

PEDRO PAULO DA SILVA ORTEGA

**Desenvolvimento de sensores de gás a partir de óxidos
semicondutores não estequiométricos**

Pedro Paulo da Silva Ortega

**Desenvolvimento de sensores de gás a partir de óxidos
semicondutores não estequiométricos**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Mecânica na
área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

Guaratinguetá-SP
2018

O77d	Ortega, Pedro Paulo da Silva Desenvolvimento de sensores de gás a partir de óxidos semicondutores não estequiométricos / Pedro Paulo da Silva Ortega. – Guaratinguetá, 2018. 85 f : il. Bibliografia: f. 74-85 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões 1. Nanoestrutura. 2. Detectores químicos 3. Óxidos de cério. 4. Monóxido de carbono. 5. Gás - Vazamento I. Título. CDU 533.0 (043)
------	---

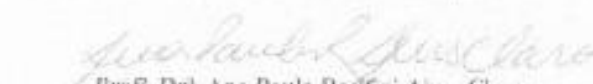
Pâmella Benevides Gonçalves
Bibliotecária/CRB-8/9203

PEDRO PAULO DA SILVA ORTEGA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Ana Paula Rosáini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador / UNESP/EEG


Prof. Dr. ELSON DE CAMPOS
EEAER


Prof. Dr. FILIBERTO GONZÁLEZ GARCIA
INIEI

Agosto de 2018

DADOS CURRICULARES

PEDRO PAULO DA SILVA ORTEGA

NASCIMENTO	24/12/1991 – Cruzeiro / SP
FILIAÇÃO	Edenilson Benedito Ortega Djanira Maria da Silva Ortega
2011/2016	Curso de Graduação Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
2016/2018	Curso de Pós-Graduação Engenharia Mecânica – Área de concentração Materiais Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo à Deus e a meus queridos pais e irmãos, por todo apoio e suporte que me foi dado durante toda a minha carreira acadêmica e nos desafios que ainda estão por vir.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões, pela atenção, dedicação, orientação e amizade em todos esses anos desde a iniciação científica até o projeto aqui apresentado.

À todos os funcionários da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, sempre solícitos e dispostos a ajudar.

À todos os meus amigos da República Moikana, com quem dividi os últimos 8 anos deste percurso.

À CAPES, por todo o apoio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho com sucesso.

RESUMO

Por ser um gás tóxico, inodoro, insípido e incolor, ou seja, imperceptível ao ser humano, o monóxido de carbono (CO) apresenta um sério risco à saúde, sendo necessário um sensor eficiente que alerte sua presença. Assim, filmes espessos foram depositados manualmente sobre substratos de alumina a partir de nanopartículas de dióxido de cério (CeO_2) puro e dopadas com európio sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM), visando a sua aplicação como sensores de gás. As nanopartículas fabricadas pelo método HAM foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), área de superfície específica (S_{BET}), entre outros, enquanto os filmes sensores foram caracterizados morfológicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e tiveram suas propriedades sensoriais quantificadas. Os difratogramas das amostras apresentaram todos os picos referentes à estrutura tipo fluorita do CeO_2 . Valores de área de superfície específica maiores que os encontrados na literatura foram obtidos. As micrografias (MEV) obtidas mostram que os filmes espessos são porosos e depositados sem laminações sobre o substrato de alumina, com espessura da ordem de 45-55 μm . As medidas elétricas mostram uma temperatura de trabalho entre 350 e 400°C, intervalo no qual a resposta ao monóxido de carbono foi maior. Os filmes apresentaram excelentes tempos de resposta e de recuperação, principalmente para a amostra com a estequiometria $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$), que obteve um tempo de resposta de 0,9 segundo após a exposição ao CO. Os valores obtidos neste trabalho são significativos e mostram a qualidade do filme sensor fabricado com nanopartículas produzidas pelo método HAM.

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de cério. Sensores de gás. Monóxido de carbono. Nanoestruturas. Meio ambiente.

ABSTRACT

As a toxic, odorless, tasteless and colorless gas, therefore imperceptible by humans, carbon monoxide (CO) is life-threatening and an efficient sensor is necessary to warn us about its presence in the environment. Therefore, thick films were manually deposited on alumina substrates from pure and europium doped cerium dioxide (CeO_2) nanoparticles synthesized by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH), aiming their application as gas sensors. The nanoparticles synthesized by the MAH method were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Vis), specific surface area (S_{BET}), among other techniques, while the sensor films were morphologically characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and had their properties as gas sensors measured. The X-ray diffraction pattern of the samples showed every peak belonging to the fluorite-type structure of CeO_2 . Specific surface area values higher than the ones commonly found in the literature were obtained. The SEM micrographies show that the thick films are porous and were deposited with no laminations on the alumina substrates, with thickness of 60 μm . The electrical measurements showed an operating temperature between 350 and 400°C, in which the response to carbon monoxide was higher. The films had remarkable response and recovery time, especially for the sample with the stoichiometry $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$), which presented a response time of 0.9 second after the exposure to CO. The results obtained in this work are significant and they are an evidence of the quality of the sensor films fabricated with nanoparticles synthesized by the HAM method.

KEYWORDS: Cerium dioxide. Gas sensors. Carbon monoxide. Nanostructures. Environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mortes por intoxicações com monóxido de carbono acidentais e não relacionadas a incêndios de 2010 a 2015 nos Estados Unidos.....	13
Figura 2 – Funções de onda para os orbitais 4f, 5d e 6s em função do raio	20
Figura 3 – Estrutura tipo fluorita do dióxido de cério.....	22
Figura 4 – Processo de formação de vacâncias de oxigênio no dióxido de cério com a localização dos elétrons no orbital 4f.....	23
Figura 5 – Estrutura cristalina do CeO ₂ dopado com európio (esquerda) e sem defeitos (direta)	26
Figura 6 – Parâmetro de rede do CeO ₂ em função do cátion dopante	27
Figura 7 – Etapas do mecanismo de resposta do sensor: a) Adsorção de oxigênio na superfície formando oxigênio aniônico e aprisionamento do elétron e b) Remoção do oxigênio aniônico pelo CO e liberação do elétron para a condução	28
Figura 8 – Modelo estrutural e de bandas do mecanismo de condução do sensor quando não exposto (a) e exposto (b) a monóxido de carbono	29
Figura 9 – Diagrama de dupla-barreira de Schottky no contato entre duas partículas, onde eV _s indica o dobramento da banda de condução (E _C), ϕ indica a altura da barreira em relação ao nível de Fermi (E _F), I é o mecanismo termiônico e II o de tunelamento.	30
Figura 10 – Efeito do tamanho de partícula sobre a sensibilidade ao CO	32
Figura 11 – Dispositivo sensor tipo Taguchi (a) vendido comercialmente, com vistas do seu interior (b) e exterior (c).....	32
Figura 12 – Espectro eletromagnético	36
Figura 13 – Classificação dos materiais quanto à interação com micro-ondas.....	37
Figura 14 – Alinhamento de moléculas de água por irradiação de micro-ondas	37
Figura 15 – Forno micro-ondas adaptado para a síntese de materiais cerâmicos.....	39
Figura 16 – Perfil de aquecimento no método convencional e micro-ondas	40
Figura 17 – Etapas do processo de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas.....	41
Figura 18 – Balança analítica utilizada na pesagem dos precursores	42
Figura 19 – pHmetro de bancada utilizado para monitoramento do pH da solução.....	43
Figura 20 – Copo de teflon (a) e autoclave (reator hidrotérmico) com manômetro (b)	44
Figura 21 – Tubos cônicos contendo a solução resultante da síntese (a) e centrífuga (com os tubos cônicos) utilizada para a centrifugação (b).	44

Figura 22 – Estufa utilizada para a secagem (a) e pós de CeO ₂ e dopados com európio (b)...	45
Figura 23 – Ilustração dos substratos de alumina para a deposição dos filmes sensores	46
Figura 24 – Filmes sensores obtidos após a secagem em estufa	46
Figura 25 – Equipamento difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000	48
Figura 26 – Equipamento TOPCOM modelo SM-300	52
Figura 27 – Gráfico da resistência em função do tempo para um material sensor ao interagir com o gás alvo	53
Figura 28 – Equipamento para a tomada de medidas elétricas com sonda de duas pontas utilizado na caracterização dos filmes sensores.	54
Figura 29 – Difractometria de raios-X das amostras de CeO ₂ puro e dopado com európio	55
Figura 30– Espectro de infravermelho para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com európio	57
Figura 31 – Espectro de Espalhamento Raman para os pós nanométricos de CeO ₂ puro e dopado com európio.....	58
Figura 32 – Gráficos de Tauc com as energias de <i>band gap</i> para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com európio.....	60
Figura 33 – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para a amostra de céria dopada com x = 0,08 de európio	63
Figura 34 – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) para as amostras de Ce _{1-(3/4)x} Eu _x O ₂ dopadas com x = 0,00 (a), 0,04 (b), 0,08 (c) e 0,12 (d) de európio	64
Figura 35 – Distribuição de tamanho de partícula para as amostras de Ce _{1-(3/4)x} Eu _x O ₂ dopadas com x = 0,00 (a), 0,04 (b), 0,08 (c) e 0,12 (d) de európio.....	65
Figura 36 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de Ce _{1-(3/4)x} Eu _x O ₂ dopadas com x = 0,00 (a), 0,04 (b), 0,08 (c) e 0,12 (d) de európio	67
Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a amostra de Ce _{1-(3/4)x} Eu _x O ₂ dopada com x = 0,08 de európio.....	67
Figura 38 – Seção transversal dos filmes de Ce _{1-(3/4)x} Eu _x O ₂ dopados com x = 0,00 (a) e 0,08 (b) de európio depositados sobre o substrato de alumina.....	68
Figura 39 – Medidas de resistência em função do tempo para os filmes sensores de Ce _{1-(3/4)x} Eu _x O ₂ dopados com x = 0,00 (a) e x = 0,04, 0,08 e 0,12 (b) de európio.....	69
Figura 40 – Medidas de resistência em função do tempo para os filmes sensores de Ce _{1-(3/4)x} Eu _x O ₂ dopados com x = 0,00 (a), 0,04 (b), 0,08 (c) e 0,12 (d) de európio.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configuração eletrônica dos lantanídeos e de seus íons mais comuns	21
Tabela 2 – Propriedades elementares do cério e európio	25
Tabela 3 – Parâmetros e respostas de sensores de cério a diferentes gases	33
Tabela 4 – Fator de perda ($\tan \delta$) para alguns solventes na frequência de 2,45 GHz.....	38
Tabela 5 – Precursores utilizados na síntese das nanopartículas.....	41
Tabela 6 – Valores de <i>band gap</i> calculados a partir do gráfico de Tauc para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com Európio	61
Tabela 7 – Área de superfície específica (S_{BET}) para as amostras de céria pura e dopadas com európio obtida pelo método HAM	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	NANOTECNOLOGIA.....	17
3.2	CÉRIO	19
3.3	DIÓXIDO DE CÉRIO	21
3.4	DIÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM EURÓPIO	24
3.5	SENSORES DE GÁS	27
3.6	MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS (HAM)	33
3.6.1	Método hidrotermal convencional	33
3.6.2	Método hidrotermal assistido por micro-ondas	35
3.6.3	Hidrotermal convencional versus hidrotermal assistido por micro-ondas.....	39
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
4.1	MATERIAIS	41
4.2	PROCEDIMENTOS.....	41
4.2.1	Síntese dos pós nanométricos de dióxido de cério puro e dopados com európio..	41
4.2.2	Deposição dos filmes sensores	45
5	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	47
5.1.1	Difração de Raios-X (DRX).....	47
5.1.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	48
5.1.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman	49
5.1.4	Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis)	49
5.1.5	Isotermas de adsorção (BET)	50
5.1.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	51
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SENSORES.....	51
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-SEM)	51
5.2.2	Caracterização elétrica com sonda de duas pontas	52
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	55

6.1.1	Difratometria de Raios-X (DRX)	55
6.1.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	56
6.1.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman	57
6.1.4	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	59
6.1.5	Área de superfície específica (S_{BET})	61
6.1.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	63
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SENSORES	66
6.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
6.2.2	Caracterização elétrica com sonda de duas pontas	68
7	CONCLUSÕES	72
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

O último século foi marcado por um crescimento exponencial do setor industrial, que trouxe como efeito o aumento significativo da poluição da água e do ar, principalmente em regiões urbanas densamente povoadas. A poluição decorrente da liberação de gases tóxicos ou reativos no ar atmosférico apresenta grande dificuldade de ser controlada devido às propriedades químicas destas misturas gasosas. Além disso, o controle também é dificultado devido aos gases serem transportados por vias aéreas e por fenômenos meteorológicos.

O monóxido de carbono (CO) é um gás tóxico, inodoro, insípido e incolor, liberado a partir da combustão incompleta de combustíveis, seja carvão, gás natural, madeira ou gasolina. Esse gás é particularmente perigoso por ser imperceptível e não possuir sintomas específicos: as vítimas adoecem ou até mesmo morrem antes que possam perceber que foram expostas a ele. Os sintomas mais comuns da exposição ao CO são: dor de cabeça, tontura, fadiga, náusea, vômitos, desorientação, dor no peito e perda da consciência (REZAIYAN, AFSHARI, 2016; SIRCAR et al, 2015).

A afinidade do CO com a hemoglobina, proteína responsável pelo transporte de oxigênio no organismo, é cerca de 250 vezes maior que a do oxigênio. Portanto, ao ser inalado o CO quebra a ligação oxigênio-hemoglobina e liga-se a essa proteína, formando a carboxihemoglobina (COHb) (RAMIREZ et al, 2014). Isso reduz a concentração de oxigênio no organismo e causa hipóxia (falta de oxigênio nos órgãos), podendo levar à morte. Mesmo em pequenas quantidades, exposições prolongadas ao monóxido de carbono podem provocar problemas cardiovasculares e no sistema nervoso. É um gás conhecido por ter efeitos cardiotóxicos e causar mudanças funcionais e morfológicas no coração (KAYA et al, 2016).

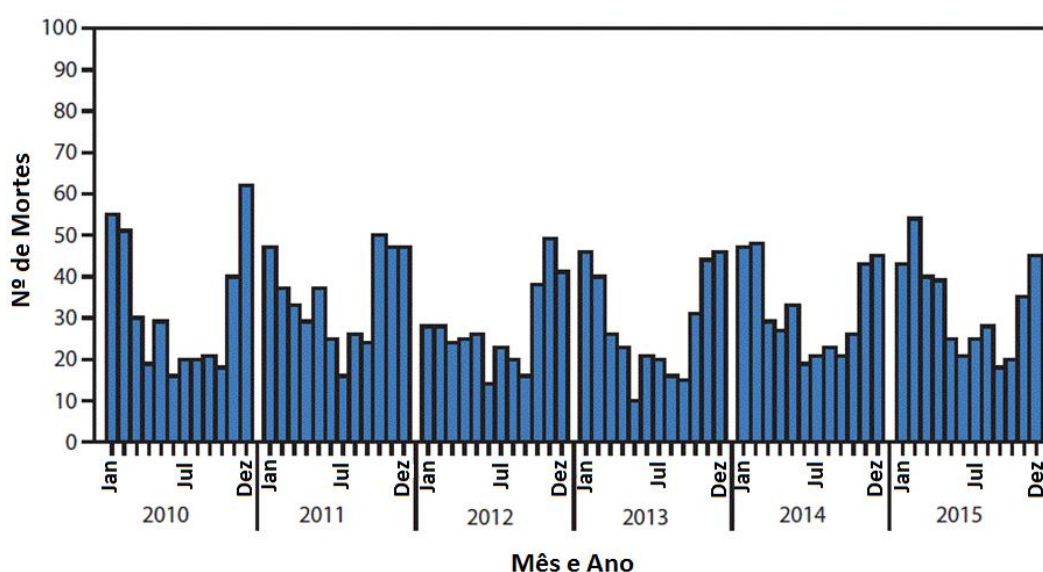
A intoxicação por monóxido de carbono leva aproximadamente 50.000 pessoas por ano a hospitais somente nos Estados Unidos. Deste número, estima-se que 21.000 pessoas sofrem intoxicação não intencional e não relacionadas a incêndios, com mais de 2.300 hospitalizações (SIRCAR et al, 2015). As fontes de CO mais comuns são máquinas que funcionam a combustível, como geradores, aquecedores e fornos.

Estudos mostram que alguns fatores como o frio, tempestades e falta de energia elétrica induzem ao uso de geradores a combustível e fontes alternativas de aquecimento, muitas vezes em ambientes fechados ou sem ventilação, aumentando o número de mortes por intoxicação com monóxido de carbono (SIRCAR et al, 2015). Em setembro de 2017, vários casos deste tipo foram noticiados em decorrência da passagem do furacão Irma pela América

Central e EUA (STEINBUCH, 2017; LOTAN; OCASIO, 2017; REISNER; FINK; YEE, 2017).

As estatísticas de mortes por intoxicação com CO não intencionais e não relacionadas a incêndios entre 2010 e 2015 nos EUA mostradas na Figura 1 são fornecidas pelo Centro de Controle e Prevenção de Doenças (*Centers for Disease Control and Prevention*). Do total de 2.244 mortes nesse período, nota-se uma incidência maior entre os meses de dezembro e março, quando é inverno no hemisfério norte. Este fato está relacionado ao uso de fontes alternativas de aquecimento durante os dias frios, que geralmente funcionam a combustíveis como carvão e gás. A combinação de ambientes fechados e fontes de aquecimento emissoras de CO mostra-se um fator preponderante para o aumento no número de mortes.

Figura 1 – Mortes por intoxicações com monóxido de carbono acidentais e não relacionadas a incêndios de 2010 a 2015 nos Estados Unidos



Fonte: adaptado de Vera (2017).

Entre 1999 e 2012, 34.215 mortes por intoxicação com CO foram reportadas nos EUA. Destas, 6.136 foram não intencionais e não relacionadas a incêndios. A maioria dos casos (64%) ocorreu dentro da própria residência da vítima (SIRCAR et al, 2015). Além do valor inestimável de se perder uma vida, um estudo recentemente estimou os custos médicos e hospitalares relacionados a intoxicações por CO acidentais e não relacionadas a incêndios de 2010 a 2014, avaliando as perdas entre 37,3 e 43,1 milhões de dólares por ano (RAN; NURMAGAMBETOV; SIRCAR, 2017).

Embora o uso de sensores de gás possam reduzir significativamente esses casos de morte, apenas 30% das residências nos EUA possuem sensores instalados (SIRCAR et al, 2015). Segundo um estudo realizado em 2011, 57% dos sensores instalados falharam em detectar a presença de CO quando testados (RYAN; ARNOLD, 2011). Ao contrário das intoxicações devidas a incêndios, quando a fumaça é evidente, vítimas de intoxicações não relacionadas a incêndios não sentem a presença do gás a menos que um alarme alerte-as. Isso demonstra a necessidade de novos sensores, mais sensíveis e eficientes, para a detecção de monóxido de carbono.

A utilização de dispositivos sensores de gás é uma forma interessante de detecção. Estes são práticos, pois permitem análises *in situ* e podem ser operados por leigos. Estes dispositivos também vêm contribuir para o conhecimento da atmosfera a qual estamos expostos, em ambientes específicos bem como para a segurança pessoal, com sistemas de alarmes de gás de cozinha e monóxido de carbono.

Atualmente, a principal diferença entre os sensores de gás comerciais e os instrumentos analíticos clássicos é a relação custo e exatidão das análises. Dispositivos analíticos (como cromatógrafos e espectrômetros) são complexos e de custo elevado, além de necessitarem de constante manutenção e calibração. Neste sentido, dispositivos sensores são compactos, controlados remotamente e de baixo custo. Entretanto, apesar dos recentes progressos alcançados, ainda devem ser superados problemas como consistência, durabilidade do dispositivo, confiabilidade e pós-processamento dos dados coletados (KUMAR et al, 2015).

O dióxido de cério (CeO_2), ou céria, é um candidato promissor como componente de sensores de gás (TEMERK; IBRAHIM, 2016). O mecanismo adotado pelo CeO_2 durante a detecção de gases é diferente da usada geralmente em óxidos semicondutores comuns. Para materiais semicondutores, o processo de detecção, na maioria das vezes, é baseado em reações que ocorrem na superfície. Geralmente, o oxigênio disponível é adsorvido na superfície das ligações pendentes. Assim, um elétron da banda de condução é transferido e há uma redução da condutância elétrica do material. Por outro lado, o CeO_2 exibe relativamente alto grau de mobilidade de oxigênio em sua superfície e também dentro da rede cristalina (TEMERK; IBRAHIM, 2016). A céria, um semicondutor tipo-n não estequiométrico puro (CeO_{2-x}) possuindo uma alta condutividade do íon oxigênio em pressões parciais de oxigênio de 10^5 Pascal ou menos, é capaz de agir como um material sensor de monóxido de carbono devido a sua boa estabilidade estrutural e altos níveis de mobilidade de oxigênio. Além disso, vacâncias de oxigênio podem ser introduzidas pela substituição de uma fração de céria com

óxidos trivalentes, como Eu_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , e La_2O_3 para aumentar a sua condutividade iônica (SHIN; IDA; ISHIHARA, 2011). Portanto, considerando as propriedades excepcionais da céria, espera-se obter um material sensor seletivo, sensível e eficiente, que possibilite seu uso em dispositivos sensores de gás e que ajude a diminuir os casos de intoxicação por monóxido de carbono e, conseqüentemente, salve vidas.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar nanopartículas de dióxido de cério puro e dopado com európio com três estequiometrias distintas ($\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$, com valores de x iguais a 0, 0,04, 0,08 e 0,12) obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, para posterior fabricação dos filmes espessos e caracterização de suas propriedades visando sua aplicação como sensor de monóxido de carbono. É ainda objetivo explicar o comportamento em termos de microestrutura, composição e defeitos das nanoestruturas e filmes fabricados.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Ao longo do projeto espera-se alcançar os seguintes objetivos específicos:

- a. Sintetizar pós de CeO_2 puro e dopados com Eu_2O_3 ($\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$, com valores de x iguais a 0, 0,04, 0,08 e 0,12) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, com distribuição de tamanho de partícula estreita e na escala nanométrica e com uma grande relação superfície-volume;
- b. Caracterização microestrutural e morfológica dos pós obtidos, avaliando a influência dos parâmetros de síntese nas suas propriedades;
- c. Preparar e caracterizar os filmes sensores obtidos a partir dos pós com as estequiometrias desejadas e depositados manualmente sobre substratos de alumina;
- d. Avaliar as propriedades sensoras dos filmes obtidos visando a sua aplicação como sensor de monóxido de carbono, considerando os efeitos da adição de diferentes concentrações do dopante mediante parâmetros como temperatura de trabalho, tempo de resposta e tempo de recuperação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOTECNOLOGIA

O enorme potencial da nanotecnologia já havia sido demonstrado por Richard Feynman em 1959, quando o famoso físico ministrou a palestra intitulada *There's Plenty of Room at the Bottom* (em português: Há muito espaço lá embaixo), na qual mostrou todo o avanço científico e tecnológico que a manipulação e controle da matéria em pequena escala poderiam propiciar (FEYNMAN, 1960). Entretanto, o termo “nanotecnologia” foi usado pela primeira vez somente anos depois, em 1974, por Norio Taniguchi (TANIGUCHI, 1974). O campo da nanotecnologia e nanociência ganhou notoriedade na década de 80, graças à invenção do microscópio de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope* – STM) e à publicação dos primeiros trabalhos relacionados ao tema (DREXLER, 1981, 1987).

A nanotecnologia envolve o controle e manipulação da matéria em escala atômica ou molecular, com dimensões entre 1 e 100 nanômetros (nm), de modo a criar novas estruturas, dispositivos e sistemas em que novas propriedades ligadas ao tamanho permitam novas aplicações (CONTRERAS; RODRIGUEZ, 2017; HORNYAK et al, 2008).

