

UNESP 

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

GABRIEL GARCIA

**EFEITO DE AGENTES MINERALIZADORES NA SÍNTESE DE
CRISTAIS DE ÓXIDO DE CÉRIO VISANDO DETECÇÃO DE
MONÓXIDO DE CARBONO**

**Guaratinguetá
2021**

GABRIEL GARCIA

**EFEITO DE AGENTES MINERALIZADORES NA SÍNTESE DE
CRISTAIS DE ÓXIDO DE CÉRIO VISANDO DETECÇÃO DE
MONÓXIDO DE CARBONO**

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
Co-orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez
Gil

G216e	Garcia, Gabriel Efeito de agentes mineralizadores na síntese de cristais de óxido de cério visando detecção de monóxido de carbono / Gabriel Garcia – Guaratinguetá, 2021. 81 f : il. Bibliografia: f. 69-81 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões Coorientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil 1. Nanopartículas. 2. Monóxido de carbono. 3. Material cerâmico. I. Título. CDU 620.1(043)
-------	--

Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

GABREL GARCIA

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA

CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof.ª. Dra. Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


PROF. DR. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
orientador / UNESP/FEG
participou por videoconferência


PROF. DR. EDERSON CARLOS DE AGUIAR
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
participou por videoconferência


PROF. DR. JOSÉ MARQUES LUIZ
UNESP/FEG
participou por videoconferência

Fevereiro de 2021

Guaratinguetá
2021

DADOS CURRICULARES

GABRIEL GARCIA

NASCIMENTO 14/12/1993 – ATIBAIA / SP

FILIAÇÃO Homero de Souza Garcia
Keila Garcia

EDUCAÇÃO

2012/2017 Curso de Graduação - Bacharelado
Engenharia de Materiais pela Faculdade de Engenharia de
Guaratinguetá, Campus de Guaratinguetá da Universidade
Estadual Paulista.

2020 Curso de Pós-Graduação - Especialização
Psicopedagogia e Neurociências pela Universidade Paulista

2019/2021 Curso de Graduação - Licenciatura
Licenciatura em Química pela Universidade Paulista

2021 Curso de Formação Pedagógica
Licenciatura em Matemática pela Faculdade de Educação
Paulistana

2019/2021 Curso de Pós-Graduação - Mestrado
Engenharia Mecânica - Área de Materiais na Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, Campus de Guaratinguetá da
Universidade Estadual Paulista.

RESUMO

O presente trabalho propõe uma rota alternativa de síntese de cristais de óxido de cério (CeO_2) dissolvendo os precursores em soluções alcalinas de NaOH e KOH com concentrações de 2M e 4M pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM). O material obtido foi caracterizado por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman (Raman), Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Ultravioleta-visível (UV-Vis) e Espectroscopia de Fotoluminescência (PL). Os difratogramas das amostras sintetizadas apresentaram picos referentes à estrutura tipo fluorita do CeO_2 , e nota-se por espalhamento Raman melhoras nas propriedades referentes a mobilidade de oxigênio nas amostras preparadas com KOH. Dados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier não demonstram quaisquer contaminantes ou impurezas durante a síntese, com modos comumente observados para este tipo de material. O *band gap* das amostras tende a diminuir para as soluções básicas mais concentradas. A alta área superficial específica para compostos obtidos a partir do KOH pode ser explicada por sua baixa perda dielétrica, devido à conversão mais lenta de microondas em energia térmica e, portanto, a nucleação no material ocorre em uma taxa mais baixa. Observa-se uma melhor distribuição de tamanho de partículas para as amostras de KOH, com formas esféricas, romboidais e cúbicas, com predominância de octaedros. As amostras obtidas a partir do NaOH possuem áreas de superfícies menores com distribuição de tamanho de partícula mais disperso. Também é possível concluir pela PL que as amostras preparadas com soluções de 4M para ambos os mineralizadores exibem mais defeitos superficiais em comparação as demais. Os filmes depositados apresentam resposta bastante seletiva e rápida a exposição de CO, com tempos de resposta de 0,77 s para a amostra obtida a partir do KOH e 11,53 s para o NaOH. Os valores obtidos comprovam a eficácia do método HAM, com a utilização do KOH apresentando propriedades e morfologia mais adequadas à aplicação final como sensores para detecção de CO.

Palavras-Chave: CeO_2 . Sensores de gás. Monóxido de carbono. KOH. NaOH.

ABSTRACT

In this work, the influence of an alternative synthesis route of cerium oxide (CeO_2) crystals, utilizing alkali solutions of NaOH and KOH for the precursors preparing for the microwave-assisted hydrothermal synthesis method were studied. The obtained material was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy (Raman), Infrared (IR-FT), Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Photoluminescence Spectroscopy (PL). The diffractograms of the samples showed peaks related to the fluorite-like structure of CeO_2 , and improvements in the properties related to oxygen mobility were observed in samples prepared with KOH by Raman spectroscopy. Fourier transform infrared spectroscopy reveal no traces of any contaminants or impurities during synthesis, with bands commonly observed for this type of material. The samples band gap tends to decrease in energy value for the more concentrated alkali solutions. The high specific surface area for KOH can be explained by its low dielectric loss, due to the slower conversion of microwave to thermal energy and, therefore, nucleation in the material occurs at a lower rate. Better particle size distribution is observed for the KOH samples, with spherical, rhomboid, and cubic shapes, with a predominance of octahedrons. The NaOH samples have lower specific surface area and disperse particle size distribution. The PL also concludes that samples at 4M shows more superficial defects if compared to the others. All deposited films show great and selective response when exposed to CO, with response times of 0,77 s for the KOH sample and 11,53 s for the NaOH sample. The obtained values affirm the efficacy of the MAH method, as the KOH shows adequate properties and morphology to the final application as CO detection sensors.

