> em função da concentração de etanol a 300 °C em atmosfera com U.R. de (a) 24%, (b) 43%, (c) 73%, (d) 98%. ....	65
<b>Figura 37</b> – Resposta dos sensores SnO <sub>2</sub> e RGO-SnO <sub>2</sub> para 100 ppm de etanol em função da U.R. a 300 °C.....	66
<b>Figura 38</b> – Log (S <sub>g</sub> - 1) em função de log (C <sub>g</sub> ) do SnO <sub>2</sub> e RGO-SnO <sub>2</sub> em condições secas a 300 °C.....	67
<b>Figura 39</b> – Ilustração esquemática do mecanismo sensor do nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> . (a) Em atmosfera seca, as NPs de SnO <sub>2</sub> , que compõe a esfera oca, contém O <sup>-</sup> ionosorvido na superfície que reage com etanol; (b) em atmosfera úmida, grupos hidroxilas terminais são formados na superfície do SnO <sub>2</sub> , reduzindo a camada de depleção; (c) a heterojunção RGO/SnO <sub>2</sub> promove a transferência eletrônica do RGO para o SnO <sub>2</sub> , causando um encurvamento da banda. Como resultado, há o aumento da camada de depleção e da resposta ao etanol.....	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Comparação da resposta para etanol de diferentes materiais. ....	69
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC – Banda de condução

DRX – Difração de raios X

EDS – espectroscopia de raios X por dispersão de energia

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

GO – Óxido de grafite

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MET-AR – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

NPs – Nanopartículas

OMS – Óxido metálico semiconductor

ppb – Partes por bilhão

ppm – Partes por milhão

PTFE – Politetrafluoretileno

RGO – Óxido de grafeno reduzido

SAED – Difração de elétrons da área selecionada

TG – Análise termogravimétrica

U.R. – Umidade relativa

VOCs – Compostos orgânicos voláteis

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	15
1.1	<b>Introdução</b>	15
1.2	<b>Revisão bibliográfica</b>	16
1.2.1	Impacto de compostos orgânicos voláteis na saúde e sua função como biomarcadores	16
1.2.2	Efeito da estrutura dos óxidos metálicos semicondutores no desempenho de sensores de gás	17
1.2.3	Sensibilização de óxidos metálicos semicondutores por metais	22
1.2.4	Óxido de grafeno reduzido	24
1.2.5	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas na preparação de óxidos metálicos semicondutores	26
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	29
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	29
3.1	<b>Reagentes</b>	29
3.2	<b>Síntese dos materiais</b>	30
3.2.1	Síntese do SnO <sub>2</sub> em forma de flores	30
3.2.2	Síntese da heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub>	30
3.2.3	Síntese do óxido de grafite	31
3.2.4	Síntese de nanopartículas ocas de SnO <sub>2</sub>	31
3.2.5	Síntese do nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub>	32
3.3	<b>Caracterização dos materiais</b>	32
3.3.1	Difratometria de raios X	32
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	33
3.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão	33
3.3.4	Espectroscopia Raman	33
3.3.5	Determinação da área superficial específica	33

3.3.6	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	34
3.3.7	Análise termogravimétrica .....	34
3.3.8	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	34
<b>3.4</b>	<b>Preparo dos sensores de VOCs .....</b>	<b>34</b>
<b>3.5</b>	<b>Estudo do desempenho sensor .....</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterizações dos materiais .....</b>	<b>36</b>
4.1.1	Caracterizações do SnO <sub>2</sub> em forma de flores e heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub> .....	36
4.1.2	Caracterização das NPs ocas de SnO <sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> .....	45
<b>4.2</b>	<b>Estudo do desempenho como sensor de compostos orgânicos voláteis .....</b>	<b>53</b>
4.2.1	Desempenho das flores de SnO <sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub> .....	53
4.2.2	Desempenho das NPs ocas de SnO <sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub> .....	61
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>71</b>
	<b>APÊNDICE A – Resposta dos sensores SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub> em diferentes U.R.....</b>	<b>85</b>
	<b>APÊNDICE B – Resposta dos sensores SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub> em diferentes U.R. ....</b>	<b>86</b>

# 1 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Introdução

O estudo de óxidos metálicos semicondutores (OMSs) como sensores de gás tem sido conduzido desde sua primeira proposta em 1962 (YAMAZOE, 1991). Entre esses materiais, o dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) merece destaque devido as suas propriedades, como alta estabilidade e sensibilidade a diversos gases, que o torna um bom sensor, sendo um dos materiais mais bem estudados. Dessa forma, sensores de gases à base de  $\text{SnO}_2$  são os sensores em estado sólido predominantemente usados atualmente, os quais foram inseridos no mercado já no ano de 1968 (DAS; JAYARAMAN, 2014; FENG et al., 2014). Contudo, melhorias no seu desempenho como sensor ainda são necessárias, pois, muitas vezes, o  $\text{SnO}_2$  apresenta baixa seletividade (BING et al., 2016) e pode demandar altas temperaturas de operação, na faixa de 400 a 500 °C (JOÑCA et al., 2016; MA; SONG; GUAN, 2013).

Muitos estudos de sensores de gases estão ligados a detecção de moléculas inorgânicas tais como  $\text{H}_2$  (CHOI et al., 2016),  $\text{CO}$  (BING et al., 2016),  $\text{NO}_2$  (WANG, Yinglin et al., 2016b) e  $\text{NH}_3$  (LIU, X. et al., 2015). No entanto, o interesse em identificar compostos orgânicos voláteis (VOCs) é cada vez maior, devido a duas vertentes distintas. Esses compostos podem atuar como biomarcadores de doenças, de modo que um diagnóstico pode ser fornecido pela simples detecção de determinados compostos na respiração, por exemplo, a emissão de tolueno pode estar correlacionada ao câncer de pulmão (SHIN et al., 2013). Ainda, essa classe de compostos contribui fortemente para poluição interna de ambientes, causando a síndrome do edifício doente, de modo a resultar em efeitos nocivos sobre a saúde humana, causando até mesmo o câncer (JIANG et al., 2015). Entretanto, para o monitoramento de tais compostos em condições reais de operação, é necessário considerar o efeito da umidade, que interfere negativamente no desempenho dos sensores à base de  $\text{SnO}_2$  (MA et al., 2015a), uma vez que tanto o ar atmosférico quanto a respiração humana contêm uma grande quantidade de vapor d'água.

O propósito desse trabalho consiste em auxiliar no melhor entendimento das propriedades como sensor de VOCs de materiais à base de  $\text{SnO}_2$  modificadas com óxido de grafeno reduzido (RGO) ou paládio (Pd), cuja obtenção se deu pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, em condições de alta umidade relativa (U.R.). Assim, espera-se a obtenção de novos materiais com alto grau de sensibilidade a VOCs, possibilitando a detecção em níveis de partes por milhão (ppm) na presença de umidade.

## 1.2 Revisão bibliográfica

### 1.2.1 Impacto de compostos orgânicos voláteis na saúde e sua função como biomarcadores

Os VOCs, abreviação do nome em inglês *volatile organic compounds*, são compostos que passam para a fase gasosa ao entrar em contato com a atmosfera, devido a sua alta pressão de vapor (MACHADO et al., 2015). A organização mundial de saúde os classifica como todos os compostos orgânicos, com exceção aos pesticidas, com ponto de ebulição entre 60 e 250 °C (WANG; ANG; TADE, 2007).

A detecção rápida e em tempo real de baixas concentrações, como em nível de partes por bilhão (ppb) ou ppm, desses compostos faz-se necessária por duas razões principais, aplicação biomédica e monitoramento do ambiente (PRADHAN et al., 2015). Inúmeros VOCs são exalados na respiração humana, provenientes da troca molecular entre o sangue e o pulmão, de modo que alguns podem funcionar como biomarcadores, ou seja, indicam uma condição biológica, fornecendo assim informações para o diagnóstico de doenças. Pessoas diabéticas, por exemplo, exalam cerca de 1.800 ppb de acetona, cuja concentração chega a ser até 6 vezes maior que em pessoas saudáveis (CHOI et al., 2013).

O número de mortes de pacientes com câncer de pulmão é um dos maiores entre os tipos de cânceres, principalmente por seu diagnóstico ocorrer em estágios avançados onde os sintomas característicos de dor no peito, tosse e expectoração de sangue começam a aparecer (BULJUBASIC; BUCHBAUER, 2015). Contudo, a presença de determinados VOCs na respiração tem se mostrando uma forma eficaz de diagnóstico nos estágios iniciais do câncer, uma vez que compostos como tolueno apresentam-se como biomarcadores para esse tipo de doença (SHIN et al., 2013).

Kan et al. (2015) demonstraram que além de detectar os VOCs relacionados ao câncer de ovário (estireno, nonanal, 2-etilhexanol, 3-heptanona, decanal e hexadecano), é necessário obter um sensor sem resposta para água, bem como de baixa sensibilidade a compostos relacionados a outros fatores, como etanol para alcoolismo e propanonitrila para o tabagismo. Alcançando tal desempenho para o sensor, é possível aplicá-lo para diagnóstico não invasivo utilizando a respiração.

Consequentemente, sensores à base de OMS podem substituir técnicas analíticas mais caras, como cromatografia gasosa/espectrometria de massas (PHILLIPS et al., 1999) e espectroscopia óptica (CHOI et al., 2013), para o diagnóstico em tempo real e não invasivo de doenças, tendo ainda como vantagens a possibilidade de confecção de dispositivos simples, portáteis, pequenos, e de princípio de funcionamento simples (CHOI et al., 2013; KIM;

ROTHSCHILD; TULLER, 2013). Como exemplo, Choi et al. (2014a) desenvolveram um sensor químico-resistivo à base do compósito SnO<sub>2</sub>-RGO com excelente sensibilidade para acetona e alta seletividade, cuja operação se deu em condições de U.R. entre 85 e 95%.

Ademais, os VOCs constituem uma das classes de poluentes responsáveis pela poluição de ambientes internos como escritórios, casas e escolas (WANG; ANG; TADE, 2007), que diminuem a qualidade do ar e ocasionam impacto na saúde humana, levando até mesmo a efeitos carcinogênicos (JIANG et al., 2015), mutagênicos e teratogênicos (WANG; ANG; TADE, 2007).

A concentração de uma grande variedade de VOCs encontrados em ambientes internos é maior que no ambiente externo (WANG; ANG; TADE, 2007). O acetaldeído, por exemplo, é o principal composto tóxico gerado em novas casas, causando irritação ao ser inalado em concentração acima de 50 ppm (LEE; CHOI; PARK, 2015). A fonte de VOCs não se limita a novas casas, mas também a subprodutos de combustão, materiais de construção, cozimento, equipamentos de escritório e produtos de consumo (WANG; ANG; TADE, 2007).

Como exemplos de VOCs e de seus materiais de origem, tem-se o benzeno proveniente do fumo, tolueno e xileno provenientes de tintas, adesivos, combustíveis e gasolina, já os álcoois podem advir de aerossóis, tintas, cosméticos e limpadores de janelas, enquanto que as cetonas são decorrentes de removedores de esmalte, vernizes e adesivos, e os ésteres de plásticos, plastificantes, resinas, perfumes (NAMIEŚNIK et al., 1992).

### 1.2.2 Efeito da estrutura dos óxidos metálicos semicondutores no desempenho de sensores de gás

Os OMSs são materiais multifuncionais e vem sendo amplamente aplicados em diversas áreas, tais como armazenamento e conversão de energia, que incluem baterias de íons lítio (WU, H. B. et al., 2011), células solares (SHEN et al., 2014) e células combustíveis (GHOSH et al., 2016), além de fotocatalise heterogênea (WU, W. et al., 2011) e sensores de gás (LIU, Y. et al., 2014). Esses materiais podem ser classificados como semicondutores do tipo *n* ou tipo *p*. O primeiro caso se refere aos semicondutores com vacâncias de oxigênio, que resulta em excesso de elétrons na banda de condução (KIM; LEE, 2014), o qual tem como exemplos mais comuns o SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O segundo caso concerne aos semicondutores com deficiência de íons metálicos, que contém maior concentração de buracos no nível de valência e incluem compostos como o CuO, NiO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

O emprego de OMSs como sensores químico-resistivos é atrativo para detecção de gases pelo seu princípio simples de funcionamento, o qual se baseia na mudança de resistência após exposição ao gás, baixo custo, não-toxicidade, além da possibilidade de confecção de dispositivos portáteis e pequenos (CHOI et al., 2013; KIM; ROTHSCILD; TULLER, 2013). Um sensor químico, de maneira geral, deve apresentar uma função de receptor, de modo a identificar uma substância química (analito), e a função de transdução, transformando o sinal químico em um sinal de saída que possa ser mensurado (YAMAZOE, 1991). No caso de sensores químico-resistivos usando OMSs, ocorrem reações entre o gás analito e a superfície do material (função de receptor), resultando em uma alteração de resistência elétrica do material, que pode ser monitorada (função de transdução).

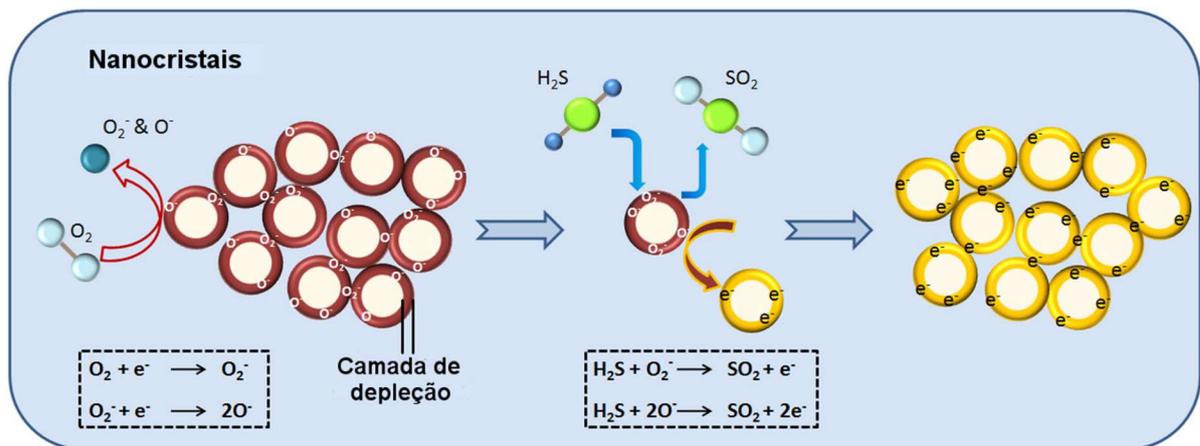
As reações que acontecem entre o gás e o OMS resultam da adsorção e ionização do oxigênio atmosférico em sua superfície. Uma vez que o OMS é aquecido, o oxigênio atmosférico adsorve na superfície do OMS e ioniza por meio da retirada de elétrons da banda de condução (BC) do OMS, conforme apresentado nas **Equações 1-4** (GURLO, 2006; CHOOPUN; WONGRAT; HONGSITH, 2012). Essa ionização gera espécies como  $O_2^-$ ,  $O^-$  e  $O^{2-}$ , resultando em uma camada de depleção eletrônica na superfície do OMS (BARSAN; WEIMAR, 2001). Conseqüentemente, têm-se o material com uma superfície de alta resistência elétrica e um “caroço” semicondutor de baixa resistência (WANG; ROGACH, 2014). De acordo com esse modelo, chamado de modelo de ionosorção, o tipo da espécie de oxigênio formada é dependente da temperatura de operação do sensor, a qual geralmente está na faixa de 100 a 500 °C (KIM; LEE, 2014). Assim, a espécie do tipo  $O_2^-$  predomina entre 150 e 200 °C. Já na faixa de 200 a 400 °C, as espécies  $O^-$  e  $O^{2-}$  estão presentes, sendo que acima de 400 °C, predomina apenas a espécie do tipo  $O^{2-}$  (GURLO, 2006; KIM; LEE, 2014).



Quando um OMS é exposto então a um gás redutor, as moléculas do gás reagem com as espécies de oxigênio ionosorvidas na superfície do OMS, liberando os elétrons anteriormente retirados de volta para a BC. Com isso, para um semicondutor do tipo *n*, a concentração de elétrons na superfície aumenta, culminando na redução da camada da depleção (WETCHAKUN et al., 2011). Assim a resistência elétrica do OMS diminui, sinalizando o gás.

A **Figura 1** ilustra as reações que ocorrem na superfície de nanocristais de SnO<sub>2</sub> para detecção de H<sub>2</sub>S, cujo caráter é redutor. Primeiramente, ocorre a ionização do O<sub>2</sub>, formando as espécies ionosorvidas e a camada de depleção eletrônica. Quando exposto ao gás analito, no caso o H<sub>2</sub>S, ocorrem reações entre os oxigênios ionosorvidos e as moléculas de gás analito, de forma a oxidá-las a SO<sub>2</sub> e, assim, devolver os elétrons para o SnO<sub>2</sub>.

**Figura 1** – Ilustração esquemática das reações na superfície de nanocristais de SnO<sub>2</sub>, evidenciando a ionização do oxigênio atmosfera e as reações de detecção do gás H<sub>2</sub>S.



Fonte: Adaptado de MEI; CHEN; MA, 2014.

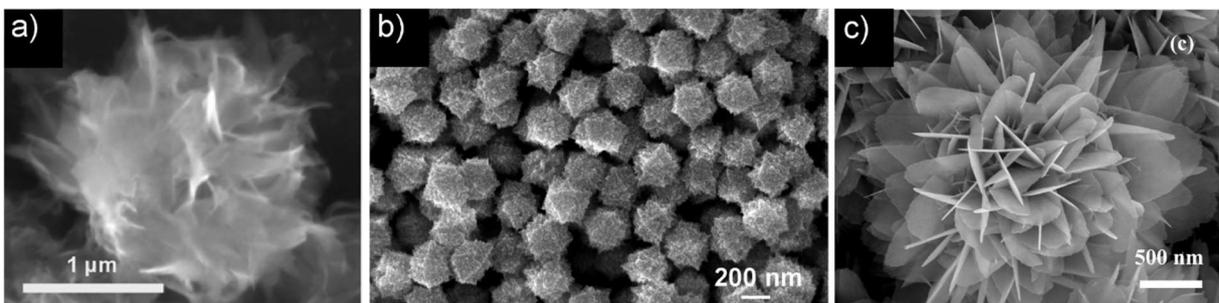
O desempenho de um material como sensor de gás pode ser avaliado em termos de certos parâmetros conforme apresentado por FENNELL et al. (2015). Esses parâmetros incluem (a) sensibilidade, que corresponde à resposta por unidade de concentração; (b) limite de detecção, referente a menor concentração do gás a ser detectada com confiabilidade; (c) seletividade, definida como razão entre a sensibilidade para o gás analito e sensibilidade de interferentes; (d) estabilidade, que é a capacidade de se obter a mesma resposta com o passar do tempo, mesmo com o envelhecimento do sensor; (e) tempo de resposta, que consiste no tempo após a exposição ao gás para alcançar 90% do sinal total; (f) reversibilidade, que refere-se à capacidade do sinal ser restaurado à condição inicial antes da exposição ao gás.

O SnO<sub>2</sub> foi um dos primeiros OMS a ser estudado, bem como é um dos materiais melhor compreendido como sensor de gás (BATZILL; DIEBOLD, 2005; BARSAN; WEIMAR, 2001). Isso se deve, principalmente, às suas características desejáveis para aplicação como sensor, que incluem alta estabilidade (YU et al., 2015), sensibilidade a muitos gases (JANG et al., 2013), resposta rápida (LIU, X. et al., 2015), além de baixo custo (SUEMATSU et al., 2014).

As propriedades como sensor estão intrinsecamente relacionadas à morfologia e tamanho de cristalito do material. Alguns exemplos de diferentes morfologias obtidas do SnO<sub>2</sub>

estão ilustrados na **Figura 2**. O SnO<sub>2</sub> com morfologia semelhante a uma *água-viva* (Figura 2a), cuja obtenção se deu pelo tratamento hidrotérmico, apresentou alta seletividade para acetona, com baixos valores de limite de detecção e tempo de resposta (YU et al., 2015). A detecção seletiva de acetona também foi verificada por Chen, D. et al. (2011), onde *poliedros* de SnO<sub>2</sub> estruturados a partir de *nanofios* (Figura 2b) exibiram sensibilidade para apenas 1 ppm de acetona. Ainda, o SnO<sub>2</sub> com morfologia de *flores* constituídas por *nanofolhas* estruturadas, como mostrado na Figura 2c, foi capaz de detectar 5 ppm de etanol, bem como apresentou uma resposta ao gás cerca de 3 vezes superior ao material em forma de *bulk* (LIU, Y et al., 2014).

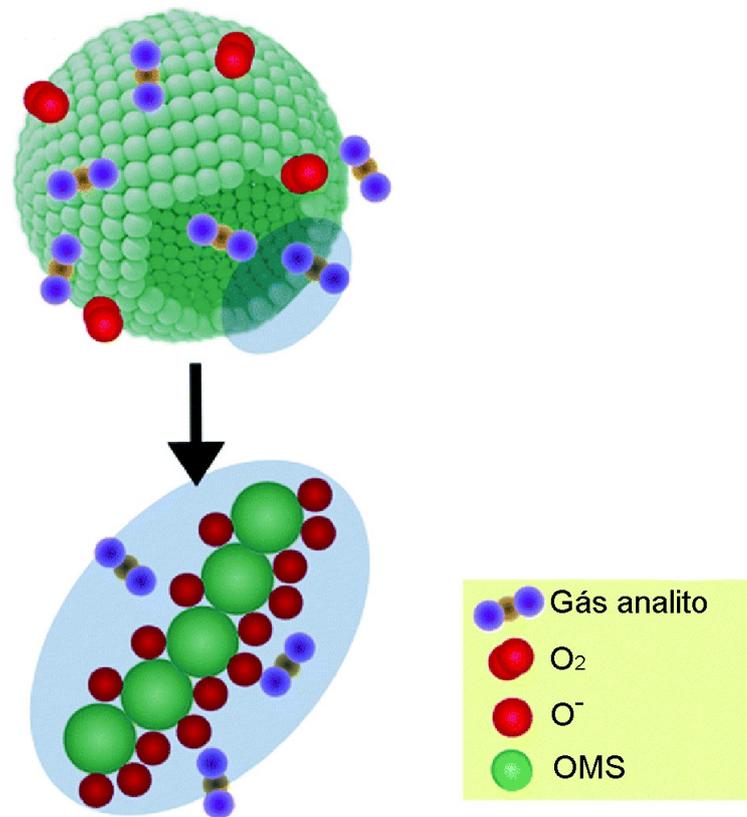
**Figura 2** – Exemplos de diferentes morfologias de SnO<sub>2</sub>: (a) *água-viva*, (b) *poliedros* formados por *nanofios*, (c) *flores* formadas por *nanofolhas*.



Fonte: Adaptado das referências (CHEN, D. et al., 2011; LIU, Y et al., 2014; YU et al., 2015)

Um fator importante que auxilia na melhora do desempenho sensor de um OMS é a quantidade de sítios ativos para adsorção do oxigênio e das moléculas do gás analito. Materiais com estruturas ocas possuem área superficial interna e externa, de forma a fornecer mais sítios ativos para ionosorção do oxigênio (LI, H. et al., 2017), como ilustrado na **Figura 3**. Assim, um maior número de oxigênio ionosorvido é responsável por reagir com as moléculas do gás analito. Além disso, esse tipo de estrutura é, geralmente, muito porosa e auxilia na melhor difusão das moléculas de gás, resultando em uma melhora significativa no desempenho como sensor (LI, X. et al., 2014; ZHANG, R. et al., 2016a). Ma, Song e Guan (2013) compararam as propriedades como sensor de *nanoesferas* ocas de SnO<sub>2</sub> e de SnO<sub>2</sub> comercial frente a diferentes VOCs. Foi observado que as *nanoesferas* ocas exibiram um significativo aumento da resposta para acetona em tempos de resposta mais curtos.

**Figura 3** – Ilustração do mecanismo sensor de OMS com estrutura oca, demonstrando o maior número de sítios ativos para ionosorção de oxigênio.



Fonte: Adaptado de ZHANG, R. et al., 2016a.

Ademais, a diminuição do tamanho de cristalito também é uma forma eficaz de aumentar os sítios ativos de ionosorção de oxigênio. Xu et al. (1991) demonstraram que partículas de tamanho nanométrico apresentavam maior resposta ao  $H_2$  e  $CO$ . A principal razão para isso é que a resposta como sensor depende de reações de superfície. Logo, partículas de tamanho inferior possuem maior relação área/volume, de modo a fornecer mais sítios para adsorção de oxigênio e, conseqüentemente, possuem uma camada de depleção maior (FRANKE; KOPLIN; SIMON, 2006). Com isso, o sensor apresenta melhor desempenho sensor frente ao gás analito, evidenciando que a redução do tamanho das partículas de  $SnO_2$  constitui uma estratégia no desenvolvimento de novos sensores (SUEMATSU et al., 2014).

Para que esses materiais estudados estejam qualificados para aplicações reais, as condições ambientais devem ser consideradas. A umidade é o principal fator a ser ponderado, uma vez que a presença de vapor d'água prejudica o desempenho de sensores à base de  $SnO_2$ , além de outros OMS, constituindo um dos fatores decisivos para sua aplicação. Estudos recentes demonstraram que a umidade afeta negativamente diferentes parâmetros do sensor,

tais como diminuição da resposta ao gás analito, aumento do tempo de resposta e redução da estabilidade do sensor (CHOI et al., 2016; TIAN et al., 2016). Zhang, R. et al. (2016a) mostraram que em 90% de U.R., *nanoesferas* de SnO<sub>2</sub>@ZnO exibiram metade da resposta ao etanol observada em condições seca. Além disso, em apenas 33% de U.R., a resposta a 50 ppm de etanol decaiu 6,7% após 12 dias de testes, sendo que em atmosfera livre de umidade, um decréscimo de 4% na resposta foi alcançado somente após 30 dias, comprovando a menor estabilidade do sensor em condições úmidas.