Para que um material possa ser considerado uma nanoestrutura, pelo menos uma de suas dimensões deve estar entre 1 nm e 100 nm. Podem, ainda, serem definidos como materiais policristalinos, mono ou multifásicos, com tamanhos de grão na escala nanométrica (KEAR; COLAIZZI; LIAO, 2011). Podem ser nanopartículas, clusters atômicos, nanofilmes, nanofios, nanotubos, nanowhiskers, nanorecobrimentos, nanocubos, entre outros (ORTEGA et al, 2014; CULEBRAS et al, 2016; ZHANG et al, 2017; CHEN et al, 2013; XU et al, 2015; CANOVIC et al, 2013; BHATT; NAGARAJ; SURESH, 2017) [22-28]. A grande variedade de morfologias faz com que as nanoestruturas se tornem de grande interesse tecnológico nas mais diversas áreas, como: energia, eletrônica, medicina, saúde, segurança, etc (CONTRERAS; RODRIGUEZ, 2017).

Na escala nanométrica, os materiais apresentam propriedades (físicas, químicas, ópticas, elétricas) diferentes daquelas encontradas quando em forma de sólido estendido (forma de volume ou *bulk*). Com a redução de escala, fenômenos eletrostáticos, como as forças de Van der Waals, ganham relevância, enquanto forças macroscópicas, como a força gravitacional, tornam-se desprezíveis.

A área superficial das nanoestruturas é elevada quando comparada a outras estruturas em escalas maiores, isto é, a proporção de átomos presentes na superfície aumenta em relação

à quantidade de átomos no seu interior. Os átomos da superfície são mais reativos, uma vez que possuem ligações incompletas e fornecem estados eletrônicos adicionais (RÓZ et al, 2014). Assim, a elevada área superficial das nanopartículas aumenta sua reatividade e as tornam propícias para aplicações catalíticas. Por exemplo, o ouro (metal inerte na sua forma de *bulk*), torna-se um excelente catalisador na forma de nanopartículas de 5 nm de diâmetro (HVOLBAEK, 2007). Altos valores de área de superfície também são um requisito para aplicações como materiais sensores, fornecendo numerosos sítios para a adsorção de gases. Outra consequência da reatividade das nanoestruturas é sua tendência em formar aglomerados.

O diâmetro crítico (de 10 a 20 nm) em nanopartículas magnéticas não fornece volume suficiente para a formação de vários domínios magnéticos, possuindo assim um único domínio. Isto faz que o comportamento dos momentos magnéticos das partículas seja similar ao paramagnetismo de materiais em escala macro, mas com um momento total várias ordens de magnitude maior, gerando o fenômeno do superparamagnetismo (RÓZ et al, 2014). As propriedades ópticas também variam em função da dimensão da partícula. Em nanopartículas com tamanho inferior ao da radiação incidente, os elétrons podem ficar aprisionados no seu interior, o que induz alterações no *band gap* (diferença de energia entre o nível mais energético da banda de valência e o nível menos energético da banda de condução) e nos níveis eletrônicos do material (principalmente em semicondutores). Assim, pode-se dizer que ocorrem configurações eletrônicas distintas daquelas observadas nos mesmos materiais em escala macroscópica, e, como resultado, observa-se a variação de cor da amostra. Nota-se, portanto, que as propriedades dos materiais mudam significativamente quando vistas em escala nanométrica, introduzindo novas características com grande potencial para a inovação tecnológica.

As propriedades das nanoestruturas estão intimamente relacionadas ao seu método de síntese. Esses métodos são divididos em dois grandes grupos: *bottom-up* (de baixo para cima) e *top-down* (de cima para baixo). Nos métodos *bottom-up*, o processo parte de precursores atômicos, que se organizam átomo por átomo, molécula por molécula, formando *clusters* e, subsequentemente, nanoestruturas. Os processos *top-down* partem de materiais em forma de *bulk*, reduzindo-os a partículas de escala nanométrica (RÓZ et al, 2014; CONTRERAS; RODRIGUEZ; TAHA-TIJERINA, 2017).

Os processos *top-down* incluem a litografia e desgaste físico. Esses processos têm como vantagem a alta homogeneidade e a construção das estruturas nos locais desejados. Por

outro lado, há dificuldades na construção de objetos 3D e os custos dos equipamentos são elevados (principalmente quando as estruturas têm alta resolução).

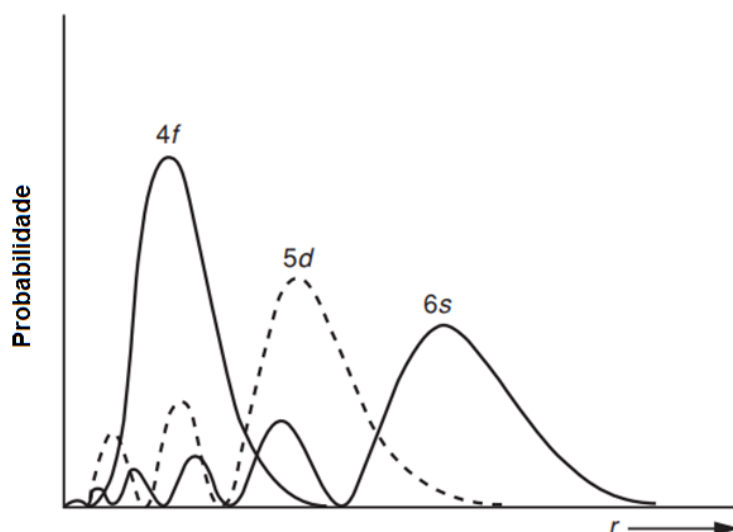
Os processos *bottom-up*, por sua vez, envolvem diversos tipos de síntese química: co-precipitação, método hidrotermal, sol-gel (LIYING et al, 2015; OLIVEIRA, 2011). As vantagens desses processos são a síntese a baixas temperaturas, elevada pureza, baixo tempo e custo de síntese, bom controle estequiométrico e morfológico, além de outras vantagens como possibilidade de trabalhar com soluções aquosas e a não necessidade de controle rigoroso da atmosfera. Diante destas vantagens, estas rotas de síntese tornam-se de grande interesse científico e tecnológico.

3.2 CÉRIO

O termo “terra-rara” é utilizado para designar 15 elementos da tabela periódica pertencentes à família do Lantânio. A série começa com o próprio Lantânio, de número atômico 57, e termina com o Lutécio, de número atômico 71. Os elementos Escândio e Ítrio, embora não sejam realmente terras-raras, assim são considerados devido à similaridade de suas propriedades químicas e físicas com as dos lantanídeos (GARCÍA et al, 2017). Ao contrário do que o termo “terra-rara” possa sugerir, estes elementos são bastante abundantes na crosta terrestre, sendo o Cério o de maior abundância entre eles. Até mesmo o Lutécio, um dos mais raros dos lantanídeos, está presente na crosta em concentrações maiores que a Prata e a Platina, por exemplo. A Monazita e Bastnasita são os principais minérios fontes de Cério e outros lantanídeos, com 43 e 49,1% de Cério, respectivamente (COTTON, 2013).

Os elementos terras-raras têm como principal característica o preenchimento gradual do orbital 4f, enquanto suas camadas mais externas (orbitais $6s^2$ ou $6s^2$ e $5d^1$) permanecem inalteradas. Assim, como o orbital 4f está mais próximo do núcleo que os orbitais 6s e 5d (Figura 2), estes elementos são conhecidos como elementos de transição interna (FERREIRA, 2013). Essa característica não permite que os elétrons do orbital 4f participem de ligações químicas, resultando na similaridade de propriedades entre os terras-raras (ZEPF, 2013).

Figura 2 – Funções de onda para os orbitais 4f, 5d e 6s em função do raio



Fonte: adaptado de Cotton (2013).

A configuração eletrônica dos elementos da série do Lantânio segue em geral o padrão $[\text{Xe}]4f^n 5d^0 6s^2$, com n variando de 0 a 14. São exceções a esse padrão o Lantânio, Cério, Gadolínio e Lutécio. A Tabela 1 mostra a configuração eletrônica dos lantanídeos e seus íons mais comuns. Ao formar íons, os elétrons dos orbitais 5d e 6s são retirados primeiro, resultando em cátions com um estado de valência $3+$, embora valências $2+$ e $4+$ também sejam encontradas. O Cério possui número atômico 58, com configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$, e apresenta dois estados de oxidação, de valências $3+$ (Ce^{3+}) e $4+$ (Ce^{4+}) (COTTON, 2013). Seu óxido mais estável é o CeO_2 .

Tabela 1 – Configuração eletrônica dos lantanídeos e de seus íons mais comuns

Elemento	Átomo	Íon		
		Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}
La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$		$[\text{Xe}]$	
Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$		$[\text{Xe}] 4f^1$	$[\text{Xe}]$
Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$		$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$
Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$
Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$		$[\text{Xe}] 4f^4$	
Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^5$	
Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$	$[\text{Xe}] 4f^6$	
Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$		$[\text{Xe}] 4f^7$	
Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$		$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^7$
Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$
Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$		$[\text{Xe}] 4f^{10}$	
Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$		$[\text{Xe}] 4f^{11}$	
Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	
Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	
Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$		$[\text{Xe}] 4f^{14}$	

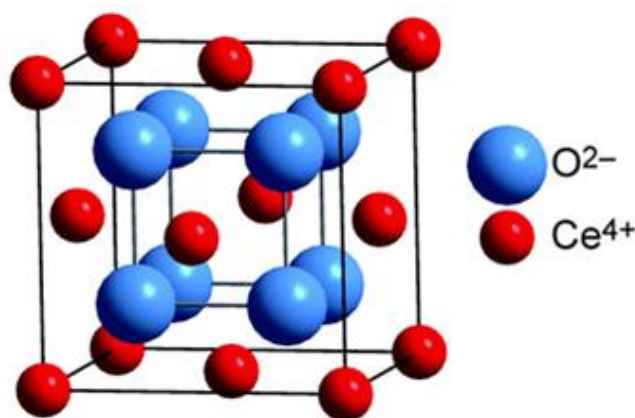
Fonte: adaptado de Cotton (2013).

3.3 DIÓXIDO DE CÉRIO

O cério combina-se com o oxigênio para formar dois óxidos com estequiometrias distintas: um sesquióxido (Ce_2O_3) para o íon Ce^{3+} e dióxido de cério (CeO_2) para seu estado de oxidação mais estável (Ce^{4+}) (COTTON, 2013).

O dióxido de cério, ou simplesmente céria, cristaliza-se na estrutura fluorita (CaF_2), com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ e parâmetro de rede igual a 5,411 Å (GANGOPADHYAY et al, 2014). Esta estrutura pode ser vista como uma sobreposição de um arranjo de cátions de cério (IV) organizados em uma estrutura cúbica de face centrada e de ânions de oxigênio organizados em uma estrutura cúbica simples, sendo que cada íon de cério é coordenado por oito íons de oxigênio, enquanto cada íon de oxigênio é coordenado tetraedricamente por quatro íons de cério (Figura 3). Seu sesquióxido apresenta estrutura hexagonal de grupo espacial $\text{P}\bar{3}\text{m}1$, com dois átomos de cério e três de oxigênio por célula unitária (SKORODUMOVA et al, 2001).

Figura 3 – Estrutura tipo fluorita do dióxido de cério.



Fonte: adaptado de Souza; Ramadan; Hörner (2012).

O cério, assim como outros terras-raras, possui características únicas devido ao preenchimento incompleto do orbital 4f. A maioria de suas aplicações está relacionada à sua habilidade de liberar ou absorver oxigênio (OSC, do inglês *Oxygen Storage Capacity*) (KALAMUEI et al, 2015), resultado da facilidade com que o CeO_2 é reduzido a Ce_2O_3 devido à proximidade de suas estabilidades termodinâmicas. Essa transição CeO_2 - Ce_2O_3 é explicada pela formação e movimentação de vacâncias de oxigênio (V_o), processo relacionado à localização/deslocalização de elétrons nos orbitais 4f do cério (CALVACHE-MUÑOZ; PRADO; PÁEZ, 2017). A presença de vacâncias de oxigênio aumenta a fração de íons Ce^{3+} na rede cristalina, de modo a manter a neutralidade de cargas. O processo de formação de uma vacância durante a redução do CeO_2 é demonstrada pela notação de Kröger-Vink (KROGER; VINK, 1958):

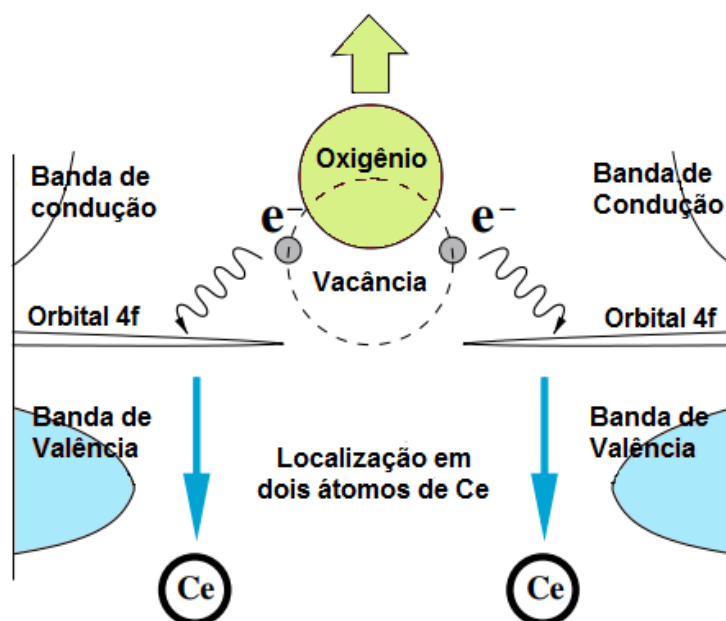


Nota-se que a formação da vacância de oxigênio ($\text{V}_\text{o}^{\cdot\cdot}$) é acompanhada pela localização dos elétrons transferidos do orbital 2p do oxigênio ($\frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$) para os orbitais 4f do cério, causando a redução de Ce^{4+} a Ce^{3+} ($2 \text{Ce}_{\text{Ce}}^{\cdot}$) (CALVACHE-MUÑOZ; PRADO; PÁEZ, 2017). Essa reação forma um composto não estequiométrico (CeO_{2-x}).

No CeO_2 , os quatro elétrons da camada de valência do cério ($6s^2 5d^1 4f^1$) são transferidos para o orbital 2p de dois oxigênios. Considerando uma rede cristalina perfeita, cada íon de oxigênio está situado no centro de um tetraedro com íons Ce^{4+} nos vértices. Ao deixar a sua posição na rede, gerando uma vacância, os dois elétrons cedidos pelo cério para o

orbital 2p do oxigênio são deixados para trás. Esses elétrons então ocupam o orbital com o menor estado de energia possível, sendo este o orbital 4f do cério (Figura 4). Esse processo de formação de vacâncias é a base para a capacidade do CeO_2 de armazenar oxigênio (SKORODUMOVA et al, 2002).

Figura 4 – Processo de formação de vacâncias de oxigênio no dióxido de cério com a localização dos elétrons no orbital 4f



Fonte: adaptado de Skorodumova et al (2002).

Em outras palavras, a redução do CeO_2 pode ser vista como a formação, migração e ordenação de complexos $\text{Ce}^{3+}\text{-Vo}$. A vacância é formada primeiramente na superfície, migrando para o interior da rede cristalina ao mesmo tempo em que átomos de oxigênio fazem o caminho contrário (para a superfície). Cálculos quânticos mostram que o defeito estrutural mais estável para o dióxido de cério é $\text{Ce}^{3+}\text{-Vo-Ce}^{3+}$ (CHOUDHURY; CHOUDHURY, 2012).

A condutividade iônica do CeO_2 pode ser melhorada através da dopagem com um óxido terra-rara, devido ao aumento no número de vacâncias de oxigênio como resultado da introdução de cátions de menor valência na rede (a maioria dos lantanídeos possui estado de oxidação 3+) (NAKAYAMA; MARTIN, 2009). O aumento das vacâncias promove uma rápida difusão de íons de oxigênio, propriedade característica dos chamados Condutores

Rápidos de Íons (FCI – *Fast Ion Conductors*). É importante notar que este processo é reversível e depende das condições externas, ricas ou pobres em oxigênio.

As distintas propriedades do óxido de cério, como resistência mecânica, condutividade de íons oxigênio, estabilidade térmica, capacidade de armazenamento de oxigênio, entre outras (ZHANG; CHEN, 2016), permite o seu uso nas mais diversas aplicações.

Estudos mostram que o uso de CeO_2 em filmes depositados sobre substratos de vidro para proteção contra raios solares aumentou a capacidade de absorção de raios UV do óxido de zinco (LIMA; MARTINS; SERRA, 2012). A céria é também um interessante material para aplicação em catálise, devido à sua já citada capacidade de absorver e liberar oxigênio através da transição reversível entre Ce^{4+} e Ce^{3+} (YOUNIS; CHU; LI, 2016). A mobilidade das vacâncias de oxigênio e sua consequente elevada condutividade iônica também faz da céria um promissor eletrólito sólido para células de combustível (GANGOPADHYAY et al, 2014). A aplicabilidade da céria em sensores de gás faz uso de uma combinação de propriedades, como mobilidade de vacâncias, capacidade de armazenar oxigênio, condutividade iônica e sua resposta em termos de resistividade mediante a interação com gases como o monóxido de carbono (DEUS et al, 2016).

Diversos métodos de obtenção do dióxido de cério são conhecidos: síntese sonoquímica, via microemulsão, síntese mecanoquímica, decomposição térmica, spray-pyrolysis, síntese solvotérmica e hidrotérmica, métodos sol-gel (ZDRAVKOVIĆ et al, 2015). Dentre esses métodos, o hidrotérmico se destaca como um método de síntese a baixas temperaturas, com baixo consumo de energia e que possibilita a síntese de nanoestruturas de alta qualidade (DEUS et al, 2016).

3.4 DIÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM EURÓPIO

A dopagem é o processo de inserir intencionalmente, e de maneira controlada, impurezas na rede cristalina de um composto hospedeiro para obter uma solução sólida. Deste modo, espera-se que suas propriedades sejam alteradas ou amplificadas, visando seu uso em novas aplicações (LÓPEZ et al, 2018). Para que a solução sólida extensiva seja obtida, sem a presença de segunda fase, alguns fatores conhecidos como Regras de Hume-Rothery (HUME-ROTHERY; HAWORTH; SMALLMAN, 1969) devem ser analisados:

- (i) A diferença de tamanho atômico entre soluto e solvente deve ser reduzida. Se os raios diferirem em mais de 15% a solubilidade será pequena;
- (ii) As estruturas cristalinas devem ser preferencialmente as mesmas;

- (iii) O soluto deve ter um estado de oxidação menor que o solvente;
- (iv) As eletronegatividades dos elementos devem ser próximas, de modo que a possibilidade de formação de compostos entre eles sejam reduzidas.

Cátions metálicos com raio iônico e eletronegatividade próximos do cério são considerados os mais apropriados para modificações estruturais e químicas do CeO_2 . A Tabela 2 mostra a comparação entre as características do cério e európio.

Tabela 2 – Propriedades elementares do cério e európio

Elemento	Raio iônico (Å)	Eletronegatividade	Estrutura	Valência
Cério (Ce^{4+})	0,97	1,12	CFC	4+
Európio (Eu^{3+})	1,07	1,2	CCC/Monoclínica	3+

Fonte: Cotton (2013).

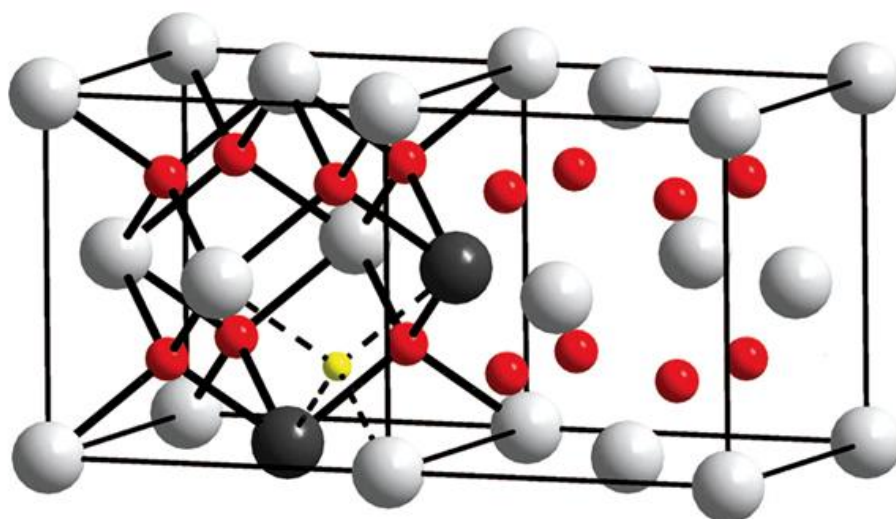
Levando em conta as regras de Hume-Rothery, nota-se que a maior diferença está na estrutura cristalina dos dois materiais, embora o raio iônico e a eletronegatividade sejam próximos. Diferenças nas propriedades dos materiais levam à existência de um limite de solubilidade. O íon de európio possui um limite de solubilidade de 10% no sistema da céria, conforme determinado por Anjana et al (2010).

Por apresentarem boas propriedades paramagnéticas e óticas, elementos terras-raras têm sido largamente utilizados para a dopagem da céria, melhorando sua atividade, seletividade e estabilidade térmica (HERNÁNDEZ et al, 2011). Ao ser dopado com um elemento da série dos lantanídeos (como Gd^{3+} , La^{3+} , $\text{Eu}^{3+/2+}$, $\text{Pr}^{4+/3+}$, entre outros), um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio na rede cristalina da céria é esperado. Isto promove uma maior migração dos íons oxigênio pela estrutura do óxido, permitindo uma alta condutividade iônica. A dopagem mais comumente empregada para o CeO_2 é aquela em que íons trivalentes são introduzidos substitucionalmente na sua estrutura cristalina, gerando vacâncias de oxigênio para preservar a neutralidade elétrica. Considerando a dopagem do dióxido de cério com európio, a Equação 2 pode ser escrita:



onde, de acordo com a notação de Kröger-Vink, Eu'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon Eu^{3+} , $\text{O}^{\times}_{\text{O}}$ representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ é a vacância de oxigênio duplamente ionizada. Espera-se, assim, que a condutividade iônica e a capacidade da céria de armazenar ou liberar oxigênio aumentem, propriedades estas particularmente interessantes para aplicações em sensores de gás. A Figura 5 ilustra a dopagem do dióxido de cério com európio. À direita, nota-se a estrutura cristalina da céria sem defeitos, com as esferas vermelhas representando ânions O^{2-} e as cinzas cátions Ce^{4+} . À esquerda, dois cátions Eu^{3+} (esferas pretas) substituem dois cátions Ce^{4+} , resultando em uma vacância de oxigênio (esfera amarela).

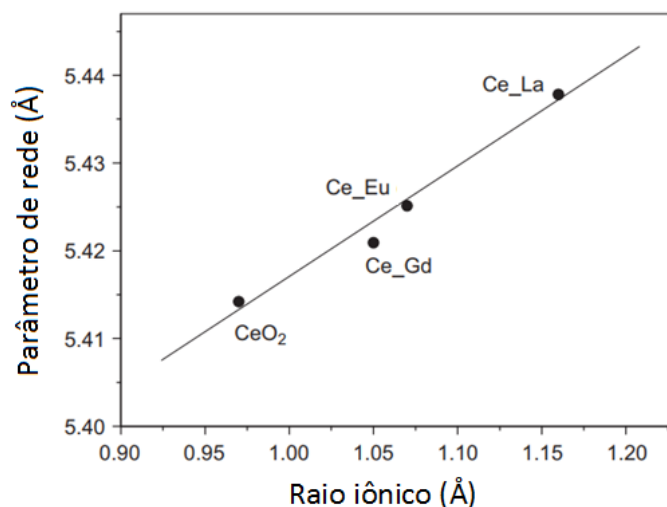
Figura 5 – Estrutura cristalina do CeO_2 dopado com európio (esquerda) e sem defeitos (direta)



Fonte: Melchionna; Fornasiero (2014).