Keywords: CeO_2 . Gas sensors. Carbon monoxide. KOH. NaOH.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relações diagnósticas do CO.....	12
Figura 2 - Tabela periódica com identificações dos elementos Terras raras.	17
Figura 3 - Reservas globais de metais terras raras.	18
Figura 4 - Funções de onda para os orbitais 4f, 5d e 6s em função do raio.....	18
Figura 5 - (a) Estrutura ideal do CeO ₂ e (b): Estrutura cristalina do CeO ₂ com vacâncias de oxigênio.....	20
Figura 6 - (A) Mecanismo de oxidação do CeO ₂ e (B) etapas cinéticas na superfície do material.	21
Figura 7 - Processo de formação de vacâncias de oxigênio no óxido de cério com a localização dos elétrons no orbital 4f.....	22
Figura 8 - Gradiente de temperatura comparativo entre o método convencional e micro-ondas.	24
Figura 9 - (a) Perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação ao (b) perfil de aquecimento convencional (condução/convecção); (c) representação dos mecanismos de aquecimento (polarização dipolar e condução iônica) envolvidos e (d) tamanho de onda das micro-ondas.....	25
Figura 10 - Representação esquemática da variação de resistência do material no vácuo, em presença de oxigênio e atmosfera redutora de monóxido de carbono para um semicondutor tipo-n.	28
Figura 11 - Fluxograma da rota de obtenção do pó: Síntese e caracterizações propostas.	30
Figura 12 - Autoclave de Teflon® com seus componentes: (A) Sistema de encaixe, (B) Copo de Teflon® o qual é inserido em (C), (D) sistema de medida de pressão, (E) válvula de escape, (F) tampa metálica, (G) local de inserção do termopar e (H) parafusos.	32
Figura 13 - Equipamento de micro-ondas adaptado para síntese de materiais eletrocêramicos.	32
Figura 14 - Roteiro da síntese. Itens (a): Síntese HAM, (b): Centrifugação e lavagem, (c): Pó no estágio final pré-secagem, (d): Estufa e (e): Produto final após secagem.	33
Figura 15 - Substrato de alumina 96% de densidade com eletrodos de platina interdigitados usados para deposição dos filmes de CeO ₂ obtidos de soluções de KOH e NaOH.	34
Figura 16 - Filme depositado sobre o substrato anterior ao tratamento térmico.....	35

Figura 17 - Difrátogramas das amostras de CeO ₂ obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.....	42
Figura 18 - Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras de CeO ₂ por MAH em diferentes soluções básicas ilustrando a distorção da estrutura cristalina.	44
Figura 19 - Espectro de infravermelho para as amostras de CeO ₂ obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.....	45
Figura 20 - Espectroscopia Raman das estruturas de CeO ₂ obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.....	47
Figura 21 - Análise de UV-Vis com as energias de band gap para as amostras de CeO ₂ obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.	49
Figura 22 – Faixas de comprimento de onda para cada cor.....	50
Figura 23 - Modelo de banda larga: Defeitos superficiais e profundos.	51
Figura 24 - Espectro de fotoluminescência para as amostras de CeO ₂ obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.....	52
Figura 25 - FEG - SEM e distribuição do tamanho de partícula para as respectivas amostras obtidas das soluções alcalinas: (a) KOH 2M; (B) KOH 4M; (C) NaOH 2M e (d) NaOH 4M.....	54
Figura 26 - Espectroscopia Raman dos filmes de CeO ₂ obtidos de soluções de KOH e NaOH 4M.....	56
Figura 27 - Seção transversal do filme depositado sobre o substrato de alumina, para CeO ₂ obtido da solução de KOH.....	58
Figura 28 - Seção transversal do filme depositado sobre o substrato de alumina, para CeO ₂ obtido da solução de NaOH.....	58
Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de CeO ₂ obtido do KOH....	59
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de CeO ₂ obtido do NaOH.	59
Figura 31 - Condutância elétrica durante o aquecimento e resfriamento em uma atmosfera de oxigênio (8,4 mmHg) em função de 1/T para a amostra obtida da solução de KOH.....	60
Figura 32 - Condutância elétrica durante o aquecimento e resfriamento em uma atmosfera de oxigênio (8,4 mmHg) em função de 1 / T para a amostra obtida da solução de NaOH.	61
Figura 33 - Gráfico da resistência em função do tempo para um material sensor ao interagir com o gás alvo.....	62
Figura 34 - Medidas de resistência em função do tempo para os filmes sensores de CeO ₂ obtido da solução de KOH.....	65
Figura 35 - Medidas de resistência em função do tempo para os filmes sensores de CeO ₂ obtido da solução de NaOH.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações de COHb no sangue e sintomas apresentados.....	16
Tabela 2 - Precursores utilizados na síntese dos cristais de CeO ₂	31
Tabela 3 - Parâmetros estruturais e de Rietveld obtidos a partir do refinamento das estruturas para as amostras de CeO ₂ por MAH em diferentes soluções básicas.	43
Tabela 4 - Bandas de absorção para o CeO ₂ obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.....	46
Tabela 5 - Valores de <i>band gap</i> calculados a partir do gráfico UV-Vis para as amostras de CeO ₂ obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.....	49
Tabela 6 - Valores de área de superfície B.E.T para as diversas amostras obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.....	53

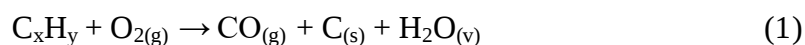
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	Monóxido de Carbono (CO): “O Assassino Silencioso”	15
3.2	Terras Raras	17
3.3	Cério (Ce) e Óxido de Cério (CeO₂).....	19
3.4	Método hidrotermal assistido por Micro-ondas (HAM).....	23
3.5	Sensores de gás.....	26
4	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	30
4.1	Processamento do material.....	30
4.2	Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas (HAM)	31
4.3	Deposição dos filmes sensores	33
4.4	Métodos de Caracterização.....	35
4.4.1	<i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	35
4.4.2	<i>Refinamento de Rietveld</i>	36
4.4.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	36
4.4.4	<i>Espectroscopia de Espalhamento Raman</i>	36
4.4.5	<i>Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis)</i>.....	37
4.4.6	<i>Espectroscopia de fotoluminescência (PL)</i>	38
4.4.7	<i>Medidas de área específica de superfície (B.E.T)</i>	38
4.4.8	<i>Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM)</i>.....	39
4.4.9	<i>Caracterização elétrica com sonda de duas pontas</i>	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Resultados da Síntese Hidrotermal Micro-ondas e Caracterização das Micropartículas	

5.1.1 Difractometria de raios X (DRX).....	41
5.1.2 Refinamento de Rietveld	42
5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	44
5.1.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman	46
5.1.5 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	47
5.1.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)	49
5.1.7 Medidas de Área de Superfície Específica (B. E. T) e Microscopia FEG-SEM.....	52
5.2 Resultados e Caracterizações dos Filmes Sensores	55
5.2.1 Espectroscopia Raman	55
5.2.2 Microscopia FEG – SEM	57
5.2.3 Condutividade elétrica dos filmes	59
6 CONCLUSÕES.....	67
SUGESTÕES FUTURAS.....	68
REFERÊNCIAS.....	69