À vista disso, mesmo que os sensores à base de SnO<sub>2</sub> se apresentem suficientemente seletivos e sensíveis a diferentes gases, é necessário o desenvolvimento de sensores menos suscetíveis ao efeito negativo ocasionado pela umidade. Dessa forma, estratégias como controle morfológico do material, funcionalização de superfície com metais ou preparo de compósitos de RGO podem ser utilizadas.

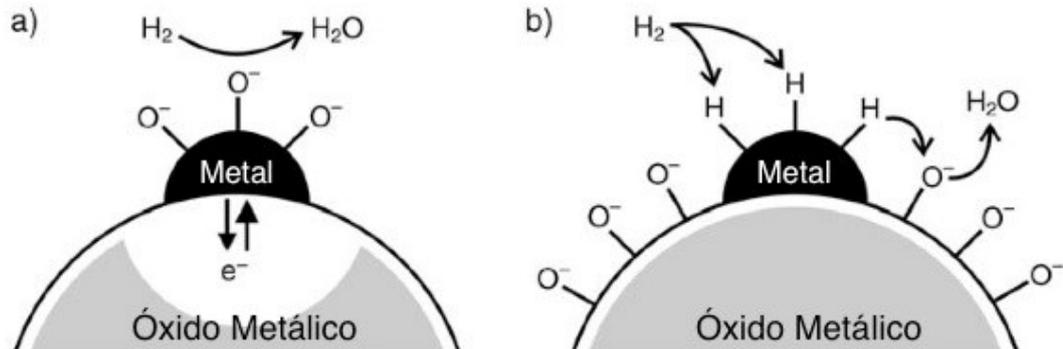
### 1.2.3 Sensibilização de óxidos metálicos semicondutores por metais

A funcionalização da superfície de OMS com metais nobres é proposta como alternativa de melhorar o desempenho dos sensores de gás. Entre os metais comumente utilizados estão o ouro (Au), paládio (Pd), platina (Pt) e prata (Ag), os quais têm demonstrado influenciar positivamente nos parâmetros de sensibilidade (LIU, C. et al., 2015), seletividade (BING et al., 2016), redução da temperatura ótima de operação do sensor (DONG et al., 2014) e reprodutibilidade (LI, M. et al., 2016; LIU, X. et al., 2015).

Para explicar a influência positiva do metal na superfície do OMS, dois mecanismos distintos são propostos, sendo a sensibilização eletrônica e sensibilização química (FRANKE; KOPLIN; SIMON, 2006; ZHANG, J. et al., 2015). O primeiro caso geralmente acontece para metais com maior tendência a formar óxidos estáveis, como Ag e Pd. Assim, o metal em sua forma oxidada retira elétrons do OMS, induzindo à formação de uma camada de depleção eletrônica próximo a interface entre metal e OMS. Quando essa heteroestrutura é exposta a um gás analito, como o H<sub>2</sub> de caráter redutor, ocorre a redução do metal e os elétrons retornam para o OMS. A ilustração da sensibilização eletrônica está mostrada na **Figura 4a**. No caso da sensibilização química ilustrada na Figura 4b, o metal em seu estado reduzido atua como sítio de adsorção das moléculas do gás analito, promovendo sua ativação, ou seja, quebrando-as em fragmentos mais reativos. Esses fragmentos reagem com as espécies de oxigênio ionosorvidas na superfície do OMS, fazendo com que haja alteração na resistência elétrica para sinalizar o gás. O metal na superfície do OMS permanece inalterado, por isso esse mecanismo é mais

comum para Pt e Au. O aumento da sensibilidade ao gás ocorre pelo aumento da taxa de reação entre o gás ativado e as espécies ionosorvidas (ZHANG, J. et al., 2015).

**Figura 4** – Mecanismo de sensibilização da superfície do OMS pelo metal. (a) Sensibilização eletrônica, e (b) sensibilização química.



Fonte: Adaptado de FRANKE; KOPLIN; SIMON, 2006.

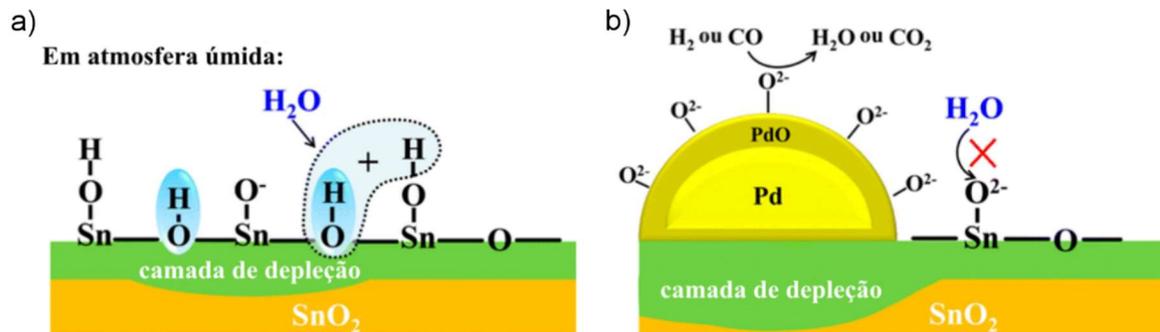
Além de promover melhoras nos parâmetros sensores citados anteriormente, o uso de metais pode possibilitar a operação do sensor em condições úmidas. Kaneti et al. (2015) desenvolveram um sensor à base de SnO<sub>2</sub> com morfologia de *flores*, cuja funcionalização se deu com Au ou Pd. A detecção de etanol utilizando o SnO<sub>2</sub> funcionalizado com os metais foi possível em uma atmosfera com U.R. entre 50 e 65%, sendo que a resposta alcançou valores de 2 a 15 vezes superiores à resposta obtida para o SnO<sub>2</sub> puro.

A funcionalização com Pd, em particular, tem demonstrado ser um meio eficaz para evitar a desativação dos sensores de SnO<sub>2</sub> pelo vapor d'água. Ma et al. (2015a) avaliaram o efeito da funcionalização do SnO<sub>2</sub> com nanopartículas (NPs) de Pd na resposta para os gases H<sub>2</sub> e CO em atmosfera seca e em diferentes U.R.. Foi verificado que a resposta do SnO<sub>2</sub> puro para ambos os gases sofreu uma redução com o aumento da U.R.. Já no caso da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>, houve alteração pouco significativa na resposta aos gases na presença de umidade, ou seja, o desempenho sensor foi melhor preservado.

O efeito de preservação do desempenho sensor em atmosfera úmida foi explicado em termos das diferentes espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do SnO<sub>2</sub> (MA et al., 2015b). Em atmosfera seca, ambos os materiais, SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub>, apresentavam espécies de oxigênio do tipo O<sup>2-</sup>. Em atmosfera úmida, por outro lado, a adsorção de O<sup>2-</sup> no SnO<sub>2</sub> puro é perturbada por grupos OH<sup>-</sup> provenientes de moléculas de água, as quais alteram o tipo das espécies de oxigênio ionosorvidas para O<sup>-</sup>, conforme ilustrado na **Figura 5a**. No caso da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>, as espécies de oxigênio permanecem na forma de O<sup>2-</sup>, não sendo afetadas pelo vapor d'água. O Pd na forma do óxido PdO fornece sítios para a adsorção do O<sup>2-</sup>, aumentando a

camada de depleção na interface com o SnO<sub>2</sub>. Tal ampliação da camada de depleção previne a interação com a água e, assim, previne a adsorção de grupos OH<sup>-</sup> na superfície do SnO<sub>2</sub> (Figura 5b).

**Figura 5** – Modelo proposto de mecanismo sensor de gás em atmosfera úmida para (a) SnO<sub>2</sub> puro, no qual há adsorção de grupos OH<sup>-</sup>, (b) Pd-SnO<sub>2</sub>, onde há minimização do efeito negativo do vapor d'água.



Fonte: Adaptado de MA et al., 2015b.

#### 1.2.4 Óxido de grafeno reduzido

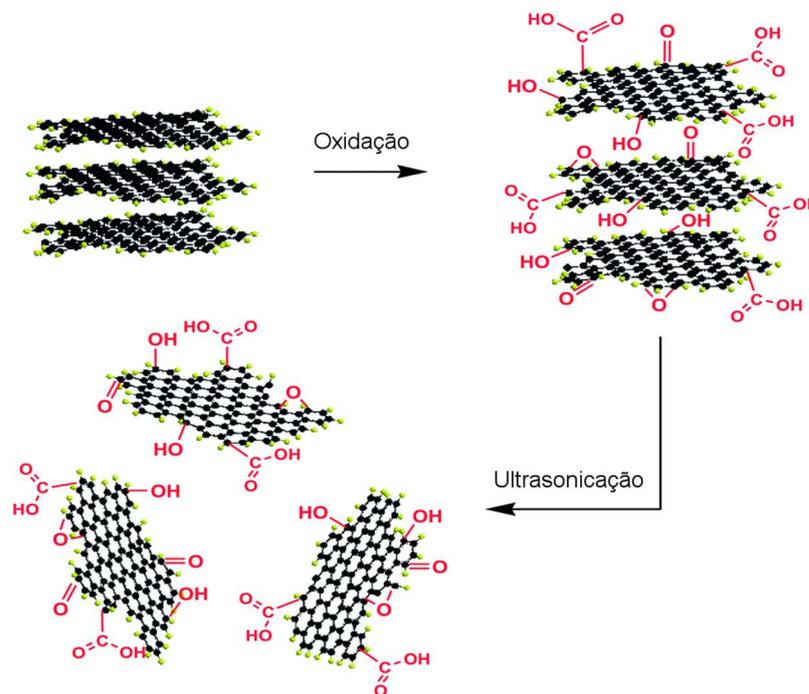
O grafeno apresenta-se como uma monocamada de grafite com estrutura bidimensional composta por uma rede hexagonal de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  (CHEN; SONG; XUE, 2015). Esse material tem atraído muita atenção devido a suas propriedades, que incluem alta mobilidade eletrônica de  $250.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ORLITA et al., 2008), condutividade elétrica acima de  $6.000 \text{ S cm}^{-1}$  (KHAN et al., 2015) e uma elevada área superficial teórica de  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (ZHU, Y. et al., 2010).

Algumas técnicas de produção do grafeno livre de defeitos, como deposição química em fase vapor (ITO et al., 2014), crescimento epitaxial em SiC (HUANG et al., 2013), ou redução de CO (ZHI; MÜLLEN, 2008), são de custo elevado e de baixos rendimentos, sendo assim pouco favoráveis para produção de compósitos (KHAN et al., 2015). Como alternativa, a oxidação química da grafite seguida da redução, a qual pode ser química ou térmica, têm sido utilizadas.

Os métodos químicos de oxidação levam à formação do óxido de grafite (GO). Entre os métodos mais conhecidos está o método de Hummers (HUMMERS JR; OFFEMAN, 1958), o qual utiliza permanganato de potássio, nitrato de sódio e ácido sulfúrico como agentes oxidantes. Como mostrado na **Figura 6**, essa etapa de oxidação leva à introdução de diferentes grupos funcionais, tais como hidroxilas e epóxidos no plano basal, além de carboxilas e carbonilas anexas às bordas (CHEN; SONG; XUE, 2015; KIM; COTE; HUANG, 2012).

Dependendo do agente oxidante utilizado, podem ser gerados diferentes grupos oxigenados, o uso do permanganato, por exemplo, introduz maior quantidade de grupos carboxílicos e carbonílicos (JANKOVSKÝ et al., 2016). A presença de grupos funcionais confere ao GO uma certa hidrofiliabilidade, que permite sua melhor dispersão em diferentes solventes, como água (LONG; FANG; CHEN, 2011), etilenoglicol (KONIOS et al., 2014) e outros solventes orgânicos (PAREDES et al., 2008), o que possibilita a preparação em solução de compósitos a partir do GO.

**Figura 6** – Processo de preparação do GO pela oxidação química seguida da esfoliação pela ultrasonicação.



Fonte: Adaptado de FU et al., 2014.

A posterior redução do GO a RGO, do inglês *reduced graphene oxide*, permite o restabelecimento de grande parte das propriedades do grafeno (BONACCORSO et al., 2012; LI, Z. et al., 2015; SOFER et al., 2014), mas alguns grupos oxigenados podem permanecer, bem como pode haver a introdução de defeitos estruturais, sendo que nenhum método de produção em larga escala, no momento, é capaz de produzir o material livre de defeitos (KHAN et al., 2015). Por outro lado, a aplicação do RGO defeituoso em sensores de gás fornece mais sítios de adsorção das moléculas de gás, aumentando assim a resposta do sensor (LU et al., 2011).

Para a redução do GO a RGO, diferentes métodos são propostos, tais como redução química, utilizando hidrazina ou hidretos (BOURLINOS et al., 2003; GÓMEZ-NAVARRO et

al., 2007), e o tratamento térmico (SOFER et al., 2014). Para a síntese de compósitos, o tratamento hidro/solvotérmico mostra-se vantajoso devido à formação das partículas de OMS simultaneamente à redução do GO (NERI et al., 2013; PARK et al., 2015), o que deve garantir a interconectividade entre as partículas e o RGO. ZHOU, Y. et al. (2009) demonstraram que a água no tratamento hidrotérmico pode atuar como um agente redutor, removendo os grupos funcionais de oxigênio do GO. A água atuaria como fonte de prótons, de forma a protonar os grupos hidroxilas presentes no GO, resultando na desidratação do GO e facilitando a sua redução.

Estudos recentes têm mostrado o efeito positivo do RGO no desempenho dos sensores de gás à base de OMS (JIE et al., 2015; NERI et al., 2013; PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016; ZOU, R. J. et al., 2013). Entre os parâmetros favorecidos estão o aumento da sensibilidade a determinado gás (CHEN, S. et al., 2016), maior seletividade e estabilidade (CHOI et al., 2014a; LIU, S. et al., 2015), redução do tempo de resposta (CHANG et al., 2013), além da possibilidade de operação do sensor a temperatura ambiente, devido à alta mobilidade eletrônica do RGO (MENG et al., 2015; ZHANG, D. et al., 2015). A melhora no desempenho sensor está relacionada à introdução de novos sítios ativos para adsorção dos gases, tais como vacâncias, defeitos, ligações  $sp^2$  do carbono e também grupos oxigenados residuais (LU et al., 2011; ZHANG, H. et al., 2014).

Zhang, H. et al. (2014) reportaram uma excelente detecção de  $\text{NO}_2$  utilizando o compósito à base de  $\text{SnO}_2$ -RGO. No material, existem duas camadas de depleção eletrônica diferentes, sendo a primeira resultante da adsorção das espécies  $\text{O}_2^-$  na superfície do  $\text{SnO}_2$ , e a segunda derivada da heterojunção entre  $\text{SnO}_2$  e RGO. Quando o gás adsorve na superfície do  $\text{SnO}_2$ , a profundidade da primeira camada de depleção é modificada, alterando, consequentemente, a segunda camada de depleção. Com isso, a interação eletrônica efetiva entre o  $\text{SnO}_2$  e o RGO permite que haja uma detecção efetiva do  $\text{NO}_2$  utilizando o compósito.

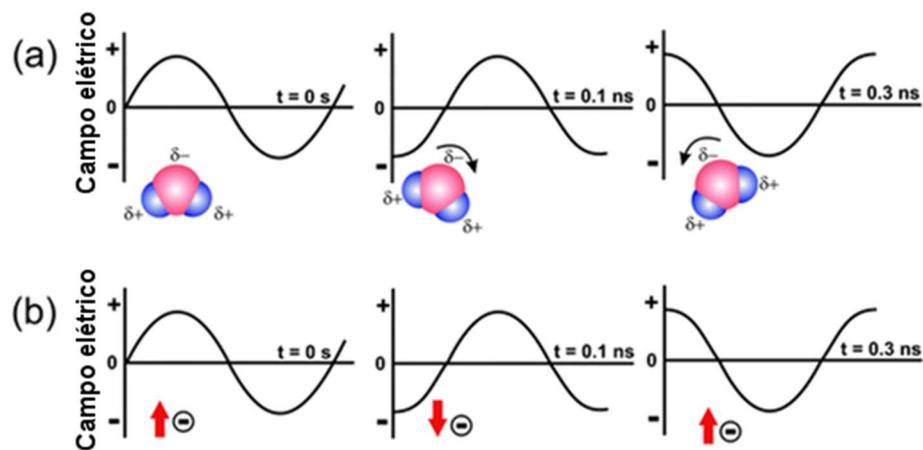
### 1.2.5 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas na preparação de óxidos metálicos semicondutores

A síntese hidrotérmica convencional é definida como a ocorrência de reações em meio aquoso em um sistema fechado sob condições de alta temperatura e alta pressão, geralmente acima de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1\text{ atm}$  (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008). Quando o meio reacional é um solvente diferente da água, aplica-se o termo solvotérmico. Ao utilizar a radiação micro-ondas

como forma de aquecimento do sistema, tem-se o método hidro/solvotérmico assistido por micro-ondas.

A base do uso de micro-ondas é o aquecimento eficiente da matéria promovido pelo aquecimento dielétrico, ou seja, na habilidade dos solventes e reagentes em absorver a energia da radiação micro-ondas e transformá-la em calor (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010). O mecanismo de aquecimento pode se dar pela polarização dos dipolos ou condução iônica, conforme ilustrado na **Figura 7**. A irradiação por micro-ondas resulta no alinhamento do dipolo ou íon com o campo elétrico aplicado. Tendo em vista que o campo produzido é oscilante, os dipolos ou íons tentam se realinhar com o campo elétrico alternado e nesse processo, energia é perdida em forma de calor por fricção molecular e perda dielétrica. Caso o dipolo não tenha tempo de se realinhar ou caso se reoriente rapidamente com o campo elétrico aplicado, não há aquecimento (KAPPE, 2004). Dessa forma, uma frequência de 2,45 GHz é utilizada por fornecer tempo suficiente para o dipolo molecular se alinhar ao campo elétrico, mas não permitindo que siga precisamente o campo alternado (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

**Figura 7** – Radiação micro-ondas resultam no alinhamento de dipolos ou íons, dando origem a dois mecanismos de aquecimento (a) polarização dipolar, (b) condução iônica.

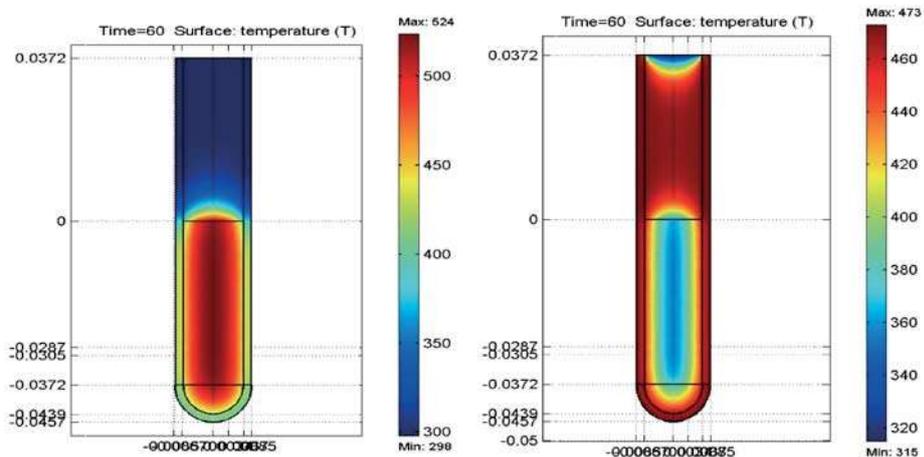


Fonte: Adaptado de BILECKA; NIEDERBERGER, 2010.

O uso da radiação micro-ondas permite que haja um aquecimento homogêneo do recipiente onde a síntese é conduzida, de forma que a reação ocorra simultaneamente e uniformemente por todo o recipiente (SCHANCHE, 2003). A **Figura 8** compara o aquecimento pela radiação micro-ondas (esquerda) e tratada em banho de óleo (direita). Utilizando micro-ondas, há um aquecimento homogêneo por todo o recipiente, enquanto que o aquecimento em

óleo promove um aquecimento heterogêneo, no qual a mistura em contato com as paredes do recipiente é aquecida primeiro.

**Figura 8** – Perfil da temperatura após 1 minuto da exposição à radiação micro-ondas (esquerda) e tratada em banho de óleo (direita). A posição 0 vertical indica a posição do menisco.



Fonte: SCHANCHE, 2003.

Com base no aquecimento homogêneo, o sistema é aquecido mais rapidamente, o que pode reduzir o tempo de reação de horas para poucos minutos. Além disso, o aquecimento por micro-ondas pode impedir reações secundárias, garantindo maior rendimento e reprodutibilidade (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010). Exemplificando a vantagem das micro-ondas sobre o sistema hidrotermal convencional, Wang, Yajie et al. (2014) sintetizaram *nanofolhas* de SnO<sub>2</sub> estruturadas como *flores* pelos dois métodos. A síntese convencional foi conduzida em 12 horas, ao passo que a síntese assistida por micro-ondas foi realizada em apenas 2 horas para se obter a mesma morfologia do material. Além da redução do tempo, o aquecimento por micro-ondas conduziu a um material com área superficial específica de 107,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sendo esse valor cerca de 2,5 vezes maior à área superficial do material sintetizado pelo sistema hidrotermal convencional, cujo valor foi de 42,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Além de fornecer materiais com elevada área superficial, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas pode fornecer morfologias controladas de diferentes OMS. Os exemplos incluem *ouriços* de CuO (VOLANTI et al., 2010), estruturas de *flores* de ZnO (KRISHNAPRIYA; PRANEETHA; VADIVEL MURUGAN, 2015), esferas hierárquicas de WO<sub>3</sub> (WANG, Zhenyu et al., 2014a) e octaedros de Cu<sub>2</sub>O (AL-GHAMDI et al., 2012). Ainda, o controle morfológico se estende para síntese de compósitos de RGO usando GO como material de partida, no qual além de haver a formação do OMS, ocorre concomitantemente a redução do GO. Deste modo, compósitos como RGO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em forma de cubos

(YANG et al., 2014), RGO-WO<sub>3</sub>, com morfologia do WO<sub>3</sub> de *flores* (GUI et al., 2016), e RGO-SnO<sub>2</sub>, formado por NPs de SnO<sub>2</sub> (WANG, D. et al., 2012), têm sido reportados.

Os materiais sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas apresentam elevada porosidade, uma vez que o sistema é aquecido rapidamente pelas micro-ondas, resultando em uma nucleação homogênea que ocorre em um período de tempo curto (CHEN, M. et al., 2011; ZOU, X. et al., 2015). Essa característica é vantajosa para fabricação de sensores de gás, pois contribui com o aumento de sítios ativos no OMS. Assim, o uso de micro-ondas se mostra preferível em comparação ao aquecimento convencional.

## 2 OBJETIVO

O objetivo central desse trabalho é avaliar o efeito sinérgico de NPs de Pd ou RGO em estruturas de SnO<sub>2</sub> com morfologia controlada no desempenho de sensores de VOCs em condições de alta U.R.. Já os objetivos específicos são: (a) comparar o efeito da morfologia do SnO<sub>2</sub> nos diferentes parâmetros de desempenho do sensor; (b) testar se há correlação positiva entre a composição da interface da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> e a resposta aos VOCs em decorrência da sensibilização química ou eletrônica do Pd; (c) verificar se o compósito de SnO<sub>2</sub> com RGO apresenta melhorias como sensor pela introdução de novos sítios ativos na superfície do compósito e também pelo aumento da camada de depleção.

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 Reagentes

- Grafite Natural em pó 98% – Synth;
- Nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) 99% – Synth;
- Ácido Sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 95 – 98% – Chemis;
- Permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) 99,0% – Synth;
- Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 29% – Synth;
- Estanato de potássio triidratado (K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O) 99,9% – Sigma-Aldrich;
- Ureia ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) 99 – 100% – Sigma-Aldrich;
- Etilenoglicol (CH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) >99% – Sigma-Aldrich;
- Cloreto de estanho (II) diidratado (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) > 98% – Sigma Aldrich;

- Citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 99% – Synth;
- Hidróxido de sódio (NaOH) 97,0% – Synth,
- Etanol absoluto ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) > 99,5% – Sigma Aldrich;
- Borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) > 98% – Vetec;
- Solução de cloreto de paládio (II) ( $\text{PdCl}_2$ ) 5% em 10 % de HCl – Sigma Aldrich.

## 3.2 Síntese dos materiais

### 3.2.1 Síntese do $\text{SnO}_2$ em forma de *flores*

As estruturas em forma de *flores* de  $\text{SnO}_2$  foram sintetizadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, adaptando-se o procedimento adotado por Wang, Yajie et al. (2014). Inicialmente, uma massa de 1,1246 g (4,98 mmol) de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi adicionada à 30 mL de água deionizada, juntamente à 2,9422 g (10 mmol) de citrato de sódio, sendo mantido sob agitação magnética por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se 5,1 mL de uma solução de NaOH 0,98 mol  $\text{L}^{-1}$  e 30 mL de etanol absoluto, mantendo-se a mistura sob agitação magnética por 20 minutos. A mistura foi levada a uma autoclave de politetrafluoretileno (PTFE) com tampa de aço inoxidável e acoplada ao aparato de micro-ondas. O aparato consiste em um forno micro-ondas da marca Panasonic (modelo NN-ST352W) com frequência de 2,45 GHz e 800 W de potência (patente n° PI0815393-0), que contém um buraco em sua cavidade para acoplar a autoclave e possui um controlador externo do tipo proporcional-integral-derivativo (PID) para controle de tempo e temperatura. Assim, a mistura foi aquecida a 160 °C por 1 h 30 min, com uma taxa de aquecimento de 12 °C  $\text{min}^{-1}$ . Ao término da síntese, o reator resfriou-se naturalmente até a temperatura ambiente. O precipitado amarelado foi coletado por centrifugação e levado com água deionizada e etanol. Em seguida, foi seco em estufa à 80 °C. Após seco, o material foi aquecido a 500 °C por 2 horas em forno mufla utilizando uma taxa de aquecimento de 6°  $\text{min}^{-1}$ .