A dopagem da céria com cátions terras-raras como Samário, Lantânio, Gadolínio e Praseodímio melhora suas propriedades físico-químicas (SINGHANIA; BHASKARWAR, 2018; COLES-ALDRIDGE; BAKER, 2018). Esses cátions trivalentes introduzem tensões na rede cristalina, resultando em amplas vacâncias de oxigênio (RANGASWAMY; SUDARSANAM; REDDY, 2015). Hernández et al (2011) mostra que a dopagem com 10% de európio promove um aumento no parâmetro de rede da célula unitária do CeO_2 (Figura 6), com uma variação intermediária aos cátions Gd^{3+} e La^{3+} . Essa variação é proporcional ao tamanho do raio iônico dos dopantes. Também segundo Hernández, o dióxido de cério dopado com európio obteve um poder de oxidação de monóxido de carbono maior quando comparado aos também terras-raras Lantânio e Gadolínio.

Figura 6 – Parâmetro de rede do CeO₂ em função do cátion dopante



Fonte: adaptado de Hernández et al (2011).

A coloração do dióxido de cério é também muito sensível à presença de outros lantanídeos. De coloração amarelo-pálido quando puro, quantidades tão pequenas quanto 0,02% de praseodímio resultam em uma coloração marrom-amarelada devido a transições $Ce^{4+} - Pr^{3+}$ (MORGENSEN; SAMMES; TOMPSETT, 2000).

Portanto, a dopagem do dióxido de cério com terras-raras tem sido muito estudada por induzir excelentes propriedades ópticas, estabilidade térmica e química, elevada condutividade iônica, elevada capacidade de armazenar e liberar oxigênio e forte absorção de raios ultravioleta (UV) (HE et al, 2015).

3.5 SENSORES DE GÁS

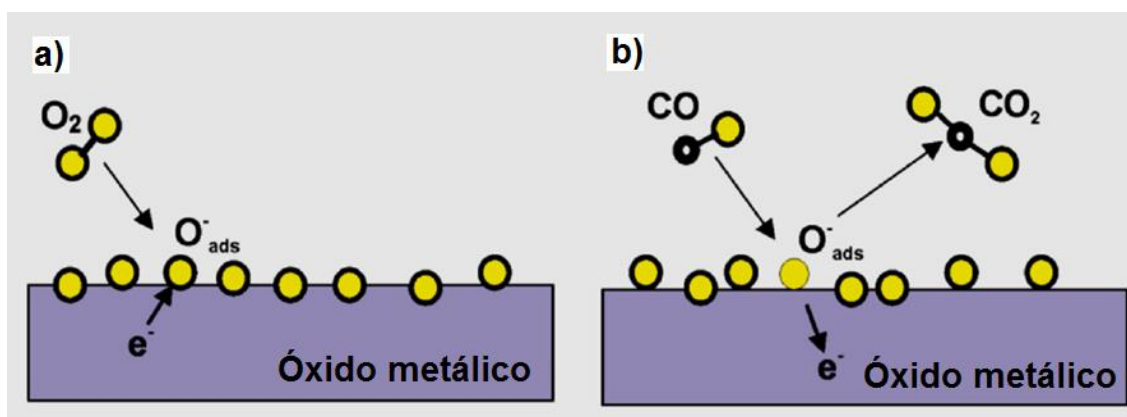
A detecção de gases é de suma importância em diversos campos, como controle de processos industriais, controle da emissão de poluentes, segurança doméstica, monitoramento da poluição ambiental, entre outros. Entre as técnicas disponíveis hoje para a detecção de gases, os sensores sólidos baseados em óxidos metálicos semicondutores são os mais promissores. Por definição, esses sensores são dispositivos projetados para monitorar a concentração de determinados gases no ambiente ao qual está exposto. Esses dispositivos são populares atualmente e estão presentes em fábricas, laboratórios, hospitais e casas (MIRZAEI; NERI, 2016).

Os dispositivos detectores devem ter características como alta sensibilidade, estabilidade, reversibilidade e seletividade, ao mesmo tempo em que devem consumir pouca

energia, serem baratos e fáceis de usar (FLEISCHER; LEHMANN, 2012). Os óxidos metálicos semicondutores, principalmente os tipo-n, têm atraído considerável atenção justamente por apresentarem, além das características supracitadas, outras vantagens como resposta rápida, dimensões reduzidas, portabilidade, design simples, simplicidade de fabricação e detecção em tempo real (MIRZAEI et al, 2016).

O mecanismo responsável pela resposta do sensor, embora ainda controverso, está relacionado às reações que ocorrem na superfície do semicondutor quando exposto a determinados gases. Nestes materiais, a exposição ao ar faz com que oxigênio seja adsorvido na sua superfície e forme oxigênio aniônico ao capturar elétrons da banda de condução (Figura 7a). Estes elétrons ficam aprisionados ao oxigênio, formando uma região de depleção na superfície e, assim, aumentando a resistência elétrica do sensor.

Figura 7 – Etapas do mecanismo de resposta do sensor: a) Adsorção de oxigênio na superfície formando oxigênio aniônico e aprisionamento do elétron e b) Remoção do oxigênio aniônico pelo CO e liberação do elétron para a condução



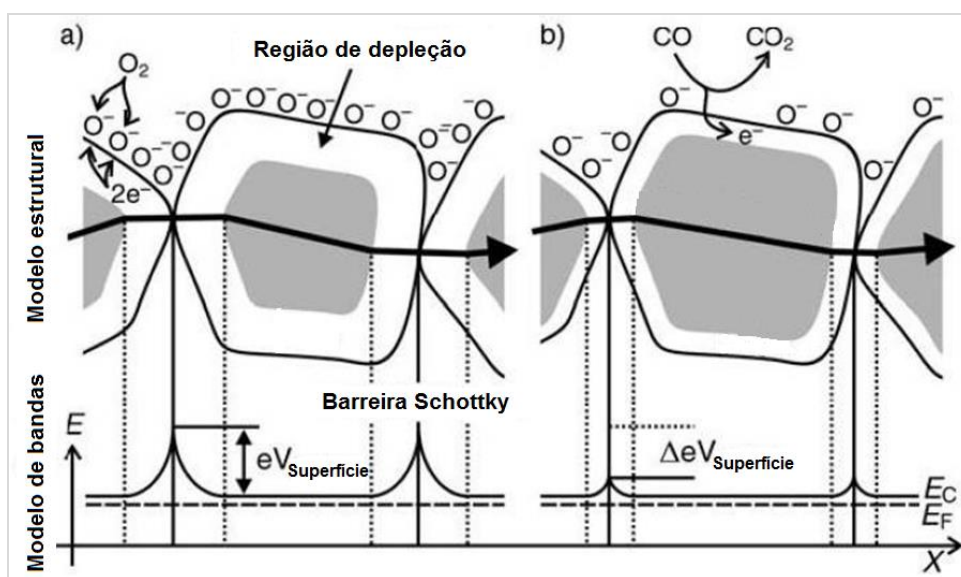
Fonte: adaptado de Mirzaei; Neri (2016).

Ao entrar em contato com um gás redutor, como o monóxido de carbono, o oxigênio aniônico interage com o CO, de modo a formar dióxido de carbono (Figura 7b). Com isso, o elétron aprisionado volta para a banda de condução, o que é seguido de uma diminuição da resistência do sensor e consequente aumento da condutividade. Portanto, é a variação da resistência (ou condutividade) do sensor o parâmetro responsável pela detecção do gás (MIRZAEI et al, 2016; WANG et al, 2010; ZHU; ZENG, 2017).

O dióxido de cério é um semicondutor no qual as vacâncias de oxigênio são os defeitos dominantes e se comportam como doadores de elétrons. A resistência elétrica desses

tipos de sensores de gás há muito tem sido considerada como governada por barreiras de Schottky (barreira de potencial ao movimento dos elétrons) na superfície das partículas ou grãos. Portanto, a formação de barreiras intergranulares e o transporte eletrônico entre as partículas são processos chave para se entender o mecanismo de condução eletrônica. A adsorção de diferentes gases é acompanhada por mudanças na altura dessas barreiras de potencial e, deste modo, o transporte eletrônico e consequentemente a resistência do material sensor muda (ALDAO et al, 2014). A Figura 8 mostra o mecanismo de condução estrutural e por bandas que é usualmente aceito para óxidos semicondutores tipo-n durante a exposição a atmosferas redutoras e oxidantes. A região de depleção (região que contém as cargas espaciais) é maior na Figura 8a devido à presença do oxigênio adsorvido em toda a superfície do sensor e do aprisionamento dos elétrons nesta região. Isto faz com que as barreiras de Schottky no contato entre as partículas sejam maiores, ou seja, causa um maior dobramento da banda de condução (E_C), com uma diferença de energia dada por $eV_{\text{superfície}}$, diminuindo a condutividade. Quando em contato com o CO, este é oxidado a CO_2 pelo oxigênio adsorvido na superfície, levando a uma diminuição do número de espécies O^- adsorvidas (Figura 8b). Consequentemente, a região de depleção diminui de tamanho e a altura e largura das barreiras de Schottky são reduzidas (diferença dada por $\Delta eV_{\text{superfície}}$), facilitando a condução do elétron por partículas diferentes e aumentando a condutividade (WANG et al, 2010).

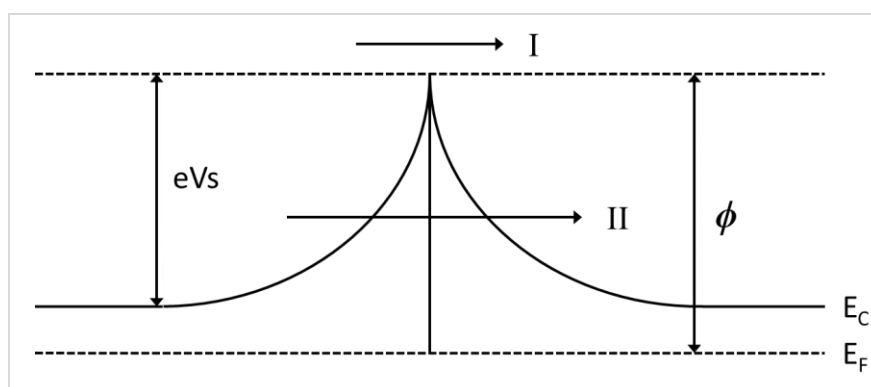
Figura 8 – Modelo estrutural e de bandas do mecanismo de condução do sensor quando não exposto (a) e exposto (b) a monóxido de carbono



Fonte: adaptado de Wang et al (2010).

A Figura 9 ilustra em detalhe o diagrama de dupla-barreira de Schottky na região onde ocorre o contato entre duas partículas. Apesar das prováveis complexidades envolvidas devido à aleatoriedade da estrutura, o modelo de partículas de formato cúbico e de tamanho homogêneo (modelo de *bricklayer*) é considerado. O maior ou menor dobramento (conhecido como *band bending*) da banda de condução influencia no mecanismo de condução dominante, que pode ser: termiônico, quando os elétrons adquirem energia suficiente para ultrapassar a barreira de potencial (mecanismo I), ou por tunelamento, quando os elétrons atravessam a barreira, sendo influenciado pela sua altura e largura (mecanismo II). A interação da atmosfera (reduzora ou oxidante) com a superfície do material sensor modifica a posição do nível de Fermi (E_F), que em troca altera a densidade de elétrons na superfície e, portanto, também modifica a resistência. (YAMAZOE; SHIMANOE, 2011)

Figura 9 – Diagrama de dupla-barreira de Schottky no contato entre duas partículas, onde eVs indica o dobramento da banda de condução (E_C), ϕ indica a altura da barreira em relação ao nível de Fermi (E_F), I é o mecanismo termiônico e II o de tunelamento.



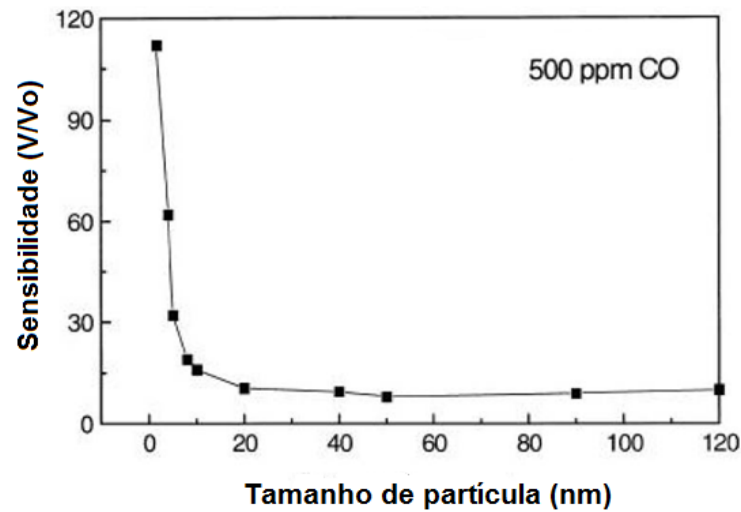
Fonte: adaptado de Aldao et al (2014).

O dióxido de cério, entretanto, é um semicondutor cujos elétrons responsáveis pela condução pertencem a orbitais internos incompletos (orbitais f), que tendem a formar bandas extremamente estreitas. Assim sendo, esses elétrons migram através da estrutura por um mecanismo de *hopping*, conforme verificado por Tuller (1977). O termo *hopping* é utilizado para descrever o mecanismo de tunelamento quântico assistido por fônons (vibrações da rede cristalina), que consiste no salto dos elétrons de um determinado estado localizado a outro por meio da absorção ou emissão de fônons, de modo a compensar a diferença de energia entre esses dois estados (HAYASHI; TOKURA; FUJIWARA, 2018).

Assim como portadores de carga podem ser gerados termicamente por meio da excitação de elétrons através do *band gap*, também é possível movimentar elétrons entre estados localizados por excitação térmica. Para isso, os elétrons devem executar saltos discretos de modo a superar a barreira energética que separa estes dois estados. Os elétrons podem saltar sobre essa barreira ou atravessá-la por tunelamento, o que depende do formato da barreira, da distância entre os estados localizados e da quantidade de energia térmica envolvida (BLYTHE; BLYTHE; BLOOR, 2005). Em cristais de elevada qualidade, a densidade de defeitos é muito pequena para que a condução por *hopping* ocorra, devido à grande distância que separa os estados. Porém, conforme a concentração de defeitos aumenta (por meio de dopagem, por exemplo), altera-se o nível de Fermi e a densidade de estados, e assim as conduções por *hopping* ou por tunelamento tornam-se possíveis.

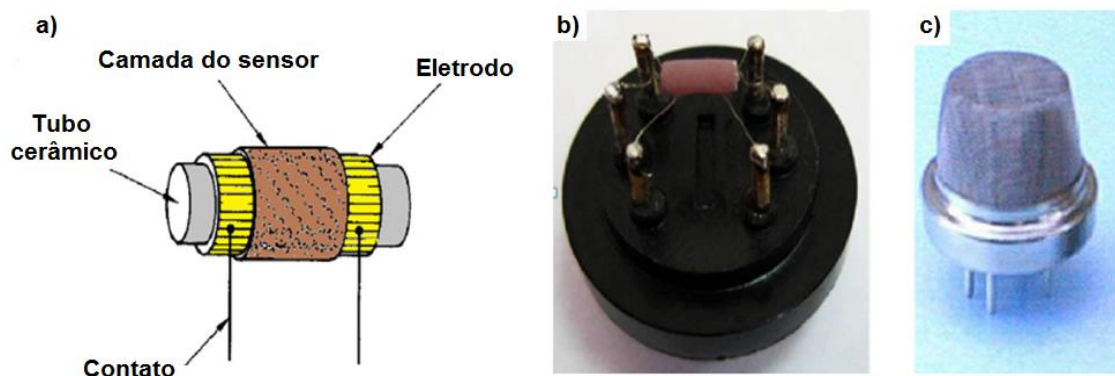
O uso de nanoestruturas é uma importante ferramenta para aumentar a sensibilidade dos sensores. A Figura 10, por exemplo, mostra o efeito da distribuição de tamanho de partículas de SnO₂ na sua sensibilidade (S) ao CO, que foi definida pelos autores como a razão entre a resistência quando exposto ao CO (V) e quando exposto ao ar (V₀) (LU et al, 2000). Nota-se que quanto menor o tamanho de partícula, maior é a sensibilidade. Esta característica advém do fato de que partículas com reduzida distribuição de tamanho possuem maior área de superfície específica, o que favorece a adsorção de mais espécies e leva a uma maior interação com o gás que se deseja detectar. Além da maior sensibilidade, isso permite ao sensor trabalhar em temperaturas menores, consumir menos energia e operar com segurança (MIRZAEI; NERI, 2016). A Figura 11a mostra esquematicamente um exemplo de como o material sensor (coloração marrom) é aplicado em um dispositivo sensor vendido comercialmente (sensor tipo Taguchi), com vistas do seu interior (Figura 11b) e exterior (Figura 11c).

Figura 10 – Efeito do tamanho de partícula sobre a sensibilidade ao CO



Fonte: adaptado de Lu et al (2000).

Figura 11 – Dispositivo sensor tipo Taguchi (a) vendido comercialmente, com vistas do seu interior (b) e exterior (c)



Fonte: Mirzaei; Neri (2016).

A Tabela 3 lista o uso do dióxido de cério no sensoriamento de alguns gases e seus respectivos parâmetros, conforme reportado previamente por diversos autores (WANG et al, 2018; LI et al, 2016; JASINSKI; SUZUKI; ANDERSON, 2003; BARRECA et al, 2007; IZU et al, 2012).

Tabela 3 – Parâmetros e respostas de sensores de cério a diferentes gases

Gás	Tamanho de partícula (nm)	Limite de detecção (ppm)	Tempo de resposta (s)	Temperatura de trabalho (°C)
NH₃	8-12	0,5	32	25
H₂S	8-12,5	0,05	20	25
O₂	20	-	-	580-700
NO₂	40	1	300	200
CO	<10	100	-	400

Fonte: Wang et al (2018; Li et al (2016); Jasinski; Suzuki; Anderson (2003); Barreca et al (2007); Izu et al (2012).

O dióxido de cério modificado com sílica mostrou uma melhor resposta ao gás NH₃ e um menor limite de detecção em comparação com o dióxido de cério puro, além de boa estabilidade, reversibilidade e seletividade (WANG et al, 2018). A detecção de H₂S a partir de nanofios de CeO₂ mostrou boa sensibilidade, rápida resposta e recuperação, baixo limite de detecção e boa estabilidade à temperatura ambiente (LI et al, 2016). O uso da céria como sensor de oxigênio foi reportado por (JASINSKI; SUZUKI; ANDERSON, 2003), onde os sensores compostos de filmes finos ou espessos de CeO₂ operaram em diferentes pressões parciais de oxigênio. Para o NO₂, a resistência elétrica do sensor não retornou ao seu valor original após a exposição, mostrando que a resposta para este gás é irreversível (BARRECA et al, 2007). A detecção de monóxido de carbono pela céria também foi investigada, evidenciando um rápido decréscimo da resistência mediante a exposição ao CO (IZU et al, 2012; MICHEL; PRECIADO, 2014). Outros autores também investigaram o uso do dióxido de cério como sensor de umidade e hidrogênio gasoso (XIE et al, 2015; MOTAUNG et al, 2018).

3.6 MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISITIDO POR MICRO-ONDAS (HAM)

3.6.1 Método hidrotermal convencional

O termo hidrotermal está intimamente relacionado com a Geologia. Ele foi usado pela primeira vez por Sir Roderick Murchison, no século 19, para descrever a formação de minerais em soluções aquosas aquecidas a partir do magma. Desde então, enorme esforço tem

sido empregado no entendimento dos mecanismos de reação, desenvolvimento de novos métodos hidrotermais e síntese de novos materiais. Hoje, químicos comumente referem-se à síntese hidrotermal como a síntese por reações químicas de substâncias em uma solução aquosa selada e aquecida a temperaturas altas (100°C - 1000°C) e pressões apropriadas (1 - 100 MPa) (XU; PANG; HUO, 2011).

Esta técnica é considerada uma das mais convenientes e práticas, uma vez que não somente dispensa o uso de equipamentos sofisticados, processos complicados e procedimentos elaborados de preparação, como também fornece bom controle sobre a homogeneidade, tamanho de partícula, composição química, fases e morfologia dos produtos formados. O método consiste em dissolver sais e complexos metálicos em água (hidrotermal) ou solventes (solvotermal) aquecidos a altas temperaturas e sobre pressão em recipientes selados (como autoclaves). A reação química acontece por muitas horas, tipicamente de 6 a 48 horas, levando à nucleação e crescimento de nanoestruturas. O produto obtido possui estrutura cristalina relativamente incontaminada, e que, portanto, não requer purificação ou tratamento posterior (MIRZAEI; NERI, 2016).

Durante o processo de síntese, o precursor (um sal metálico, por exemplo) sofre hidrólise e forma um hidróxido metálico, que subsequentemente condensa, formando partículas metálicas ou de óxidos metálicos. O meio hidrotermal fornece um ambiente reacional favorável para a formação, crescimento e estabilização dos produtos desejados, ao mesmo tempo em que inibe a formação de outros produtos. Assim, materiais puros, com composição e estrutura controladas podem ser obtidos. É um processo economicamente viável por envolver precursores simples e baratos (NADIMPALLI; BANDYOPADHYAYA; RUNKANA, 2018).

Dentre as vantagens do método, destacam-se o potencial baixo custo, elevada pureza, baixo consumo de energia, controle da nucleação, baixo impacto ambiental, elevada taxa de reação, controle da morfologia, estrutura e tamanho de partícula (EMADI; NIASARI; SOBHANI, 2017).

A maior diferença entre a síntese hidrotermal e a síntese por reações do estado sólido reside na reatividade dos seus mecanismos. Reações do estado sólido dependem da taxa de difusão de espécies, enquanto no método hidrotermal os íons ou moléculas dos reagentes reagem em solução (XU; PANG; HUO, 2011). Isso permite que a síntese por métodos hidrotermais possuam vantagens no processamento de nanoestruturas para uma variedade de aplicações tecnológicas, como eletrônica, optoeletrônica, catálise, cerâmica, armazenamento de dados, biomedicina, entre outros (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007).