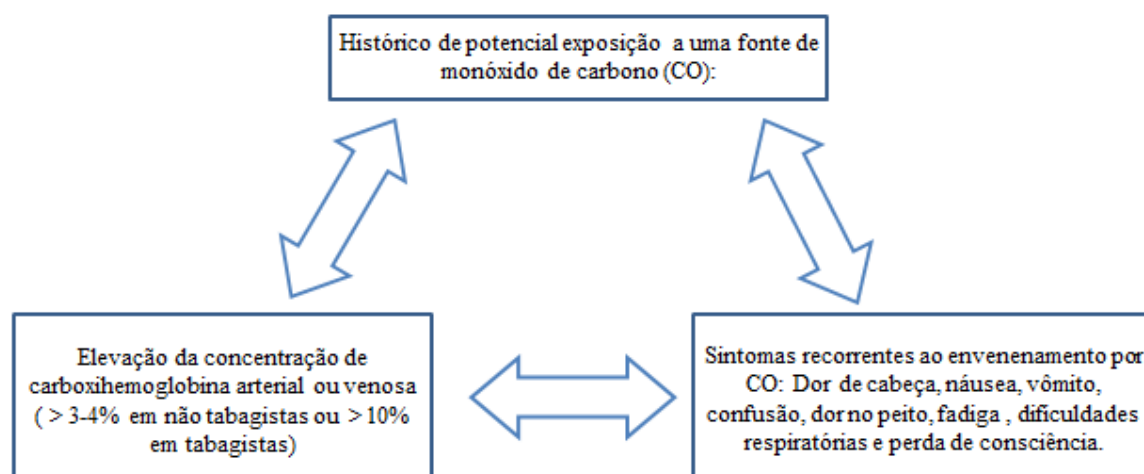
1 INTRODUÇÃO

A industrialização tornou-se inerente ao ser humano como sociedade. Desde 1880, com a revolução industrial, o uso de combustíveis fósseis se instaurou como rotina, historicamente começando com carvão mineral, e no início do século XX, principalmente devido à indústria automobilística e com a crescente exploração do petróleo, tornaram-se notáveis outros combustíveis, como gasolina e óleo diesel. Estes combustíveis são compostos de hidrocarbonetos de cadeia variando de 6 a 16 átomos de carbono, e quando expostos a reações exotérmicas, a fim de se obter seu potencial calorífico e energético, ao sofrerem combustão incompleta, obtém-se como produto o monóxido de carbono. Sessenta por cento (60%) do CO em nosso ambiente é um produto da queima de tabaco, biomassa e combustível fóssil, e 40% ocorre naturalmente (RAMIREZ et al., 2014), seguindo a Equação (1) para a oxidação de um hidrocarboneto genérico C_xH_y :



O monóxido de carbono (CO) é um gás extremamente tóxico e é uma causa comum de lesão humana. A toxicidade em humanos é frequentemente negligenciada porque o CO é insípido e inodoro e seus sintomas e sinais clínicos não são específicos. O cérebro e o coração podem ser gravemente afetados após a exposição ao CO com níveis de carboxihemoglobina (COHb) superiores a 20%. Os danos ocorrem porque a afinidade da hemoglobina pelo CO é 210 vezes maior do que pelo O_2 (PROCKOP; CHICHKOVA, 2007). Com a liberação constante de monóxido de carbono na atmosfera, a poluição e envenenamento por este gás é motivo de preocupação constante em níveis globais.

Como descrito na Figura 1, o diagnóstico de envenenamento por CO requer tratamento clínico: a definição comum requer um histórico de exposição recente ao CO, presença de sintomas consistentes com envenenamento por CO e demonstração de um nível elevado de carboxihemoglobina (HAMPSON et al., 2012).

Figura 1 - Relações diagnósticas do CO.

Fonte: Adaptado de Hampson et al. (2012).

Atualmente, a incidência acumulada e a mortalidade mundial de envenenamento por CO é estimado em 137 casos e 4,6 mortes por milhão, respectivamente. A falta de confiabilidade das fontes de dados primários em muitos países com relação ao diagnóstico de envenenamento por CO significa que é necessária cautela e que são necessários estudos de campo, particularmente nos países mais pobres (MATTIUZZI; LIPPI, 2020), o que justifica e torna necessário o estudo e aprofundamento de técnicas confiáveis de detecção deste gás em ambientes abertos e fechados, para prevenção de pessoas em geral, desde famílias até trabalhadores.

Os profissionais de saúde pública devem considerar a educação da comunidade sobre o uso de detectores e trabalhar com as partes interessadas para melhorar a confiabilidade e a precisão desses dispositivos (RYAN; ARNOLD, 2011), pois métodos de detecção devem ser acessíveis e também devem possibilitar de maneira fácil e segura, a segurança do usuário. Ainda segundo Ryan e Arnold (2011), para um grupo amostral de detectores de CO, 40% deles falharam ao detectar concentrações perigosas do gás, mesmo operando em condições teoricamente normais e sem indicativa de erro.

Nanomateriais com funcionalidades e propriedades únicas criam um desenvolvimento promissor dos novos sistemas analíticos que são facilmente acionados pela exposição a poluentes químicos emergentes, bem como pelo monitoramento ambiental em tempo real na segurança do ar, solo e água (DING; YANG, 2016).

Em elementos de terras raras, o cério (Ce) não apenas possui as características decorrentes das camadas 4f mas também possui algumas características particulares

adicionais, como alta capacidade de armazenamento de oxigênio, vacâncias de oxigênio e baixo potencial redox entre Ce^{3+} e Ce^{4+} ($\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$, $E^\circ = +1,61 \text{ V}$). Todas essas propriedades o tornam um bom candidato para materiais sensores de gás (JOY et al., 2012; HAMEDANI et al., 2012; JIANG et al., 2010).

Como observado por (DEUS et al., 2013), o método de síntese hidrotermal é capaz de gerar materiais altamente cristalinos, com fácil controle de morfologia, com parâmetros de síntese tais como tempo e temperatura extremamente reduzidos (8 min/100°C), porém a adição de um agente mineralizador faz-se necessário para controlar a dispersão das partículas geradas. Logo, este estudo visa explorar a mudança da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM), onde o uso de agentes mineralizadores efetivos, como o NaOH e KOH, que foram utilizados para corrigir o pH da solução, garantindo a dispersão adequada das nanopartículas (DEUS et al., 2014), para uma síntese hidrotermal assistida por micro-ondas sem adição de mineralizadores, com o sal precursor já solubilizado em solução básica de NaOH e KOH (2M e 4M).

2 OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO

Sintetizar cristais de CeO_2 pelo método de síntese Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (HAM), utilizando como meio reacional soluções alcalinas, com hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), ambas a 2M e 4M, a fim de estudar o impacto do meio reacional mediante a morfologia e características do material, bem como a deposição do material em forma de filmes para posterior caracterização visando a detecção de CO.