### 3.2.2 Síntese da heteroestrutura Pd- $\text{SnO}_2$

Para a síntese da heteroestrutura de Pd- $\text{SnO}_2$ , o pó de  $\text{SnO}_2$  em forma de flores previamente preparado (item 3.2.1) foi disperso em água utilizando banho ultrassônico, obtendo-se uma concentração de 2 mg  $\text{mL}^{-1}$ . Na sequência, um volume de 201,2  $\mu\text{L}$  da solução de  $\text{PdCl}_2$ , correspondente a 10% em massa de  $\text{SnO}_2$ , foi adicionado à dispersão que foi mantida

sob agitação magnética por 10 minutos. Por fim, uma massa de 6,1 mg de  $\text{NaBH}_4$  foi adicionada à dispersão de modo a reduzir os íons de  $\text{Pd(II)}$ . O pó preto foi coletado por centrifugação e lavado várias vezes com água e etanol, até teste qualitativo negativo de íons cloreto, sendo seco em estufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . As amostras preparadas nos itens 3.2.1 e 3.2.2 constituem o primeiro conjunto de amostras, que serão estudadas juntamente.

### 3.2.3 Síntese do óxido de grafite

O GO foi preparado por uma adaptação do método de Hummers' (HUMMERS JR.; OFFEMAN, 1958) conforme descrito por Perfecto, Zito e Volanti (2016). Inicialmente, pesou-se 1,00 g de grafite em pó e 1,00 g de  $\text{NaNO}_3$ , sendo as massas transferidas para um béquer, no qual adicionou-se 46 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Essa mistura foi mantida sob agitação magnética e em banho de gelo (temperatura de  $5\text{ }^\circ\text{C}$ ) por 30 minutos. Na sequência, foi adicionada lentamente uma massa de 6,04 g de  $\text{KMnO}_4$ , mantendo-se novamente a mistura sob agitação magnética e em banho de gelo a  $5^\circ\text{C}$  por mais duras horas. Durante esse período, foi possível observar o aumento da viscosidade da mistura com a permanência da coloração preta inicial. Decorridas as duas horas, aqueceu-se a mistura a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas mantendo-se a agitação magnética, sendo possível observar o desaparecimento da cor preta e surgimento da coloração marrom. Em seguida, adicionou-se 46 mL de água deionizada e aqueceu-se a mistura a  $95\text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo-se tal temperatura por 15 minutos. No final dessa etapa, a mistura passou da coloração marrom para amarela. Por fim, 100 mL de água deionizada e 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  29% foram adicionados a mistura. O sólido obtido foi coletado por centrifugação e lavado com água deionizada até teste negativo para o íon sulfato usando  $\text{BaCl}_2$ . Por fim, o material foi seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$ , desagregado com o auxílio de almofariz e pistilo e armazenado para uso posterior.

### 3.2.4 Síntese de nanopartículas ocas de $\text{SnO}_2$

O preparo das NPs ocas de  $\text{SnO}_2$  se deu pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, modificando o método previamente descrito por Wu, W. et al. (2011). Para a síntese, adicionou-se 1,1962 g de  $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4 mmol) e 1,1970 g de ureia (19,9 mmol) a uma mistura de 30 mL de água deionizada e 30 mL de etilenoglicol, obtendo-se uma relação massa de  $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  para massa de ureia de 1:1. A solução foi mantida sob agitação magnética por 10 minutos, sendo transferida para uma autoclave de PTFE que foi acoplada ao forno de micro-

ondas (2,45 GHz/800 W). Assim, a síntese foi realizada com aquecimento a 140 °C por 1 hora com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O precipitado branco obtido foi coletado por centrifugação, lavado várias vezes com água deionizada e etanol absoluto, e por fim, foi seco em estufa a 80 °C.

### 3.2.5 Síntese do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>

O nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> foi preparado em uma única etapa pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. Inicialmente, uma massa de 9,81 mg do GO previamente preparado foi adicionada à 30 mL de água deionizada e submetido a banho ultrassônico por 1 hora para esfoliação do GO. Na sequência, adicionou-se 1,19726 g de K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (4 mmol) à 30 mL de etilenoglicol, seguido da adição de 1,19763 g de ureia (19,9 mmol) (massa K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O:massa ureia 1:1). A dispersão aquosa de GO foi transferida para a solução de etilenoglicol, sendo mantida sob agitação magnética por 10 minutos. Ao término da agitação, a solução foi transferida para a autoclave de PTFE, que foi levada ao aparato de micro-ondas (2,45 GHz/800 W), onde foi aquecido a 140 °C durante 1 hora, sendo a taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O precipitado obtido foi coletado por centrifugação, lavado algumas vezes com água deionizada e etanol absoluto e seco em estufa a 80 °C. Os materiais sintetizados apresentaram coloração acinzentada. As amostras de NPs ocas de SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>, descritas em 3.2.4 e 3.2.5, consistem no segundo conjunto de amostras a serem avaliadas.

## 3.3 Caracterização dos materiais

### 3.3.1 Difratomia de raios X

As estruturas cristalinas das amostras foram identificadas por difratometria de raios X (DRX), utilizando um difratômetro de raios X Rigaku MiniFlex 300, operado em 30 kV e 10 mA, utilizando a radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54059$ ). Os difratogramas foram obtidos em uma velocidade de 1° min<sup>-1</sup>, utilizando passo de 0,01° e 0,1° para o primeiro e segundo conjunto de amostras, respectivamente. Os difratogramas das amostras foram comparados com a ficha JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

### 3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia, tamanho e diâmetro dos materiais foram determinados por meio da microscopia eletrônica de varredura de emissão por campo (MEV-FEG). Foi utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo 7500F, operado em uma tensão de aceleração de 2 kV. Para a análise, os pós dos materiais sintetizados foram depositados em substratos de silício fixados no porta-amostra com uma fita de carbono.

### 3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas utilizando o microscópio FEI Tecnai G2 F20 e o microscópio PHILIPS modelo CM 200, ambos operados em uma tensão de aceleração de 200 kV. Também foram realizadas a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR), difração de elétrons da área selecionada (SAED) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Para tal análise, as amostras sintetizadas foram dispersas em isopropanol utilizando banho ultrassônico e posteriormente gotejadas em grades de cobre de 400 mesh revestidas com filme de carbono ultrafino tipo A.

### 3.3.4 Espectroscopia Raman

Os modos vibracionais do SnO<sub>2</sub> e redução do GO foram determinados por espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Raman Confocal da marca Horiba Scientific, modelo T64000, utilizando laser de comprimento de onda de 633 nm. Para as medidas, foi empregada objetiva de 50X de aumento, tempo de exposição de 60 segundos e uma acumulação de 3 espectros.

### 3.3.5 Determinação da área superficial específica

A área superficial específica dos materiais sintetizados foi determinada utilizando o método de BET (Brunauer–Emmett–Teller) por meio do analisador de área superficial e tamanho de poro Micromeritics' Gemini VII 2390.

### 3.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os diferentes grupos funcionais presentes nas amostras foram identificados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando um espectrofotômetro de infravermelho com refletância total atenuada, modelo Perkin Elmer (Spectrum Two- UART Two), varrendo-se a região de 450 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.7 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) das amostras foi realizada utilizando uma balança termogravimétrica Perkin–Elmer TGA-4000. A variação de massa foi monitorada de 70 a 800  $^{\circ}\text{C}$ , aplicando-se uma taxa de aquecimento de 15  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de ar.

### 3.3.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada no espectrômetro K-alpha da marca Thermo Scientific, utilizando fonte de Al  $K\alpha$  (1486,6 eV). Os espectros foram calibrados com referência ao pico 1s do carbono em 284,8 eV.

## 3.4 Preparo dos sensores de VOCs

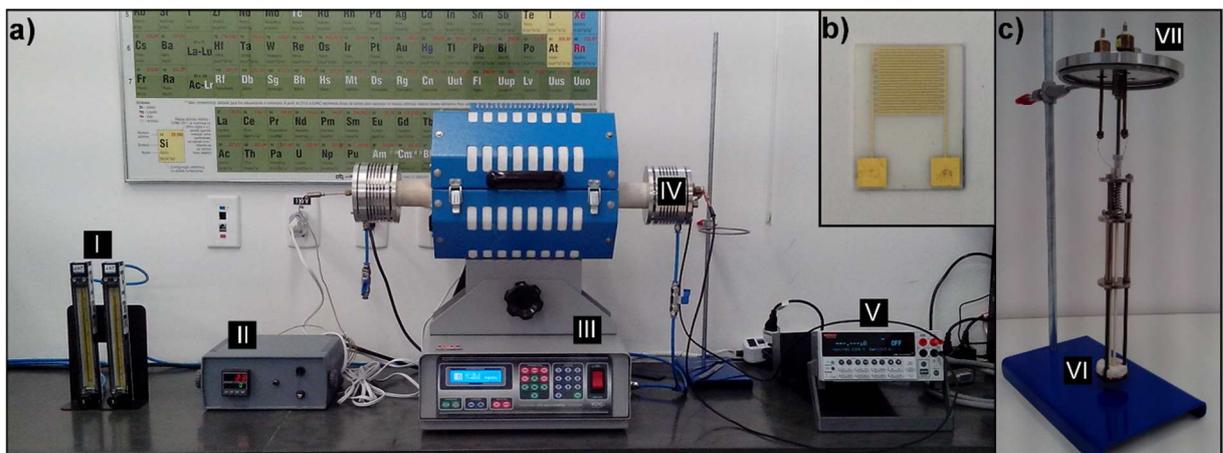
Inicialmente, os pós dos materiais sintetizados foram dispersos em isopropanol utilizando banho ultrassônico por 10 minutos, afim de se obter uma concentração de 4,3 e 3,5  $\text{mg L}^{-1}$  para o primeiro e segundo conjunto de amostras, respectivamente. Em seguida, essa dispersão foi gotejada sobre um eletrodo interdigitado constituído por um substrato de alumina com eletrodos de trilhas de ouro, conforme apresentado na **Figura 9b**. Os substratos foram aquecidos em forno a 200  $^{\circ}\text{C}$  por 1 h e 20 min em atmosfera de ar, de modo a eliminar o solvente utilizado na dispersão, bem como auxiliar na estabilização da camada sensitiva.

## 3.5 Estudo do desempenho sensor

O sistema de medida do sensor está apresentado na Figura 9a. O sistema consiste em um tubo cerâmico hermético que é a câmara de medida (item IV), contendo uma entrada e saída de gás, alocado dentro de um forno tubular (item III). O porta-amostra mostrado na Figura 9c é acomodado dentro do tubo cerâmico, no qual o interdigital é acomodado na posição do item VI

da figura e onde há um septo de silicone (posição do item VII) para inserir o gás analito com o auxílio de uma seringa preenchida com os vapores de VOCs. O interdigital é conectado à fonte de tensão e medidor de resistência - Keithley 2400 SourceMeter (item V) por meio de fios de platina e de cobre pertencentes ao porta-amostra, sendo possível assim medir a variação de resistência do material com a exposição ao gás.

**Figura 9** – (a) Sistema de medida do sensor, onde (I) são os rotâmetros de controle do fluxo de gás, (II) monitoração da temperatura, (III) forno tubular, (IV) tubo cerâmico ou câmara de medida, (V) fonte de tensão e medidor de resistência. (b) Interdigital com eletrodos de trilhas de ouro. (c) Porta-amostra, indicado como (VI) a posição onde é posicionado o interdigital e (VII) o septo para inserir os VOCs.



Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

Para o teste do desempenho como sensor dos materiais, o porta-amostra contendo o eletrodo interdigitado é inserido ao tubo cerâmico e fechado hermeticamente, sendo aquecido até a temperatura de análise, a qual é monitorada com um termopar alocado dentro da câmara (item II). Ao estabilizar a temperatura de análise desejada, inicia-se a medida por meio da aplicação de uma tensão de 5 V utilizando a fonte de tensão e medidor de resistência, medindo-se assim a resistência do material. Quando a resistência permanece constante, estabelecendo uma linha de base, inicia-se a inserção dos VOCs de interesse e mede-se a variação na resistência provocada pela exposição ao gás. O tempo de exposição aos gases em todas as concentrações estudadas foi mantido fixo, sendo que após o tempo de exposição, utiliza-se o fluxo de ar de  $250 \text{ mL min}^{-1}$  (80% de  $\text{N}_2$  e 20% de  $\text{O}_2$ ), medido pelos rotâmetros (item I), para limpeza do sensor, até que a resistência retorne ao valor de linha de base estabelecida.

Para alcançar a concentração desejada do VOC dentro da câmara de análise, foi utilizado um processo de diluição. Primeiramente, em um recipiente fechado, foi preparada uma concentração do vapor de VOC superior a desejada para análise de sensor por meio do cálculo apresentado na **Equação 5** (ZHANG, D. et al., 2015):

$$C = \frac{22,4 \times \rho \times T \times V_s}{273 \times M \times V} \times 1000 \quad (5)$$

onde C é a concentração em ppm do VOC analito,  $\rho$  é a densidade do VOC ( $\text{g mL}^{-1}$ ), T é a temperatura de preparo (K),  $V_s$  é o volume do VOC ( $\mu\text{L}$ ), M é a massa molecular do VOC ( $\text{g mol}^{-1}$ ) e V é o volume do recipiente de preparo (L). Em seguida, utilizando uma seringa de volume conhecido, retira-se uma alíquota do vapor de VOC preparado no recipiente. Por fim, insere-se o VOC na câmara de análise. Dessa forma, considerando-se o volume da câmara de análise de 754 mL, atinge-se a concentração em ppm desejada por diluição do vapor contido na seringa.

Para avaliar o efeito da umidade no desempenho sensor, levou-se a cabo o procedimento desenvolvido. Entretanto, antes da entrada do ar na câmara, conectou-se um erlenmeyer à tubulação contendo soluções saturadas de diferentes sais, de modo que o ar seco proveniente do cilindro de gás passasse pelo erlenmeyer com uma atmosfera de U.R. controlada, carregando o ar úmido para preencher a câmara de análise. Assim, a câmara de análise apresentou atmosfera de U.R. controlada para realização dos testes de sensor, monitorando-se a U.R. com o auxílio de um termo-higrômetro portátil com sonda (marca HANNA, modelo HI 9564) na saída de ar da câmara. O uso de soluções saturadas de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ , e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  permitiu a manutenção da U.R. em torno de 24-25, 40-43, 71-73 e 98%, respectivamente.

O desempenho sensor foi estudado pela exposição a diferentes concentrações de VOCs, entre 5 e 500 ppm. A resposta dos sensores foi definida como a razão entre a resistência do ar ( $R_a$ ) e resistência após exposição ao gás ( $R_g$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

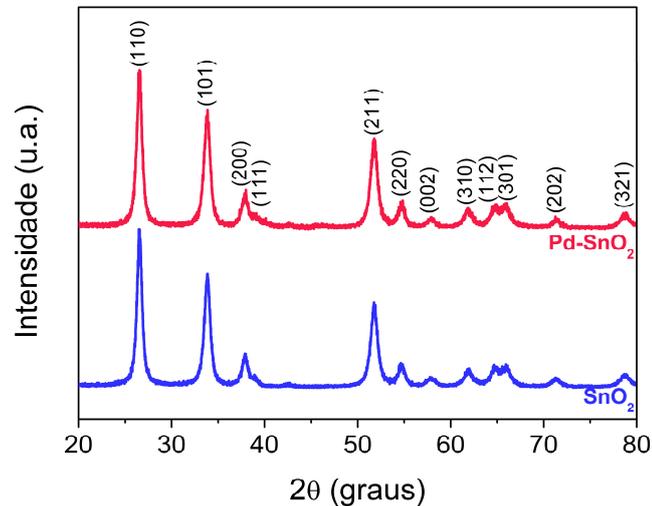
### 4.1 Caracterizações dos materiais

#### 4.1.1 Caracterizações do $\text{SnO}_2$ em forma de *flores* e heteroestrutura Pd- $\text{SnO}_2$

A determinação da fase do material foi obtida por DRX, conforme apresentado nos difratogramas da **Figura 10**. Os picos dos difratogramas das *flores* de  $\text{SnO}_2$  puro e da heteroestrutura Pd- $\text{SnO}_2$  puderam ser indexados como fase tetragonal do  $\text{SnO}_2$ , grupo espacial  $\text{P4}_2/\text{mm}$  (136) (ficha cristalográfica JCPDS 41-1445). No difratograma da amostra Pd- $\text{SnO}_2$ , não foram observados picos de difração relacionados ao Pd, mesmo utilizando uma concentração relativamente alta (10%). Contudo, a dificuldade de aparecimento de picos de difração do Pd pode ser um indicativo de tamanho de partículas pequenas, boa dispersão sobre

a superfície do SnO<sub>2</sub>, de forma a não haver a formação de aglomerados (WANG, L. et al., 2016).

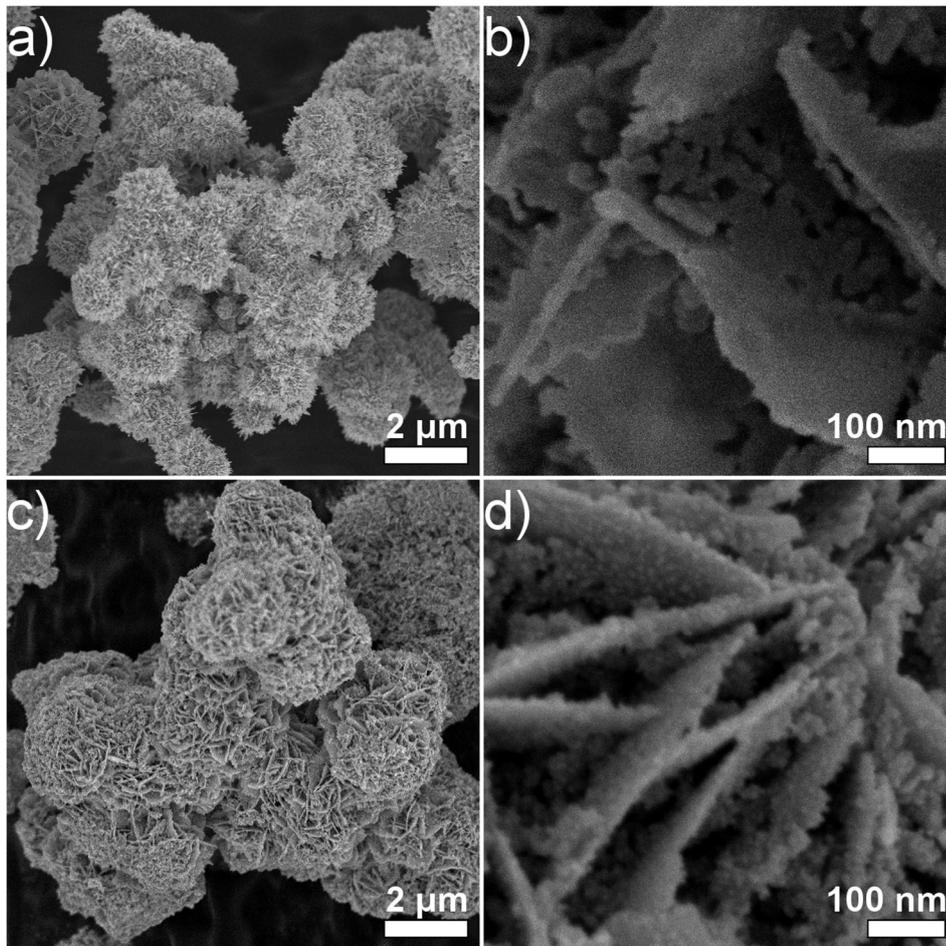
**Figura 10** – Difratoograma de raios X das *flores* de SnO<sub>2</sub> puro e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>.



Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

As imagens de MEV-FEG obtidas para o SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub> estão apresentadas na **Figura 11**. Por meio da Figura 11a, é possível verificar que as partículas de SnO<sub>2</sub> se aglomeram em uma morfologia semelhante a *flores*, com diâmetro de aproximadamente 3,6 μm. A Figura 11b apresenta a magnificação da superfície das *flores* de SnO<sub>2</sub>, na qual verifica-se que as *flores* são hierarquicamente formadas por nanoestruturas na forma de placas e esferas, culminando em um material nanoestruturado. A morfologia foi mantida para as estruturas de Pd-SnO<sub>2</sub>, conforme mostrado na Figura 11c. A Figura 11d contém uma imagem de MEV-FEG de maior magnificação do Pd-SnO<sub>2</sub>, na qual é visualizada a presença de inúmeras partículas de tamanho inferior dispersas sobre a superfície das placas de SnO<sub>2</sub> que não estavam presentes na amostra de SnO<sub>2</sub> pura. Essas partículas possivelmente correspondem ao Pd, sendo melhor identificadas posteriormente por MET.

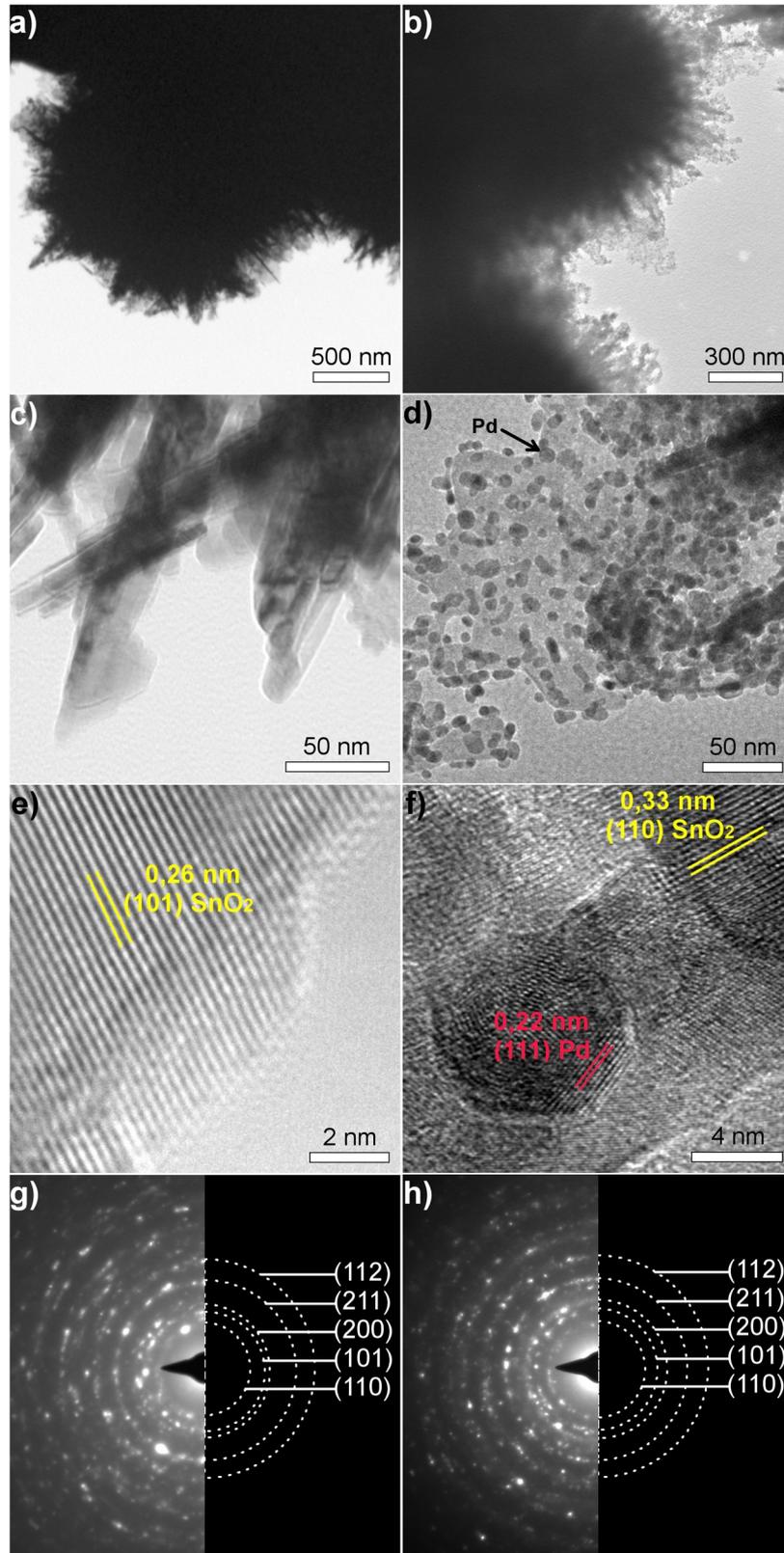
**Figura 11** – Imagens de MEV-FEG do (a,b) SnO<sub>2</sub> puro, (c,d) Pd-SnO<sub>2</sub>.



Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

A técnica de MET permitiu a visualização das NPs de Pd sobre o SnO<sub>2</sub>. As imagens de MET do SnO<sub>2</sub> puro e da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> estão apresentadas na **Figura 12a** e **Figura 12b**, respectivamente. Comparando as duas imagens, verifica-se que nas bordas das estruturas das *flores*, onde o material apresenta menor espessura, existem NPs na amostra de Pd-SnO<sub>2</sub> que não existiam na amostra de SnO<sub>2</sub>. Uma maior magnificação das imagens de MET do SnO<sub>2</sub> (Figura 12c) permite a visualização das folhas que constituem a estrutura da *flor* de SnO<sub>2</sub>, que apresentam uma espessura de aproximadamente 25 nm. Já a imagem de MET da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> com uma maior magnificação, Figura 12d, evidencia a boa dispersão das NPs de Pd sobre o SnO<sub>2</sub>, as quais apresentam um diâmetro entre 5 e 17 nm.

**Figura 12** – Imagem de MET do (a) SnO<sub>2</sub> e (b) Pd-SnO<sub>2</sub>. Imagem de MET de maior magnificação do (c) SnO<sub>2</sub> e (d) Pd-SnO<sub>2</sub>. Imagem de MET-AR do (e) SnO<sub>2</sub> e (f) Pd-SnO<sub>2</sub>. Padrão de SAED do (g) SnO<sub>2</sub> e (h) Pd-SnO<sub>2</sub>.



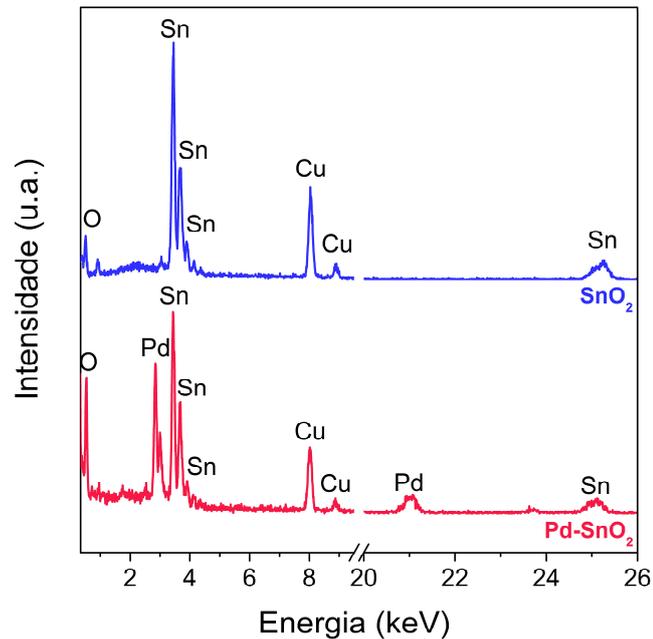
Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

A imagem de MET-AR do SnO<sub>2</sub> está apresentada na Figura 12e. Foi possível indexar a distância interplanar das colunas atômicas de 0,26 nm correspondente ao plano (101) do SnO<sub>2</sub>. Por outro lado, por meio da imagem de MET-AR da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> mostrada na Figura 12f, foi possível indexar a distância interplanar de 0,33 nm, correspondente ao plano (110) do SnO<sub>2</sub> tetragonal, bem como uma distância de 0,22 nm que se refere ao plano (111) do paládio metálico (ficha cristalográfica JCPDS 46-1043).

Os padrões de SAED do SnO<sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> estão apresentados na Figura 12g e Figura 12h, respectivamente. Em ambos os casos, as amostras apresentam natureza policristalina, uma vez que a difração apresenta forma de halos. Para as duas amostras, os planos (110), (101), (200), (211) e (112) foram indexados como fase tetragonal do SnO<sub>2</sub>, de acordo com os resultados de DRX obtidos. Entretanto, não foi observada difração relacionada ao Pd, devido ao seu tamanho de cerca de 5-17 nm e boa dispersão, como determinado por MET.

O espectro de EDS exibido na **Figura 13** permitiu a caracterização química dos materiais. O espectro da amostra de SnO<sub>2</sub> puro apresentou picos relacionados aos elementos Sn, O e Cu, sendo o cobre proveniente das grades utilizadas para realizar a análise. O espectro da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> exibiu picos referentes aos mesmos elementos além de picos relativos ao Pd. Na amostra de SnO<sub>2</sub> puro, as porcentagens em massa dos elementos foram estimadas em 92,0 e 8,0% para estanho e oxigênio, respectivamente. Ao passo que na heteroestrutura, os valores de estanho, oxigênio e paládio foram de 70,1; 18,4 e 11,5%, respectivamente. Tais valores estão de acordo com a quantidade estabelecida de paládio durante a síntese da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>.

**Figura 13** – Espectro de EDS das amostras de SnO<sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>.

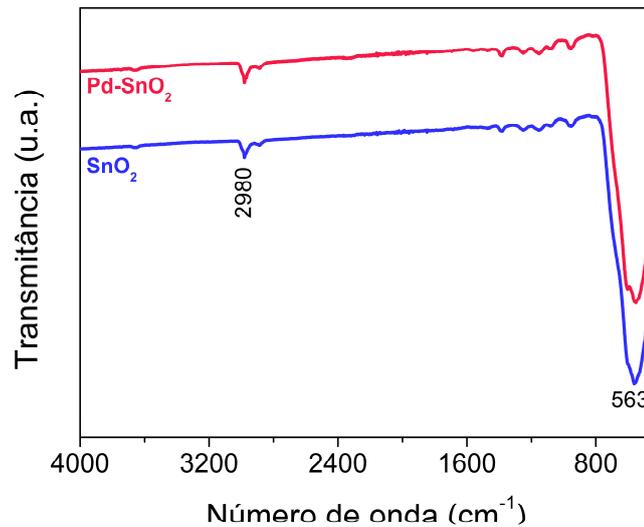


Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

O valor de área superficial específica determinado pelo método de BET foi equivalente a  $113 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para as *flores* de SnO<sub>2</sub>. O elevado valor de área superficial do SnO<sub>2</sub> é resultante do método de síntese por micro-ondas. Liu, Y. et al. (2014) produziram o SnO<sub>2</sub> com morfologia e meio reacional similares, contudo, utilizando o método hidrotérmico convencional, obtendo-se um valor de área superficial do material de cerca de  $27,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

A **Figura 14** apresenta o espectro na região do infravermelho das *flores* de SnO<sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>. Verifica-se que o espectro da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> não difere do espectro do SnO<sub>2</sub> puro, sendo observada a existência de uma banda intensa na região entre  $768$  e  $450 \text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a vibrações de duas diferentes ligações, a primeira na região de  $565 \text{ cm}^{-1}$  referente às vibrações de estiramento antissimétrico da ligação O-Sn-O, e a segunda em  $604 \text{ cm}^{-1}$  referente às vibrações de estiramento da ligação Sn-O. Também se verifica duas pequenas bandas em  $2980$  e  $2889 \text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação C-H (JOUHANNAUD; ROSSIGNOL; STUERGA, 2008), possivelmente decorrente do uso do citrato de sódio na síntese das estruturas de SnO<sub>2</sub>. Outras bandas pouco intensas são observadas na região entre  $1413$  e  $919 \text{ cm}^{-1}$ , sendo correspondentes ao dobramento de diferentes grupos hidroxila na superfície do material (JOUHANNAUD; ROSSIGNOL; STUERGA, 2008; ZHANG, C. et al., 2016).

**Figura 14** – Espectro de FTIR para o SnO<sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>.



Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

Os estados eletrônicos dos elementos na superfície dos materiais foram estudados por XPS. Os espectros de XPS do SnO<sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> estão mostrados na **Figura 15**. O espectro da amostra de SnO<sub>2</sub> pura exibiu picos referentes ao estanho, oxigênio e carbono. Enquanto que o espectro da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> apresentou picos associados ao paládio além dos mesmos elementos identificados na amostra pura. No espectro do SnO<sub>2</sub>, a quantificação relativa desses elementos foi de 54,8; 35,7 e 9,5% para estanho, oxigênio e carbono, nesta ordem. Ao passo que no espectro da heteroestrutura, os valores foram de 32,2; 41,3; 15,5 e 11,0% para estanho, oxigênio, carbono e paládio, respectivamente.

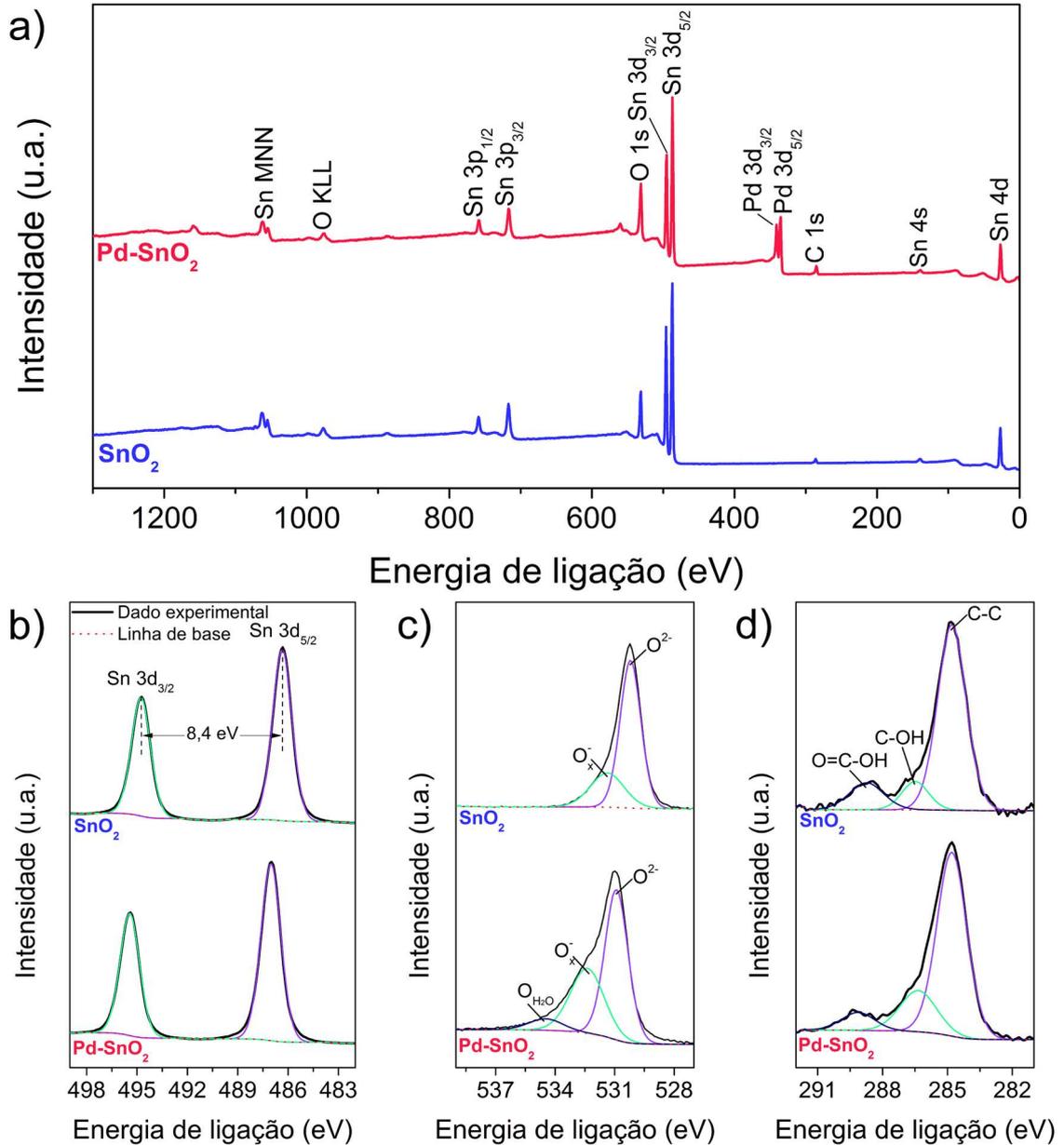
O espectro de XPS de alta resolução (XPS-AR) do estanho na região do nível Sn 3d está exibido na Figura 15a. Em ambos os espectros se verifica a presença de dois picos simétricos. No espectro do SnO<sub>2</sub> puro, esses picos estão localizados em 494,8 e 486,4 eV, enquanto que no espectro da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>, os picos estão em 495,4 e 487,0 eV. Tais picos referem-se ao Sn(IV) 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub>, sendo a energia entre os dois picos de 8,4 eV para ambos os espectros. A variação da energia de ligação dos picos entre as amostras pode estar relacionada etapa de síntese de deposição das NPs de Pd sobre o SnO<sub>2</sub>, que não é realizada para a amostra pura.

O espectro de XPS-AR do O 1s está mostrado na Figura 15b e apresenta um perfil assimétrico para as duas amostras. O espectro do SnO<sub>2</sub> pode ser dividido em duas componentes em 530,2 e 531,4 eV, sendo assinaladas como oxigênio da estrutura cristalina (O<sup>2-</sup>) do SnO<sub>2</sub> e espécies adsorvidas na superfície do óxido (LIU, X. et al., 2015; ZHOU, X. et al., 2016), respectivamente. O espectro do Pd-SnO<sub>2</sub> pode ser dividido em três componentes em 530,9; 532,4 e 534,5 eV. A componente em 530,9 eV refere-se ao oxigênio estrutura cristalina (O<sup>2-</sup>)

do SnO<sub>2</sub>. Já a segunda componente em 532,4 eV pode ser atribuído às espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do material. A variação da energia de ligação pode ocorrer em decorrência da sobreposição do pico 3p<sub>2/2</sub> do paládio, que aparece na mesma região do pico 1s do oxigênio (MOULDER et al., 1992). Por fim, a componente em 534,5 eV pode estar relacionada à água adsorvida na superfície (YIN; YU; LIU, 2017), uma vez após a etapa de deposição das NPs de Pd sobre o SnO<sub>2</sub>, não há uma etapa de aquecimento superior a 100 °C como ocorre no SnO<sub>2</sub> puro, cuja última etapa de síntese consiste no aquecimento a 500 °C.

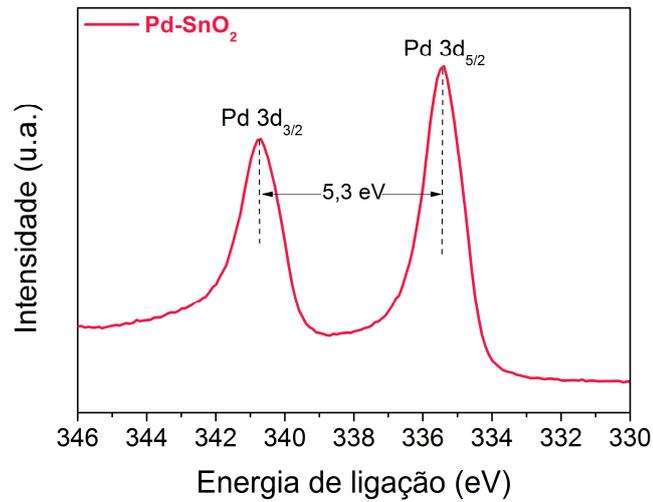
A Figura 15c mostra o espectro de XPS-AR do C 1s, o qual apresenta um pico assimétrico. Em ambos os espectros, verifica-se um pico em 284,8 eV referente à ligação C-C. A ligação C-OH pode ser observada em 286,5 e 286,3 eV para o SnO<sub>2</sub> puro e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Ainda, verificou-se a ligação O-C=O em 288,7 e 289,1 eV no espectro do SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Todas essas ligações referentes ao carbono são provenientes da contaminação atmosférica (AB KADIR et al., 2015).

**Figura 15** – (a) Espectro de XPS do SnO<sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>. Espectro de XPS-AR do (a) Sn 3d, (b) O 1s, (c) C 1s, das amostras de SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub>.



Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

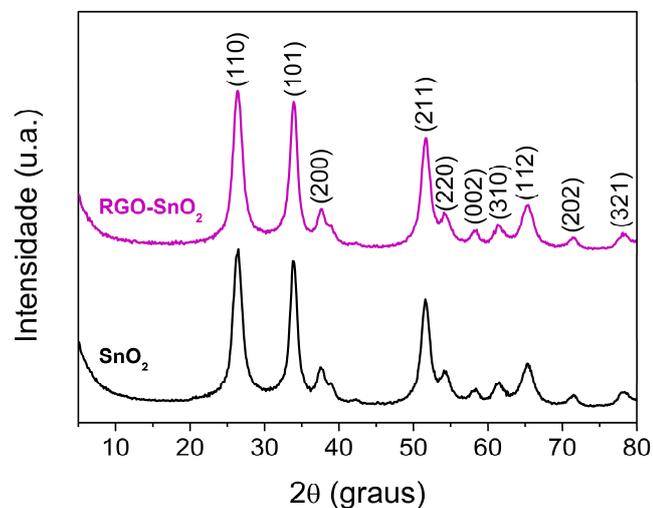
O espectro de XPS-AR do Pd 3d está contido na **Figura 16**, no qual são observados dois picos. O primeiro pico em 335,4 eV e o segundo em 340,7 eV estão relacionados ao 3d<sub>5/2</sub> e 3d<sub>3/2</sub> do Pd, respectivamente, sendo a energia entre os picos de 5,3 eV. O perfil assimétrico dos picos sugere a presença do paládio na forma metálica (MOULDER et al., 1992), assim como determinado anteriormente pela técnica de MET-AR.

**Figura 16** – Espectro de XPS-AR do Pd 3d.

Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

#### 4.1.2 Caracterização das NPs ocas de SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>

Para verificar a formação da fase cristalina dos materiais sintetizados, a técnica de DRX foi utilizada. Assim, a **Figura 17** apresenta os difratogramas de raios X das amostras das NPs ocas de SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub>. Todos os picos de difração de ambas as amostras foram indexados como estrutura tetragonal do SnO<sub>2</sub>, grupo espacial P4<sub>2</sub>/mmm (136) (ficha cristalográfica JCPDS 41-1445), não sendo observados picos referentes a fases secundárias. Além disso, devido à pequena concentração utilizada de RGO (2%) no nanocompósito, não houve alteração no perfil do difratograma de raios X do nanocompósito em relação ao da amostra pura.

**Figura 17** – Difratogramas de raios X das NPs de SnO<sub>2</sub> e do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

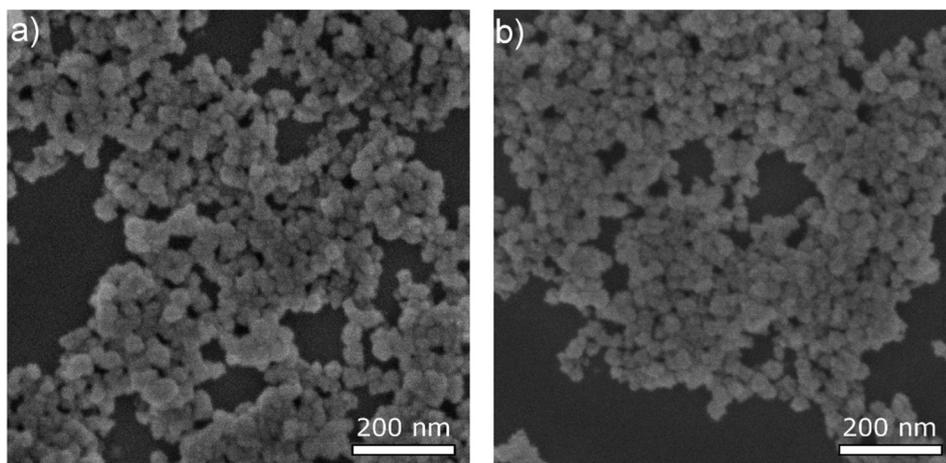
O tamanho de cristalito das amostras foi estimado utilizando a equação de Scherrer, apresentada na **Equação 6**:

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

em que  $\tau$  corresponde ao tamanho do cristalito,  $K$  é uma constante adimensional igual 0,94,  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação utilizada, ou seja, 1,54059 Å,  $\beta$  consiste na largura na metade da altura da linha de difração de maior intensidade e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. O tamanho de cristalito calculado utilizando o pico do plano (110) para as amostras de NPs de SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub> foi equivalente a 5,8 nm. Tal valor nanométrico de cristalito estimado está de acordo com o perfil observado nos difratogramas de raios X, nos quais os picos apresentam-se alargados.

Com intuito de estudar a morfologia dos materiais sintetizados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, realizou-se a técnica de MEV-FEG. As imagens de MEV-FEG das amostras de SnO<sub>2</sub> puro e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> estão apresentadas na **Figura 18**. O SnO<sub>2</sub> sintetizado apresentou morfologia esférica na escala nanométrica em ambas as amostras. Esse resultado elucida que a concentração de GO utilizada na síntese do nanocompósito não interferiu na morfologia final do material, como verificado em outros estudos (JIE et al., 2015). Entretanto, a técnica de MEV-FEG não permite uma visualização bem resolvida das esferas sintetizadas para determinar sua dimensão e como estão estruturadas.

**Figura 18** – Imagens de MEV-FEG do (a) SnO<sub>2</sub> puro, e (b) nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>.



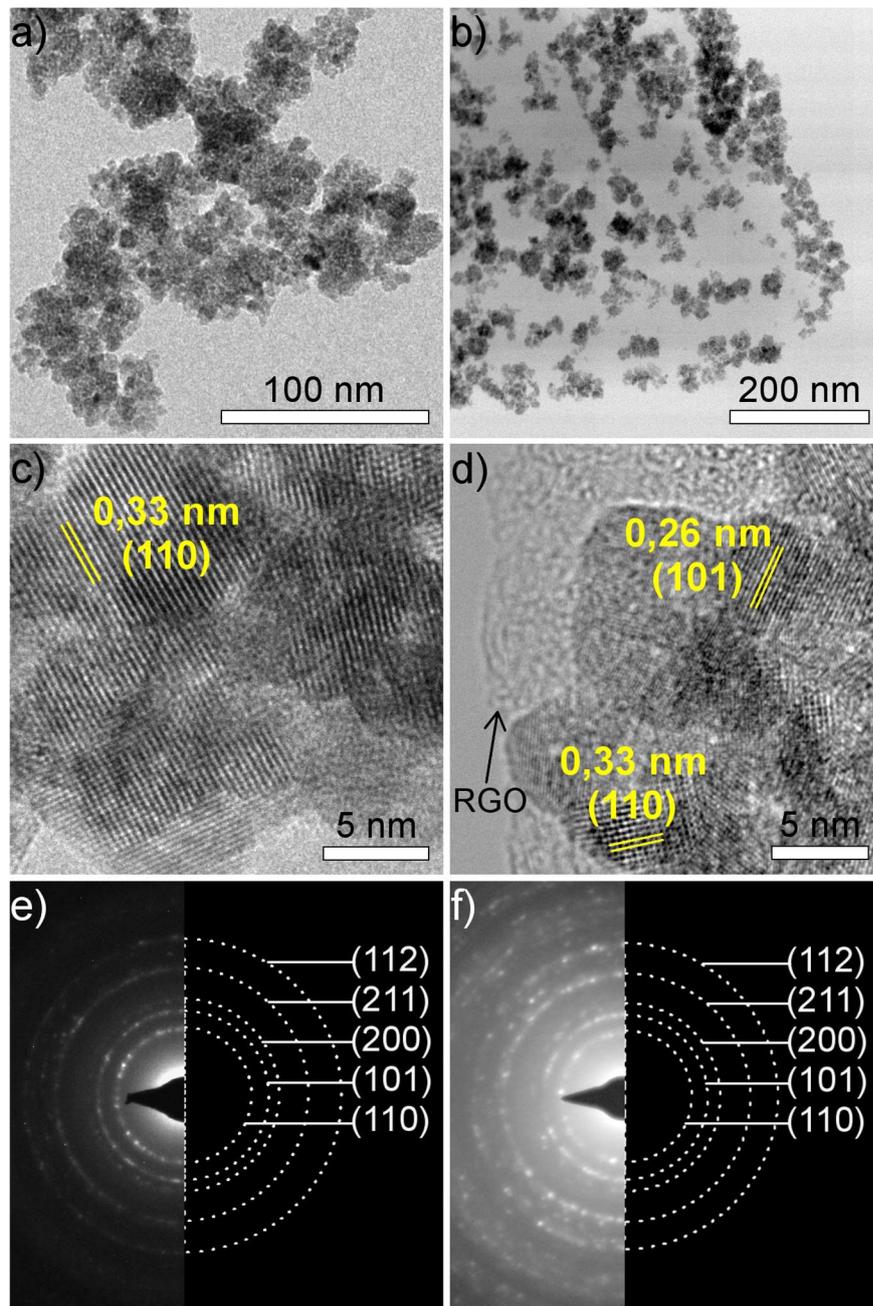
Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Dessa forma, a técnica de MET proporcionou uma melhor elucidação da morfologia e estrutura cristalina das NPs de SnO<sub>2</sub>, dada sua dimensão nanométrica. A **Figura 19a** apresenta uma imagem de baixa resolução de MET do SnO<sub>2</sub> puro, evidenciando que as esferas de SnO<sub>2</sub> são constituídas de NPs de tamanho entre 6 e 10 nm, como estimado pela equação de Scherrer. Ainda, verifica-se que essas NPs se agregam formando uma estrutura oca, que pode ser elucidada pelo contraste entre o centro mais claro e as bordas escuras. A imagem de MET do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> apresentada na Figura 19b confirma que a formação nas NPs de SnO<sub>2</sub> procede da mesma maneira que na ausência do RGO. Contudo, observa-se que o SnO<sub>2</sub> está distribuído na superfície da folha de RGO, ou seja, o RGO atua como sítio de crescimento das NPs de SnO<sub>2</sub>, garantindo assim a interação efetiva entre os dois materiais.