3.6.2 Método hidrotermal assistido por micro-ondas

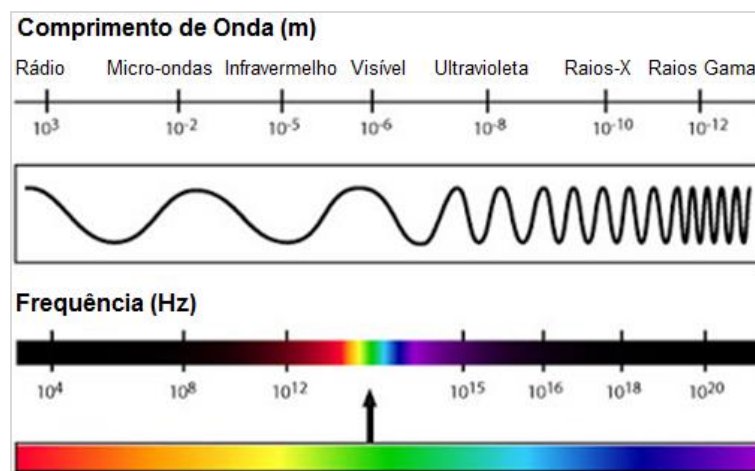
A combinação de técnicas é uma prática frequente nos dias atuais e não é diferente para o método hidrotermal. Técnicas hidrotermais híbridas são frequentemente aplicadas para a síntese de materiais e compostos químicos (principalmente os inorgânicos). De modo a melhorar a cinética de reação ou a habilidade de sintetizar novos materiais, muito tem sido feito para hibridizar a técnica hidrotermal com micro-ondas, eletroquímica, ultrassom, mecanoquímica, prensa a quente, etc (KHARISOV; KHARISOVA; MENDEZ, 2012). Dos diferentes métodos disponíveis, o método hidrotermal convencional e o assistido por micro-ondas são os únicos métodos capazes de realmente preparar materiais na escala nanométrica em diferentes tamanhos e formas a baixas temperaturas. Estes métodos economizam energia e são ambientalmente amigáveis, uma vez que as reações ocorrem em ambientes isolados.

Em contraste com o método convencional, que requer longos tempos de síntese (o processo pode levar várias horas) e elevadas potências, o aquecimento assistido por micro-ondas é uma técnica eficiente em sintetizar materiais em curtos períodos de tempo (geralmente minutos) e com menor consumo de energia como consequência direta da uniformidade de aquecimento (KHARISOV; KHARISOVA; MENDEZ, 2012).

O processo assistido por micro-ondas atrai grande atenção por promover maior taxa de síntese quando comparado ao método convencional. De fato, como as micro-ondas podem penetrar o material e fornecer energia, o calor é gerado por todo o volume, resultando em aquecimento volumétrico. Assim, a possibilidade de elevar a temperatura da reação acima do ponto de ebulição do solvente aumenta a taxa de reação por um fator entre 10 e 1000. Isso permite que as reações sejam completadas em minutos ou até segundos (MIRZAEI; NERI, 2016).

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas com frequência entre 0,3 e 300 GHz e comprimento de onda entre 1 mm e 1 m, valores intermediários aos das ondas de rádio e infravermelho, conforme ilustra a Figura 12.

Figura 12 – Espectro eletromagnético

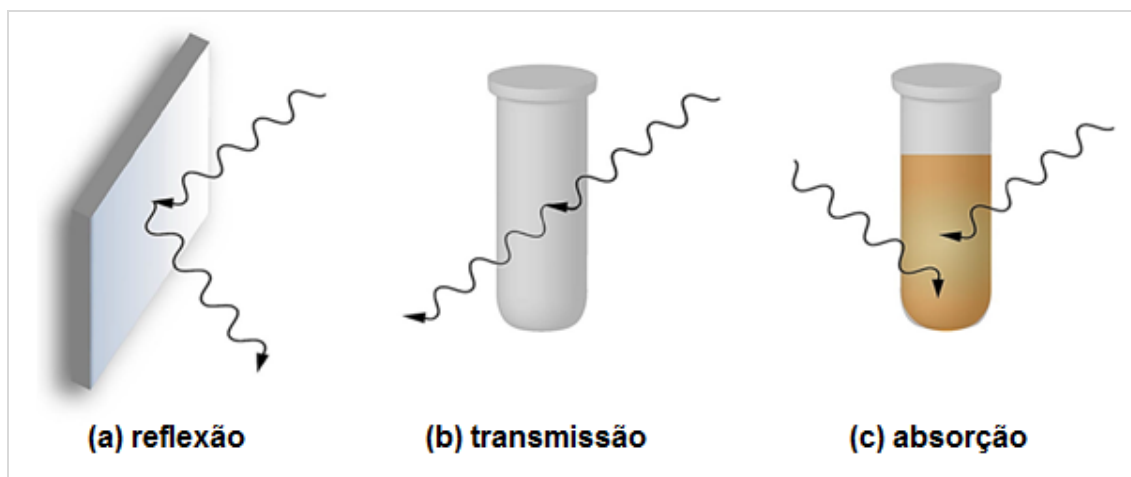


Fonte: adaptado de Farmer; Cook (2012).

As micro-ondas são usadas principalmente para a transmissão de informação e transmissão de energia. A frequência de operação de fornos micro-ondas é de 2,45 GHz. Nesta frequência, as moléculas de água oscilam $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo. Consequentemente, quando submetidas a essa radiação agitam-se fortemente enquanto alinham e desalinham com as oscilações, criando um intenso aquecimento interno (MIRZAEI; NERI, 2016).

O aquecimento por micro-ondas é baseado na habilidade dos materiais de absorver e transformar energia eletromagnética em calor. Os materiais podem ser classificados em diferentes categorias, com respeito à sua interação com as micro-ondas: refletores, transmissores e absorvedores (Figura 13). Os refletores, como os metais, não são aquecidos pelas micro-ondas, pois refletem toda a radiação incidente. Os materiais transmissores permitem que a radiação passe pelo seu volume sem absorvê-la, gerar calor ou perder energia. O Teflon é um exemplo de material transmissor, sendo por este motivo utilizado em autoclaves e recipientes nos quais as reações químicas e sínteses acontecem em fornos micro-ondas. Os absorvedores, por sua vez, são os materiais que absorvem a radiação eletromagnética das micro-ondas, gerando calor (MIRZAEI; NERI, 2016).

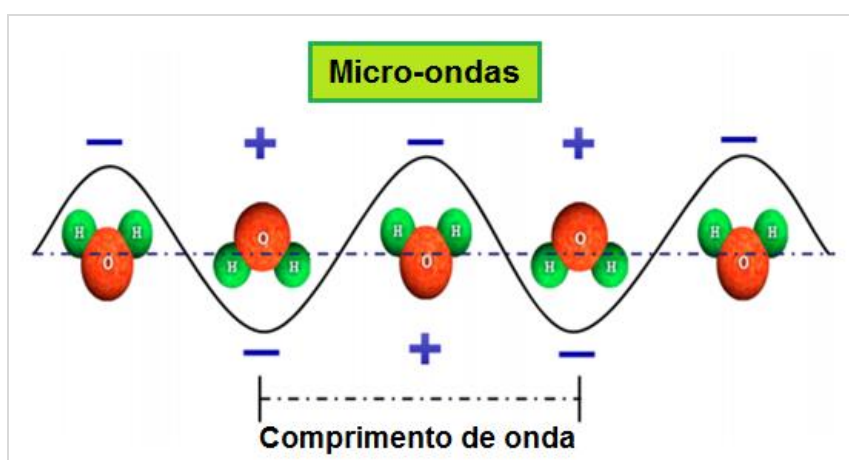
Figura 13 – Classificação dos materiais quanto à interação com micro-ondas



Fonte: adaptado de Mirzaei; Neri (2016).

A componente elétrica de um campo eletromagnético gera calor por dois mecanismos: polarização dipolar e condução iônica. A irradiação da amostra resulta no alinhamento dos dipolos ou íons ao campo elétrico aplicado. Conforme o campo oscila, os dipolos tentam se realinhar ao campo e, neste processo, há liberação de energia na forma de calor por meio da fricção molecular e perdas dielétricas. Assim, espécies presentes na mistura que possuam um dipolo permanente, como o H_2O , geram aquecimento por meio da radiação micro-ondas (Figura 14) (ZHU; CHEN, 2014).

Figura 14 – Alinhamento de moléculas de água por irradiação de micro-ondas



Fonte: adaptado de Zhu; Chen (2014).

A capacidade de uma substância em converter energia eletromagnética em calor em uma determinada frequência e temperatura é dada pelo fator de perda ($\tan \delta$):

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3)$$

onde ε' é a constante dielétrica, que representa a capacidade do material em armazenar energia potencial elétrica a partir de sua polarização por um campo elétrico externo (como o das micro-ondas), e ε'' é a perda dielétrica, que é um indicativo da eficiência com que o material dissipa a energia eletromagnética absorvida na forma de calor. Logo, quanto maior o valor de $\tan \delta$, mais eficiente é a absorção da energia e mais rápido é o aquecimento (MIRZAEI; NERI, 2016; GHEDIYA; CHAUDHURI, 2018). Assim, um material com $\tan \delta = 0$ é transparente à radiação micro-ondas, ou seja, a radiação incidente atravessa o material sem qualquer alteração de suas características. Já solventes com $\tan \delta$ próximos a 1 são considerados ótimos absorvedores de radiação micro-ondas, como por exemplo o etanol ($\tan \delta = 0,941$) e o etilenoglicol ($\tan \delta = 1,350$). A Tabela 4 lista os solventes mais comuns e seus respectivos valores de $\tan \delta$ a 2,45 GHz (frequência de operação de um forno micro-ondas).

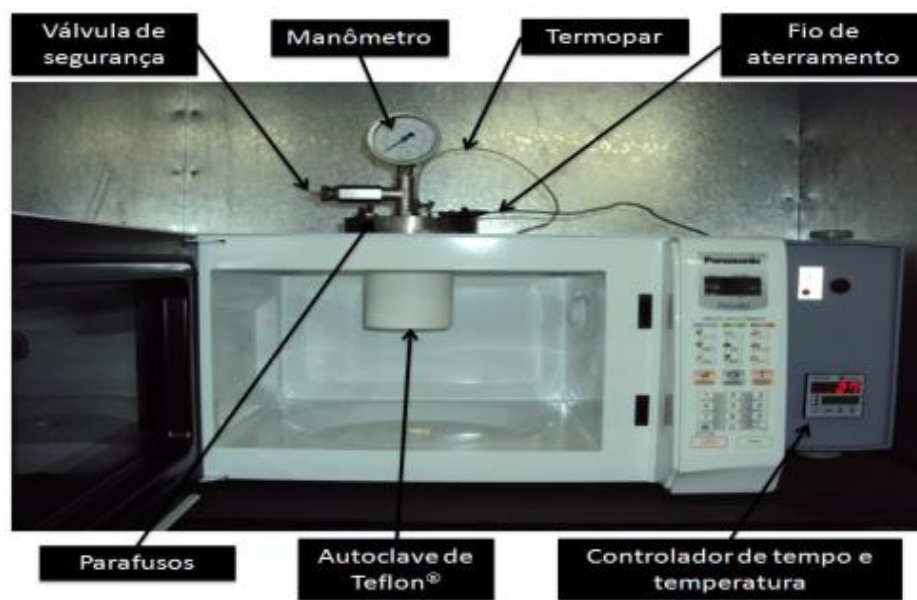
Tabela 4 – Fator de perda ($\tan \delta$) para alguns solventes na frequência de 2,45 GHz

Solvente	Fator de perda ($\tan \delta$)
Água	0,123
Etanol	0,941
Etilenoglicol	1,350
Dimetilsulfóxido (DMSO)	0,825
Acetona	0,054
Dimetilformamida (DMF)	0,161
Tolueno	0,040

Fonte: Schmink; Leadbeater (2010).

A Figura 15 mostra o equipamento utilizado para síntese de materiais cerâmicos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Figura 15 – Forno micro-ondas adaptado para a síntese de materiais cerâmicos

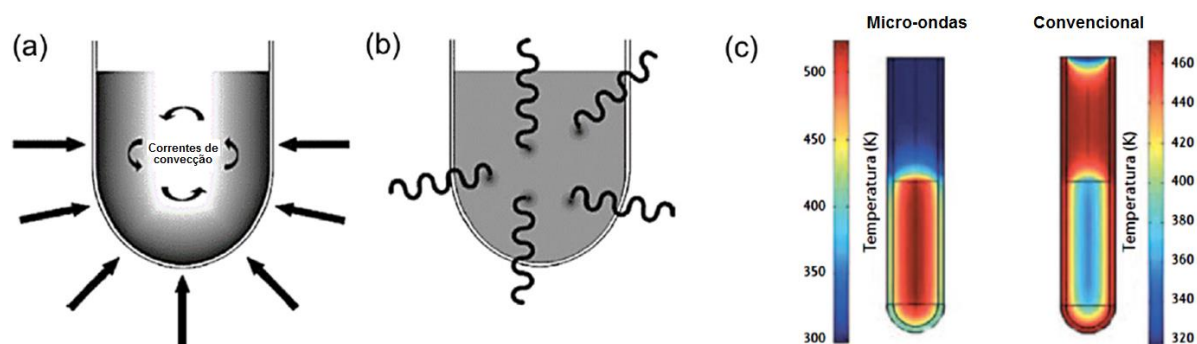


Fonte: Souza (2011).

3.6.3 Hidrotermal convencional versus hidrotermal assistido por micro-ondas

Tradicionalmente, a síntese de óxidos metálicos é efetuada por aquecimento condutivo por meio de fontes externas de calor. Esse é um método lento e ineficiente de transferir energia para o sistema, uma vez que depende de correntes de convecção (Figura 16a) e da condutividade térmica dos vários materiais presentes na mistura. Isso faz com que muitas vezes a temperatura do recipiente seja maior que a da solução (região vermelha do aquecimento convencional da Figura 16c). Ademais, um gradiente de temperatura pode ser desenvolvido dentro da amostra e um superaquecimento local pode levar à decomposição de produtos, substratos ou reagentes, além de causar propriedades não uniformes no produto sintetizado (MIRZAEI; NERI, 2016). Em contraste, a irradiação por micro-ondas produz aquecimento interno eficiente e uniforme (Figura 16b), devido à interação direta entre a sua energia eletromagnética e as moléculas presentes na solução (Figura 16).

Figura 16 – Perfil de aquecimento no método convencional e micro-ondas



Fonte: Mirzaei; Neri (2016).

A irradiação por micro-ondas, portanto, eleva a temperatura de todo o volume simultaneamente (aquecimento volumétrico), enquanto no aquecimento convencional o recipiente é aquecido primeiro (Figura 16c). No caso de aquecimento por micro-ondas, o recipiente não absorve energia nessa frequência, permitindo a passagem da radiação sem obstáculos.

No que diz respeito ao dióxido de cério, encontra-se na literatura trabalhos realizados pelo método hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas. Nota-se que, enquanto no método convencional a temperatura e o tempo de síntese são elevados e duram várias horas (KALAMUEI et al, 2015; WANG et al, 2010; TOK et al, 2007; SHEN et al, 2011), o inverso ocorre para o método assistido por micro-ondas, onde temperatura e tempo de síntese mais baixos são registrados (DEUS et al, 2016; PHURUANGRAT; THONGTEM; THONGTEM, 2017; DEUS et al, 2013; CABRAL et al, 2014).

Portanto, pode-se citar como vantagens da síntese pelo método hidrotermal por micro-ondas: aquecimento volumétrico rápido, elevada taxa de síntese, seletividade, menores tempos de reação e maior rendimento, além de baixo custo, economia energética, ser ambientalmente amigável, possuir elevada eficiência e bom controle da composição, estrutura, distribuição de tamanho e morfologia. Assim, a tecnologia de aquecimento por micro-ondas emerge como uma fonte de síntese rápida, possibilitando a obtenção de nanoestruturas em minutos, ao invés das horas e até mesmo dos dias geralmente necessários para o método convencional (MIRZAEI; NERI, 2016; KHARISOV; KHARISOVA; MENDEZ, 2012; ZHU; CHEN, 2014).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a síntese das nanopartículas de dióxido de cério puro e dopado com európio estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Precursores utilizados na síntese das nanopartículas

Material	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Nitrato de Cério (IV) Amoniacal	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$	Sigma-Aldrich	99,0
Óxido de Európio (III)	Eu_2O_3	Sigma-Aldrich	99,9
Hidróxido de Potássio	KOH	Synth	99,5
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	65,0

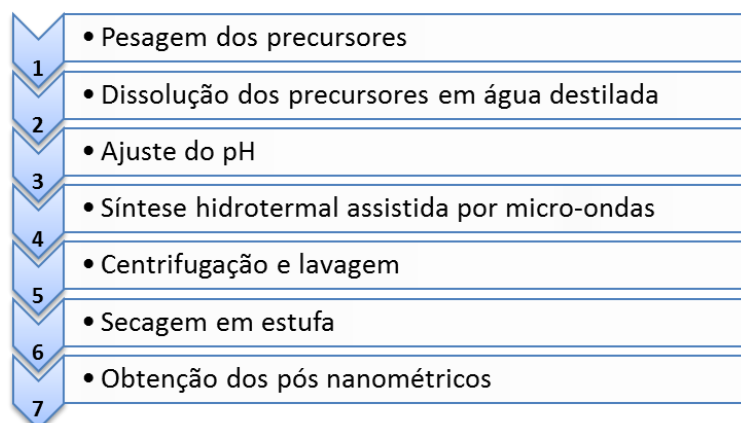
Fonte: Produção do autor

4.2 PROCEDIMENTOS

4.2.1 Síntese dos pós nanométricos de dióxido de cério puro e dopados com európio

As etapas do processo de síntese dos pós nanométricos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas estão dispostas no fluxograma da Figura 17.

Figura 17 – Etapas do processo de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas



Fonte: Produção do autor

A preparação dos pós nanométricos inicia-se com a pesagem dos precursores. Para este estudo, quatro pós foram preparados: dióxido de cério puro e dióxido de cério dopado com európio ($\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$) com valores de x iguais 0,00, 0,04, 0,08 e 0,12. A quantidade dos precursores de cério (Nitrato de Cério (IV) amoniacal) e európio (Óxido de Európio (III)) foram pesadas em balança analítica, de acordo com a estequiometria desejada.

Figura 18 – Balança analítica utilizada na pesagem dos precursores

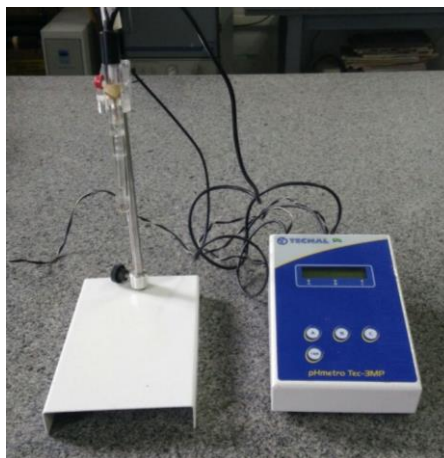


Fonte: Produção do autor (Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP).

Após a pesagem, o precursor do cério foi dissolvido em água destilada, mediante aquecimento a 80°C e agitação magnética constante (Solução 1). Sob as mesmas condições, foi realizada a dissolução do precursor do európio (Solução 2), sendo que neste caso gotas de ácido nítrico foram adicionadas para auxiliar no processo de dissolução. Após a dissolução completa dos precursores, a Solução 2 foi adicionada à Solução 1.

O ajuste do pH da mistura foi feito adicionando-se hidróxido de potássio (KOH 2M) e com o auxílio de um pHmetro de bancada para o monitoramento do pH da solução. Foi feita a adição de KOH até a obtenção de um pH igual a 10.

Figura 19 – pHmetro de bancada utilizado para monitoramento do pH da solução



Fonte: Produção do autor (Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP).

Em seguida, a solução final foi despejada em um recipiente e inserida na autoclave, ambos de Teflon (Figura 20), material dito transparente às radiações de micro-ondas. Todo o conjunto foi então montado e posicionado em um forno micro-ondas (Panasonic NN-ST357WRP - 2,45 GHz, 800 W) adaptado para síntese de materiais cerâmicos. Utilizou-se para a síntese uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto até 100°C, permanecendo nesta temperatura por 8 minutos.

Em trabalhos anteriores, grande esforço foi empregado para aperfeiçoar a síntese de nanoestruturas de CeO_2 puro e dopado pelo método HAM. Deus et al reportou a síntese de nanopartículas de CeO_2 com diferentes agentes mineralizadores (DEUS et al, 2013) e diferentes tempos de síntese (DEUS et al, 2014). Os agentes mineralizadores KOH e NaOH apresentaram resultados melhores na síntese das nanopartículas quando comparados ao NH_4OH , obtendo-se nanopartículas homogêneas, bem dispersas e fracamente aglomeradas. A síntese a 100°C por 8 minutos apresentou amostras com melhor cristalização do que aquelas sintetizadas com tempos de reação mais baixos. Nanopartículas de céria dopada com lantânio e praseodímio também foram preparadas sob condições similares pelo método HAM (ROCHA et al, 2018; CABRAL et al, 2014).

Figura 20 – Copo de teflon (a) e autoclave (reator hidrotérmico) com manômetro (b)



(a)

(b)

Fonte: Produção do autor

Após o resfriamento do conjunto, a solução resultante ao fim da síntese foi transferida para tubos cônicos (Figura 21a), os quais foram levados para a centrífuga (Figura 21b). Foram aplicados três ciclos de 10 minutos a 2000 rotações por minuto, intercalados por lavagem com água destilada para eliminação de resíduos indesejáveis, como nitratos.

Figura 21 – Tubos cônicos contendo a solução resultante da síntese (a) e centrífuga (com os tubos cônicos) utilizada para a centrifugação (b).



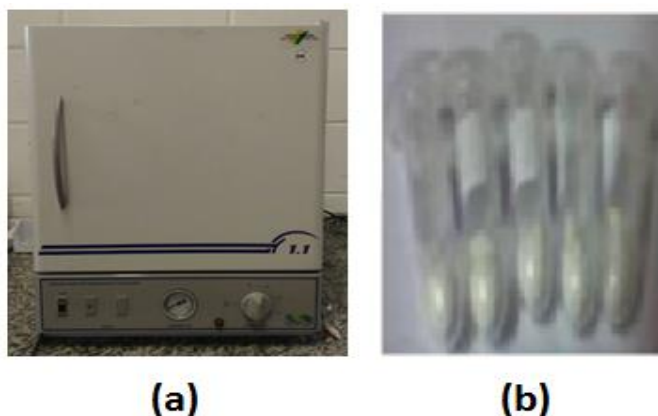
(a)

(b)

Fonte: Produção do autor (Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT)
da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP).

Por fim, o material resultante da lavagem foi submetido à secagem em estufa (Figura 22a), por 24 horas a 100°C, obtendo-se os pós nanométricos de dióxido de cério puro e dopado com európio (Figura 22b). Estes pós foram caracterizados e utilizados para a fabricação dos filmes para posterior caracterização como sensor de gás.

Figura 22 – Estufa utilizada para a secagem (a) e pós de CeO_2 e dopados com európio (b)



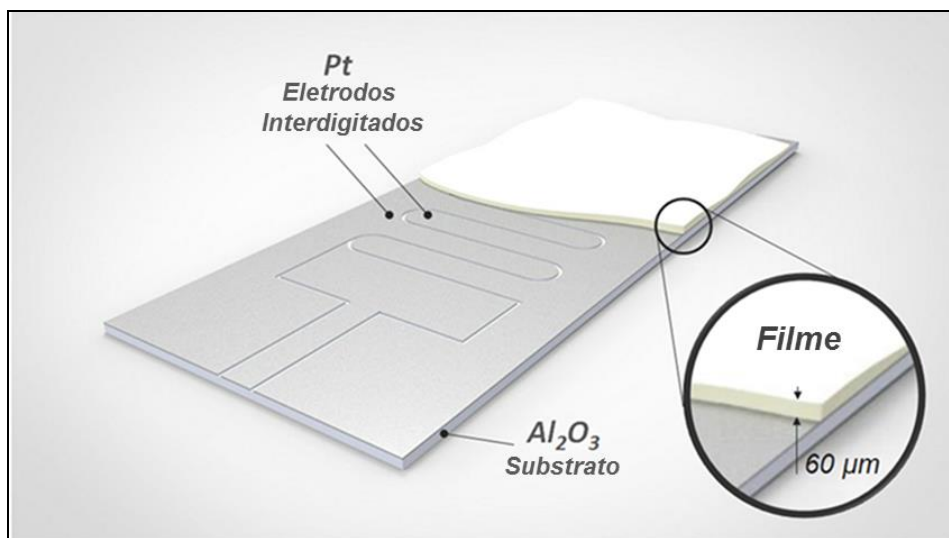
Fonte: Produção do autor (Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT)
da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP)

4.2.2 Deposição dos filmes sensores

Os filmes sensores foram depositados em substratos isolantes de óxido de alumínio (Al_2O_3) com densidade de 96%, sobre os quais uma camada de adesão de 25 nm de espessura de titânio e uma camada de 200 nm de platina foram depositadas por pulverização catódica de radiofrequência (*RF-Sputtering*), onde os eletrodos interdigitados de platina (Pt) foram delineados por ablação a laser, conforme ilustra a Figura 23. Os substratos possuem 20 mm de comprimento por 10 mm de largura e a resistência dos eletrodos é de 10 Ω . A preparação dos substratos para a deposição dos filmes foi feita por meio de lavagem em banho de ultrassom com detergente, álcool etílico e água destilada, por 20 minutos cada, seguido de secagem em chapa aquecedora, de modo a eliminar qualquer impureza da superfície dos substratos.