Nesta pesquisa, espera-se alcançar os seguintes objetivos específicos:

I. Obter cristais de CeO_2 puro preparado em soluções de diferentes concentrações de base pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, que apresente elevada cristalinidade, distribuição granulométrica estreita e área de superfície elevada;

II. Estudar as influências das soluções de NaOH e KOH na síntese e seu impacto final nas propriedades morfológicas e no grau de aglomeração do material;

III. Caracterizar propriedades morfológicas e estruturais do CeO_2 através de técnicas como a difratometria de raios X (DRX), Espectroscopia Raman (RAMAN), Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-VIS), Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Emissão de Campo (FEG-SEM), Espectroscopia Infravermelho (IR-FT), Fotoluminescência (PL) e Caracterização Elétrica com Sonda de Duas Pontas

IV. Preparar filmes pela técnica de *screen-printing* e avaliar as propriedades do material visando a sua aplicação como sensor de monóxido de carbono, considerando os efeitos da síntese hidrotermal sobre suas propriedades morfológicas, energia de superfície e propriedades elétricas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Monóxido de Carbono (CO): “O Assassino Silencioso”

A poluição do ar é um grande risco ambiental para a saúde humana e uma das principais causas de mortalidade em todo o mundo. A Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou vários volumes de Diretrizes Globais de Qualidade do Ar (AQGs) para fornecer orientação ao público, especialmente a políticos e outros tomadores de decisão, sobre os riscos que a poluição do ar podem trazer a saúde (LEE et al., 2020).

O monóxido de carbono (CO) é um gás incolor e inodoro, inflamável e mais leve que o ar. Embora quantidades crescentes de CO entrem atualmente na atmosfera, como resultado do desenvolvimento da civilização moderna, o gás sempre esteve presente, principalmente como resultado da atividade vulcânica. Infelizmente, devido à grande diversidade de fontes naturais de CO atmosférico, não é possível fazer uma estimativa precisa de suas taxas totais de emissão (ADACH et al., 2020).

A toxicidade ocorre principalmente através da formação de carboxihemoglobina (COHb), causando isquemia dos órgãos vitais (VEIRAIAH, 2020). O envenenamento por monóxido de carbono (CO) é gerado por veículos a motor, aquecedores, e incêndios domésticos, causando perda de consciência ou morte em casos graves. O principal mecanismo fisiopatológico do envenenamento agudo por CO é a hipóxia causada pelo comprometimento da entrega de oxigênio resultante da formação de carboxihemoglobina (COHb), que tem afinidade cerca de 200 vezes maior pela hemoglobina que o oxigênio (SEKIYA et al., 2019). As características são inespecíficas e incluem dor de cabeça, distúrbio gastrointestinal, tontura, fraqueza, convulsões, coma, dor no peito e dispneia. As características neuropsiquiátricas podem aparecer até 40 dias após a exposição inicial. O diagnóstico pode ser falho, a menos que um histórico de exposição a fontes de CO seja levantado. Uma concentração de COHb > 5% em não fumantes e > 10% em fumantes indica intoxicação por CO. Concentrações de COHb > 30% indicam envenenamento grave, embora concentrações mais baixas não descartem envenenamento grave por CO. Dados referentes as concentrações e sintomas são apresentados na Tabela 1. Os pacientes devem ser tratados com alto fluxo de oxigênio, o que geralmente resulta em melhora rápida. Complicações, incluindo infarto do miocárdio e características semelhantes a um derrame, devem ser tratadas convencionalmente. A fonte de CO deve ser identificada e eliminada, e paciente e famílias devem ser educados para evitar o envenenamento por CO na comunidade (VEIRAIAH, 2020).

Tabela 1 - Concentrações de COHb no sangue e sintomas apresentados.

Gás CO - MONÓXIDO DE CARBONO		
Concentração CO (ppm)	COHb (%)	Sintomas
<35ppm	5	Nenhum ou leve cefaléia
0,005% (50 ppm)	10	Cefaleia, dispneia, prostração
0,01% (100ppm)	20	Cefaleia intensa, dispneia, prostração intensa
0,02% (200 ppm)	30	Cefaleia intensa, fadiga, visão turva
0,03-0,05% (300-500 ppm)	40-50	Cefaleia, taquicardia, confusão, letargia, colapso
0,08-0,012% (800-1200 ppm)	60-70	Coma e convulsões
0,19% (1900 ppm)	80	Morte

Fonte: Oliveira (2020).

Pesquisas recentes correlacionam os mecanismos patofisiológicos da intoxicação por CO a diversas complicações, como problemas cardiovasculares, irritações dérmicas diversas, perdas cognitivas leves, moderadas ou severas e complicações neuropsicológicas.

Nos casos de envenenamento por CO, as condições neuropsicológicas que podem se desenvolver e agravar no futuro podem facilmente passar despercebidas, principalmente se o paciente for assintomático. Em um estudo com pacientes intoxicados por CO, notou-se que complicações neuropsicológicas foram observadas até cinco anos após o diagnóstico inicial (COŞKUN et al., 2019).

Somente a identificação do nível de COHb no sangue pode levar a diagnósticos falhos, sendo também interessante a medicina atentar-se ao TBCO (*Total Blood Carbon Monoxide*), o nível total de CO no sangue, que é uma nova estratégia para o diagnóstico do envenenamento pelo gás (OLIVEIRO; VARLET, 2020). Além disso, pesquisas recentes informam que a medição do TBCO está em conformidade com os mecanismos fisiopatológicos do envenenamento por CO, cujos desenvolvimentos recentes mostraram estar relacionados não apenas à COHb, mas também ao CO livre (OUAHMANE et al., 2018).

3.2 Terras Raras

A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classificou o grupo que é identificado como “Terras raras” em elementos leves (*Light Rare Earth Elements - LREEs*) e pesados (*Heavy Rare Earth Elements - HREEs*). Essa classificação pode ser baseada tanto em sua massa atômica ou em sua posição na Tabela Periódica. A Figura 2 mostra os elementos citados acima. Para as terras raras leves, tem-se o lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio e samário com os números atômicos 57 a 62. Já os pesados são európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio com os números atômicos de 63 a 71 (IUPAC, 2018).

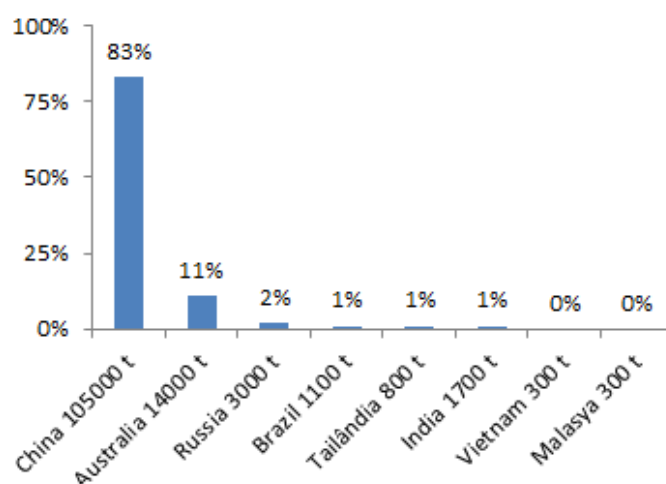
Figura 2 - Tabela periódica com identificações dos elementos Terras raras.