A Figura 19c contém uma imagem de MET de alta resolução (MET-AR), sendo possível medir uma distância interplanar das colunas atômicas equivalente a 0,33 nm correspondente ao plano (110) do SnO<sub>2</sub>, cujo pico de difração no DRX apresentou-se mais intenso. Por meio da imagem de MET-AR do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> ilustrada na Figura 19d, as distâncias de 0,33 nm e 0,26 nm foram medidas, referentes aos planos (110) e (101), respectivamente. Ainda, como indicado na imagem, a presença de RGO sob as NPs de SnO<sub>2</sub> foi novamente visualizada, verificando que o RGO não possui estrutura cristalina bem definida como ocorre com o SnO<sub>2</sub>, não sendo possível a indexação de planos atômicos.

Os padrões de difração de elétrons da área selecionada (SAED) do SnO<sub>2</sub> puro e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> estão ilustrados na Figura 19e e Figura 19f, respectivamente. O perfil dos padrões de SAED obtidos em forma de halos indica a natureza policristalina de ambas as amostras, sendo possível indexar os planos (110), (101), (200), (211) e (112) da fase tetragonal do SnO<sub>2</sub>, de acordo com os resultados de DRX obtidos.

**Figura 19** – (a) Imagem de MET do SnO<sub>2</sub> puro, (b) imagem de MET do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>, (c) imagem de MET-AR do SnO<sub>2</sub>, (d) imagem de MET-AR do RGO-SnO<sub>2</sub>, (e) padrão de SAED do SnO<sub>2</sub> puro, (f) padrão de SAED do RGO-SnO<sub>2</sub>.

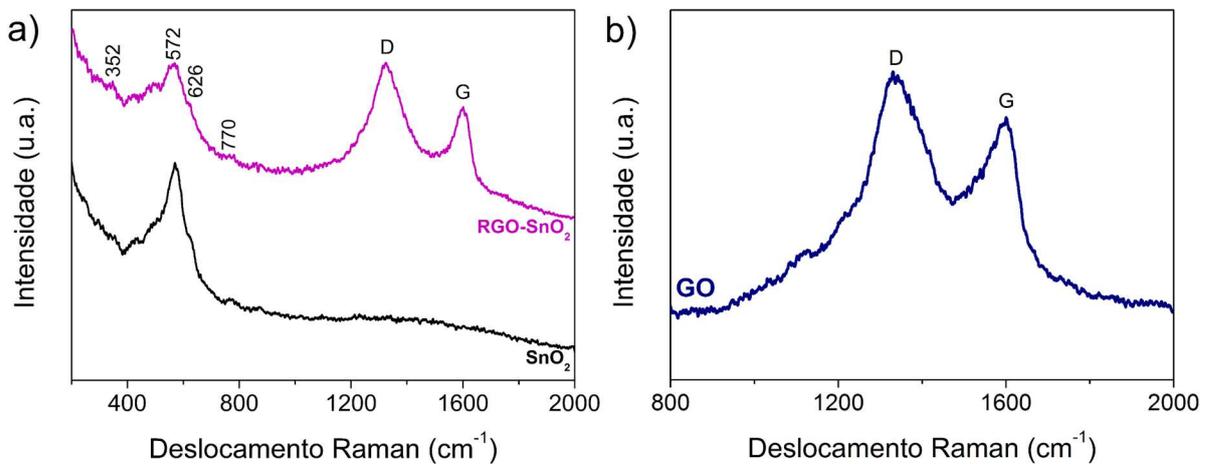


Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Os espectros Raman do SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> estão mostrados na **Figura 20a**. O espectro Raman do nanocompósito apresenta duas bandas intensas em 1323 e 1602 cm<sup>-1</sup>, que estão na região na qual materiais carbonosos apresentam picos característicos (entre 1000 e 1800 cm<sup>-1</sup>) (LOBO et al., 2005). As bandas em 1323 e 1602 cm<sup>-1</sup> correspondem às bandas D e G, respectivamente. A banda D é relacionada aos defeitos estruturais e estruturas parcialmente desordenadas dos domínios *sp*<sup>2</sup> (SOME et al., 2013; SU; YANG, 2016), enquanto

que a banda G é relacionada ao espalhamento de primeira ordem com simetria  $E_{2g}$  dos átomos de carbono  $sp^2$  (KHANRA et al., 2012). Dessa forma, calculando-se a razão entre a intensidade da banda D e G ( $I_D/I_G$ ), têm-se que esse valor é de 1,33. A razão calculada para a intensidade das bandas D e G apresentadas no espectro Raman do GO puro (Figura 20b) foi equivalente a 1,24. Esse aumento na relação ( $I_D/I_G$ ) sugere que o GO foi reduzido a RGO durante a síntese hidrotérmica por micro-ondas (MENG et al., 2015).

**Figura 20** – Espectros Raman do (a)  $\text{SnO}_2$  e nanocompósito RGO- $\text{SnO}_2$ , e (b) GO.



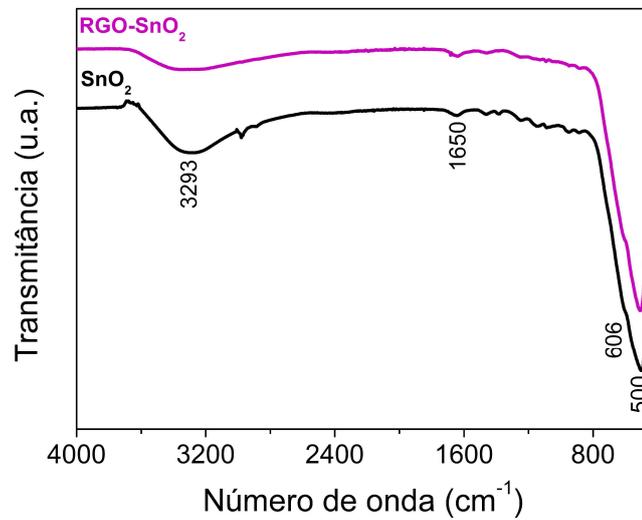
Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Ainda, picos relacionados aos modos vibracionais do  $\text{SnO}_2$  foram observados. Os picos em 626 e 770  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados aos modos vibracionais  $A_{1g}$  e  $B_{2g}$ , respectivamente, que estão associados à expansão e contração da ligação Sn-O (CHENG et al., 2006). Já os picos em 352 e 572  $\text{cm}^{-1}$  geralmente não são observados em espectros Raman de estruturas do tipo *bulk* de  $\text{SnO}_2$ , uma vez que estão relacionadas à dimensão nanométrica dos grãos, que ocasiona desordem na rede cristalina e vacâncias de oxigênio, gerando novos picos no espectro (BIRKEL et al., 2011; LIU, Y. et al., 2014).

As áreas superficiais específicas determinadas pelo método BET foram de 88 e 131  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  para as NPs ocas de  $\text{SnO}_2$  e nanocompósito RGO- $\text{SnO}_2$ . O valor de área superficial do  $\text{SnO}_2$  puro é relativamente alto, possivelmente em decorrência da estrutura oca das NPs. Já o aumento da área superficial específica para o nanocompósito resulta da interação das NPs de  $\text{SnO}_2$  e folhas de RGO.

O estudo espectroscópico na região do infravermelho foi realizado com o intuito de identificar a composição química das amostras. Assim, os espectros de FTIR do  $\text{SnO}_2$  puro e nanocompósito RGO- $\text{SnO}_2$  estão apresentados na **Figura 21**.

**Figura 21** – Espectros de FTIR do SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>.



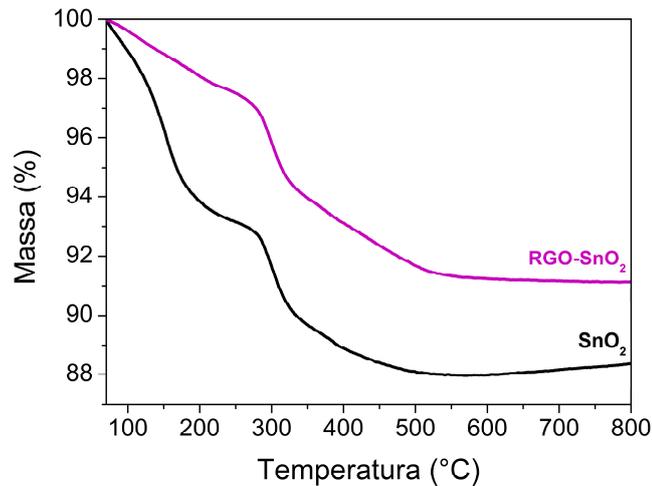
Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Analisando os espectros de FTIR, é possível verificar que as amostras apresentam bandas de absorção em comum. No espectro do SnO<sub>2</sub>, observa-se uma banda intensa em 500 cm<sup>-1</sup>, atribuída às vibrações de estiramento assimétrico da ligação O-Sn-O. Tal banda de absorção sofre deslocamento para 511 cm<sup>-1</sup> no espectro do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>. Em ambos os espectros, verifica-se uma banda em 606 cm<sup>-1</sup> correspondente às vibrações de estiramento da ligação Sn-O (DENG; LAMELAS; HOSENLOPP, 2003; GURUNATHAN; ETTE; RAMESHA, 2014).

Ainda, a banda de absorção na região de 3.293 cm<sup>-1</sup> observada em ambos os espectros é atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H proveniente de água adsorvida, que pode estar livre ou ligada (GURUNATHAN; ETTE; RAMESHA, 2014; LIU, Y. et al., 2014). Entretanto, quando se compara a intensidade de tal banda nas diferentes amostras, é notável uma maior intensidade no espectro do SnO<sub>2</sub> puro, ao passo que para o nanocompósito, essa banda é menos intensa. Esse comportamento evidencia o efeito do RGO no nanocompósito, que, sendo um material de caráter hidrofóbico, pode diminuir a fácil adsorção de água nas NPs de SnO<sub>2</sub>. A banda de absorção em 1650 cm<sup>-1</sup> também pode ser atribuída à água adsorvida, correspondendo às vibrações de dobramento da ligação O-H (GURUNATHAN; ETTE; RAMESHA, 2014).

A **Figura 22** apresenta as curvas de TG para as amostras de SnO<sub>2</sub> puro e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> obtidas em atmosfera de ar.

**Figura 22** – Curva TG para SnO<sub>2</sub> puro e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> em atmosfera de ar.



Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

A curva TG apresentada para o SnO<sub>2</sub> puro (curva preta) apresenta duas etapas de perda de massa. A primeira entre 70 e 220 °C, perdendo aproximadamente 6,5% de massa. Essa etapa de perda de massa está associada a eliminação de água fisicamente adsorvida nas partículas do material (JOUHANNAUD; ROSSIGNOL; STUERGA, 2008). A segunda etapa de perda de massa (5,5%) é observada até aproximadamente 530 °C, sendo mais pronunciada na região de 300 °C. Nessa etapa, duas eliminações diferentes podem estar acontecendo, a eliminação de água quimicamente ligada (CHEN; SHEK; LAWRENCE WU, 2015; JOUHANNAUD; ROSSIGNOL; STUERGA, 2008), bem como eliminação de amônia (CHEN; SHEK; LAWRENCE WU, 2015; SONG; KANG, 2000), proveniente do uso de ureia. Assim, restam aproximadamente 88% de massa das partículas de SnO<sub>2</sub>.

Ao analisar a curva TG do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> (curva roxa), verifica-se que há uma menor perda de massa comparado ao SnO<sub>2</sub> puro. Entretanto, as mesmas etapas de perda de massa são observadas. A primeira perda de massa ocorre na região de 70 a 220 °C, correspondendo a uma porcentagem de 2,2%. Conforme mencionado anteriormente, a etapa de perda de massa nesse intervalo de temperatura é atribuída à eliminação de água fisicamente adsorvida. Assim, pode-se inferir que a presença de RGO ajuda a diminuir a adsorção de água, uma vez que há menor perda de massa no nanocompósito que na amostra pura. Esse resultado está de acordo com o observado anteriormente por FTIR.

A segunda etapa de perda de massa observada até cerca de 530 °C para o nanocompósito novamente se assemelha a observada para o SnO<sub>2</sub>. Verifica-se que há uma perda de 6,3% de massa, cujo valor é superior ao obtido para o SnO<sub>2</sub> puro. Avaliando-se o perfil térmico, verifica-se que entre 330 e 530 °C, a curva do nanocompósito é mais abrupta comparada a curva do

SnO<sub>2</sub>. Assim, além da eliminação de água quimicamente ligada, pode haver a contribuição de eliminação parcial do RGO nessa etapa, uma vez que estudos indicam o início de sua decomposição em 350 °C (LI, L. et al., 2015).

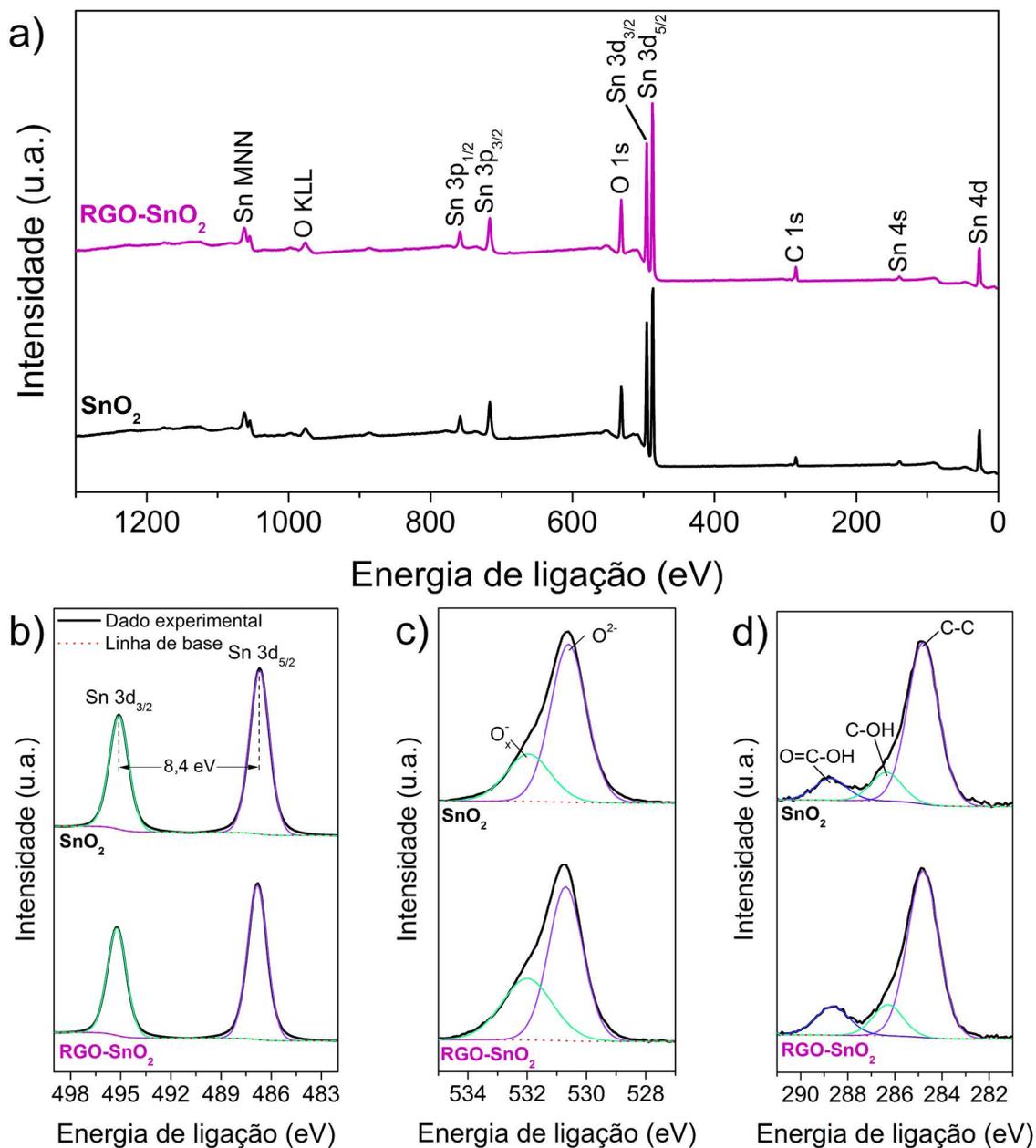
A composição química e os estados de oxidação dos elementos presentes na superfície dos materiais foram inspecionados por XPS. Logo, os espectros de XPS do SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub> estão exibidos na **Figura 23a**, sendo observados apenas picos referentes ao estanho, oxigênio e carbono. Para o SnO<sub>2</sub>, a quantificação relativa dos elementos forneceu valores equivalentes a 14,6; 45,2; e 40,2% para carbono, estanho e oxigênio, respectivamente. Já para o nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>, tais valores foram de 23,7; 38,4 e 37,9% para carbono, estanho e oxigênio, nesta ordem. Tal aumento na porcentagem de carbono na amostra de RGO-SnO<sub>2</sub> em comparação ao SnO<sub>2</sub> puro ocorre devido à presença de RGO.

O espectro de XPS-AR do estanho na região do nível Sn 3d está ilustrado na Figura 23b. Dois picos simétricos são verificados em 495,1 e 486,7 eV, os quais são referentes ao Sn(IV) 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente. A energia entre esses dois picos é de 8,4 eV, o que sugere, juntamente com o perfil simétrico dos picos, o Sn(IV) como único estado de oxidação (JANG et al., 2013).

A Figura 23c mostra o espectro de XPS-AR do O 1s, que apresenta um perfil assimétrico com duas componentes. A primeira componente em 531,9 eV pode ser atribuída às espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do SnO<sub>2</sub>, enquanto que a segunda componente em 530,6 eV corresponde ao oxigênio da estrutura cristalina (O<sup>2-</sup>) do SnO<sub>2</sub> (LIU, X. et al., 2015c). A quantificação relativa do componente em 531,9 eV do espectro do O 1s aumentou de 27% no SnO<sub>2</sub> puro para 36,9% no nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>. Esse resultado sugere que haja uma contribuição do RGO nessa componente do espectro de XPS devido a grupos funcionais residuais que podem estar presentes no nanocompósito.

O espectro de XPS-AR do C 1s está exibido na Figura 23d. O pico assimétrico apresenta três componentes em 284,8; 286,3 e 288,7 eV relacionados às ligações C-C, C-OH e O-C=O, respectivamente. Essas componentes são provenientes da contaminação de carbono atmosférico (AB KADIR et al., 2015). Contudo, esses mesmos componentes estão relacionados às ligações presentes em materiais à base de grafeno (ZHANG, H. et al., 2014; ZHU, C. et al., 2016), indicando que no espectro do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>, o RGO também contribui nesses picos. A contribuição do RGO pode ser confirmada pelo aumento da porcentagem de carbono na amostra do nanocompósito em comparação com a amostra de SnO<sub>2</sub> pura.

**Figura 23** – (a) Espectro de XPS do SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub>. Espectro de XPS-AR do (b) Sn 3d, (c) O 1s, (d) C 1s, das NPS ocas de SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>.



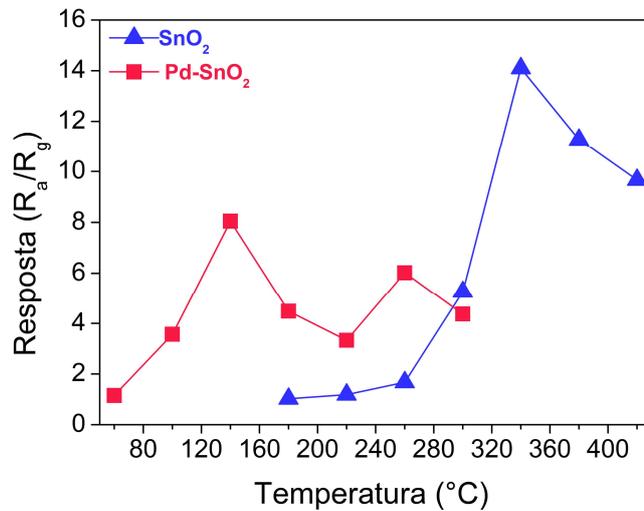
Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

## 4.2 Estudo do desempenho como sensor de compostos orgânicos voláteis

### 4.2.1 Desempenho das flores de SnO<sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>

O primeiro estudo de desempenho como sensor de VOCs das flores de SnO<sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> foi determinar a temperatura ótima de operação desses materiais. Assim, a resposta dos materiais a 100 ppm de etanol foi estudada no intervalo de temperatura de 60 a 420 °C, conforme ilustrado na **Figura 24**.

**Figura 24** – Resposta dos sensores à base de SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub> para 100 ppm de etanol em diferentes temperaturas de operação em ar seco.

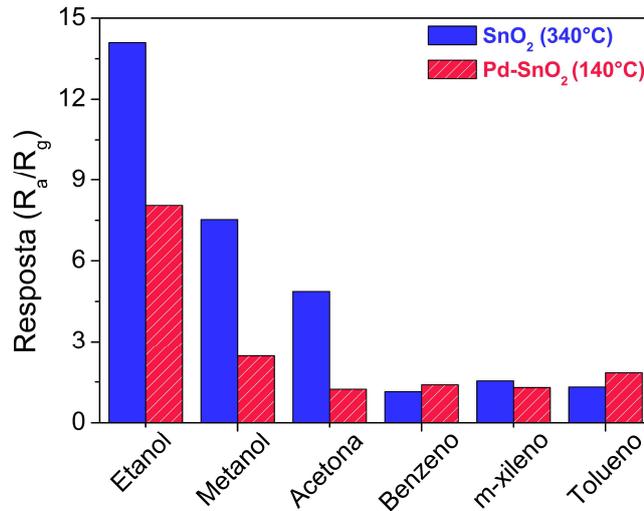


Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

Verifica-se que o sensor SnO<sub>2</sub> não apresenta resposta na faixa de temperatura de 60 a 140 °C. A partir de 180 °C, o sensor começa a apresentar resposta ao etanol, sendo que a resposta aumenta com o aumento de temperatura até 340 °C e após disso, começa a diminuir. No caso do sensor Pd-SnO<sub>2</sub>, há resposta ao etanol já em 60 °C, cujo valor é similar aos obtidos para o SnO<sub>2</sub> puro a 180 e 220 °C. Assim, a temperatura ótima de operação dos sensores SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub> foi determinada como 340 e 140 °C, respectivamente. Em suas respectivas temperaturas ótimas de operação, as respostas a 100 ppm de etanol foram equivalentes a 14,1 e 8,1 para o SnO<sub>2</sub> puro e Pd-SnO<sub>2</sub>. Esse resultado demonstra que a presença de NPs de Pd distribuídas sobre a superfície do SnO<sub>2</sub> auxiliou na diminuição da temperatura ótima de operação em 200 °C. Consequentemente, os testes seguintes foram conduzidos a 340 °C para o SnO<sub>2</sub> puro e a 140 °C para a heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>.

A seletividade dos sensores foi estudada por meio da resposta para 100 ppm de diferentes gases como acetona, benzeno, metanol, m-xileno e tolueno, de acordo com a **Figura 25**. Para ambos os sensores, pode-se observar que a resposta para o etanol é superior aquela obtida para os outros gases. A 340 °C, o sensor de SnO<sub>2</sub> apresentou resposta ao etanol cerca de 1,9; 2,9; 12,4; 9,2 e 10,7 vezes superior à resposta ao metanol, acetona, benzeno, m-xileno e tolueno, respectivamente. A heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> exibiu resposta para etanol aproximadamente 3,3; 6,5; 5,8; 6,2 e 4,4 vezes mais alta que para metanol, acetona, benzeno, m-xileno e tolueno, nesta ordem. Dessa maneira, ambos os sensores exibem boa seletividade ao etanol, porém o sensor Pd-SnO<sub>2</sub> demonstra uma seletividade superior ao SnO<sub>2</sub>, uma vez que as respostas aos diferentes gases são muito menores que a obtida para o etanol.

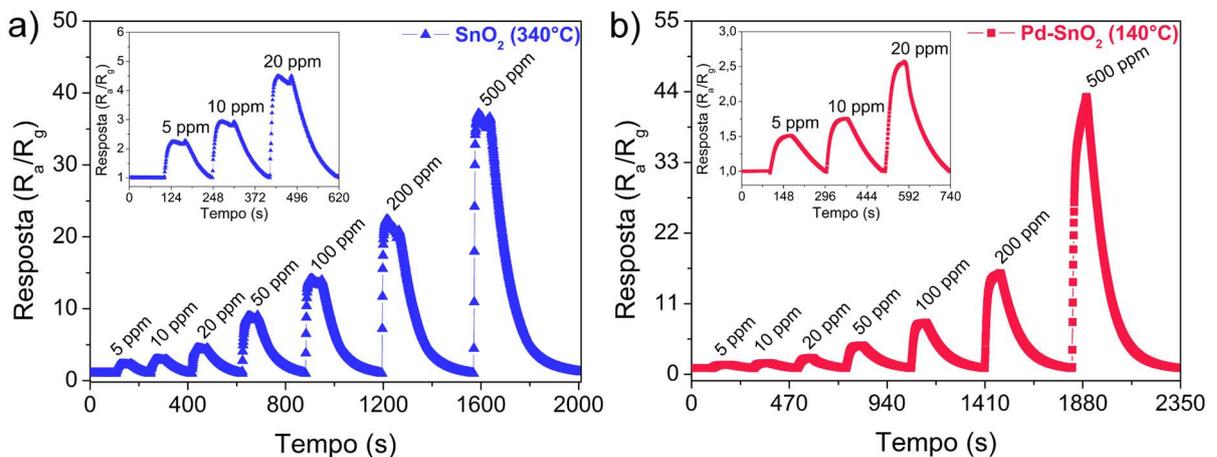
**Figura 25** – Resposta das flores de SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub> para 100 ppm de diferentes VOCs em atmosfera seca.



Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

Posteriormente, foram realizados os testes expondo os sensores a etanol no intervalo de concentração de 5 a 500 ppm em suas temperaturas ótimas de operação. Assim, a resposta dos sensores em função do tempo está mostrada na **Figura 26**. Constata-se que, em ambos os casos, as respostas aumentam com o aumento da concentração de etanol e que ao término da exposição ao gás, ou seja, quando o fluxo de ar é ligado, o sinal do sensor retorna para a condição anterior à inserção do gás. Conforme apresentado nas inserções dos gráficos, nota-se que mesmo para concentrações mais baixas (5 a 20 ppm), existe um bom sinal do sensor.

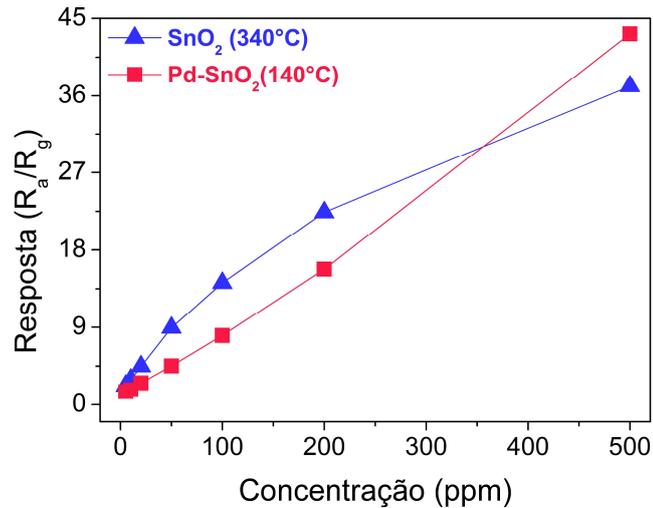
**Figura 26** – Resposta dos sensores à base de (a) SnO<sub>2</sub> puro a 340°C e (b) Pd-SnO<sub>2</sub> a 140 °C, mediante à exposição a etanol em diferentes concentrações em atmosfera seca. Os gráficos inseridos mostram a resposta amplificada dos sensores para o intervalo de concentração 5 a 20 ppm.



Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

A **Figura 27** mostra a resposta dos sensores em função da concentração de etanol a 340 e 140 °C para o SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Na faixa de concentração de 5 a 500 ppm, a resposta do sensor SnO<sub>2</sub> variou de 2,2 a 37,1, ao passo que o sensor Pd-SnO<sub>2</sub> mudou de 1,5 até 43,2. A resposta do sensor Pd-SnO<sub>2</sub> apresentou valores inferiores ao SnO<sub>2</sub>, exceto para 500 ppm.

**Figura 27** – Resposta dos sensores SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub> em função da concentração de etanol em atmosfera seca em suas respectivas temperaturas ótima de operação.

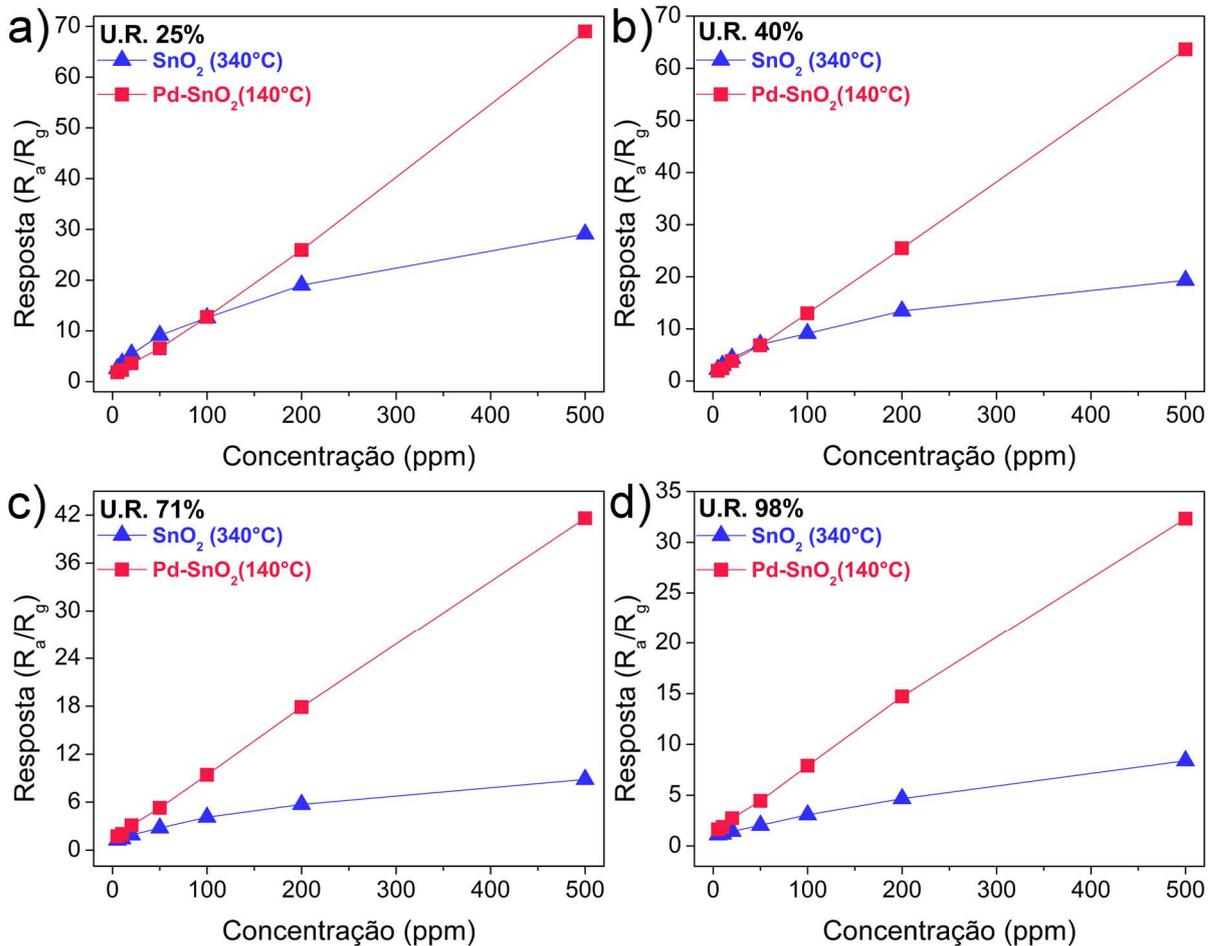


Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

Com objetivo de estudar o efeito da umidade, o desempenho sensor para etanol foi realizado pela exposição na faixa de concentração entre 5 e 500 ppm nas respectivas temperaturas ótima de operação (340 e 140 °C) em atmosfera com U.R. controlada de 25, 40, 71 e 98%. Dessa forma, a resposta dos sensores em função da concentração de etanol em condições de U.R. de 25, 40, 71 e 98% está ilustrada na **Figura 28a-d**.

Diferente do comportamento exibido em atmosfera seca, em todas as U.R., o sensor Pd-SnO<sub>2</sub> apresentou resposta superior, ou próxima, ao SnO<sub>2</sub>. Em U.R. de 25%, a resposta ao etanol no intervalo de 5 a 500 ppm alterou-se de 2,6 a 29,1 e de 1,8 a 69,0 para o SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Já em U.R. de 40%, o SnO<sub>2</sub> exibiu variação na resposta de 2,2 a 19,3 e a heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> mostrou alteração de 2,0 a 63,6. Em U.R. de 71%, a resposta variou de 1,3 a 8,9 para o SnO<sub>2</sub> puro e de 1,7 a 41,6 para a amostra de Pd-SnO<sub>2</sub>. Por fim, a resposta variou de 1,1 a 8,4 para o SnO<sub>2</sub> e de 1,6 a 32,3 para Pd-SnO<sub>2</sub> em U.R. de 98%.

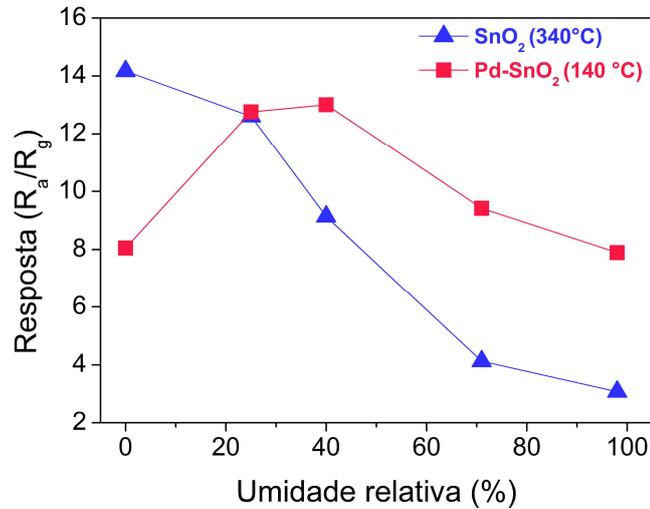
**Figura 28** – Resposta dos sensores à base de SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub> a 340 e 140 °C, respectivamente, em função da concentração de etanol em atmosfera com U.R. de (a) 25%, (b) 40%, (c) 71%, (d) 98%.



Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

A **Figura 29** mostra a resposta dos sensores a 100 ppm de etanol em diferentes U.R. Para o SnO<sub>2</sub>, é evidente que a resposta diminui com o aumento da U.R., sendo que os valores de resposta são de 14,2; 12,6; 9,1; 4,1 e 3,1 para atmosfera com U.R. de 0, 25, 40, 71 e 98%, respectivamente. Assim, entre atmosfera seca e a de maior U.R. (98%) há uma queda de resposta de 78,2%. Contudo, o sensor Pd-SnO<sub>2</sub> exibe comportamento distinto. A resposta para etanol em atmosfera com U.R. de 0, 25, 40, 71 e 98% foi de 8,1; 12,7; 13,0; 9,4 e 7,9, nesta ordem. Esse comportamento de aumento de resposta de sensores de SnO<sub>2</sub> modificados com Pd devido a presença de umidade foi reportado anteriormente por Ma et al. (2015) (MA et al., 2015a), mas o motivo desse comportamento ainda não está claro e um estudo mais profundo da influência da água na resposta do sensor precisa ser realizado. Contudo, pode-se afirmar que a presença de NPs de Pd sobre o SnO<sub>2</sub> auxiliou a reduzir o impacto negativo da umidade nas respostas, uma vez que a resposta praticamente permanece inalterada passando de atmosfera seca para U.R. de 98%.

**Figura 29** – Resposta dos sensores SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub> a 100 ppm de etanol em função da U.R. em suas respectivas temperaturas ótimas de operação.



Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

O mecanismo sensor pode ser explicado da seguinte maneira. Quando em atmosfera seca, o oxigênio atmosférico adsorve na superfície do SnO<sub>2</sub>, retirando elétrons da BC e criando uma camada de depleção, de acordo com as Equações 1-4 apresentadas no item 1.2.2. São essas espécies da superfície do material que reagem com o gás redutor, causando uma queda na resistência e, assim, sinalizando o gás. Tendo em vista que diferentes espécies de oxigênio podem estar presentes, pode-se determinar qual é a espécie predominante utilizando o modelo de absorção de gases. Segundo esse modelo, existe uma relação entre a concentração do gás (C<sub>g</sub>) e a resposta que o material apresenta ao gás (S<sub>g</sub>), que pode ser expressa de acordo com a **Equação 7** (WANG, C. et al., 2015a; WANG, Zhihua 2015):

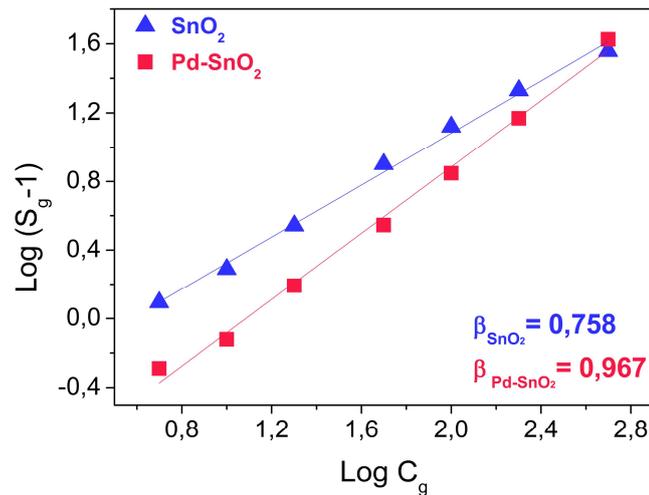
$$S_g = 1 + a C_g^\beta \quad (7)$$

onde “a” representa um pré-fator e  $\beta$  é a ordem de resposta. Assim,  $\beta$  fornece informações sobre a carga das espécies na superfície de um semiconductor. Por exemplo, quando o valor de  $\beta$  se aproxima de 1, a maioria das espécies de oxigênio ionosorvidas são O<sup>-</sup>, enquanto que para um valor de  $\beta$  próximo a 0,5, as espécies dominantes são do tipo O<sup>2-</sup> (ALENEZI et al., 2013; SHI et al., 2013). Para determinar o valor de  $\beta$ , a equação pode ser reescrita conforme **Equação 8**:

$$\log(S_g - 1) = \log a + \beta \log C_g \quad (8)$$

Desse modo, a relação entre  $\log(S_g - 1)$  e  $\log(C_g)$  está exibida na **Figura 30**, fornecendo valores de  $\beta$  iguais a 0,758 e 0,967 para o  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Pd-SnO}_2$ , respectivamente. Em ambos os casos, os valores são mais próximos a 1, o que significa que a espécie dominante na superfície do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Pd-SnO}_2$  é do tipo  $\text{O}^-$ .

**Figura 30** –  $\text{Log}(S_g - 1)$  em função de  $\text{log}(C_g)$  do  $\text{SnO}_2$  e heteroestrutura  $\text{Pd-SnO}_2$  a 340 e 140 °C, respectivamente, e em condições secas.



Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

Consequentemente, a reação entre o etanol e as espécies  $\text{O}^-$  pode ser escrita como **Equação 9**:



A ilustração do mecanismo sensor proposto está mostrado na **Figura 31**. No caso da heteroestrutura  $\text{Pd-SnO}_2$ , a distribuição de NPs de Pd sobre a superfície do  $\text{SnO}_2$  contribui para o mecanismo sensor de duas formas. Primeiramente, a presença de Pd permite a operação do sensor em temperaturas mais baixas que o  $\text{SnO}_2$  puro, atingindo a temperatura ótima em 140 °C. Isso ocorre porque as NPs de Pd atuam como sítios de ligação do oxigênio molecular e, assim, dissociam essas moléculas por meio do efeito catalítico, de modo a gerar um maior número de espécies de oxigênio ionosorvidas na superfície do material (KANETI et al., 2015; WANG, Zhaojie et al., 2013). Assim, em temperaturas que não existe resposta para o  $\text{SnO}_2$  puro, a presença de Pd auxilia na criação de sítios ativos pela adsorção de oxigênio juntamente com uma camada de depleção mais larga (LI, Y. et al., 2016), resultando em novos sítios para reação com o etanol, permitindo uma boa detecção do gás em temperaturas mais brandas. Por

fim, as NPs de Pd podem quebrar a molécula de etanol em fragmentos mais reativos, como CO e H<sub>2</sub> (WANG, L. et al., 2016), pelo efeito da sensibilização química, de modo que esses fragmentos são oxidados a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Consequentemente, há a aceleração da reação entre esses fragmentos e as espécies de oxigênio ionosorvidas, resultando em uma boa resposta ao gás analito. O efeito das NPs de Pd no mecanismo sensor está apresentado na Figura 31b.

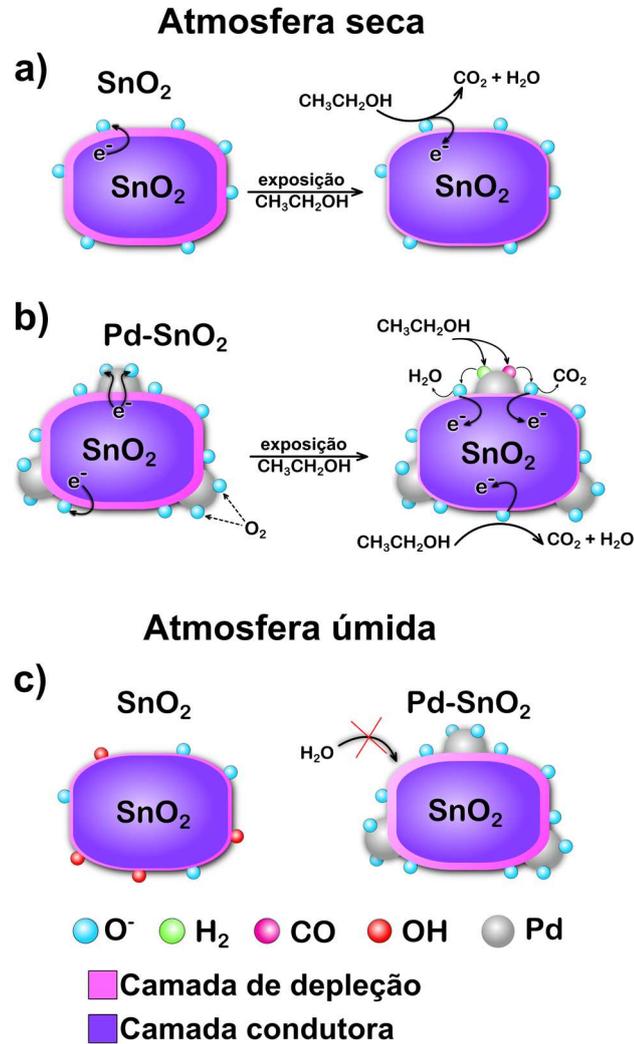
Em atmosfera úmida, apenas o sensor de SnO<sub>2</sub> apresentou uma diminuição na resposta ao etanol. Estudos demonstraram que esse comportamento é decorrente da presença de vapor água que pode reagir com as espécies de oxigênio da superfície do SnO<sub>2</sub>, formando grupos hidroxilas terminais, de acordo com a **Equação 10** (GROSSMAN et al., 2013; KOZIEJ et al., 2005):



Na equação, H<sub>2</sub>O representa molécula de água da atmosfera úmida, O<sup>-</sup> é a espécie de oxigênio predominante na superfície das amostras, Sn representa a forma iônica que, de acordo com os resultados de XPS, é unicamente Sn(IV), Sn-OH representa o grupo hidroxila terminal, e e<sup>-</sup> corresponde ao elétron liberado para a BC proveniente do oxigênio adsorvido. Com isso, existe a competição entre as moléculas do gás analito e de água pelos oxigênios ionosorvidos na superfície do SnO<sub>2</sub> (HÜBNER et al., 2011), e a camada de depleção do SnO<sub>2</sub> é reduzida (Figura 31c), resultando em uma diminuição na resposta como sensor em condições úmidas.

A resposta ao etanol da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>, por outro lado, não foi afetada negativamente pela presença da umidade como a amostra de SnO<sub>2</sub> puro. A presença de NPs de Pd sobre a superfície do SnO<sub>2</sub> deve prevenir a interação das moléculas de água com as espécies de oxigênio ionosorvidas, não havendo a formação de grupos hidroxilas terminais (MA et al., 2015b). Como demonstrado por Kaneti et al. (2015), existe um aumento da difusividade da água na superfície das amostras contendo Pd comparado à amostra pura, o que significa uma menor adsorção de água em sua superfície (Figura 31c). Assim, as moléculas de água possuem menor interação na superfície do SnO<sub>2</sub> contendo NPs de Pd, fazendo com que a resposta da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> permaneça praticamente inalterada em condições de alta umidade.

**Figura 31** – Ilustração do mecanismo sensor para etanol do (a) SnO<sub>2</sub> puro e (b) heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>. (c) Efeito da umidade nas espécies de oxigênio ionosorvidas na superfície do SnO<sub>2</sub>, reduzindo a camada de depleção, e menor interação entre água e superfície da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>.

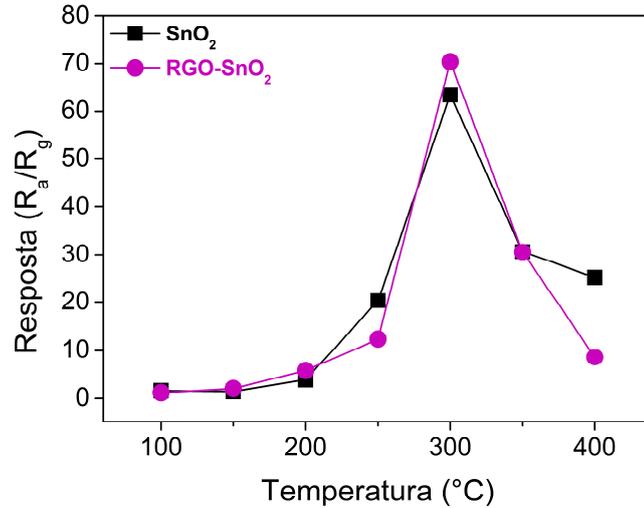


Fonte: Elaboração da autora desse trabalho.

#### 4.2.2 Desempenho das NPs ocas de SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>

O primeiro passo realizado para verificar o desempenho como sensor de VOCs das NPs ocas de SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> foi determinar a temperatura ótima de operação, ou seja, a temperatura na qual os sensores apresentam maior sensibilidade ao gás analito. Para tal estudo, verificou-se a resposta dos sensores perante exposição a 100 ppm de etanol no intervalo de temperatura de 100 a 400 °C, conforme apresentado na **Figura 32**.

**Figura 32** – Resposta dos sensores à base de SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> para 100 ppm de etanol em diferentes temperaturas de operação e atmosfera seca.

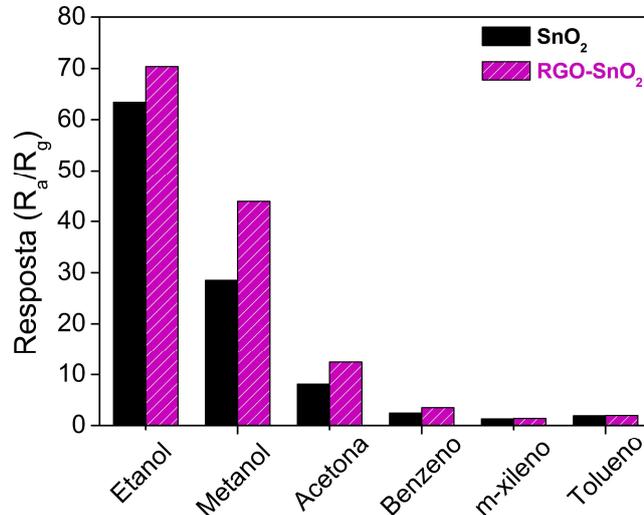


Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Verifica-se que a resposta dos sensores aumenta com o aumento da temperatura até 300 °C e em seguida começa a diminuir. Assim, a temperatura ótima de operação de ambos os sensores foi de 300 °C, sendo as respostas equivalentes a 63,4 e 70,4 para o SnO<sub>2</sub> puro e RGO-SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Tendo em vista que a temperatura ótima de operação dos sensores foi de 300 °C, os testes subsequentes foram realizados nessa temperatura de trabalho.

Um parâmetro importante a ser estudado é a sensibilidade do sensor a diferentes gases, de modo a verificar sua seletividade. A **Figura 33** contém a resposta dos sensores para 100 ppm de diferentes gases incluindo etanol, metanol, acetona, benzeno, m-xileno e tolueno.

**Figura 33** – Resposta dos sensores à base de SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> pela exposição a 100 ppm de diferentes gases a 300 °C e atmosfera seca.



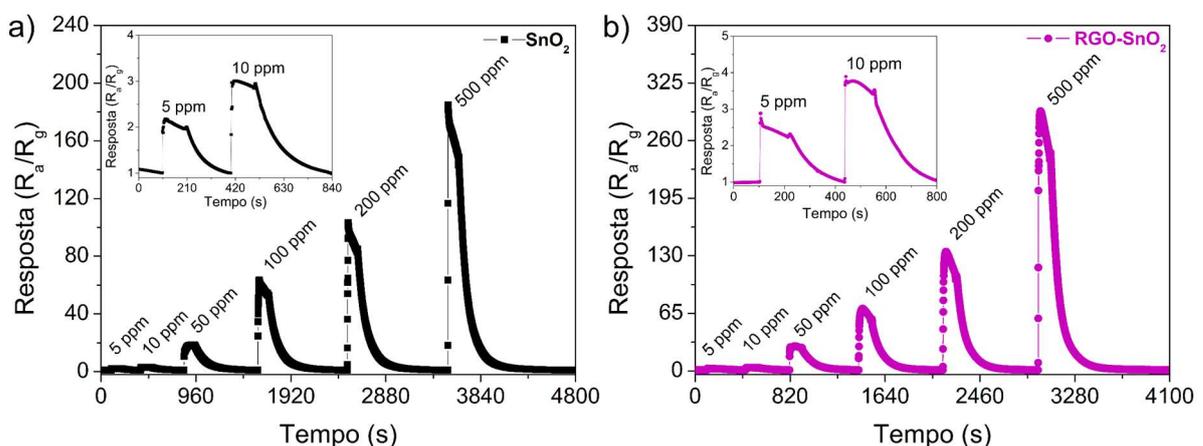
Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Fica evidente que a resposta de ambos os sensores é maior para o etanol em comparação aos outros gases estudados. As respostas para os gases benzeno, m-xileno e tolueno, em particular, são muito inferiores das observadas para o etanol. Para o sensor SnO<sub>2</sub>, as respostas para benzeno, m-xileno e tolueno foram cerca de 26, 49 e 33 vezes inferiores àquela obtida para etanol, respectivamente. Já no caso do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>, as respostas para benzeno, m-xileno e tolueno apresentaram, respectivamente, valores 20, 50 e 36 vezes mais baixos que a resposta ao etanol. A baixa resposta obtida para os compostos aromáticos pode ser explicada pela dificuldade em romper suas ligações químicas que são muito estáveis, não permitindo sua dissociação e ativação (HONG et al., 2014). Já as respostas para a acetona e metanol são mais elevadas, mas ainda inferiores àquelas para etanol. A resposta para acetona do SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub> foi 8 e 6 vezes menor que a do etanol, respectivamente. No caso do metanol, sua resposta foi 2 e 1,6 vezes mais baixa para os sensores à base de SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub>.