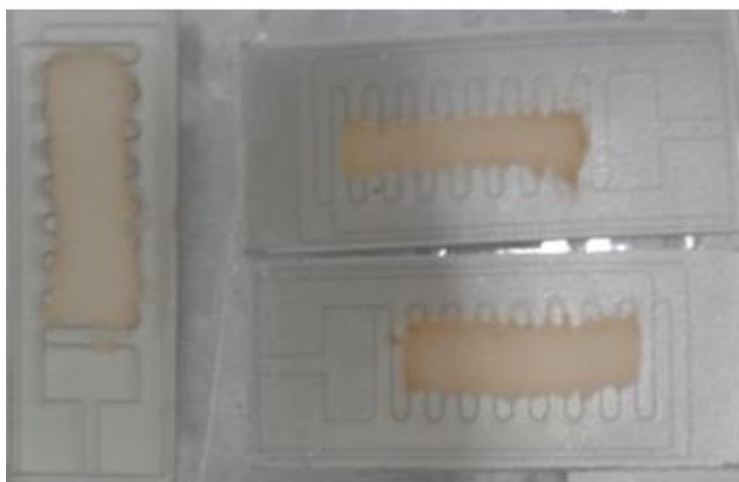
A partir dos pós preparados anteriormente pelo método HAM, para cada composição uma pasta foi preparada com a adição de gotas de um ligante (glicerol), na proporção otimizada de 30 mg de pó para gota. Esta pasta foi então homogeneizada com o auxílio de almofariz e pistilo, sendo em seguida utilizada para a deposição dos filmes sobre os substratos. As deposições foram feitas com uma espátula, manualmente. Por fim, os filmes são obtidos após secagem em estufa a 100°C por 48 h (Figura 24).

Figura 23 – Ilustração dos substratos de alumina para a deposição dos filmes sensores



Fonte: Produção do autor

Figura 24 – Filmes sensores obtidos após a secagem em estufa



Fonte: Produção do autor (Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT)
da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP).

Antes da caracterização elétrica, é realizado tratamento térmico em atmosfera de ar a 380°C, por 2 h, com taxa de aquecimento de 1°C/min, de modo a eliminar completamente a presença do ligante e de umidade nos filmes.

5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para ocorrência do fenômeno de difração está relacionada às estruturas cristalinas, as quais apresentam dimensões de célula unitária da mesma ordem do comprimento de onda característico dos raios-x. Devido ao espaçamento interplanar (d), os raios provenientes da estrutura, em direção aos sensores, sofrem uma defasagem, responsável por gerar o fenômeno de interferência, que é construtiva segundo a Equação 4:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (4)$$

Esta é a lei fundamental da cristalografia de raios-x, conhecida como Lei de Bragg, onde n corresponde aos padrões (primário, secundário, etc) de interferência, d a distancia interplanar, λ o comprimento de onda do feixe incidente e θ o ângulo de difração.

A difratometria de raios-X foi utilizada para a identificação das fases formadas nas nanoestruturas obtidas por rota HAM. Utilizou-se um difratômetro de raios-X (Rigaku-DMax/2500C, Japão) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química - Araraquara), com velocidade de varredura de 0,2°/min, de 10 a 80°.

Figura 25 – Equipamento difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000



Fonte: Produção do autor

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho, com Transformada de Fourier, é utilizada na identificação de unidades estruturais encontradas nas substâncias com base nas frequências vibracionais de suas moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção de radiação eletromagnética, resultante dos movimentos de vibração dos átomos constituintes dessa molécula. No caso de sólidos, existe um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um composto.

Neste trabalho, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada empregando um espectrômetro modelo Equinox 55 (Bruker, Alemanha) em modo de refletância difusa, operando entre 400 e 4000 cm^{-1} , em temperatura ambiente. Quanto ao preparo das amostras, inicialmente misturou-se uma alíquota de 200 mg de cada pó de céria com 1,5 mg de brometo de potássio (substância opticamente transparente à λ situados na região de infravermelho, KBr). Em seguida, com o auxílio de pistilo e almofariz, as partículas foram desaglomeradas e homogeneizadas antes de prosseguir-se com a caracterização.

5.1.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Esta técnica é baseada no espalhamento inelástico da luz monocromática, geralmente oriunda de uma fonte laser, fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. O espalhamento inelástico implica que a frequência do fóton na luz monocromática se altera devido à interação com a amostra. Fótons são absorvidos e então reemitidos e a frequência dos fótons reemitidos é deslocada da frequência monocromática original, gerando o efeito Raman, fornecendo informações a respeito de transições vibracionais e rotacionais. Cerca de 99,999% dos fótons incidentes do efeito Raman sofrem espalhamento elástico, do tipo Rayleigh. Este tipo de sinal não apresenta aplicações práticas em caracterizações moleculares, sendo que somente em torno de 0,001% da luz incidente produz espalhamento inelástico, útil para este tipo de espectroscopia.

Este método é sensível a mudanças na ordem de médias distâncias da estrutura cristalina, e é frequentemente utilizado para estudar a introdução de defeitos e/ou fases secundárias nos materiais.

As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker modelo RFS100 (Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR), utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência de 100 mW. Para a região compreendida de 50 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} . A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar à DRX, pelo fato de ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local em um dado material.

5.1.4 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis)

A quantificação do *band gap* é extremamente importante na indústria dos nanomateriais. Este se refere à diferença de energia entre o nível mais energético da banda de valência e o nível menos energético da banda de condução, no qual elétrons podem sofrer transições após absorverem um mínimo necessário de energia, o qual está intrinsicamente relacionado à condutividade elétrica dos materiais. A partir do espectro de reflectância difusa das amostras, obtém-se a função de Kubelka-Munk, convertendo o eixo vertical (y) para $F(R_\infty)$. A energia do *band gap* (E_g) para as nanoestruturas de CeO_2 é então determinada plotando o quadrado da função modificada em função da energia do fóton ($h\nu$)

(SORNALATHA; MURUGAKOOTHAN, 2014), em elétrons-volt (eV), conhecido por gráfico de Tauc.

Utilizou-se de um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de refletância difusa. Utilizaram-se λ situados na faixa de 200 nm a 800 nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99 % de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2 %.

5.1.5 Isotermas de adsorção (BET)

Adsorção é definida como a adesão de átomos ou moléculas de gás em uma superfície. Esta não deve ser confundida com absorção, na qual um fluido permeia o sólido ou líquido. A quantidade de gás adsorvida depende da área superficial exposta, da temperatura, da pressão do gás, além da força de interação entre o gás e o sólido. Na análise de área superficial pelo método BET, o gás Nitrogênio é o mais utilizado devido à sua elevada interação com muitos sólidos. Como a interação entre fases gasosas e sólidas é relativamente fraca, a superfície é resfriada utilizando N₂ líquido a fim de obter quantidades detectáveis de gás adsorvido. Quantidades conhecidas de gás N₂ são então liberadas passo a passo dentro da célula reacional. Pressões relativas inferiores à pressão atmosférica são obtidas criando-se condições de vácuo parcial. Após a pressão de saturação, nenhuma adsorção é observada, independente de qualquer aumento na pressão.

Transdutores de pressão altamente precisos monitoram a mudança de pressão devido ao processo de adsorção, e depois de formadas as camadas de adsorção, a amostra é retirada da atmosfera com nitrogênio e aquecida para causar liberação do gás adsorvido, o qual pode ser então quantificado. Os dados coletados são mostrados na forma de uma isoterma BET, a qual plota a quantidade de gás adsorvido como função da pressão relativa, existindo cinco tipos possíveis de isotermas de adsorção.

Realizou-se a quantificação da área de superfície das amostras, obtidas por rota hidrotermal assistida por micro-ondas, pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), no equipamento ASAP 2010 (Micromeritics), sob temperatura de 77,35 K em atmosfera de gás nitrogênio (N₂).

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy* - HRTEM) possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como: possibilidade de observar o que existe no volume dos materiais, pois os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra, e facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de raios-X. A parte mais importante do equipamento é chamada de coluna, onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra. Em seguida, a imagem é ampliada e observada na tela, permitindo também o registro em câmera fotográfica. Várias lentes associadas permitem o controle da passagem de elétrons pela coluna, cujo vácuo deve atingir 10^{-5} mbar nas posições mais críticas (canhão e amostra). Nos microscópios mais modernos o vácuo é controlado por um sistema pneumático de válvulas. O equipamento ainda possui: um sistema de geração de alta tensão, que atinge a ordem de 100 a 200 kV nos microscópios tradicionais e acima de 1 MV nos chamados microscópios de alta voltagem; sistemas de alimentação e de controle da corrente nas diversas lentes eletromagnéticas; e bobinas de alinhamento. Existe também o mecanismo de contraste (espessura de massa, difração e fase), que gera diferenças nas imagens observadas na tela. O poder de resolução é da ordem de 0,2 nm e permite a observação de detalhes da estrutura cristalina dos materiais. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em temperatura ambiente, dispersando as nanopartículas obtidas pelo método HAM em etanol e, após a secagem, adicionando-as em grades de Cu com tamanho de 300 mesh, seguida de vibração por energia ultrassônica por 5 minutos. O equipamento utilizado foi um FEI TECNAI F20.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SENSORES

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

Na microscopia por emissão de campo, um fio cristalino de tungstênio com uma extremidade pontiaguda é utilizada como fonte de elétrons. Nestes sistemas, um forte campo elétrico se forma na ponta fazendo com que os elétrons sejam arrastados em direção ao anodo. Existem três tipos de feixe de emissão de campo, sendo elas as fontes de emissão a frio (1), as

quais operam a temperatura ambiente, as fontes de emissão a quente (2), operando em temperaturas mais elevadas, reduzindo a absorção de gases na ponta além de estabilizar a emissão do feixe eletrônico, além das fontes de emissão Schottky (3).

Para a análise das partículas obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, além dos filmes sensores depositados manualmente, utilizou-se um FEG-VP Zeiss Supra 35. A espessura dos filmes calcinados foi determinada com MEV (Topcom SM-300), com base na imagem da seção transversal, obtida com sinal de elétrons retroespalhados (BSE).

Figura 26 – Equipamento TOPCOM modelo SM-300



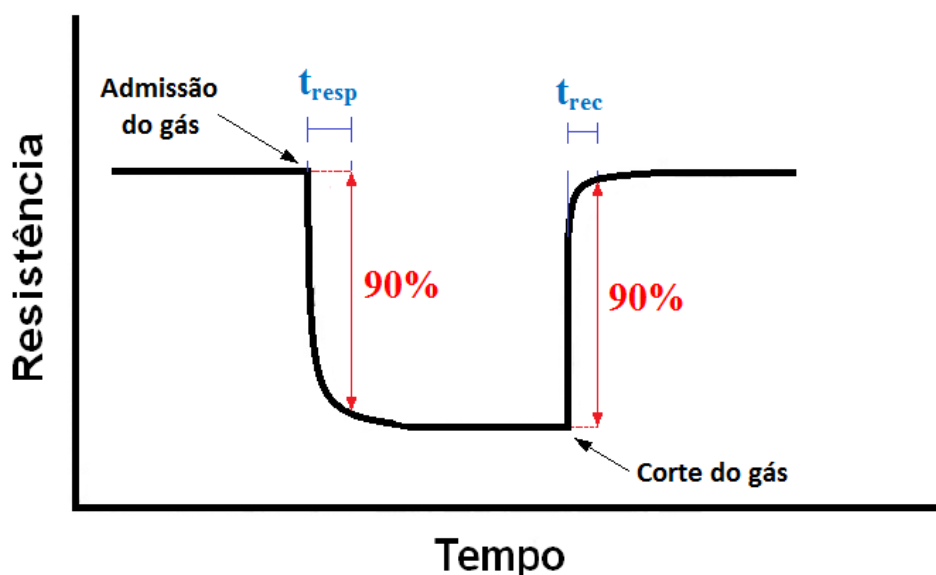
Fonte: Produção do autor

5.2.2 Caracterização elétrica com sonda de duas pontas

A fim de estudar o comportamento sensor dos filmes de céria pura e dopada com európio, medidas elétricas de resistência em função do tempo e da temperatura foram tomadas, de modo a permitir a quantificação de parâmetros como tempo de resposta (t_{resp}), tempo de recuperação (t_{rec}) e a resposta dos filmes quando expostos a atmosfera de monóxido de carbono. O tempo de resposta (t_{resp}) e tempo de recuperação (t_{rec}) são duas características importantíssimas de um filme sensor. O tempo de resposta é definido como o tempo necessário para que a resistência do material reduza em 90% seu valor inicial quando em contato com o gás alvo. O tempo de recuperação, por sua vez, é o tempo necessário para que o material sensor recupere 90% de sua resistência inicial a partir do corte do gás alvo (ZHANG

et al, 2011). A Figura 27 ilustra a obtenção dos tempos de resposta e recuperação para uma curva genérica a partir do gráfico da resistência em função do tempo.

Figura 27 – Gráfico da resistência em função do tempo para um material sensor ao interagir com o gás alvo



Fonte: Produção do autor

As técnicas de medidas mais conhecidas para determinar propriedades elétricas locais de materiais são as técnicas de sonda de duas pontas e a sonda de quatro pontas, sendo a primeira mais amplamente empregada devido à sua simplicidade de operação e relativo baixo custo quando comparada a técnica de quatro pontas (CABALLO; ACEBRON, 2017).

Tal estudo foi realizado em colaboração com a Faculdade de Engenharia da Universidade Nacional de Mar del Plata (UNMdP – Mar del Plata, Argentina), com auxílio de uma unidade de medidas Agilent 3440A, conforme mostra a Figura 28, para a medição de resistência em função da variação na temperatura, utilizando-se taxa de aquecimento de 2°C/min para atmosferas de vácuo e CO, com pressão constante de 50 mmHg durante todo o ciclo, realizado em dispositivo para caracterização optoeletrônica de materiais. As medidas eram tomadas com as amostras em estado estacionário, ou seja, sem variação do valor de resistência em função do tempo, com uma amplitude de corrente, fornecida pela fonte, de 1 mA, obtida por corrente direta (DC). Vale ressaltar que devido ao regime de corrente aplicado, as amostras comportam-se como materiais ôhmicos, e que a contribuição na capacitância total do sistema, em função dos eletrodos pode ser descartada, conforme reportado por (SCHIPANI et al, 2014).

Figura 28 – Equipamento para a tomada de medidas elétricas com sonda de duas pontas utilizado na caracterização dos filmes sensores.



Fonte: Produção do autor (Faculdade de Engenharia, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Mar del Plata, Argentina).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

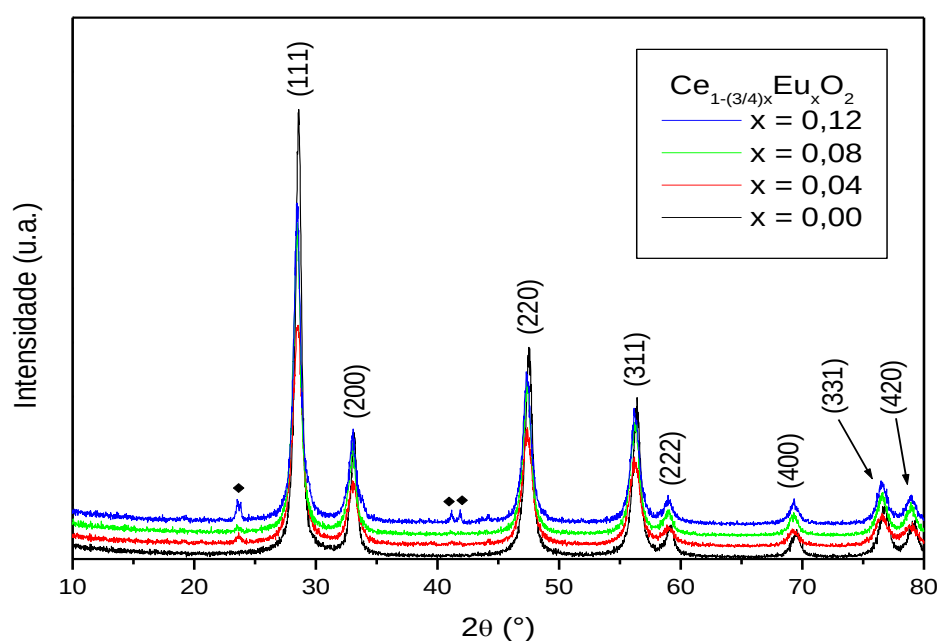
Para estudar as nanopartículas obtidas pelo método HAM e os filmes de CeO_2 puro e dopado com Eu em relação à sua pureza, cristalinidade, ausência de contaminantes, microestrutura e morfologia, utilizou-se as técnicas de caracterização por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis), Área de Superfície, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (HRTEM). Visando a aplicação dos filmes fabricados em dispositivos sensores e para garantir a obtenção de filmes de boa qualidade e com boas propriedades sensoras, foram realizadas caracterizações elétricas com sonda de duas pontas, mediante atmosfera controlada.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

6.1.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

Os pós nanoparticulados de CeO_2 puro e CeO_2 dopado com európio em diferentes concentrações obtidos pelo HAM foram caracterizados por difratometria de raios-X para a confirmação da fase formada. O difratograma das amostras está representado na Figura 29.

Figura 29 – Difratometria de raios-X das amostras de CeO_2 puro e dopado com európio



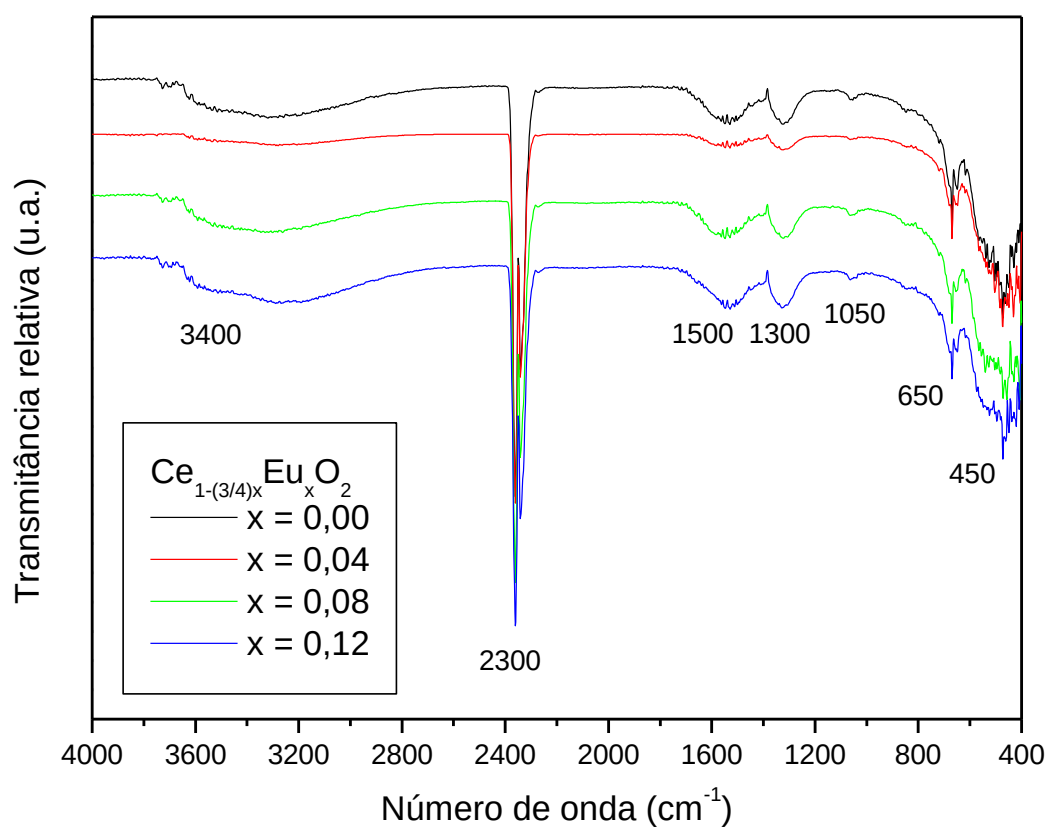
Fonte: Produção do autor

O dióxido de cério possui estrutura cúbica de face centrada, do tipo fluorita, com grupo espacial $Fm3m$ e parâmetro de rede de 5,411 Å. Tanto para o CeO_2 puro quanto para os dopados com európio, todos os picos relativos a essa fase foram identificados e indexados no difratograma da Figura 29, sendo estes compatíveis com a ficha cristalográfica JCPDS 34-0390 para o dióxido de cério (DEUS et al, 2013), evidenciando a obtenção desta fase pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Nota-se a existência de picos de baixa intensidade, principalmente para a amostra dopada com $x = 0,12$ de európio, localizados a 24, 42 e 43 graus. Estes picos podem indicar a presença de nitrato de potássio (KNO_3) resultante do processo de síntese HAM, formado a partir da reação entre o mineralizador KOH e do excesso de nitrato presente devido à adição de HNO_3 para a dissolução do Eu_2O_3 . Nota-se também que praticamente não houve mudança no ângulo de difração dos picos, tanto para a amostra pura quanto para as dopadas com európio. Esse resultado justifica-se pelo fato de que mudanças estruturais são extremamente dependentes da carga e do raio iônico do dopante. O íon dopante com valência menor que o cério pode alterar a concentração de vacâncias de oxigênio e ocupar posições intersticiais, que por sua vez depende do seu raio iônico e concentração. Logo, os íons de európio podem facilmente substituir os íons de cério na estrutura do CeO_2 sem distorcer a rede cristalina.

6.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 30 mostra os espectros de infravermelho para as amostras de CeO_2 puro e dopadas com európio. Percebe-se a existência de bandas coincidentes para todas as amostras, com modos intensos na região de 3400, 2300 e 1500 cm^{-1} , além de bandas menos pronunciadas a 1050 cm^{-1} e abaixo de 700 cm^{-1} . A banda mais intensa, a 2300 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento das ligações C=O, que são comumente encontradas devido ao contato com o CO_2 proveniente da atmosfera. A banda a 1300 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de íons nitrato (NO_3^-). As bandas a 3400 e 1500 cm^{-1} estão associadas ao estiramento e deformação das ligações O-H de moléculas de água adsorvidas na superfície, que são geralmente detectadas em amostras de CeO_2 independentemente do método de síntese usado (WANG et al, 2002). A banda de baixa intensidade a 1050 cm^{-1} está relacionada à presença de peróxidos (O_2^{2-}) e superóxidos (O_2^-) originados a partir da interação de moléculas de oxigênio com a superfície da amostra (LI et al, 1990). Já as bandas a 650 e 450 cm^{-1} são características dos modos de estiramento e dobramento das ligações Ce-O nos clusters [CeO_8] da estrutura fluorita (DEUS et al, 2014).