The figure shows the IUPAC Periodic Table of the Elements. The elements are arranged in rows and columns. The elements are labeled with their atomic number, symbol, and name. The elements are color-coded: Lanthanides (La to Lu) are highlighted in green and labeled as 'Non-lanthanide REEs'. The elements from La to Sm are labeled as 'LREEs' (Light Rare Earth Elements) and the elements from Eu to Lu are labeled as 'HREEs' (Heavy Rare Earth Elements). The elements from Sc to Y are labeled as 'Non-lanthanide REEs'.

Fonte: Omodara et al. (2019).

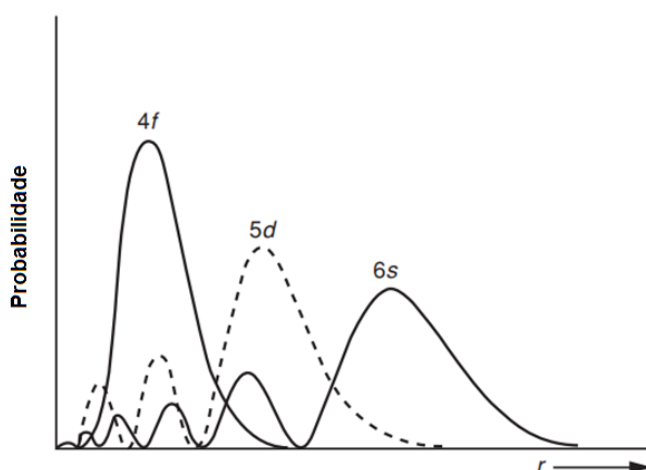
O nome “terras raras” pode levar a interpretações errôneas, pois estes elementos são encontrados com relativa facilidade na crosta terrestre, sendo o Cério (Ce) o de maior abundância. Economicamente, os principais minérios de Terras raras para extração de terras raras são a bastnaesita, monazita, xenotímia, fergusonita, loparita dentre outros (SARAPÃÃ et al., 2013). A Monazita e Bastnasita são os principais minérios de Cério e outros lantanídeos, com 43 e 49,1% de Cério, respectivamente (COTTON, 2013).

Nos últimos anos, é estimado que tivessem 120 milhões de toneladas de reserva de terras raras no mundo. A China detém a maior reserva, com 105 mil toneladas, seguido da Austrália, com 11% da produção global (Figura 3). Outros países, como Brasil, Rússia e Índia também produzem terras raras com impacto econômico (GAMBOGI, 2016).

Figura 3 - Reservas globais de metais terras raras.

Fonte: Adaptado de Gambogi (2016).

Os lantanídeos e actinídeos são aqueles em que os orbitais $4f$ e $5f$ são preenchidos gradualmente, enquanto os orbitais $6s^2$ e $5d^1$ não são alterados. À medida que mais prótons são adicionados ao núcleo, os orbitais $4f$ se contraem rapidamente e se tornam mais estáveis que o orbital $5d$ (à medida que os orbitais $4f$ penetram mais na configuração eletrônica pré-estabelecida do [Xe]), de modo que Ce tem a configuração eletrônica [Xe] $6s^2 5d^1 4f^1$ e a tendência continua com Pr tendo o arranjo [Xe] $6s^2 4f^3$. De acordo com a Figura 4, devido à proximidade do orbital $4f$ do núcleo, estes elementos podem ser caracterizados como elementos de transição interna. (COTTON, 2013).

Figura 4 - Funções de onda para os orbitais $4f$, $5d$ e $6s$ em função do raio.

Fonte: Cotton (2013).

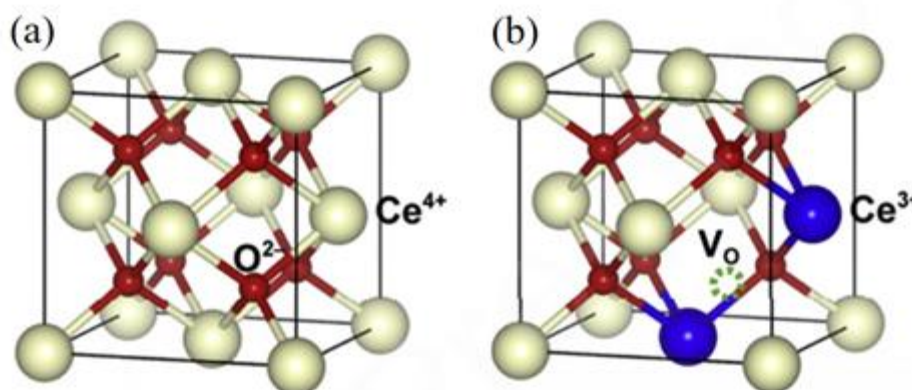
Um fenômeno característico destes elementos chama-se contração lantanídica, que se trata da diminuição dos raios atômicos/iônicos em relação ao aumento do número atômico. À medida que o número atômico aumenta, há uma diminuição progressiva do raio atômico, com o último lantanídeo sendo 16% menor que o primeiro. A causa disso é o aumento da carga nuclear efetiva que ocorre com os elétrons externos, causados principalmente pela blindagem incompleta dos elétrons 5s e 5p pelos elétrons 4f (COTTON; RAITHBY, 2017). Esse fenômeno se manifesta de várias maneiras, como pelo aumento da densidade de carga com o aumento do número atômico, significando que, em geral, há um aumento na estabilidade dos complexos formados de La^{3+} até Lu^{3+} (FIGUEROA et al., 2014).

3.3 Cério (Ce) e Óxido de Cério (CeO_2)

O óxido de cério (CeO_2), também chamado de céria, é o composto de cério mais comum, devido às suas propriedades de oxirredução específicas e à capacidade de garantir uma excelente mobilidade de oxigênio. É um poderoso oxidante, usado na catálise e na medicina, embora os materiais à base de céria encontrem uma posição central também em dispositivos de energia, como células de combustível e na indústria automotiva, onde é um componente essencial dos catalisadores de escape de três vias (MELCHIONNA et al., 2020).

Presente em duas espécies, o óxido de cério (IV) ou óxido de cério (CeO_2), e o óxido de cério (III) ou sesquióxido de cério (Ce_2O_3), possui estrutura cristalina do tipo fluorita, com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. A estrutura cristalina do CeO_2 estequiométrica é uma estrutura de fluorita cúbica com uma célula unitária cúbica de face centrada (KHAN et al., 2017). Nesta estrutura, cada íon Ce^{4+} tem o número de coordenação oito, e cada íon O^{2-} é coordenado por quatro íons Ce^{4+} (Figura 5). O CeO_2 não estequiométrico é geralmente formado pela liberação de oxigênio e a subsequente formação de vacância de oxigênio (MA et al, 2018). Devido à sua estrutura cristalina especial, o CeO_2 exibe muitas propriedades físico-químicas superiores, como propriedades ácido-base da superfície, alta capacidade de armazenamento de oxigênio, excelente capacidade redox, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, dentre outros.