De maneira geral, os resultados obtidos de seletividade são satisfatórios, pois os sensores estudados são capazes de apresentar resposta superior ao etanol que para os outros gases, demonstrando uma característica importante para sua posterior aplicação. Ainda, os valores obtidos nesse trabalho são superiores aos reportados na literatura para sensores de etanol, como por exemplo o sensor à base de Al-NiO (WANG, C. et al., 2015b) apresenta resposta ao etanol no intervalo de 1,5 a 7,2 vezes superior aos diferentes gases estudados.

Subsequentemente, os testes para sensor foram realizados expondo os materiais a diferentes concentrações de etanol (entre 5 e 500 ppm) a 300 °C e em atmosfera seca. Dessa forma, as respostas para os sensores SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub> em função do tempo estão apresentadas na **Figura 34**.

**Figura 34** – Resposta dos sensores à base de (a) SnO<sub>2</sub> puro e (b) RGO-SnO<sub>2</sub>, mediante à exposição a etanol em diferentes concentrações a 300 °C e em atmosfera seca. Os gráficos inseridos mostram a resposta amplificada dos sensores para 5 e 10 ppm.

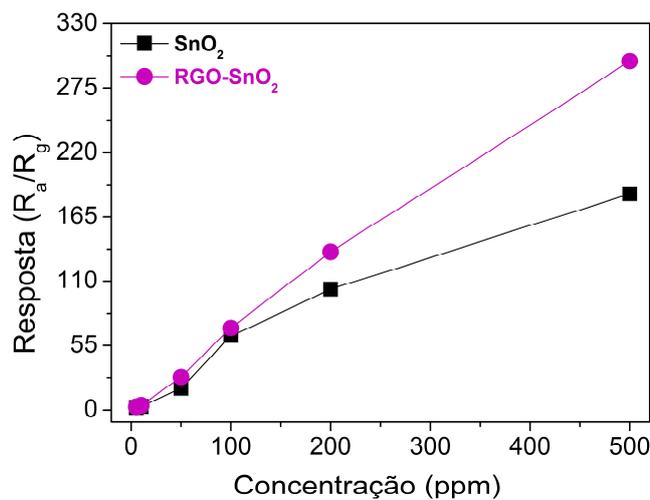


Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Por meio das medidas de exposição ao etanol no intervalo de concentração de 5 a 500 ppm, verifica-se o aumento das respostas conforme o aumento da concentração de etanol. Também se verifica a capacidade de reversibilidade dos sensores, pois quando o fluxo de ar para limpeza é ligado após a exposição ao gás, os sensores são capazes de retornar à mesma resistência anterior da inserção do gás. Para as concentrações de 5 e 10 ppm (apresentadas nas inserções dos gráficos na Figura 34), há apenas uma pequena diferença no sinal dos sensores para as concentrações de 5 e 10 ppm.

Para efeito de comparação do desempenho dos sensores, a **Figura 35** apresenta a resposta para etanol em função da concentração. Para o intervalo de concentração entre 5 e 500 ppm, a resposta do SnO<sub>2</sub> variou de 2,2 a 184,7, enquanto que o nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> exibiu uma resposta entre 2,7 e 297,8. Dessa forma, fica evidente que o sensor à base do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> apresenta uma resposta superior ao etanol que o SnO<sub>2</sub> puro.

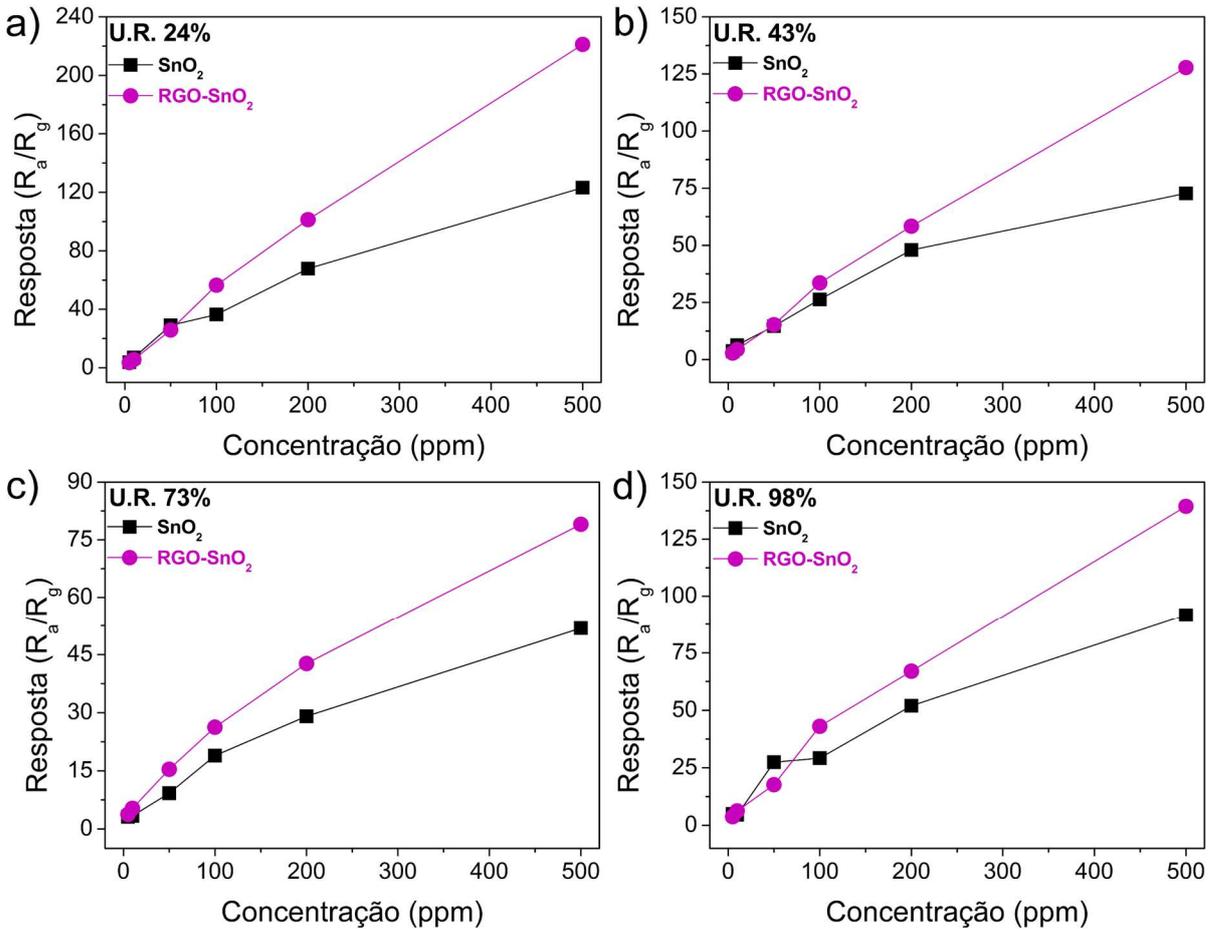
**Figura 35** – Resposta dos sensores SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub> em função da concentração de etanol a 300 °C em atmosfera seca.



Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Para avaliar o efeito da umidade no desempenho sensor, levou-se a cabo o estudo perante exposição dos sensores a etanol entre 5 e 500 ppm a 300 °C em atmosferas com U.R. de 24, 43, 73 e 98%. A resposta dos sensores em função da concentração de etanol em atmosfera com U.R. de 24, 43, 73 e 98% está apresentada na **Figura 36a-d**, respectivamente.

**Figura 36** – Resposta dos sensores à base de SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub> em função da concentração de etanol a 300 °C em atmosfera com U.R. de (a) 24%, (b) 43%, (c) 73%, (d) 98%.



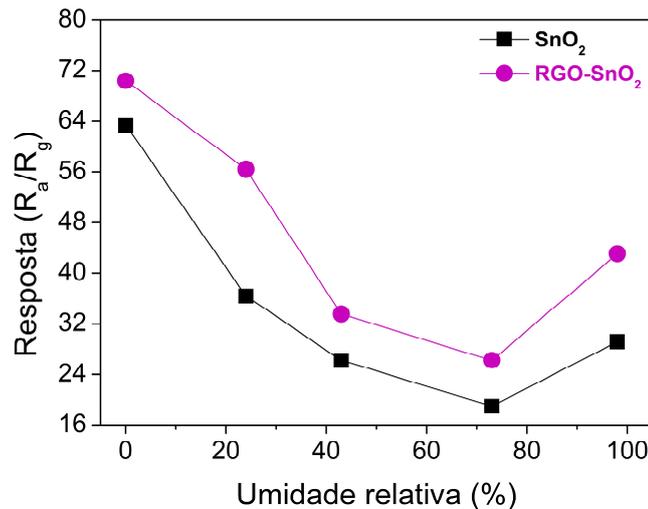
Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Em todas as diferentes U.R., o sensor RGO-SnO<sub>2</sub> apresentou resposta superior ao SnO<sub>2</sub> puro, mas para ambos os sensores, a resposta diminuiu com a presença de umidade em comparação com a resposta em atmosfera seca. Em atmosfera com U.R. de 24%, a resposta no intervalo de concentração 5 a 500 ppm variou de 3,8 a 123,2 e de 3,5 a 221,2 para os sensores SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Em 43% de U.R., houve uma alteração da resposta para 5 a 500 ppm de 3,7 a 72,7 e de 2,8 a 127,8 para o SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Quando a U.R. alcançou 73%, as respostas variaram de 3,1 a 51,8 para o SnO<sub>2</sub> e de 3,7 a 79 para o nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> para o intervalo de concentração entre 5 e 500 ppm. Para o desempenho a 98% de U.R., foi observado um aumento na resposta dos sensores, sendo que para o mesmo intervalo de concentração de 5 a 500 ppm de etanol, a resposta variou entre 4,8 a 91,6 para o SnO<sub>2</sub> puro e de 3,7 a 139,4 para RGO-SnO<sub>2</sub>.

A **Figura 37** sumariza a resposta dos sensores a 100 ppm de etanol em diferentes U.R. É evidente que as respostas diminuem com o aumento da U.R. em comparação das obtidas em

condições secas. A presença de RGO no nanocompósito demonstrou minimizar o efeito da umidade do desempenho do sensor. Ao passar da atmosfera seca para 24% de U.R., houve uma queda de 43 e 20% na resposta dos sensores de NPs de SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Já em 98% de U.R., a resposta a 100 ppm foi de 29,2 e 43,0 para o SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub>, respectivamente, correspondendo a um decréscimo de 53,9 e 38,9 %.

**Figura 37** – Resposta dos sensores SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub> para 100 ppm de etanol em função da U.R. a 300 °C.

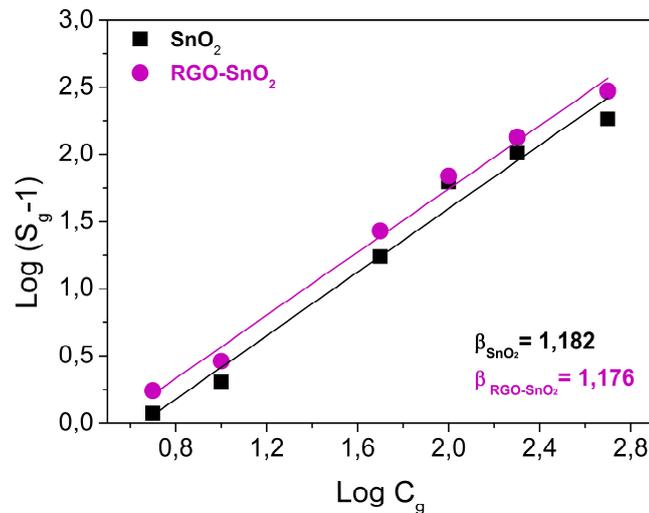


Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Em atmosfera seca, o mecanismo sensor pode ser explicado de acordo com o modelo de ionosorção, no qual o material após ser exposto a um gás redutor, como o etanol, diminui sua resistência por meio da reação entre as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície, retornando os elétrons para a banda de condução. Para determinar as espécies de oxigênio dominantes na superfície dos materiais, utilizou-se o modelo de absorção de gases, como apresentado nas Equações 7 e 8 no item 4.2.1.

Desse modo, a **Figura 38** apresenta a relação entre  $\log(S_g - 1)$  e  $\log(C_g)$ , fornecendo valores de  $\beta$  iguais a 1,182 e 1,176 para o SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub>, respectivamente. Em ambos os casos, os valores são próximos a 1, o que significa que a 300 °C e em atmosfera seca, as espécies reativas dominantes são do tipo O<sup>-</sup>. Dessa forma, a reação entre o etanol e as espécies de oxigênio dominantes pode ser expressa da mesma maneira que a Equação 10, anteriormente apresentada.

**Figura 38** –  $\text{Log}(S_g - 1)$  em função de  $\text{log}(C_g)$  do  $\text{SnO}_2$  e RGO- $\text{SnO}_2$  em condições secas a 300 °C.

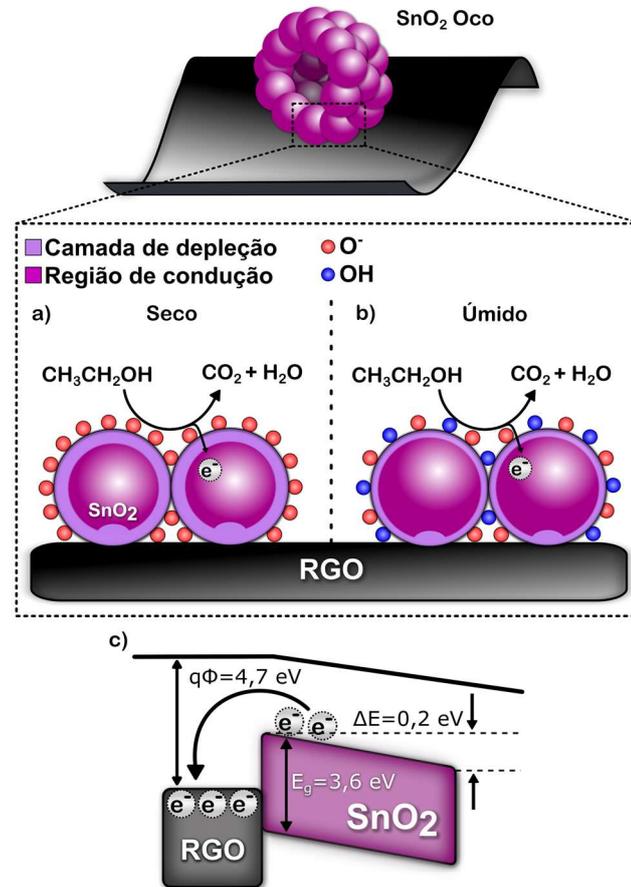


Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

A resposta superior do nanocompósito RGO- $\text{SnO}_2$  em comparação ao  $\text{SnO}_2$  puro pode ser explicada pelo aumento da área superficial, que favorece a adsorção de mais espécies de oxigênio na superfície e conseqüentemente, aumenta a camada de depleção do  $\text{SnO}_2$ . Entretanto, o sensor de  $\text{SnO}_2$  puro também apresenta uma resposta relativamente alta ao etanol, cerca de 4,5 vezes maior que a resposta da estrutura de *flores* de  $\text{SnO}_2$  apresentada anteriormente nesse estudo. Esse comportamento pode ser explicado pelo tamanho nanométrico associado à estrutura oca do material, o que permite uma difusão eficiente tanto do oxigênio, quanto do gás (etanol), fornecendo mais sítios de reação e, conseqüentemente, maior resposta. Uma representação esquemática do mecanismo sensor do nanocompósito RGO- $\text{SnO}_2$  está ilustrada na **Figura 39**.

Ademais, no nanocompósito, o caminho de condução ocorre principalmente através das NPs de  $\text{SnO}_2$ , devido a pequena quantidade utilizada de RGO (TAMMANOON et al., 2015), entretanto o RGO afeta no transporte elétrico do  $\text{SnO}_2$  (Figura 39a). Quando em contato o RGO e  $\text{SnO}_2$ , os elétrons são transferidos do  $\text{SnO}_2$  para o RGO, devido a diferença entre as funções trabalho, as quais apresentam valores de 4,5 eV para o  $\text{SnO}_2$  e 4,7 eV para o RGO (CHOI et al., 2014b; JANG et al., 2013). Como resultado, ocorre um encurvamento de banda (*band-bending*) de 0,2 eV na heterojunção RGO/ $\text{SnO}_2$ , conforme ilustrado na Figura 39c. Conseqüentemente, o RGO reduz a quantidade de elétrons na superfície do  $\text{SnO}_2$  e aumenta a camada de depleção eletrônica, acarretando em uma maior variação de resistência após a exposição ao etanol, ou seja, uma maior resposta ao gás (CHOI et al., 2014a, 2014b).

**Figura 39** – Ilustração esquemática do mecanismo sensor do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>. (a) Em atmosfera seca, as NPs de SnO<sub>2</sub>, que compõe a esfera oca, contém O<sup>-</sup> ionosorvido na superfície que reage com etanol; (b) em atmosfera úmida, grupos hidroxilas terminais são formados na superfície do SnO<sub>2</sub>, reduzindo a camada de depleção; (c) a heterojunção RGO/SnO<sub>2</sub> promove a transferência eletrônica do RGO para o SnO<sub>2</sub>, causando um encurvamento da banda. Como resultado, há o aumento da camada de depleção e da resposta ao etanol.



Fonte: Adaptado da publicação da autora desse trabalho (ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Já em atmosfera úmida, a diminuição da resposta ao etanol pode ser atribuída ao “envenenamento” pelo vapor d’água, o qual forma grupos hidroxilas terminais, de acordo com a Equação 11 apresentada no item 4.2.1. Dessa forma, a formação de grupos hidroxilas leva à redução na camada de depleção do SnO<sub>2</sub> e conseqüentemente na resistência do sensor, como ilustrado na Figura 39b. Ainda, as moléculas de água competem com o etanol pelos oxigênios adsorvidos na superfície do SnO<sub>2</sub> (HÜBNER et al., 2011). Como consequência, há uma queda da resposta em atmosfera úmida.

Entretanto, os resultados demonstraram que o RGO auxiliou a suprimir o efeito negativo causado pela umidade. Isso pode ser explicado pela heterojunção RGO/SnO<sub>2</sub>, que promove um aumento da camada de depleção em comparação ao SnO<sub>2</sub> puro, e assim, o nanocompósito continua apresentando uma elevada resposta mesmo em alta U.R.. Além disso, o RGO possui baixa sensibilidade à umidade e apresenta caráter hidrofóbico (SASAKI et al., 2009; WANG,

Zhenyu et al., 2014b), o que favorece uma baixa interferência da umidade em comparação do SnO<sub>2</sub> puro. Com isso, a transferência eletrônica do SnO<sub>2</sub> para o RGO continua efetiva em atmosfera úmida e a resposta ao etanol é preservada.

Por fim, a **Tabela 1** apresenta resultados de sensores de etanol reportados na literatura, exibindo os parâmetros de temperatura de operação, tempo de resposta em segundos e presença de umidade são apresentados.

**Tabela 1** – Comparação da resposta para etanol de diferentes materiais.

Material	Temperatura de operação (°C)	Concentração (ppm)	Resposta*	Tempo de resposta (s)	U.R. (%)	Referência
Nanobastões de SnO <sub>2</sub>	270	100	33,1	N.F.	25	(XI; YE, 2010)
Nanofios de SnO <sub>2</sub>	360	100	31	1 – 10	Seco	(PHADUNGDHITIDHADA et al., 2011)
Nanotubos de SnO <sub>2</sub>	300	200	16,7	7	30	(ZHANG, J. et al., 2013)
Nanoesferas de SnO <sub>2</sub> @ZnO	270	50	7,5	1,2	33	(ZHANG,R. et al., 2016b)
Esferas de SnO <sub>2</sub>	225	100	9,7	N.F.	Seco	(SUN et al., 2014)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	225	100	18,4	1	Seco	(SUN et al., 2015)
Pd-ZnO	325	200	4,23	9	Seco	(DENG et al., 2013)
Al-NiO	200	100	12	48	Seco	(WANG, C. et al., 2015b)
Flores de SnO <sub>2</sub>	340	100	3,1	26	98	Presente trabalho
Heteroestrutura Pd-SnO <sub>2</sub>	140	100	7,9	23	98	Presente trabalho
NPs ocas de SnO <sub>2</sub>	300	100	29,2	2	98	Presente trabalho
Nanocompósito RGO-SnO <sub>2</sub>	300	100	43,0	8	98	Presente trabalho

\*Resposta definida como  $R_a/R_g$  para OMS tipo *n* ou  $R_g/R_a$  para OMS tipo *p*.

N.F.: Não fornecido. Dado não apresentado no trabalho referenciado.

Com base nos dados apresentados na tabela, verifica-se que os sensores estudados nesse trabalho exibem desempenho próximo ou até mesmo superior aos sensores reportados na literatura nos quesitos de temperatura de operação, resposta e tempo de resposta. O sensor à base da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> merece destaque por exibir uma boa resposta ao etanol em

uma temperatura de trabalho baixa (140 °C) com tempo de resposta de 23 segundos sem sofrer efeito negativo da umidade. O sensor à base do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> também se destaca por apresentar excelente resposta ao etanol em alta U.R., sendo o valor superior aos dos outros sensores contidos na tabela, com um tempo de resposta curto de 11 segundos. Desta forma, os materiais estudados como sensores nesse trabalho devem contribuir para o desenvolvimento de novos sensores que sejam eficientes e operem em condições similares às condições reais.

## 5 CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas NPs ocas de SnO<sub>2</sub> e o nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> em uma única etapa, aplicando-se tempo curto de preparo (1 hora). De modo que para o nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub>, foi verificado o crescimento das NPs ocas de SnO<sub>2</sub> sobre a superfície das folhas de RGO, culminando em aumento de área superficial específica da amostra. Também foi possível o controle morfológico para se obter estruturas micrométricas de SnO<sub>2</sub> na forma de *flores* com diâmetro de 3,6 µm, constituídas por *nanoplacas* de espessura de 25 nm, as quais foram posteriormente funcionalizadas com NPs de Pd de diâmetro entre 5 e 17 nm, resultando na heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub>. A funcionalização da superfície das flores de SnO<sub>2</sub> com Pd demonstrou-se eficiente no que diz respeito a boa dispersão das NPs obtidas, como elucidado por MET. Ainda, associando as técnicas de MET e XPS, confirmou-se a presença do Pd em sua forma reduzida.

Em atmosfera seca, o desempenho sensor das *flores* de SnO<sub>2</sub> e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> evidenciou uma boa seletividade ao etanol frente a outros VOCS testados, tais como acetona, benzeno, metanol, m-xileno e tolueno. Ainda, a dispersão de NPs de Pd sobre a superfície do SnO<sub>2</sub> auxiliou na redução da temperatura ótima de operação do sensor em 200 °C comparado ao SnO<sub>2</sub> puro. Esse comportamento foi explicado em termos do efeito de sensibilização química promovido pelas NPs de Pd. Já, a avaliação das propriedades como sensor em condições de U.R. entre 25 e 98% revelou o efeito positivo das NPs de Pd na preservação da resposta ao etanol, cujo valor permaneceu praticamente inalterado ao comparar condições secas e de U.R. de 98%. Por outro lado, o sensor com a morfologia do tipo *flores* de SnO<sub>2</sub> apresentou redução da resposta em 78,2% passando de atmosfera seca para 98% de U.R.. Tal diferença entre ambos os sensores se deve à maior dificuldade de interação entre moléculas de água e superfície de oxigênios ionosorvidos do sensor promovida pelas NPs de Pd.

Os sensores à base de NPs ocas de SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> também se apresentaram seletivos e mais sensíveis ao etanol, sendo que a resposta apresentada pelo RGO-SnO<sub>2</sub> foi superior às NPs de SnO<sub>2</sub>, evidenciando o papel do RGO no mecanismo sensor. Quando estudado o desempenho sensor desses materiais em atmosfera úmida, com U.R. entre 24 e 98%, verificou-se a redução da resposta ao etanol com o aumento da umidade. Entretanto, o desempenho do sensor à base do nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> foi menos afetado pela umidade, apresentando excelente desempenho mesmo em atmosfera com U.R. de 98%. O melhor desempenho sensor do RGO-SnO<sub>2</sub> e a mitigação do efeito negativo da umidade foram atribuídos à heterojunção formada entre RGO e SnO<sub>2</sub>, que promove aumento da camada de depleção eletrônica. Ainda, comparando o SnO<sub>2</sub> em forma de *flores* e de NPs ocas, verificou-se um aumento significativo da sensibilidade ao etanol para as NPs de SnO<sub>2</sub>, como resultado da difusão mais eficiente dos gases pela estruturação oca do material.

Os materiais estudados como sensores apresentaram desempenho superior aos reportados pela literatura nos parâmetros de sensibilidade ao etanol e redução do efeito adverso da umidade. Logo, os materiais estudados apresentam potencial para serem aplicados como sensores em condições reais na monitoração de baixas concentrações de vapores de etanol.