Figura 30– Espectro de infravermelho para as amostras de CeO₂ puro e dopado com európio

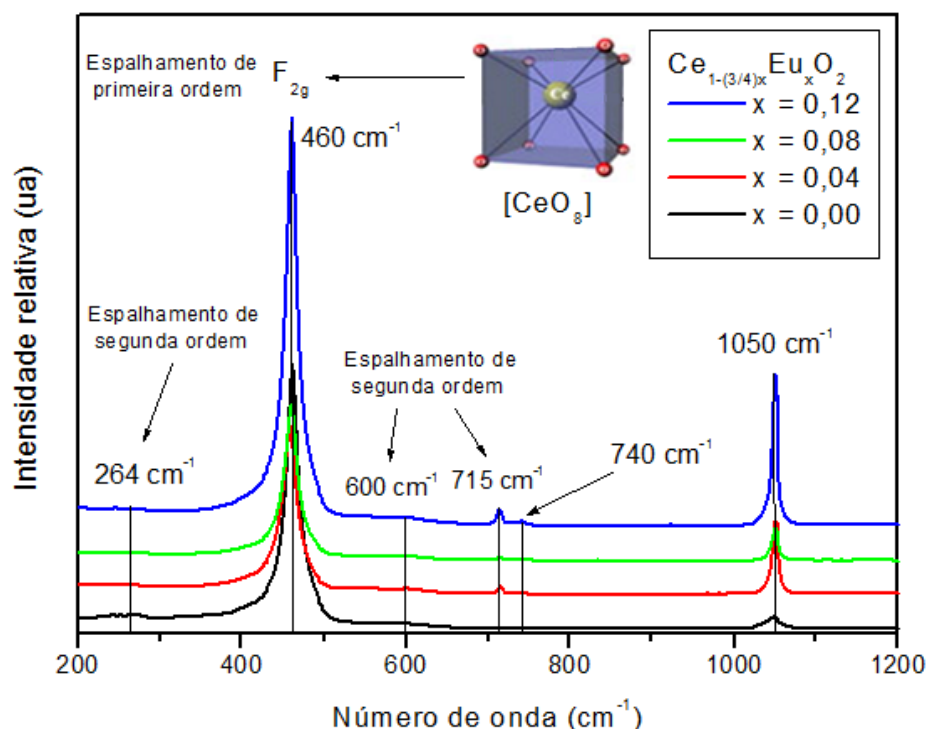


Fonte: Produção do autor

6.1.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A técnica de Espectroscopia de Espalhamento Raman é uma técnica valiosa para obter informações sobre as estruturas locais de um material. A Figura 31 mostra o espectro Raman para os pós nanométricos de céria pura e dopada com európio obtidos pelo método HAM.

Figura 31 – Espectro de Espalhamento Raman para os pós nanométricos de CeO_2 puro e dopado com európio



Fonte: Produção do autor

O dióxido de cério possui estrutura fluorita, à qual está associado um modo de vibração no espectro Raman próximo a 465 cm^{-1} , atribuído ao modo de simetria vibracional F_{2g} da céria, que pode ser vista como um estiramento simétrico na ligação entre o cério e os oito átomos de oxigênio ao seu redor (PENG et al, 2018; ARTINI et al, 2017). Como somente os átomos de oxigênio se movem nessa estrutura, o modo de vibração deve ser independente da massa do cátion central, neste caso o cério (McBRIDE et al, 1994). Devido à dependência dos modos vibracionais ao movimento do oxigênio, a posição e largura das bandas são extremamente sensíveis a desordens introduzidas nos sítios ocupados pelos íons oxigênio na rede cristalina do óxido (HERNÁNDEZ et al, 2011).

O modo de vibração a 460 cm^{-1} encontrado é explicado pelo fato de a razão $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ e o número de vacâncias de oxigênio dependerem da concentração de Eu^{3+} na amostra. Como consequência, a maior proporção de íons Ce^{3+} no dióxido de cério dopado com európio resulta em um deslocamento para menores comprimentos de onda (XIE et al, 2017).

A transformação rápida e organização estrutural das nanopartículas de CeO_2 obtidas pelo método HAM podem estar relacionados com a formação de *nanoclusters* que ocorrem a

partir do interior para a superfície. A energia de micro-ondas é transformada em calor por meio da interação entre as moléculas e átomos com o campo eletromagnético, resultando em uma interação de aquecimento interno e volumétrico das nanopartículas, que promovem a formação de gradientes de temperatura e fluxos de calor. Como ilustrado na Figura 31, outros modos de baixa intensidade de espalhamento de segunda ordem são detectados em 263, 598, 715 e 740 cm^{-1} . Estes modos podem ser atribuídos à presença de vacâncias de oxigênio extrínsecas geradas no retículo da matriz a partir da introdução de átomos de európio, melhorando a taxa de difusão de oxigênio na estrutura (DEUS et al, 2013). O pico de menor intensidade a 1050 cm^{-1} é devido à assimetria primária A_{1g} , combinada a contribuições menores das simetrias E_g e F_{2g} (HERNÁNDEZ et al, 2011), podendo também estar associado à resquícios de íons nitrato presentes nas amostras.

6.1.4 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

O *band gap*, ou *gap* de energia, representa a quantidade de energia necessária para que um elétron seja excitado do nível mais energético da banda de valência para o menos energético da banda de condução de um material, resultando no aumento da sua condutividade. Logo, quanto menor o *band gap*, menos energia é necessário para excitar os elétrons para a banda de condução e maior é o caráter condutor do material.

O *band gap* de materiais semicondutores pode ser obtido aplicando-se o método de Tauc (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966). A relação entre o *band gap* e os espectros de refletância difusa é dada pela seguinte equação:

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, A é uma constante de proporcionalidade e E_g é o *band gap*. O valor de n depende da natureza das transições do material: transição permitida direta ($n=1/2$), transição proibida direta ($n = 3/2$), transição permitida indireta ($n = 2$) e transição proibida indireta ($n = 3$).

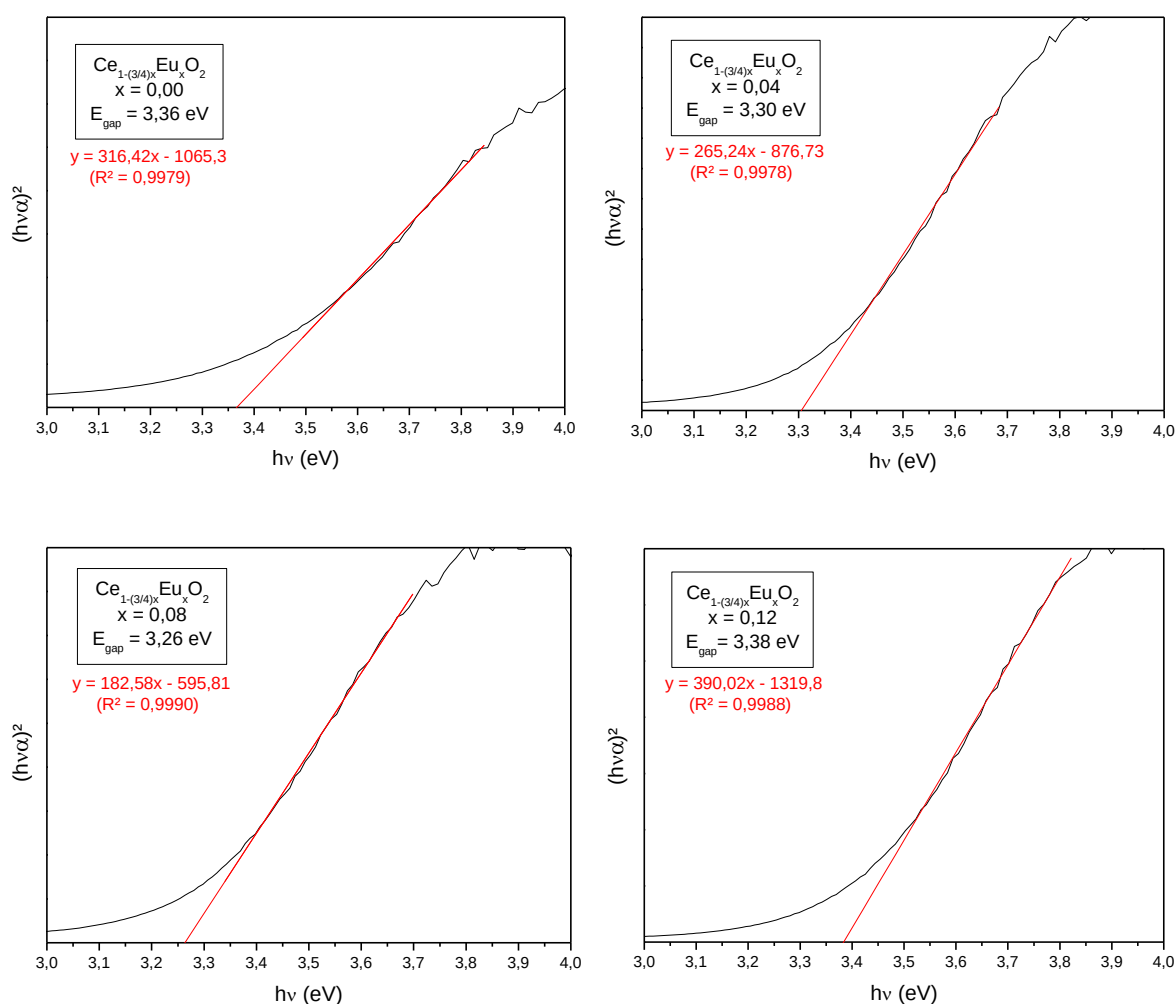
Assim, considerando uma transição permitida direta, a Equação 5 torna-se:

$$(h\nu\alpha)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

A representação gráfica de $(h\nu\alpha)^2$ em função de $h\nu$ é conhecida como gráfico de Tauc. Neste gráfico, traça-se uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva e o *band gap* é determinado a partir da sua intersecção com o eixo x.

A Figura 32 mostra os gráficos de Tauc plotados para as amostras de CeO_2 puro e CeO_2 dopado com Eu, em diferentes concentrações, obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, a partir dos quais foram encontrados os valores do *band gap* (Tabela 6). Os valores próximos de 1,0 da regressão linear (R^2) mostram o bom ajuste das curvas aos dados.

Figura 32 – Gráficos de Tauc com as energias de *band gap* para as amostras de CeO_2 puro e dopado com európio



Fonte: Produção do autor

Tabela 6 – Valores de *band gap* calculados a partir do gráfico de Tauc para as amostras de CeO₂ puro e dopado com európio

Amostra	<i>Band gap</i> (eV)
Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO₂ (x=0,00)	3,36
Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO₂ (x=0,04)	3,30
Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO₂ (x=0,08)	3,26
Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO₂ (x=0,12)	3,38

Fonte: Produção do autor

O valor do *gap* de energia encontrado para a céria pura, de 3,36 eV, é próximo do encontrado na literatura para este óxido (MIAO et al, 2016; LI et al, 2017). O valor do E_g teórico do CeO₂ é de 6 eV e corresponde a transição entre os orbitais 2p do oxigênio e 5d do Cério no monocristal. Entretanto, os valores de *band gap* experimentais para a céria são menores que 6 eV, como pôde ser observado pelo valor encontrado. Isso ocorre por existirem transições intermediárias entre o orbital 2p completo do oxigênio e o orbital 4f vazio do cério (XIE et al, 2017).

A formação de vacâncias de oxigênio e consequente redução de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ dão origem à formação de um estado intermediário dentro do *gap*, pois, durante a redução, um elétron irá se localizar no orbital 4f do cério, anteriormente vazio, facilitando uma transição entre os orbitais 4f e 5d do Ce³⁺ (FERREIRA, 2013; LI et al, 2017; BRITO et al, 2010). Portanto, com a introdução de um cátion trivalente (Eu³⁺) na rede cristalina do CeO₂, espera-se aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio e, consequentemente, obter um estreitamento do *band gap*. Na Tabela 6, nota-se que o aumento da proporção de európio nas amostras reduziu o *band gap* em até 0,10 eV (x = 0,08 de Eu), de acordo com o esperado.

6.1.5 Área de superfície específica (S_{BET})

A área de superfície específica é um importante parâmetro para materiais sensores, uma vez que a detecção dos gases ocorre a partir de reações na superfície. Portanto, é interessante a obtenção de nanoestruturas com elevada área de superfície, de modo a maximizar a adsorção de espécies do gás e melhorar a sua sensibilidade. O método BET foi utilizado para calcular as áreas de superfície específicas (S_{BET}) das amostras de céria pura e

dopada com európio e os resultados estão apresentados na Tabela 7. Nota-se que os valores de S_{BET} calculados se relacionam de modo inversamente proporcional com a concentração de európio nas amostras.

Tabela 7 – Área de superfície específica (S_{BET}) para as amostras de céria pura e dopadas com európio obtidas pelo método HAM

Amostra	S_{BET} (m²/g)
Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO₂ (x=0,00)	121,3 ± 0,4
Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO₂ (x=0,04)	102,1 ± 0,3
Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO₂ (x=0,08)	88,7 ± 0,4
Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO₂ (x=0,12)	66,9 ± 0,5

Fonte: Produção do autor

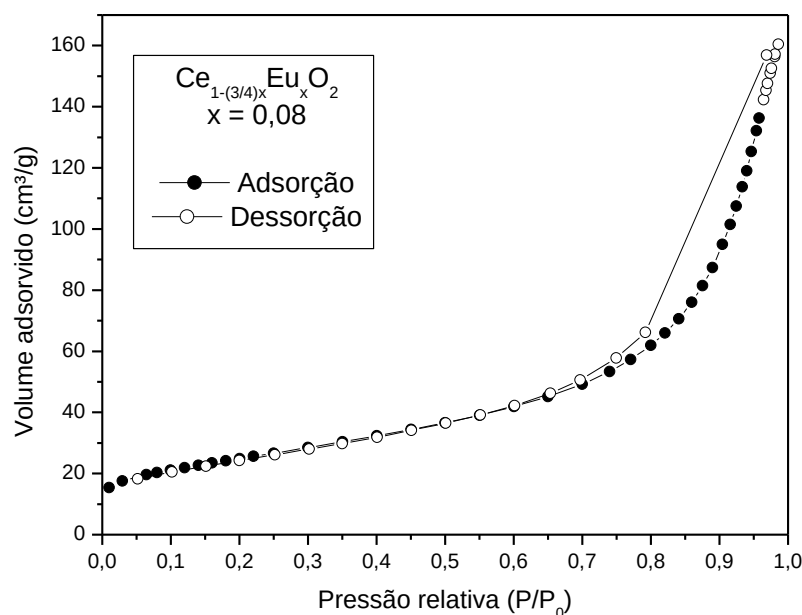
Hwang et al (HWANG et al, 2006) sintetizou pós de CeO₂ pela técnica de combustão e, partindo do precursor Ce(NH₄)(NO₃)₆, obteve valores de S_{BET} entre 40 e 65 m²/g. Fu et al (2005), pelas técnicas de combustão induzida por micro-ondas e precipitação, obteve pós de céria com valores de S_{BET} de 43 e 48 m²/g, respectivamente, pouco abaixo do encontrado por Hwang. O método sol-gel foi utilizado por Huang et al para obter pós de CeO₂ puro e dopado com diferentes quantidades de cobalto (Co) (HUANG et al, 2017), obtendo pós com área de superfície específica de 39 m²/g para o CeO₂ puro e um máximo de 75,1 m²/g quando dopado com Co. Valores mais elevados de área de superfície foram reportados por Srivastava (SRIVASTAVA, 2010), que utilizou uma rota hidrotérmica para a síntese das nanopartículas. Os pós calcinados a 450°C apresentaram área de superfície de 120 m²/g, enquanto a calcinação a 650°C levou a pós com S_{BET} de 78 m²/g. O autor justifica essa queda ao fato de que temperaturas mais altas promovem a sinterização das nanopartículas, consequentemente reduzindo sua área de superfície.

Nota-se, portanto, que os valores de área de superfície específica obtidos neste trabalho pelo método HAM destacam-se por serem relativamente elevados quando comparados a outros métodos, principalmente considerando-se que a síntese é feita a baixas temperaturas e períodos de tempo tão curtos quanto 8 minutos.

A Figura 33 apresenta a curva de adsorção-dessorção de nitrogênio (N₂) para a amostra de céria dopada com x = 0,08 de Európio. A curva isotérmica possui comportamento

tipo IV, típica de uma estrutura mesoporosa (poros com tamanho entre 2 e 50 nm), provavelmente devido a poros originados a partir de aglomerados (consolidados ou inconsolidados) de partículas esferoidais (HERNÁNDEZ et al, 2011). O loop de histerese é similar ao tipo H1, sendo este relacionado a poros com tamanho e formato uniformes.

Figura 33 – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para a amostra de céria dopada com $x = 0,08$ de európio



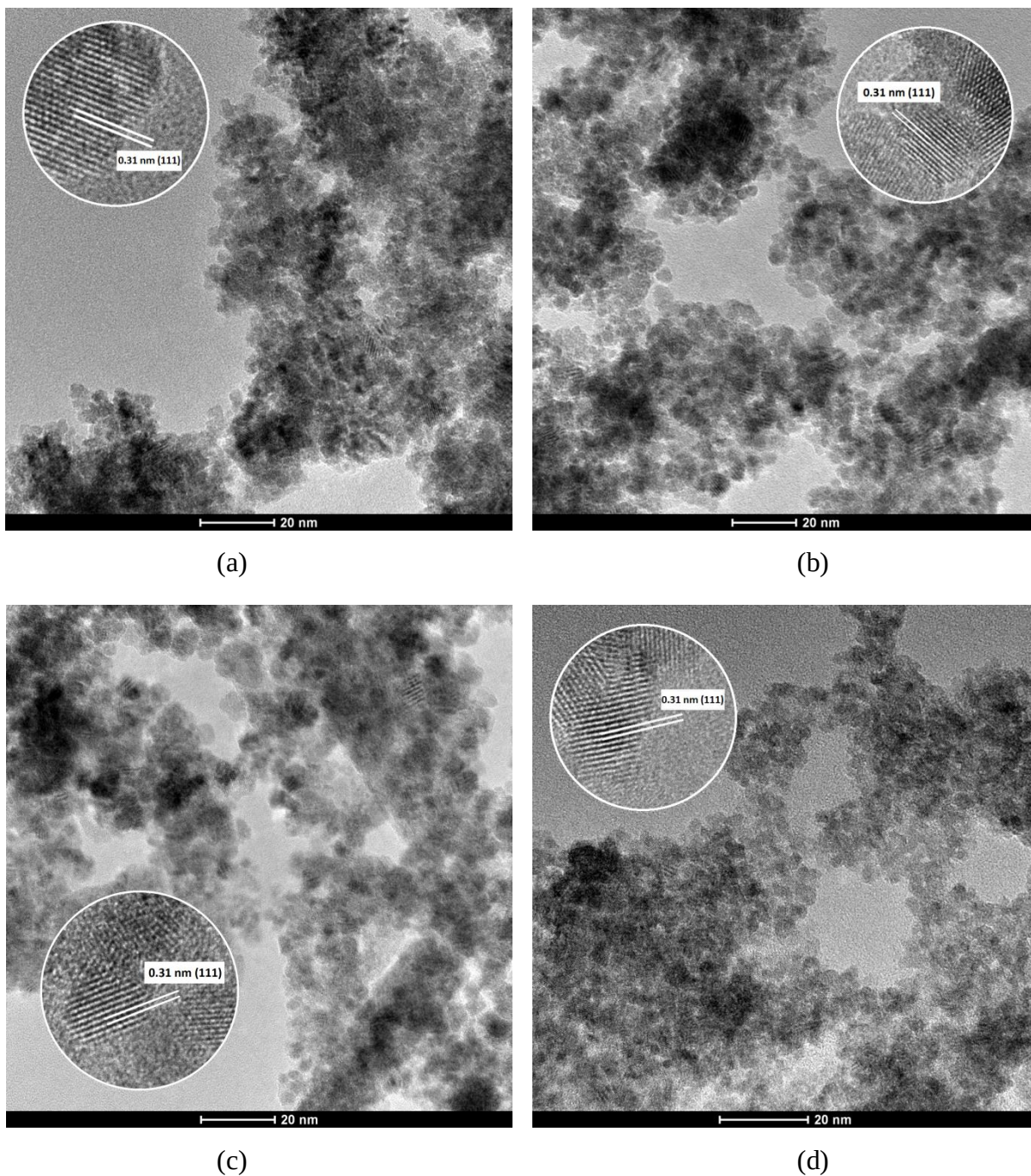
Fonte: Produção do autor

6.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) das nanopartículas sintetizadas pelo método HAM estão ilustradas na Figura 34. Observa-se que as partículas possuem uma distribuição de tamanho homogênea, da ordem de nanômetros, para todas as amostras, além de apresentarem morfologia aproximadamente esférica. No início do processo de síntese, diversos pontos de nucleação são formados na solução. Conforme a reação prossegue em uma solução altamente diluída, não há reagentes suficientes para o crescimento dos cristais. Como resultado, as nanopartículas possuem uma fina distribuição de tamanho (DEUS et al, 2013). Nota-se também uma forte tendência para a formação de aglomerados, fato explicado pela ação de forças de Van der Waals sobre as nanopartículas. Geralmente, moléculas de água se adsorvem na superfície e levam à formação de pontes de hidrogênio entre partículas próximas, favorecendo o surgimento de aglomerados

durante o processo de secagem. O espaçamento interplanar (d) correspondente ao plano cristalográfico (111) da estrutura da céria é de 0,31 nanômetros, estando de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 34-0390 e com os dados de DRX (Figura 29).

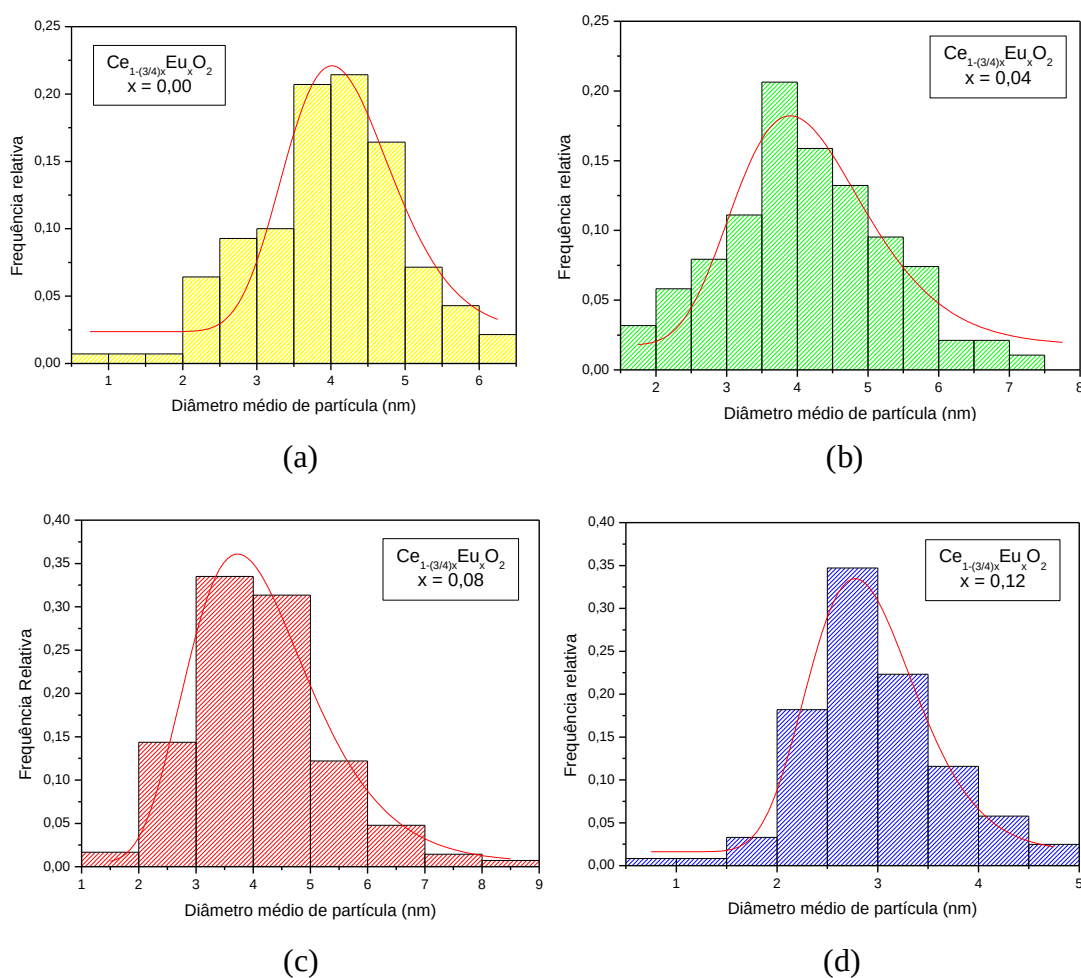
Figura 34 – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) para as amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ dopadas com $x = 0,00$ (a), 0,04 (b), 0,08 (c) e 0,12 (d) de európio



Fonte: Produção do autor

A Figura 35 mostra a distribuição de tamanho de partícula para as amostras de céria pura e dopadas com európio baseadas na análise por HRTEM. Pode-se observar que a distribuição de tamanhos para todas as amostras foi homogênea, com tamanho médio de 4 nm. Nota-se também um leve decréscimo no tamanho médio de partícula na medida em que a concentração de európio na amostra aumentou, variando de 4 nm para a amostra dopada com $x = 0,04$ de európio a aproximadamente 3 nm para a dopagem com $x = 0,12$ de európio. A fina distribuição de partícula dessas amostras favorece a formação de grandes aglomerados, como pode ser observado nas micrografias por HRTEM, que tendem a aumentar conforme a dopagem com európio aumenta e, como consequência, a área de superfície específica das amostras diminui, estando de acordo com a análise S_{BET} .