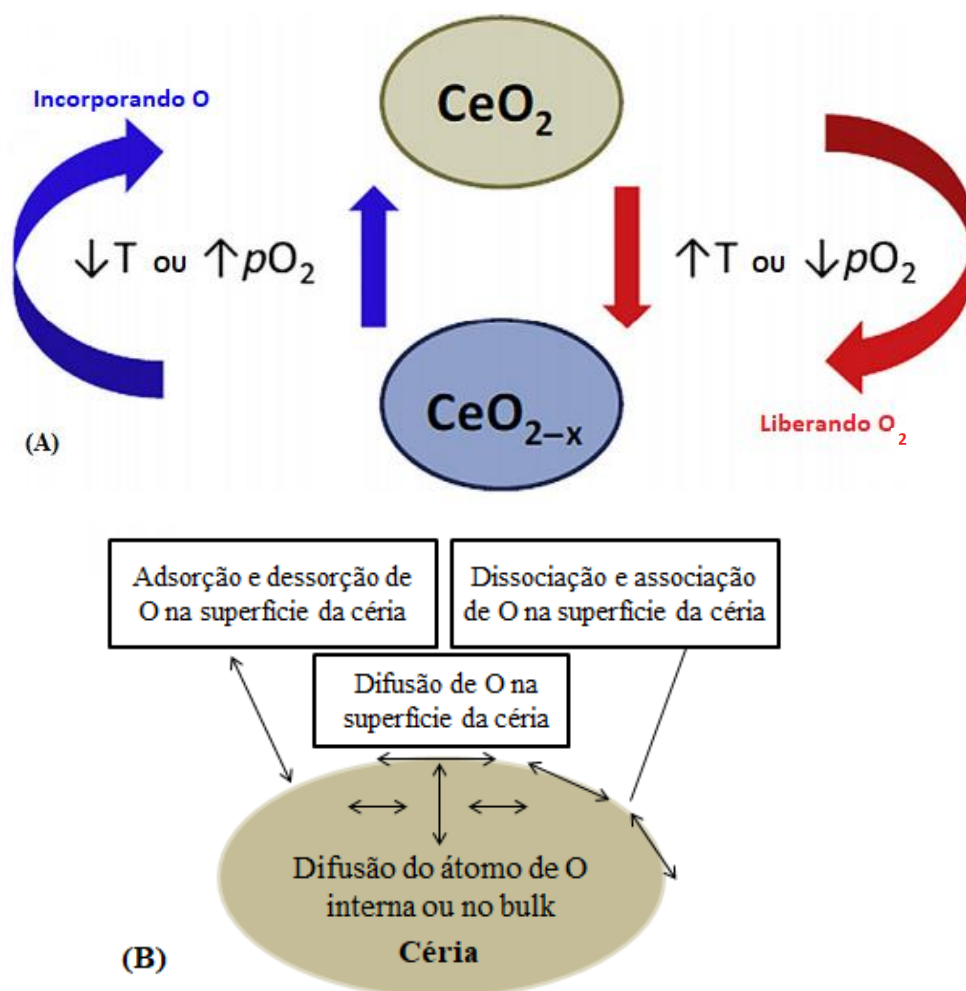
Figura 5 - (a) Estrutura ideal do CeO_2 e (b): Estrutura cristalina do CeO_2 com vacâncias de oxigênio.



Fonte: Ma et al. (2018).

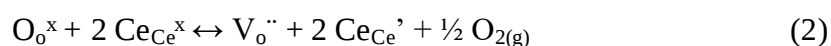
As aplicações sensoras do CeO_2 são derivadas da coexistência de dois estados de oxidação na superfície, Ce^{3+} e Ce^{4+} , e a capacidade de alternar entre eles em reações de óxido-redução. A presença de Ce^{3+} leva à formação de vacâncias de carga que são compensadas por átomos de oxigênio, causando defeitos de oxigênio na superfície do material. Foi sugerido que várias etapas cinéticas estão envolvidas nos processos redox da céria, indicado pela Figura 6, envolvendo a redução e reoxidação de CeO_2 , incluindo em (A) a adsorção dissociativa e dessorção associativa de moléculas oxidantes portadoras de oxigênio na superfície da CeO_2 e (B) a difusão de oxigênio atômico na estrutura e bulk de CeO_2 através de vacâncias (HAYLES et al., 2015). A transição depende da pressão de oxigênio no sistema e da temperatura (CHOUDHURY, 2012). Como proposto por Skorodumova et al., (2002) a transição de CeO_2 - Ce_2O_3 entre o processo redox pode ser atribuída à formação e migração de vacâncias de oxigênio.

Figura 6 - (A) Mecanismo de oxidação do CeO_2 e (B) etapas cinéticas na superfície do material.



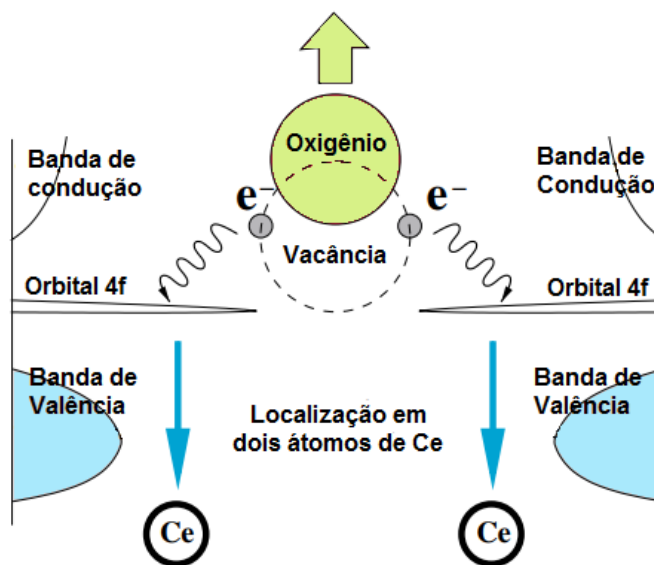
Fonte: Adaptado de Hayles et al. (2015).

A movimentação de vacâncias de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), que viabiliza a redução do CeO_2 é demonstrada pela seguinte reação na notação de Kröger-Vink:



A Figura 7 evidencia a formação da vacância de oxigênio é acompanhada pela localização dos elétrons nos orbitais $4f$, reduzindo Ce^{4+} em Ce^{3+} . Essa reação forma um composto não-estequiométrico (CeO_{2-x}) (SKORODUMOVA et al, 2002).