## REFERÊNCIAS

- AB KADIR, R. et al. Anodized nanoporous WO<sub>3</sub> Schottky contact structures for hydrogen and ethanol sensing. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 15, p. 7994–8001, 2015.
- AL-GHAMDI, A. A. et al. A novel synthesis and optical properties of cuprous oxide nano octahedrons via microwave hydrothermal route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 187–193, 2012.
- ALENEZI, M. R. et al. Role of the exposed polar facets in the performance of thermally and UV activated ZnO nanostructured gas sensors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 34, p. 17850–17858, 2013.
- BARSAN, N.; WEIMAR, U. Conduction model of metal oxide gas sensors. **Journal of Electroceramics**, v. 7, n. 3, p. 143–167, 2001.
- BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2–4, p. 47–154, 2005.

BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358, 2010.

BING, Y. et al. Multistep assembly of Au-loaded SnO<sub>2</sub> hollow multilayered nanosheets for high-performance CO detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 227, p. 362–372, 2016.

BIRKEL, A. et al. The interplay of crystallization kinetics and morphology during the formation of SnO<sub>2</sub> nanorods: snapshots of the crystallization from fast microwave reactions. **CrystEngComm**, v. 13, n. 7, p. 2487–2493, 2011.

BONACCORSO, F. et al. Production and processing of graphene and 2d crystals. **Materials Today**, v. 15, n. 12, p. 564–589, 2012.

BOURLINOS, A. B. et al. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. **Langmuir**, v. 19, n. 15, p. 6050–6055, 2003.

BULJUBASIC, F.; BUCHBAUER, G. The scent of human diseases: a review on specific volatile organic compounds as diagnostic biomarkers. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 30, n. 1, p. 5–25, 2015.

CHANG, Y. et al. Reduced graphene oxide mediated SnO<sub>2</sub> nanocrystals for enhanced gas-sensing properties. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 29, n. 2, p. 157–160, 2013.

CHEN, D. et al. Nanowires assembled SnO<sub>2</sub> nanopolyhedrons with enhanced gas sensing properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 6, p. 2112–2117, 2011a.

CHEN, K.; SONG, S.; XUE, D. Beyond graphene: materials chemistry toward high performance inorganic functional materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 6, p. 2441–2453, 2015.

CHEN, M. et al. Porous ZnO polygonal nanoflakes: synthesis, use in high-sensitivity NO<sub>2</sub> gas sensor, and proposed mechanism of gas sensing. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 26, p. 12763–12773, 2011b.

CHEN, S. et al. One-pot synthesis of mesoporous spherical SnO<sub>2</sub>@graphene for high-sensitivity formaldehyde gas sensors. **RSC Advances**, v. 6, n. 30, p. 25198–25202, 2016.

CHEN, Z.; SHEK, C.-H.; LAWRENCE WU, C. M. Insights from investigations of tin dioxide and its composites: electron-beam irradiation, fractal assessment, and mechanism. **Nanoscale**, v. 7, n. 38, p. 15532–15552, 2015.

CHENG, G. et al. Self-assembly synthesis of single-crystalline tin oxide nanostructures by a poly(acrylic acid)-assisted solvothermal process. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16208–16211, 2006.

CHOI, S.-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, 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 and interfaces**, v. 6, n. 4, p. 2588–97, 2014a.

CHOI, S.-J. et al. Fast responding exhaled-breath sensors using WO<sub>3</sub> hemitubes functionalized by graphene-based electronic sensitizers for diagnosis of diseases. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 12, p. 9061–9070, 2014b.

CHOI, S.-J. et al. Coaxial electrospinning of WO<sub>3</sub> nanotubes functionalized with bio-inspired Pd catalysts and their superior hydrogen sensing performance. **Nanoscale**, v. 8, n. 17, p. 9159–9166, 2016.

CHOOPUN, S.; WONGRAT, E.; HONGSITH, N. Metal-oxide nanowires for gas sensors. In: PENG, X. (Ed.). *Nanowires - Recent Advances*. InTech, 2012.

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

DENG, H.; LAMELAS, F. J.; HOSSENLOPP, J. M. Synthesis of tin oxide nanocrystalline phases via use of tin(II) halide precursors. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 12, p. 2429–2436, 2003.

DENG, X. et al. Preparation, characterization, and mechanistic understanding of Pd-decorated ZnO nanowires for ethanol sensing. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–8, 2013.

DONG, C. et al. Combustion synthesis of porous Pt-functionalized SnO<sub>2</sub> sheets for isopropanol gas detection with a significant enhancement in response. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 47, p. 20089–20095, 2014.

FENG, P. et al. Gas sensors based on semiconducting nanowire field-effect transistors. **Sensors**, v. 14, p. 17406–17429, 2014.

FENNELL, J. F. et al. Nanowire chemical/biological sensors: status and a roadmap for the future. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 4, p. 1266–1281, 2015.

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

FU, M. et al. Vapor diffusion synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow sphere/graphene composites as absorbing materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 3, p. 735–744, 2014.

GHOSH, S. et al. Microwave-assisted synthesis of porous Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoballs as bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reaction. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 5, p. 1417–1429, 2016.

GÓMEZ-NAVARRO, C. et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. **Nano Letters**, v. 7, n. 11, p. 3499–3503, 2007.

GROSSMAN, K. et al. Impact of Pt additives on the surface reactions between SnO<sub>2</sub>, water vapour, CO and H<sub>2</sub>: an operando investigation. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 15, n. 44, p. 19151–8, 2013.

GUI, Y. et al. Synthesis of flower-like WO<sub>3</sub>/graphene nanocomposite by microwave-assisted hydrothermal method and the enhanced gas-sensing properties to aniline. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 3, p. 2890–2895, 2016.

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

GURUNATHAN, P.; ETTE, P. M.; RAMESHA, K. Synthesis of hierarchically porous SnO<sub>2</sub> microspheres and performance evaluation as Li-ion battery anode by using different binders. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, p. 16556–16564, 2014.

- HONG, Y. J. et al. One-pot synthesis of Pd-loaded SnO<sub>2</sub> yolk-shell nanostructures for ultrasensitive methyl benzene sensors. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 10, p. 2737–2741, 2014.
- HUANG, Q. et al. Width-tunable graphene nanoribbons on a SiC substrate with a controlled step height. **Advanced materials**, v. 25, n. 8, p. 1144–8, 2013.
- HÜBNER, M. et al. Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 153, n. 2, p. 347–353, 2011.
- HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- ITO, Y. et al. Chemical vapor deposition of N-doped graphene and carbon films: the role of precursors and gas phase. **ACS nano**, v. 8, n. 4, p. 3337–46, 2014.
- JANG, B. H. et al. Selectivity enhancement of SnO<sub>2</sub> nanofiber gas sensors by functionalization with Pt nanocatalysts and manipulation of the operation temperature. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 188, p. 156–168, 2013.
- 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.
- 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 Advances**, v. 5, n. 49, p. 39442–39448, 2015.
- JIE, X. et al. Graphene-wrapped WO<sub>3</sub> nanospheres with room-temperature NO<sub>2</sub> sensing induced by interface charge transfer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 201–209, 2015.
- JOŇCA, J. et al. SnO<sub>2</sub> “russian doll” octahedra prepared by metalorganic synthesis: a new structure for sub-ppm CO detection. **Chemistry - A European Journal**, v. 2, p. 1–10, 2016.
- JOUHANNAUD, J.; ROSSIGNOL, J.; STUERGA, D. Rapid synthesis of tin (IV) oxide nanoparticles by microwave induced thermohydrolysis. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 6, p. 1439–1444, 2008.
- KAHN, N. et al. Dynamic nanoparticle-based flexible sensors: diagnosis of ovarian carcinoma from exhaled breath. **Nano Letters**, v. 15, n. 10, p. 7023–7028, 2015.

KANETI, Y. V. et al. Experimental and theoretical studies on noble metal decorated tin oxide flower-like nanorods with high ethanol sensing performance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 219, p. 83–93, 2015.

KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 46, p. 6250–84, 2004.

KHAN, M. et al. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 37, p. 18753–18808, 2015.

KHANRA, P. et al. Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker's yeast. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 526–533, 2012.

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, I.-D.; ROTHSCHILD, A.; TULLER, H. L. Advances and new directions in gas-sensing devices. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 974–1000, 2013.

KIM, J.; COTE, L. J.; HUANG, J. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide. **Accounts of chemical research**, v. 45, n. 8, p. 1356–64, 2012.

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.

KOZIEJ, D. et al. Water–oxygen interplay on tin dioxide surface: implication on gas sensing. **Chemical Physics Letters**, v. 410, n. 4, p. 321–323, 2005.

KRISHNAPRIYA, R.; PRANEETHA, S.; VADIVEL MURUGAN, A. Energy-efficient, microwave-assisted hydro/solvothermal synthesis of hierarchical flowers and rice grain-like ZnO nanocrystals as photoanodes for high performance dye-sensitized solar cells. **CrystEngComm**, v. 17, n. 43, p. 8353–8367, 2015.

LEE, C. S.; CHOI, J. H.; PARK, Y. H. Development of metal-loaded mixed metal oxides gas sensors for the detection of lethal gases. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 321–329, 2015.

LI, H. et al. Ultra-fast and highly-sensitive gas sensing arising from thin SnO<sub>2</sub> inner wall supported hierarchical bilayer oxide hollow spheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 349–357, 2017.

- LI, L. et al. Three-dimensional mesoporous graphene aerogel-supported SnO<sub>2</sub> nanocrystals for high-performance NO<sub>2</sub> gas sensing at low temperature. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 3, p. 1638–1645, 2015a.
- LI, M. et al. Ultrasensitive and highly selective detection of methoxy propanol based on Ag-decorated SnO<sub>2</sub> hollow nanospheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 232, p. 545–556, 2016a.
- LI, X. et al. Design of Au@ZnO yolk–shell nanospheres with enhanced gas sensing properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 21, p. 18661–18667, 2014.
- LI, Y. et al. Enhanced methanol sensing properties of SnO<sub>2</sub> microspheres in a composite with Pt nanoparticles. **RSC Advances**, v. 6, n. 87, p. 83870–83879, 2016b.
- LI, Z. et al. Superstructured assembly of nanocarbons: fullerenes, nanotubes, and graphene. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 15, p. 7046–7117, 2015b.
- LIU, C. et al. The effect of noble metal (Au, Pd and Pt) nanoparticles on the gas sensing performance of SnO<sub>2</sub>-based sensors: a case study on the {221} high-index faceted SnO<sub>2</sub> octahedra. **CrystEngComm**, v. 17, n. 33, p. 6308–6313, 2015a.
- LIU, S. et al. High performance room temperature NO<sub>2</sub> sensors based on reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotubes-tin oxide nanoparticles hybrids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 211, n. 2, p. 318–324, 2015b.
- LIU, X. et al. Nanoparticle cluster gas sensor: Pt activated SnO<sub>2</sub> nanoparticles for NH<sub>3</sub> detection with ultrahigh sensitivity. **Nanoscale**, v. 7, n. 36, p. 14872–14880, 2015c.
- LIU, Y. et al. Hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures made of intermingled ultrathin nanosheets for environmental remediation, smart gas sensor, and supercapacitor applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 3, p. 2174–2184, 2014.
- LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98–103, 2005.
- LONG, J.; FANG, M.; CHEN, G. Microwave-assisted rapid synthesis of water-soluble graphene. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 28, p. 10421–10425, 2011.

LU, G. et al. Toward practical gas sensing with highly reduced graphene oxide: a new signal processing method to circumvent run-to-run and device-to-device variations. **ACS Nano**, v. 5, n. 2, p. 1154–1164, 2011.

MA, N. et al. Pd size effect on the gas sensing properties of Pd-loaded SnO<sub>2</sub> in humid atmosphere. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 28, p. 15618–15625, 2015a.

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, 2015b.

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.

MACHADO, M. M. et al. Construção de um reator de plasma descarga corona para eliminação de compostos orgânicos voláteis. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 128–131, 2015.

MEI, L.; CHEN, Y.; MA, J. Gas sensing of SnO<sub>2</sub> nanocrystals revisited: developing ultra-sensitive sensors for detecting the H<sub>2</sub>S leakage of biogas. **Scientific Reports**, v. 4, p. 285–286, 2014.

MENG, H. et al. Cu<sub>2</sub>O nanorods modified by reduced graphene oxide for NH<sub>3</sub> sensing at room temperature. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 3, p. 1174–1181, 2015a.

MOULDER, J. F. et al. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data**. Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992. 261 p.

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.

NERI, G. et al. Sensing behavior of SnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites toward NO<sub>2</sub>. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 179, p. 61–68, 2013.

ORLITA, M. et al. Approaching the dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene. **Physical review letters**, v. 101, n. 26, p. 267601, 2008.

PAREDES, J. I. et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560–4, 2008.

- PARK, S.-H. et al. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide nanocomposite synthesized by microwave-assisted hydrothermal process for Li-ion batteries. **Electronic Materials Letters**, v. 11, n. 2, p. 282–287, 2015.
- PERFECTO, T. M.; ZITO, C. A.; VOLANTI, D. P. Room-temperature volatile organic compounds sensing based on WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, hexagonal-WO<sub>3</sub>, and their reduced graphene oxide composites. **RSC Advances**, v. 6, n. 107, p. 105171–105179, 2016.
- PHADUNGDHITIDHADA, S. et al. SnO<sub>2</sub> nanowires mixed nanodendrites for high ethanol sensor response. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 6, p. 1368–1373, 2011.
- PHILLIPS, M. et al. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study. **The Lancet**, v. 353, n. 9168, p. 1930–1933, 1999.
- PRADHAN, D. et al. Hierarchical nanostructured WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> for selective sensing of volatile organic compounds. **Nanoscale**, n. 2, p. 12460–12473, 2015.
- SASAKI, I. et al. Optimization and evaluation of networked single-wall carbon nanotubes as a NO<sub>2</sub> gas sensing material. **Analyst**, v. 134, n. 2, p. 325–330, 2009.
- SCHANCHE, J.-S. Microwave synthesis solutions from personal chemistry. **Molecular Diversity**, v. 7, n. 2–4, p. 291–298, 2003.
- SHEN, P.-S. et al. Clean and time-effective synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystalline by microwave-assisted solvothermal method for dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 444–451, 2014.
- SHI, Y. et al. Multi-junction joints network self-assembled with converging ZnO nanowires as multi-barrier gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, p. 1027–1034, 2013.
- 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.
- 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. 13082–9, 2014.
- SOME, S. et al. High-quality reduced graphene oxide by a dual-function chemical reduction and healing process. **Scientific reports**, v. 3, p. 1929, 2013.

SONG, K. C.; KANG, Y. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method. **Materials Letters**, v. 42, n. 5, p. 283–289, 2000.

SU, P. G.; YANG, L. Y. NH<sub>3</sub> gas sensor based on Pd/SnO<sub>2</sub>/RGO ternary composite operated at room-temperature. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 223, p. 202–208, 2016.

SUEMATSU, K. et al. Nanoparticle cluster gas sensor: Controlled clustering of SnO<sub>2</sub> nanoparticles for highly sensitive toluene detection. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 7, p. 5319–5326, 2014.

SUN, P. et al. Hollow SnO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheres with a double-shell structure for gas sensors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 5, p. 1302–1308, 2014.

SUN, P. et al. Hierarchical assembly of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets on SnO<sub>2</sub> hollow nanospheres with enhanced ethanol sensing properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 34, p. 19119–19125, 2015.

TAMMANOON, N. et al. Ultrasensitive NO<sub>2</sub> sensor based on ohmic metal-semiconductor interfaces of electrolytically exfoliated graphene/flame-spray-made SnO<sub>2</sub> nanoparticles composite operating at low temperatures. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 43, p. 24338–52, 2015.

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.

VOLANTI, D. P. et al. Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly. **CrystEngComm**, v. 12, n. 6, p. 1696–1699, 2010.

WANG, C. et al. Ultrasensitive and low detection limit of acetone gas sensor based on W-doped NiO hierarchical nanostructure. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 59–67, 2015a.

WANG, C. et al. Design of Superior Ethanol Gas Sensor Based on Al-Doped NiO Nanorod-Flowers. **ACS Sensors**, v. 1, n. 2, p. 131–136, 2015b.

WANG, D. et al. Defect-rich crystalline SnO<sub>2</sub> immobilized on graphene nanosheets with enhanced cycle performance for Li ion batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 42, p. 22149–22156, 2012.

WANG, H.; ROGACH, A. L. Hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 123–133, 2014.

WANG, L. et al. A novel low temperature gas sensor based on Pt-decorated hierarchical 3D SnO<sub>2</sub> nanocomposites. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 232, p. 91–101, 2016.

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, Yajie et al. Microwave-assisted synthesis of SnO<sub>2</sub> nanosheets photoanodes for dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 45, p. 25931–25938, 2014.

WANG, Yinglin et al. Preparation of Ag-loaded mesoporous WO<sub>3</sub> and its enhanced NO<sub>2</sub> sensing performance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 225, p. 544–552, 2016.

WANG, Zhaojie et al. Ultrasensitive hydrogen sensor based on Pd(0)-loaded SnO<sub>2</sub> electrospun nanofibers at room temperature. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 6, p. 2013–2021, 2013.

WANG, Zhenyu et al. Monodisperse WO<sub>3</sub> hierarchical spheres synthesized via a microwave assisted hydrothermal method: time dependent morphologies and gas sensing characterization. **RSC Advances**, v. 4, n. 44, p. 23281, 2014b.

WANG, Zhenyu et al. Humidity-sensing properties of urchinlike CuO nanostructures modified by reduced graphene oxide. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 6, p. 3888–95, 2014c.

WANG, Zhihua et al. Controllable defect redistribution of ZnO nanopyramids with exposed {10 $\bar{1}$ 1} facets for enhanced gas sensing performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 1, p. 308–317, 2015c.

WETCHAKUN, K. et al. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 160, n. 1, p. 580–591, 2011.

WU, W. et al. Controlled synthesis of monodisperse sub-100 nm hollow SnO<sub>2</sub> nanospheres: A template-and surfactant-free solution-phase route, the growth mechanism, optical properties, and application as a photocatalyst. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 35, p. 9708–9719, 2011.

WU, H. B. et al. Synthesis of SnO<sub>2</sub> hierarchical structures assembled from nanosheets and their lithium storage properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 50, p. 24605–24610, 2011.

XI, G.; YE, J. Ultrathin SnO<sub>2</sub> nanorods: template- and surfactant-free solution phase synthesis, growth mechanism, optical, gas-sensing, and surface adsorption properties. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 5, p. 2302–2309, 2010.

XU, C. et al. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 3, n. 2, p. 147–155, 1991.

YAMAZOE, N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 5, n. 1–4, p. 7–19, 1991.

YANG, W. et al. Additive-free synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubes embedded into graphene sheets and their enhanced NO<sub>2</sub> sensing performance at room temperature. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 23, p. 21093–21100, 2014.

YIN, M.; YU, L.; LIU, S. Synthesis of thickness-controlled cuboid WO<sub>3</sub> nanosheets and their exposed facets-dependent acetone sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 490–497, 2017.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, 2008.

YU, H. et al. Enhanced acetone gas sensing properties by aurelia-like SnO<sub>2</sub> micro-nanostructures. **CrystEngComm**, v. 17, n. 23, p. 4316–4324, 2015.

ZHANG, C. et al. Synthesis and gas sensing properties of porous hierarchical SnO<sub>2</sub> by grapefruit exocarp biotemplate. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 222, p. 1134–1143, 2016.

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 Advances**, v. 5, n. 4, p. 3016–3022, 2015a.

ZHANG, H. et al. SnO<sub>2</sub> nanoparticles-reduced graphene oxide nanocomposites for NO<sub>2</sub> sensing at low operating temperature. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 190, n. 2, p. 472–478, 2014.

ZHANG, J. et al. Reactive-template fabrication of porous SnO<sub>2</sub> nanotubes and their remarkable gas-sensing performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 16, p. 7893–7898, 2013.

ZHANG, J. et al. Nanostructured materials for room-temperature gas sensors. **Advanced materials**, v. 28, n. 5, p. 795–831, 2015.

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 Advances**, v. 6, n. 71, p. 66738–66744, 2016a.

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 Journal of Chemistry**, v. 40, n. 8, p. 6796–6802, 2016b.

ZHI, L.; MÜLLEN, K. A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 13, p. 1472, 2008.

ZHOU, X. et al. Template-free synthesis of hierarchical ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yolk–shell microspheres for high-sensitivity acetone sensors. **Nanoscale**, v. 8, n. 10, p. 5446–5453, 2016.

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.

ZHU, C. et al. Confined SnO<sub>2</sub> quantum-dot clusters in graphene sheets as high-performance anodes for lithium-ion batteries. **Scientific reports**, v. 6, p. 25829, 2016.

ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–24, 2010.

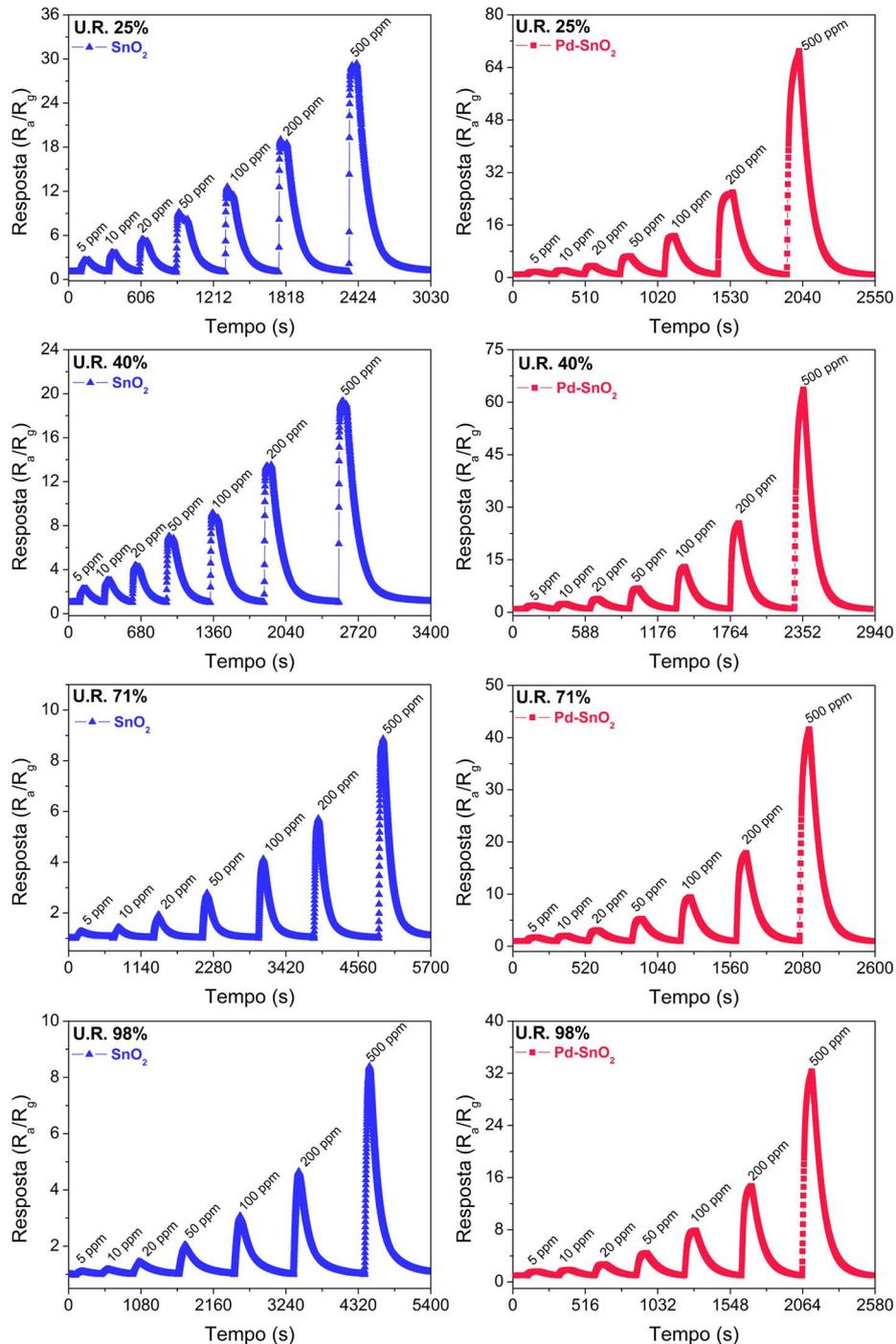
ZITO, C. A.; PERFECTO, T. M.; VOLANTI, D. P. Impact of reduced graphene oxide on the ethanol sensing performance of hollow SnO<sub>2</sub> nanoparticles under humid atmosphere. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 244, p. 466–474, 2017.

ZOU, R. J. et al. ZnO nanorods on reduced graphene sheets with excellent field emission, gas sensor and photocatalytic properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 29, p. 8445–8452, 2013.

ZOU, X. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of photocatalytic and gas sensing activities at room. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 7811–7821, 2015.

## APÊNDICE A – Resposta dos sensores SnO<sub>2</sub> e Pd-SnO<sub>2</sub> em diferentes U.R.

Na figura abaixo estão apresentadas as respostas dos sensores à base de SnO<sub>2</sub> com forma de *flores* e heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> mediante à exposição ao etanol (entre 5 e 500 ppm) em diferentes umidades relativas (U.R.) 25, 40, 71 e 98%. A temperatura de operação do SnO<sub>2</sub> puro é de 340 °C e da heteroestrutura Pd-SnO<sub>2</sub> de 140 °C.



## APÊNDICE B – Resposta dos sensores SnO<sub>2</sub> e RGO-SnO<sub>2</sub> em diferentes U.R.

A figura abaixo contém a resposta para etanol dos sensores à base de NPs ocas de SnO<sub>2</sub> e nanocompósito RGO-SnO<sub>2</sub> no intervalo de concentração de 5 a 500 ppm em U.R. de 24, 43, 73 e 98%. A temperatura de operação para ambos os sensores é de 300 °C.