Figura 35 – Distribuição de tamanho de partícula para as amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ dopadas com $x = 0,00$ (a), 0,04 (b), 0,08 (c) e 0,12 (d) de európio



Fonte: Produção do autor

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SENSORES

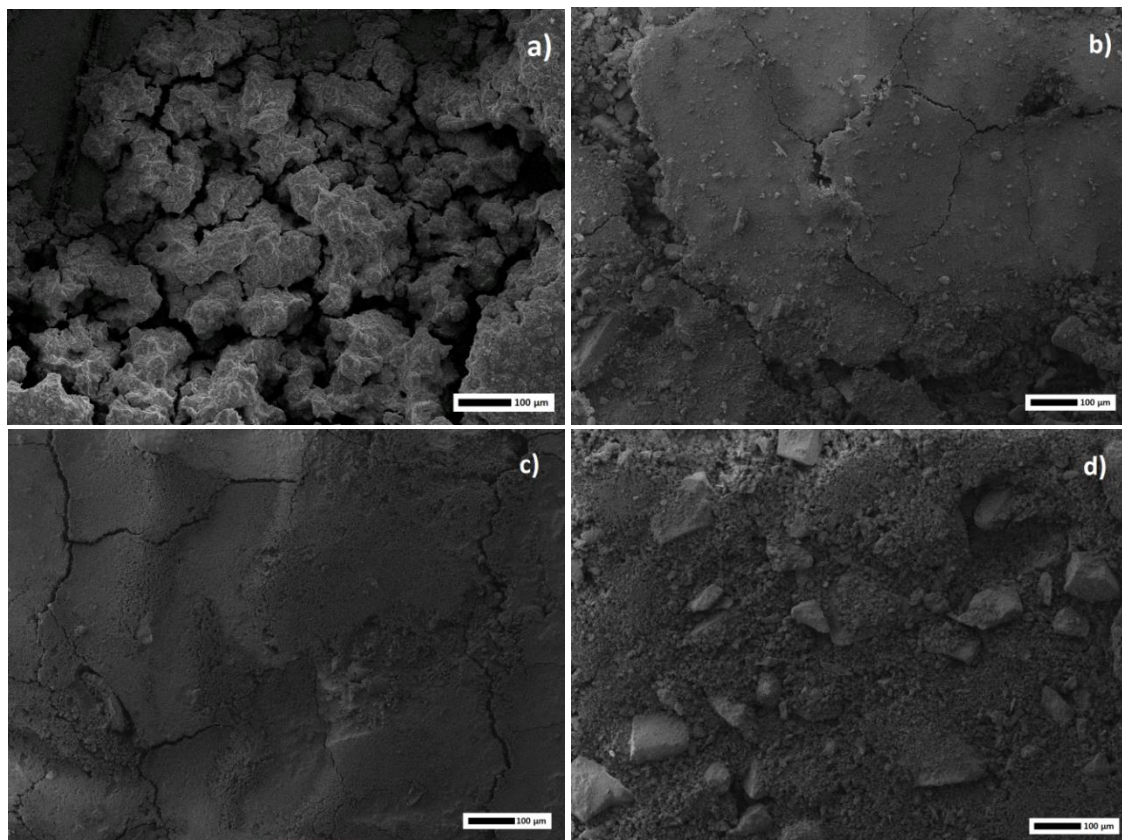
6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 36 ilustra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os filmes sensores de dióxido de cério puro e dopados com európio e depositados manualmente sobre substratos de alumina. A partir das micrografias, nota-se que as nanopartículas têm uma forte tendência a formar aglomerados, provavelmente devido a forças fracas de Van der Waals que surgem como resultado da presença de grupos hidroxila (-OH) tanto na solução precursora como no ligante (glicerol – $C_3H_8O_3$) (DEUS et al, 2013; ROCHA et al, 2018). No método HAM, a presença de um meio alcalino é essencial e o processo de dissolução-cristalização pode ser utilizado para descrever a reação (SHI et al, 1997). Durante a síntese, hidróxidos de Ce^{4+} e Eu^{3+} sofrem um ataque de KOH para dissolver e reagir a altas temperaturas e pressões, e então precipitam como partículas cerâmicas insolúveis. A dissociação dos hidróxidos de cério e európio e a formação de complexos iônicos previnem e limitam o crescimento dos cristalitos e o tamanho de partícula. Portanto, de modo a diminuir a energia de superfície específica, essas partículas tendem a formar aglomerados aproximadamente esféricos, como pode ser observado na Figura 37.

A Figura 37 representa uma micrografia da amostra dopada com $x = 0,08$ de európio em uma escala nanométrica. Nota-se que a distribuição dos aglomerados é homogênea e da ordem de nanômetros, apresentando morfologia relativamente esférica. Fica claro também a distribuição nanométrica dos poros, localizados entre os aglomerados. Com o auxílio do software ImageJ, foi possível calcular a proporção e tamanho médio dos poros, sendo eles de 18,7% e 6,02 nm, respectivamente, estando de acordo com as informações obtidas a partir da curva de adsorção-dessorção da Figura 33. Esta característica é de extrema importância para aplicação em dispositivos sensores, uma vez que se buscam materiais com porosidade elevada, e, conseqüentemente, elevada área de superfície específica, de modo a oferecerem mais sítios superficiais para a adsorção do gás.

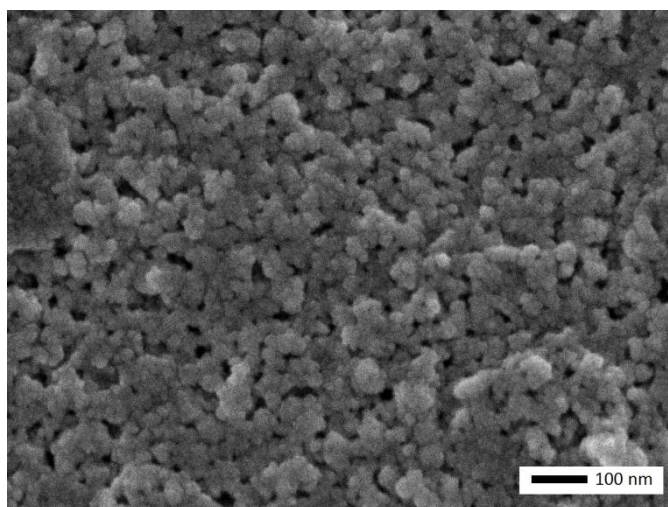
A Figura 38 mostra a seção transversal dos filmes de CeO_2 puro (Fig. 38a) e dopado com $x = 0,08$ de európio (Fig. 38b) depositados sobre o substrato de alumina. Nota-se que os filmes estão bem depositados sobre o substrato e que as espessuras dos filmes puro e dopado são da ordem de 45 e 55 μm , respectivamente.

Figura 36 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ dopadas com $x = 0,00$ (a), $0,04$ (b), $0,08$ (c) e $0,12$ (d) de európio



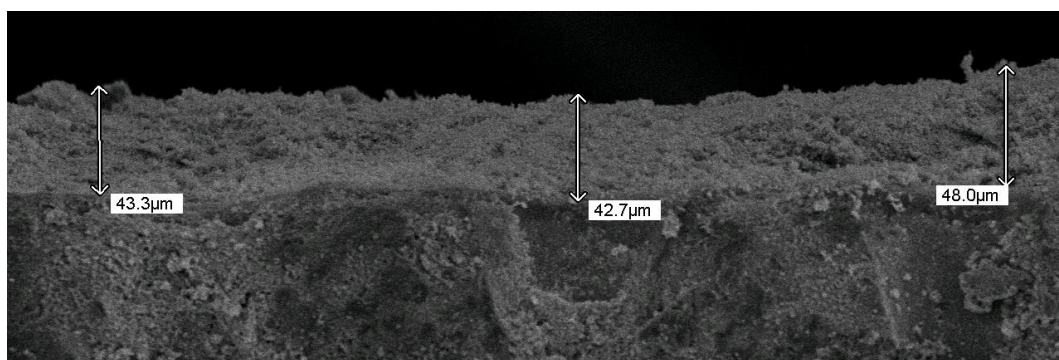
Fonte: Produção do autor

Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a amostra de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ dopada com $x = 0,08$ de európio

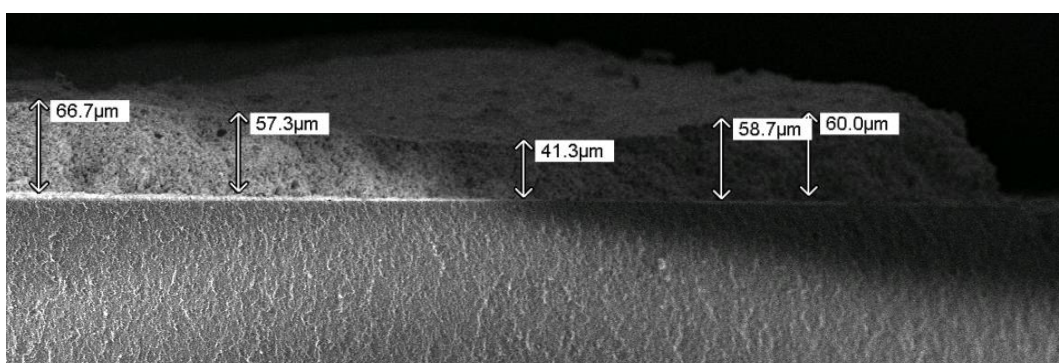


Fonte: Produção do autor

Figura 38 – Seção transversal dos filmes de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ dopados com $x = 0,00$ (a) e $0,08$ (b) de európio depositados sobre o substrato de alumina



(a)



(b)

Fonte: Produção do autor

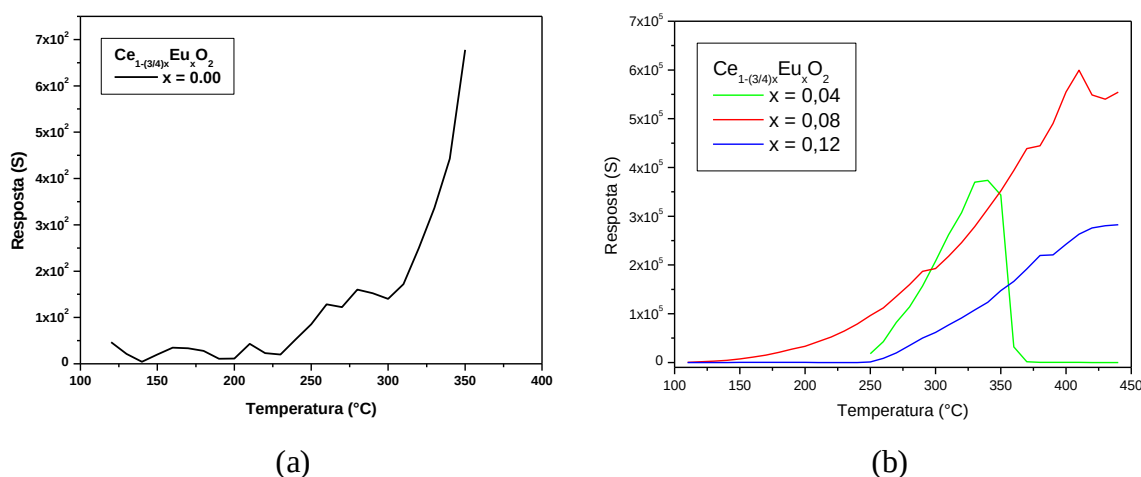
6.2.2 Caracterização elétrica com sonda de duas pontas

A caracterização elétrica com sonda de duas pontas dos filmes sensores foi realizada com o auxílio de uma unidade de medidas Agilent 3440 A, em dispositivo para caracterização optoeletrônica de materiais, o qual encontra-se com depósito de patente na Argentina (INPI 2015 010395 3) e no Brasil (10 2016 028383 3), e permite a caracterização de materiais frente a distintas atmosferas gasosas em uma ampla faixa de temperaturas, além da presença de radiação de distintos comprimentos de onda, localizado na Faculdade de Engenharia da Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Mar del Plata, Argentina.

Para gases redutores (tal como o CO), a resposta do sensor é definida como $\Delta R/R_{\text{CO}} \times 100$, onde $\Delta R = (R_{\text{ar}} - R_{\text{CO}})$, sendo R_{ar} a resistência do filme no ar e R_{CO} a resistência do filme quando exposto a atmosfera de monóxido de carbono (DURRANI et al, 2008). A Figura 39 ilustra a resposta dos filmes em função da temperatura. Nota-se que a

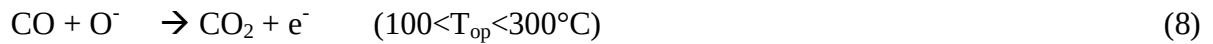
resposta aumenta significativamente para temperaturas acima de 200°C, tanto para a amostra pura quanto para as dopadas, fato explicado pela redução dos valores de R_{CO} neste intervalo de temperatura. O sistema dopado (Figuras 39b) apresentaram valores maiores de resposta do que a céria pura (Figura 39a), provando ser mais sensível ao monóxido de carbono. O filme dopado com $x = 0,04$ de európio apresenta um comportamento similar ao da céria pura, com um valor máximo de resposta próximo a 350°C. Para as amostras dopadas com $x = 0,08$ e 0,12 de európio, as maiores respostas foram obtidas a 410 e 440°C, respectivamente. Esses valores podem ser considerados como os ideais para a operação dos filmes sensores fabricados e são compatíveis com os valores reportados por outros autores (DURRANI et al, 2008; IZU et al, 2009). Nota-se ainda que o filme dopado com $x = 0,08$ de európio apresentou os maiores valores de resposta frente à atmosfera de monóxido de carbono.

Figura 39 – Medidas de resistência em função do tempo para os filmes sensores de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ dopados com $x = 0,00$ (a) e $x = 0,04, 0,08$ e 0,12 (b) de európio



Fonte: Produção do autor

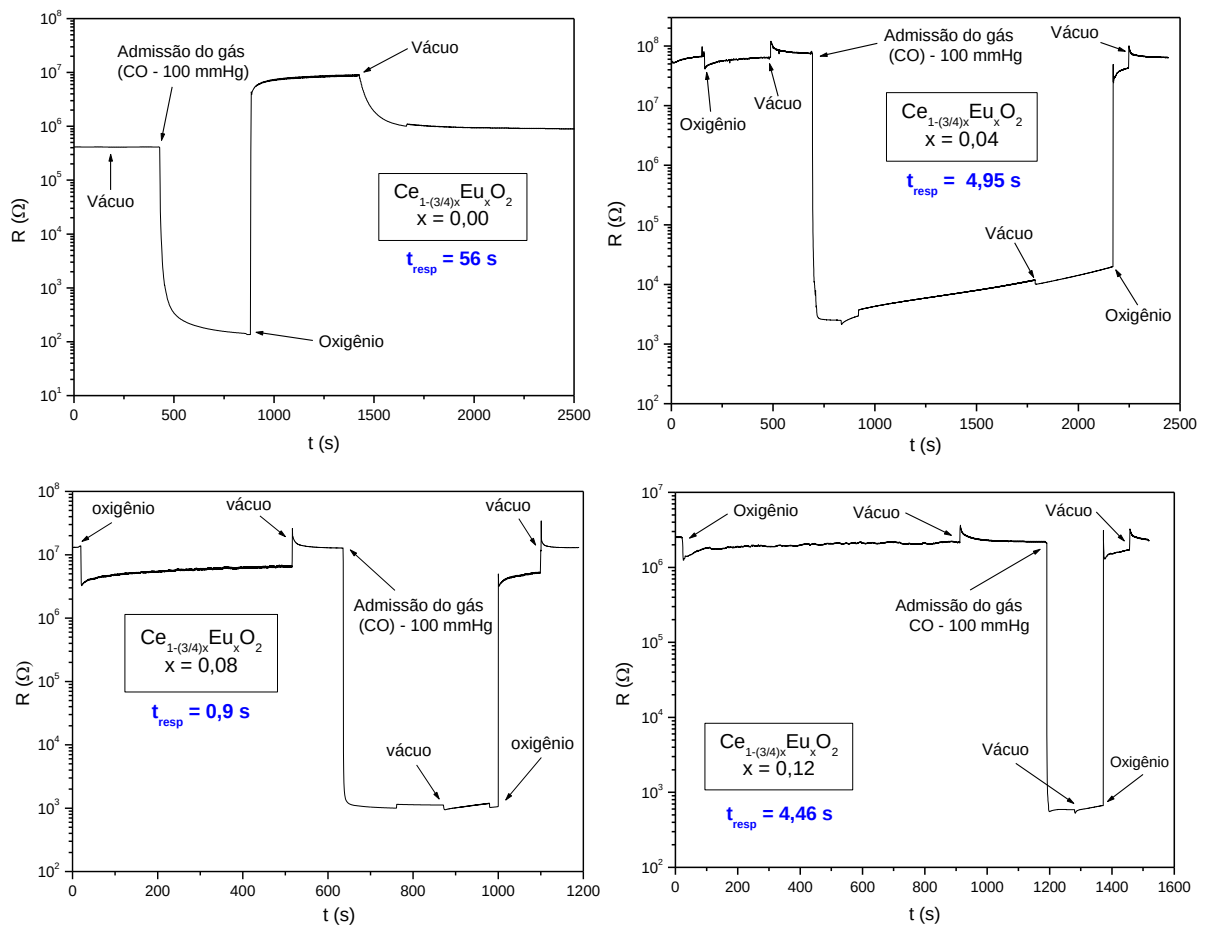
A interação de espécies gasosas com um filme sensor ocorre em duas etapas. A primeira corresponde à adsorção de oxigênio molecular na superfície do filme, resultando na formação de três espécies adsorvidas que dependem da temperatura de operação (T_{op}) do dispositivo: O_2^- ($T_{op} < 100^\circ C$), O^- (T_{op} entre 100 e $300^\circ C$) ou O^{2-} ($T_{op} > 300^\circ C$) (GHIMBEU et al, 2007). A segunda etapa consiste na reação do gás alvo (monóxido de carbono, neste caso) com as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície. As equações relevantes deste processo são as seguintes (GONG et al, 2006):



As equações anteriores mostram que, a partir da introdução de um gás redutor (como o CO) e da sua interação com as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do filme sensor, forma-se dióxido de carbono (CO_2) e promove-se a liberação dos elétrons de volta para a banda de condução do semiconductor. Com isso, a resistividade do filme diminui e, consequentemente, sua condutividade aumenta, resultando em uma variação mensurável.

Para verificar a resposta (em termos de resistividade) do filme sensores ao CO, registrou-se a variação da sua resistência em função do tempo mediante atmosfera de oxigênio, CO e vácuo (Figura 40).

Figura 40 – Medidas de resistência em função do tempo para os filmes sensores de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ dopados com $x = 0,00$ (a), $0,04$ (b), $0,08$ (c) e $0,12$ (d) de európio



Fonte: Produção do autor

O tempo de resposta para os filmes foi calculado seguindo o modelo apresentado na ilustração da Figura 27, com valores de 56 segundos para o filme de céria pura e de 0,9 segundos para a dopagem com $x = 0,08$ de európio, evidenciando uma significativa queda do t_{resp} a partir da introdução de európio na rede cristalina, especialmente para uma concentração de $x = 0,08$. O tempo de recuperação da amostra pura foi de 3,8 segundos, enquanto para todos os filmes dopados foi da ordem de décimos de segundo. Os valores obtidos são significativos quando comparados aos dados reportados na literatura.

O CeO_2 tem sido testado como sensor de monóxido de carbono tanto em concentrações baixas (<100 ppm) como em concentrações altas (>1000 ppm). Itoh et al utilizou óxido de cério dopado com zircônio para preparar um dispositivo sensor. Este dispositivo foi testado em entre 0,1 e 2 ppm de concentração de CO, embora nenhum dado relativo ao tempo de resposta tenha sido fornecido (ITOH et al, 2015). Durrani et al usou pellets de CeO_2 comercial para fabricar filmes finos a 500°C para uso como um dispositivo sensor. Para estudar a resposta mediante a interação com o CO, concentrações do gás entre 500 e 50.000 ppm e a temperaturas entre 300 e 500°C foram testadas. Nestas condições, o autor concluiu que a temperatura ótima de trabalho estava por volta de 390°C e o tempo de resposta e de recuperação foram de 45 e 25 segundos, respectivamente (DURRANI et al, 2008). Izu et al estudou filmes espessos de CeO_2 usando platina e alumina como catalisadores e diferentes temperaturas de síntese foram testadas (800 - 1100°C). O melhor resultado foi obtido a 450°C a uma concentração de 5000 ppm. O tempo de resposta e tamanho de partícula para este caso foram de 2 segundos e 58 nanômetros (IZU et al, 2009). Mena et al utilizou microesferas de CeO_2 fabricadas pela técnica de coprecipitação como dispositivo sensor de CO. O tempo de resposta para a detecção de 200 ppm de CO a 275°C foi de 9s (MENA et al, 2017). Outros autores reportam valores de tempo de resposta e de recuperação por volta de 47 e 53 segundos, respectivamente (IZU et al, 2013). Assim, nota-se que os valores obtidos neste trabalho são significativamente menores que aqueles reportados na literatura para o sistema do cério, evidenciando a qualidade e a eficácia do material obtido pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e pela deposição dos filmes sensores.