Figura 7 - Processo de formação de vacâncias de oxigênio no óxido de cério com a localização dos elétrons no orbital $4f$.



Fonte: Adaptado de Skorodumova et al. (2002).

A redução do CeO_2 pode ser vista como a formação, migração e ordenação de complexos Ce^{3+} - Vö. 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 mostram que o defeito estrutural mais estável para o óxido de cério é Ce^{3+} - Vö - Ce^{3+} (CHOUDHURY et al., 2012). 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 ideal, 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 7). Esse processo de formação de vacâncias é a base para a capacidade do CeO_2 de armazenar oxigênio (SKORODUMOVA et al, 2002).

O cério é uma das terras raras funcionais mais importantes em óxidos metálicos, amplamente utilizados em catálise (DENG et al., 2015; HOU et al., 2015), célula a combustível (LI et al., 1990) absorventes para tratamento de água (OUYANG et al., 2013; CALAZA et al., 2015), bloqueador de UV (ZHAO et al., 2007, NALLIS et al., 2013; JEMEC et al., 2015) e oxidação de CO (ZHAN et al., 2014; MORENO et al., 2015; SHEN et al., 2015), devido à sua alta resistência mecânica, condutividade de íons de oxigênio, propriedade óptica, estabilidade térmica e capacidade de armazenamento de oxigênio (ZHANG et al., 2016).

Dentre os métodos de síntese do CeO_2 , destaca-se o hidrotérmal assistido por micro-ondas, por ser um método de síntese a baixas temperaturas e que requer menos energia, produzindo nanoestruturas de alta qualidade (DEUS et al., 2017).

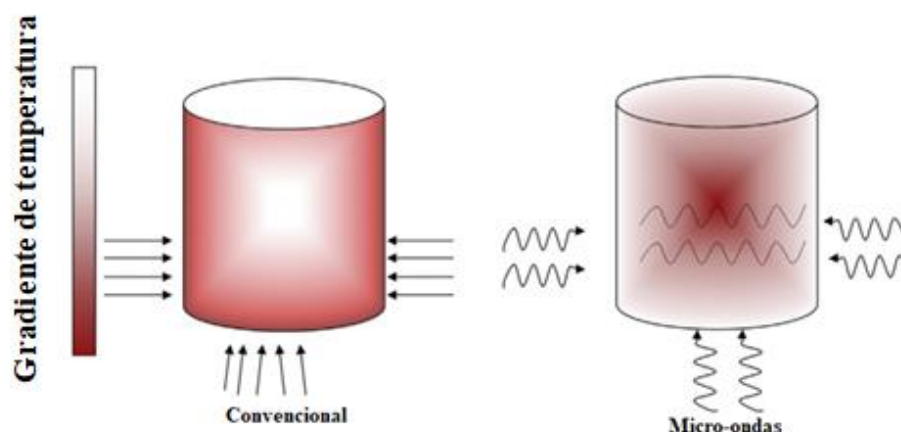
3.4 Método hidrotérmal assistido por Micro-ondas (HAM)

Partículas de óxido de cério com diferentes morfologias podem ser sintetizadas utilizando a síntese hidrotérmal. Diferentes parâmetros de síntese, como temperatura, tempo e tipo de mineralizador podem ser aplicados para manipular a morfologia e geometria das nanopartículas. As nanoestruturas resultantes podem ser obtidas na forma de nanocubos, *nanorods*, nano-octaédros e outras formas (TRENQUE et al., 2019). Essa técnica de síntese provou ser uma rota de processamento eficaz para diminuir a temperatura de sinterização de materiais cerâmicos de CeO_2 com propriedades elétricas aprimoradas (CARREGOSA et al., 2020).

O processo hidrotérmal convencional é uma técnica relativamente simples para a síntese de nanoestruturas com morfologias e propriedades controladas utilizando um meio reacional de alta temperatura e pressão (WEN et al., 2017). Geralmente, as técnicas hidrotérmicas podem produzir diretamente a estrutura cristalina sem processos adicionais. No entanto, o processo implica em longos tempos de síntese, o que inviabiliza a produção em escala industrial, dado o grande consumo de energia ao longo do tempo. (PHURUANGRAT et al., 2017).

O Método de Síntese Hidrotérmal Assistido por micro-ondas (HAM) ocorre em uma autoclave de Teflon® e se diferencia do método convencional por usar radiações eletromagnéticas com frequência entre 0,3 e 300 GHz e comprimento de onda entre 1 mm e 1 m para fornecer energia durante o aquecimento (OLIVEIRA, 2020). Devido a sua grande capacidade de penetração, como mostra a Figura 8, as micro-ondas podem aquecer materiais volumetricamente, o que melhora muito a taxa de aquecimento e a eficiência energética (HUANG et al., 2020).

Figura 8 - Gradiente de temperatura comparativo entre o método convencional e micro-ondas.



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

Ao analisar o mecanismo de aquecimento promovido pelas micro-ondas, temos que a radiação eletromagnética deve ser transformada em energia cinética na forma de vibrações, gerando calor. As duas propriedades fundamentais que medem a resposta de um material a um campo elétrico são a permissividade ou constante dielétrica (ϵ') e a perda dielétrica (ϵ''). A permissividade ou constante dielétrica (ϵ') determina a capacidade de um material para armazenar energia elétrica, enquanto a perda dielétrica (ϵ'') determina a capacidade do material de converter a energia elétrica em calor (BHATTACHARYA; BASAK, 2016), Equação (3):

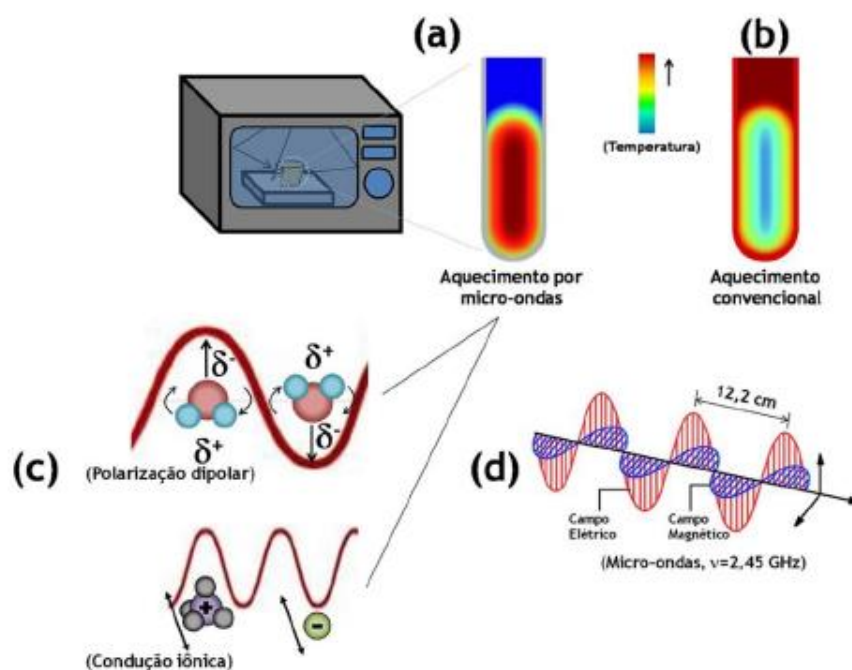
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3)$$