7 CONCLUSÕES

A análise por difração de raios-X mostrou que foi possível sintetizar nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com európio com a estrutura fluorita pelo método HAM. As medidas de área de superfície específica (S_{BET}) das nanopartículas apresentaram resultados melhores que os comumente encontrados na literatura quando sintetizadas por outros métodos de síntese. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão evidenciam o tamanho nanométrico (por volta de 5 nm) das partículas sintetizadas. As micrografias dos filmes espessos mostram que estes são porosos e foram bem depositados sobre os substratos de alumina, com uma espessura média da ordem de 45 a 55 μm . A melhor resposta ao monóxido de carbono ocorreu entre 350 e 400°C, sendo a temperatura de trabalho definida neste intervalo. O tempo de resposta e de recuperação das amostras quando em contato com a atmosfera de monóxido de carbono apresentaram resultados superiores aos relatados anteriormente na literatura. O tempo de resposta encontrado para a amostra dopada com $x = 0,08$ de európio foi de 0,9 segundo, um resultado significativo e que mostra a qualidade do material sensor de monóxido de carbono fabricado neste trabalho. Portanto, conclui-se que o método HAM se mostrou um método eficiente para a obtenção de nanopartículas de céria dopada com európio e que filmes sensores de monóxido de carbono de elevada qualidade foram produzidos, obtendo resultados significativos quanto à sua aplicação como material sensor frente ao monóxido de carbono.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, N.; UMAR, A.; KUMAR, R.; ALAM, M. Microwave-assisted synthesis of ZnO doped CeO₂ nanoparticles as potential scaffold for highly sensitive nitroaniline chemical sensor. **Ceramics International**, v. 42, p. 11562-11567, 2016
- ALDAO, C.M.; SCHIPANI, F.; PONCE, M.A.; JOANNI, E.; WILLIAMS, F.J. Conductivity in SnO₂ polycrystalline thick film gas sensors: Tunneling electron transport and oxygen diffusion. **Sensors and Actuators B**, v. 193, p. 428–433, 2014.
- ANJANA, P.S.; JOSEPH, T.; SEBASTIAN, M.T. Microwave dielectric properties of (1-x)CeO₂-xRE₂O₃ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb and Y) (0 ≤ x ≤ 1) ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490 p. 208–213, 2010.
- ARTINI, C.; CARNASCIALI, M.M.; PLAISIER, J.P.; COSTA, G.A.; PANI, M. A novel method for the evaluation of the Rare Earth (RE) coordination number in RE-doped ceria through Raman Spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 311, p. 90-97, 2017.
- BARRECA, D.; GASPAROTTO, A.; MACCATO, C.; MARAGNO, C.; TONDELLO, E.; COMINI, E.; SBERVEGLIERI, G. Columnar CeO₂ nanostructures for sensor application. **Nanotechnology**, v. 18, p. 125502, 2007.
- BHATT, C.S.; NAGARAJ, B.; SURESH, A.K. Nanoparticles-shape influenced high-efficient degradation of dyes: Comparative evaluation of nano-cubes vs nano-rods vs nano-spheres. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 958–965, 2017.
- BLYTHE, A.R.; BLYTHE, T.; BLOOR, D. **Electrical properties of polymers**. 2. Ed. New York: Cambridge University Press, 2005.
- BRITO, P.C.A.; SANTOS, D.A.A.; DUQUE, J.G.S.; MACEDO, M.A. Structural and magnetic study of Fe-doped CeO₂. **Physica B**, v. 405, p. 1821-1825, 2010.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938
- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, p. 117-166, 2007.
- CABALLO, A. T.; ACEBRON, L. A. **Implementation of the Two Probe Method: A Technique in Measuring Electrical Properties**. Disponível em: <http://local.lsu.edu/ph/institutional_research_office/publications/vol.14no.3/5.html>. Acesso em: 15 nov. 2017.

CABRAL, A.C.; CAVALCANTE, L.S.; DEUS, R.C.; LONGO, E.; SIMOES, A.Z.; MOURA, F. Photoluminescence properties of praseodymium doped cerium oxide nanocrystals. **Ceramics International**, v. 40, p. 4445–4453, 2014.

CANOVIC, S.; FROITZHEIM, J.; SACHITANAND, R.; NIKUMA, M.; HALVARSSON, M. Oxidation of Co- and Ce-nanocoated FeCr steels: A microstructural investigation. **Surface & Coatings Technology**, v. 215, p. 62–74, 2013

CHEN, X.; WONG, C.K.Y.; YUAN, C.A.; ZHANG, G. Nanowired-based gas sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 177, p. 178–195, 2013.

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Ce^{3+} and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO_2 nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 131, p. 666–671, 2012.

COLES-ALDRIDGE, A.V.; BAKER, R.T. Ionic conductivity in multiply substituted ceria-based electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 316, p. 9-19, 2018.

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

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

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**, John Wiley & Sons Ltd, 2013.

CULEBRAS, M.; LÓPEZ, A.M.; GÓMEZ, C.M.; CANTARERO, A. Thermal sensor based on a polymer nanofilm. **Sensors and Actuators A**, v. 239, p. 161–165, 2016.

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

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

DREXLER, K. E. Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 78, p. 5275–5278, 1981.

DREXLER, K. E. **Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology**, 1^a ed, Anchor, 1987.

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

EMADI, H.; NIASARI, M.S.; SOBHANI, A. Synthesis of some transition metal (M: ²⁵Mn, ²⁷Co, ²⁸Ni, ²⁹Cu, ³⁰Zn, ⁴⁷Ag, ⁴⁸Cd) sulfide nanostructures by hydrothermal method. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 246, p. 52–74, 2017.

FARMER, G.T.; COOK, J. Earth's Energy Budget. **Climate Change Science: A Modern Synthesis**, v. 1, p. 81-95. 2012.

FERREIRA, D.C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_{2-x} e avaliação de sua atividade catalítica**. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

FEYNMAN, R.P. There's plenty of room at the bottom. **Engineering and Science**, v. 23, p. 22-36, 1960.

FLEISCHER, M.; LEHMANN, M. **Solid State Gas Sensors – Industrial Application**, Springer, 2012.

FU, Y. P.; LINA, C. H.; HSU, C. S., Preparation of ultrafine CeO₂ powders by microwave-induced combustion and precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 391, p. 110-114, 2005.

GANGOPADHYAY, S.; FROLOV, D.D.; MASUNOV, A.E.; SEAL, S. Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 584, p. 199–208, 2014.

GARCÍA, M.V.R.; KRZEMIENÍ, A.; CAMPO, A.M.M.; ÁLVAREZ, M.M.; GENT, M.R. Rare earth elements mining investment: It is not all about China. **Resources Policy**, v. 53, p. 66–76, 2017

GHEDIYA, P.R.; CHAUDHURI, T.K. Microwave-processed copper zinc tin sulphide (CZTS) inks for coatings in solar cells. In: ZHANG, J.; JUNG, Y.G. (Eds). **Advanced**

Ceramic and Metallic Coating and Thin Film Materials for Energy and Environmental Applications. Indianapolis: Springer, 2018. p. 121-174.

GHIMBEU, C.M.; SCHOONMAN, J.; LUMBRERAS, M.; SIADAT, M. Electrostatic spray deposited zinc oxide films for gas sensor applications. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 7483–7489, 2007.

GONG, H.; HU, J.Q.; WANG, J.H.; ONG, C.H.; ZHU, F.R. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO, **Sensors and Actuators B**, v. 115, p. 247–251, 2006.

HAYASHI, T.; TOKURA, Y.; FUJIWARA, A. Field-dependent hopping conduction. **Physica B: Condensed Matter**, v. 541, p. 19-23, 2018.

HE, L.; SU, Y.; LANHONG, J.; SHI, S. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. **Journal of rare earths**, v. 33, p. 791, 2015

HERNÁNDEZ, W.Y.; LAGUNA, O.H.; CENTENO, M.A.; ODRIOZOLA, J.A. Structural and catalytic properties of lanthanide (La, Eu, Gd) doped ceria. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 3014–3020, 2011.

HORNYAK, G.L.; MOORE, J.J.; TIBBALS, H.F.; DUTTA, J. **Fundamentals of Nanotechnology**, 1^a ed, CRC Press, 2008.

HUANG, F.; LU, S.; WANG, F.; CHEN, C.; LI, K. Catalytic oxidation of formaldehyde over CeO₂-Co₃O₄ catalysis. **Journal of Rare Earths**, v. 35, p. 867, 2017.

HUME-ROTHERY, W.; HAWORTH, C. W.; SMALLMAN, R. E. The structure of metals and alloys, **Institute of Metals and the Institution of Metallurgists**, 1969.

HWANG, C.C.; HUANG, T.H.; TSAI, J.S.; LIN, C.S.; PENG, C.H., Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route. **Materials Science and Engineering B**, v. 132, p. 229–238, 2006.

HVOLBAEK, B. et al. Catalytic activity of Au nanoparticles. **Nanotoday**, v. 2, p. 14-18, 2007.

ITOH, T.; IZU, N.; AKAMATSU, T.; SHIN, W.; MIKI, Y.; HIROSE, Y. Elimination of flammable gas effects in cerium oxide semiconductor-type resistive oxygen sensors for monitoring low oxygen concentrations. **Sensors**, v. 15, p. 9427–9437, 2015.

IZU, N.; ITOH, T.; NISHIBORI, M.; MATSUBARA, I.; SHIN, W. Effects of noble metal addition on response of ceria thick film CO sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 171–172, p. 350–353, 2012.

IZU, N.; MATSUBARA, I.; ITOH, T.; AKAMATSU, T.; SHIN, W. CO responses of sensors based on cerium oxide thick films prepared from clustered spherical nanoparticles. **Sensors**, v. 13, p. 3252–3261, 2013.

IZU, N.; NISHIZAKI, S.; ITOH, T.; NISHIBORI, M.; SHIN, W.; MATSUBARA, I. Gas response, response time and selectivity of a resistive CO sensor based on two connected CeO₂ thick films with various particle sizes. **Sensors and Actuators B**, v. 136, p. 364–370, 2009.

JASINSKI, P.; SUZUKI, T.; ANDERSON, H.U. Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 95, p. 73–77, 2003.

KALAMUEI, M.P.; ALIZADEH, S.; KAMAZANI, M.M.; NIASARI, M.S. Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles via hydrothermal route. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1301–1305, 2015.

KAYA, H.; COSKUN, A.; BETON, O.; ZORLU, A.; KURT, R.; YUCEL, H.; GUNES, H.; YILMAZ, M.B. COHgb levels predict the long-term development of acute myocardial infarction in CO poisoning. **American Journal of Emergency Medicine**, v. 34, p. 840–844, 2016.

KEAR, B. H.; COLAIZZI, W. E.; LIAO, S.C. On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics. **Scripta Mater.**, v. 44, p. 2065–2068, 2011.

KHARISOV, B.I.; KHARISSOVA, O.V.; MÉNDEZ, U.O. Microwave Hydrothermal and Solvothermal Processing of Materials and Compounds: The Development and Application of Microwave Heating. CAO, W. (Ed.), **InTech** (2012). Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/the-development-and-application-of-microwave-heating/microwave-hydrothermal-and-solvothermal-processing-of-materials-and-compounds>>. Acesso em: 02 abr 2018.

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

KUMAR, P.; MORAWSKA, L.; MARTANI, C.; BISKOS, G.; NEOPHYTOU, M.; SABATINO, S.; BELL, M.; NORFORD, L.; BRITTER, R. The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities. **Environment International**, v. 75, p. 199–205, 2015.

LI, C.; DOMEN, K.; MARUYA, K.Y.; ONISHI, T. Oxygen exchange reactions over cerium oxide: an FT-IR study. **Journal of Catalysis**, v. 123, p. 436–442, 1990.

LI, H.; MENG, F.; GONG, J.; FAN, Z.; QIN, R. Structural, morphological and optical properties of shuttle-like CeO₂ synthesized by a facile hydrothermal method. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 722, p. 489-498, 2017

LI, Z.; NIU, X.; LIN, Z.; WANG, N.; SHEN, H.; LIU, W.; SUN, K.; FU, Y.Q.; WANG, Z. Hydrothermally synthesized CeO₂ nanowires for H₂S sensing at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 647–653, 2016.

LIMA, J.F.; MARTINS, R.F.; SERRA, O.A. Transparent UV-absorbers thin films of zinc oxide: Ceria system synthesized via sol–gel process. **Optical Materials**, v. 35, p. 56–60, 2012.

LIYING, H.; YUMIN, S.; LANHONG, J.; SHIKAO, S. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. **Journal of Rare Earths**, v. 33, p. 791, 2015.

LÓPEZ, E.B.; ESCOBEDO, C.A.C.; JESÚS, F.S.; PINGARRÓN, A.B.; MIRÓ, A.M.B. Crystal structure and magnetic properties of cerium-doped YIG: Effect of doping concentration and annealing temperature. **Jornal of Alloys and compounds**, v. 730, p. 127-134, 2018.

LOTAN, G.T.; OCASIO, B.P. 3 dead, 4 hospitalized with carbon-monoxide poisoning from generator after Hurricane Irma. **Orlando Sentinel**, 2017. Disponível em: <<http://www.orlandosentinel.com/weather/hurricane/os-hurricane-irma-carbon-monoxide-titusville-20170912-story.html>>. Acesso em: 01 mar. 2018.

LU, F.; LIU, Y.; DONG, M.; WANG, X. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄. **Sensors and Actuators B**, v. 66, p. 225-227, 2000.

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

MELCHIONNA, M.; FORNASIERO, P. The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications. **Materials Today**, v. 17, p. 349-357, 2014.

MENA, E.R.L.; MICHEL, C.R.; PRECIADO, A.H.M.; ZUÑIGA, A.E. Simple route to obtain nanostructured CeO₂ microspheres and CO gas sensing performance. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, p. 169, 2017.

MIAO, H.; HUANG, G.F.; LIU, J.H.; ZHOU, B.X.; PAN, A.; HUANG, W.Q.; HUANG, G.F. Origin of enhanced photocatalytic activity of F-doped CeO₂ nanocubes. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 427-432, 2016.

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

MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sensors and Actuators B**, v. 237, p. 749–775, 2016.

MIRZAEI, A.; PARK, S.; KHEEL, H.J.; SUN, G.J.; LEE, S.; LEE, C. ZnO-capped nanorod gas sensors, **Ceramics International**, v. 42, p. 6187–6197, 2016.

MOGENSEN, M.; SAMMES, N.M.; TOMPSETT, G.A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 129, p. 63–94, 2000.

MOTAUNG, D.E.; MHLONGO, G.H.; MAKGWANE, P.R.; DHONGE, B.P.; CUMMINGS, F.R.; SWART, H.C.; RAY, S.S. Ultra-high sensitive and selective H₂ gas sensor manifested by interface of n–n heterostructure of CeO₂-SnO₂ nanoparticles. **Sensors and Actuators B**, v. 254, p. 984–995, 2018.

MUÑOZ, J.C.; PRADO, F.A.; PÁEZ, J.E.R. Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. **Colloids and Surfaces A**, v. 529, p. 146–159, 2017.

MURUGAN, R.; KASHINATH, L.; SUBASH, R.; SAKTHIVEL, P.; BYRAPPA, K.; RAJENDRAN, S.; RAVI, G. Pure and alkaline metal ion (Mg, Ca, Sr, Ba) doped cerium oxide nanostructures for photo degradation of methylene blue. **Materials Research Bulletin**, v. 97, p. 319–325, 2018.

NADIMPALLI, N.K.V.; BANDYOPADHYAYA, R.; RUNKANA, V. Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles. **Fluid Phase Equilibria**, v. 456, p. 33-45, 2018.

NAKAYAMA, M.; MARTIN, M. First-principles study on defect chemistry and migration of oxide ions in ceria doped with rare-earth cations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 3241-3249, 2009.

OLIVEIRA, M.J.C.; QUIRINO, M.R.; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; OLIVEIRA, J.B. Síntese de óxido de cério (CeO₂) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 63, p. 170-174, 2011.

ORTEGA, P.P.; RAMIREZ, M.A.; FOSCHINI, C.A.; GARCIA, F.G.; CILENSE, M.; SIMÕES, A.Z. Synthesis, structure and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ garnets prepared by the soft chemical method. **Processing and Application of Ceramics**, v. 4, p. 211-218, 2014.

PENG, R.; LI, S.; SUN, X.; REN, Q.; CHEN, L.; FU, M.; WU, J.; YE, D. Size effect on Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 462-470, 2018.

PIUMETTI, M.; BENSAD, S.; FINO, D.; RUSSO, N. Nanostructured ceria-zirconia catalysts for CO oxidation: Study on surface properties and reactivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 35-46, 2016.

PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of CeO₂ nanowires for using as a photocatalytic material. **Materials Letters**, v. 196, p. 61-63, 2017.

RAMIREZ, H.B.; ALVAREZ, R.F.; CUADRADO, G.R.; GONZALEZ, C.M.; JEREZ, F.R.; CLARA, P.C. Elevated carboxyhemoglobin: Sources of carbon monoxide exposure. **Archivos de Bronconeumologia**, v. 50, p. 465-468, 2014.

RAN, T.; NURMAGAMBETOV, T.; SIRCAR, K. Economic implications of unintentional carbon monoxide poisoning in the United States and the cost and benefit of CO detectors. **American Journal of Emergency Medicine**, v. 33, p. 414-419, 2017.

RANGASWAMY, A.; SUDARSANAM, P.; REDDY, B.M. Rare earth metal doped CeO₂-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures. **Journal of rare earths**, v. 33, p. 1162, 2015.

REISNER, N.; FINK, S.; YEE, V. Eight Dead From Sweltering Nursing Home as Florida Struggles After Irma. **The New York Times**, 2017. Disponível em: <<https://www.nytimes.com/2017/09/13/us/nursing-home-deaths-florida.html>>. Acesso em: 01 mar 2018.

REZAIYAN, M.K.; AFSHARI, R. Carbon monoxide poisoning in Northeast of Iran. **Journal of Forensic and Legal Medicine**, v. 41, p. 1-4, 2016.

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

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

RYAN, T.J.; ARNOLD, K.J. Residential Carbon Monoxide Detector Failure Rates in the United States. **American Journal of Public Health**, v. 101, p. 15-17, 2011.

SCHIPANI, F.; PONCE, M.A.; JOANNI, E.; WILLIAMS, F.J.; ALDAO, C.M. Study of the oxygen vacancies changes in SnO₂ polycrystalline thick films using impedance and photoemission spectroscopies. **Journal of Applied Physics**, v. 116, p. 194502, 2014.

SCHMINK, J.R.; LEADBEATER, N.E. Microwave heating as a tool for sustainable chemistry: an introduction. In: LEADBEATER, N.E. (Ed). Microwave heating as a tool for sustainable chemistry. Boca Raton: CRC Press, 2010. p. 1-24.

SHEN, G.; WANG, Q.; WANG, Z.; CHEN, Y. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-octahedrons. **Materials Letters**, v. 65, p. 1211–1214, 2011.

SHI, E.; XIA, C.T.; ZHONG, W.Z.; WANG, B.G.; FENG, C.D. Crystallographic properties of hydrothermal barium titanate crystallites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, p. 1567-1572, 1997.

SHIN, T.H.; IDA, S.; ISHIHARA, T. Doped CeO₂-LaFeO₃ composite oxide as an active anode for direct hydrocarbon-type solid oxide fuel cells, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 133, p. 19399-19407, 2011.

SINGHANIA, A.; BHASKARWAR, A.N. Effect of rare earth (RE – La, Pr, Nd) metal-doped ceria nanoparticles on catalytic hydrogen iodide decomposition for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 4818-4825, 2018.

SIRCAR, K.; CLOWER, J.; SHIN, M.K.; BAILEY, C.; KING, M.; YIP, F. Carbon monoxide poisoning deaths in the United States, 1999 to 2012. **American Journal of Emergency Medicine**, v. 33, p. 1140-1145, 2015.

SKORODUMOVA, N.V.; AHUJA, R.; SIMAK, S.I.; ABRIKOSOV, I.A.; JOHANSSON, B.; LUNDQVIST, B.I. Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles. **Physical Review B**, v. 64, p. 115108, 2001.

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

SOUZA, A. E. **Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados**. 154f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

SOUZA, R.A.; RAMADAN, A.; HÖRNER, S. Modifying the barriers for oxygen-vacancy migration in fluorite-structured CeO₂ electrolytes through strain: a computer simulation study. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 5445-5453, 2012.

SORNALATHA, D.J.; MURUGAKOOTHAN, P. Characterization of hexagonal ZnO nanostructures prepared by hexamethylenetetramine (HMTA) assisted wet chemical method, **Materials Letters**, v. 124, p. 219–222, 2014.

SRIVASTAVA, R., Eco-friendly and morphologically controlled synthesis of porous CeO₂ microstructure and its application in water purification. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, p. 600–607, 2010.

STEINBUCH, Y. Three dead from running generator inside home after Irma. **New York Post**, 2017. Disponível em: <<http://nypost.com/2017/09/13/three-dead-from-running-generator-inside-home-after-irma>>. Acesso em: 01 mar. 2018.

TANIGUCHI, N. On the Basic Concept of Nanotechnology. Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, (1974) 18-23.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi**, v. 15, p. 627-637, 1996.

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

TOK, A.I.Y.; BOEY, F.Y.C.; DONG, Z.; SUN, X.L. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanoparticles. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 190, p. 217–222, 2007.

TULLER, H.L.; NOWICK, A.S. Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 38, p. 859-867, 1977.

VERA, B.T., Number of Deaths Resulting from Unintentional Carbon Monoxide Poisoning, by Month and Year — National Vital Statistics System, United States, 2010–2015. **Morbidity and Mortality Weekly Report**, v. 66, p. 234, 2017.

WANG, C.; YIN, L.; ZHANG, L.; XIANG, D.; GAO, R. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. **Sensors**, v. 10, p. 2088–2106, 2010.

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

WANG, J.; LI, Z.; ZHANG, S.; YAN, S.; CAO, B.; WANG, Z.; FU, Y. Enhanced NH_3 gas-sensing performance of silica modified CeO_2 nanostructure based sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 255, p. 862–870, 2018.

XIE, W.; LIU, B.; XIAO, S.; LI, H.; WANG, Y.; CAI, D.; WANG, D.; WANG, L.; LIU, Y.; LI, Q.; WANG, T. High performance humidity sensors based on CeO_2 nanoparticles. **Sensors and Actuators B**, v. 215, p. 125–132, 2015.

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

XU, M.; PENG, W.; CAI, J.; LI, X.; LIU, Z.; HUAI, X. Ultrasound-assisted synthesis and characterization of ultrathin copper nanowhiskers. **Materials Letters**, v. 161, p. 164–167, 2015.

XU, R.; PANG, W.; HUO, Q. **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**, Elsevier, 2011.

YAMAZOE, N.; SHIMANOE, K. Basic approach to the transducer function of oxide semiconductor gas sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 160, p. 1352–1362, 2011.

YOUNIS, A.; CHU, D.; LI, S. **Cerium Oxide Nanostructures and their Applications**. Functionalized Nanomaterials, InTech, 2016.

ZDRAVKOVIĆ, J.; SIMOVIĆ, B.; GOLUBOVIĆ, A.; POLETI, D.; VELJKOVIĆ, I.; ŠĆEPANOVIĆ, M.; BRANKOVIĆ, G. Comparative study of CeO_2 nanopowders obtained by the hydrothermal method from various precursors. **Ceramics International**, v. 41, p. 1970–1979, 2015.

ZEPF, V. **Rare Earth Elements: A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified Along the Use of Neodymium in Permanent Magnets**, 1^a Ed., Springer, 2013.

ZHANG, W.; CHEN, D. Preparation and performance of CeO_2 hollow spheres and nanoparticles. **Journal of Rare Earths**, v. 34, p. 295, 2016

ZHANG, R.; LU, K.; ZONG, L.; TONG, S.; WANG, X.; FENG, G. Gold supported on ceria nanotubes for CO oxidation. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 183–190, 2017.

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

ZHU, Y.J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 6462-6555, 2014.

ZHU, L.; ZENG, W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. **Sensors and Actuators: A Physical**, v. 267, p. 242-261, 2017.