A capacidade de penetração da radiação micro-ondas determina se ela será refletida (materiais opacos), transmitida (materiais transparentes) ou absorvidas (materiais absorventes). (MISHRA; SHARMA, 2016). O uso de um material transparente a radiação micro-ondas no reator de síntese é de fundamental importância para a interação da radiação com o meio reacional, justificando o uso de teflon para a confecção da autoclave do reator utilizado na síntese proposta.

A frequência normalmente utilizada em laboratório (e também em aparelhos domésticos) é de 2,45 GHz, que corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 12,2 cm. Com a presença das micro-ondas nessa frequência, moléculas polares, íons em um solvente ou em um sólido tendem a se orientar de acordo com o campo eletromagnético da radiação, o que leva ao aquecimento do material no interior (Figura 9). No caso de solventes

polares, as moléculas tendem a se orientar com o campo alternante, de modo que calor é gerado devido à rotação, fricção e colisão entre as moléculas, ou seja, pelo mecanismo de aquecimento por polarização dipolar. As micro-ondas são capazes de aumentar a taxa de colisões efetivas (levando a uma nucleação mais rápida e homogênea), elevando a cristalinidade dos materiais devido às altas temperaturas e pressões atingidas. Em outras palavras, a irradiação por micro-ondas leva a um aquecimento rápido, uniforme e energeticamente eficiente do sistema, o que torna o método absolutamente vantajoso para o preparo de diferentes materiais, tendo sido adaptada para a síntese de vários tipos de nanopartículas. (SOUSA et al., 2015). No caso de íons, a flutuação do campo elétrico faz com que as espécies carregadas se movam em solução, mudando constantemente de direção, o que resulta em um aumento da temperatura localizada devido à fricção e colisões. Esse efeito é chamado de aquecimento por mecanismo de condução iônica (ZHU; CHEN, 2014).

Figura 9 - (a) Perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação ao (b) perfil de aquecimento convencional (condução/convecção); (c) representação dos mecanismos de aquecimento (polarização dipolar e condução iônica) envolvidos e (d) tamanho de onda das micro-ondas.



Fonte: Souza et al. (2015).

3.5 Sensores de gás

Os sensores de gás desempenham um papel vital entre as tecnologias do nosso dia a dia. As aplicações típicas de sensores de gás incluem a detecção de substâncias tóxicas, gases explosivos para fins de segurança pública e doméstica, processos industriais e monitoramento da poluição ambiental e da qualidade do ar. Os sensores de gás resistivos atraem a atenção da ciência devido à facilidade de fabricação, operação simples e baixo custo de produção. Um sensor de gás contém uma camada de detecção ativa, cuja condutividade é altamente sensível aos ambientes circundantes. Cientistas do mundo inteiro, com avanço da nanotecnologia, tem explorado melhorar parâmetros como sensibilidade, seletividade, velocidade (taxa de resposta e recuperação) e estabilidade dos sensores. (ZHANG et al., 2016).

Dentre os materiais sensores, em especial os óxidos metálicos semicondutores do tipo-n apresentam vantagens como dimensão controlada e reduzida, resposta rápida, portabilidade, design simples e detecção em tempo real (MIRZAEI et al, 2017). Alguns fatores devem ser minuciosamente controlados, como (i) erros de design; (ii) mudanças estruturais, tais como variação no tamanho de grão ou na estrutura cristalina; (iii) deslocamentos de fase, geralmente relacionados à segregação de aditivos utilizados como dopantes; (iv) contaminação ocasionado por reações químicas, ou mesmo (v) variações no ambiente ao redor, como por exemplo alteração de umidade. (LIU et al., 2012).

Em relação aos parâmetros anteriores, conhecidos como 4S (Sensibilidade: *Sensitivity*; Seletividade: *Selectivity*; Velocidade: *Speed*; Estabilidade: *Stability*) é possível quantificá-los, segundo (MWAKIKUNGA et al., 2013) através das Equações (4) a (8):

$$\text{Sinal detector: (S): } S_{\text{red}} = \frac{R_o}{R} = \frac{G}{G_o} \geq 1; \quad S_{\text{ox}} = \frac{R_o}{R} = \frac{G}{G_o} \geq 1 \quad (4)$$

$$\text{Sensibilidade (m): } m_{\text{red}} = - \frac{\partial R}{\partial c} = \frac{\partial G}{\partial c}; \quad m_{\text{ox}}(c) = \frac{\partial R}{\partial c} = - \frac{\partial G}{\partial c} \quad (5)$$

$$\text{Tempo de resposta: (t}_{\text{rep}}\text{): } t_{90\%}(R_{\text{gás}}-R_{\text{ar}})-t_{R_{\text{ar}}}; \quad (6)$$

$$\text{Tempo de recuperação (t}_{\text{rec}}\text{): } t_{10\%}(R_{\text{gás}}-R_{\text{ar}})-t_{R_{\text{gás}}}; \quad (7)$$

$$\text{Seletividade (m}_i\text{): } m_{i,j}(C_i, C_j) = - \frac{S_i}{S_j} \quad (8)$$

Logo, analisando a mudança localizada de carga eletrônica na superfície do metal, os óxidos desempenham um papel importante na detecção de gases (MOSELEY, 2017). De acordo com diferentes tipos de condutividade, os sensores de óxidos metálicos podem ser divididos em tipo *n* e tipo *p*. Os elétrons são os principais portadores de semicondutores do tipo *n*, enquanto os principais portadores de semicondutores do tipo *p* são buracos.

De acordo com CHOOPUN et al. (2012), semelhante aos óxidos semicondutores do tipo *n*, a resistência do sensor de óxidos do tipo *p* diminui quando a temperatura aumenta. No entanto, sobre ambiente de oxigênio, os sensores de gás do tipo *p* geram buracos quando os íons de oxigênio são adsorvidos na superfície através dos elétrons excitados da banda de valência. Esse processo resulta no aumento do número de portadores de carga, o que leva a uma diminuição da resistência do sensor (oposta ao tipo *n*). Quando o sensor do tipo *p* está sob o ambiente do gás redutor, os elétrons voltam para a banda de valência e se recombina com os buracos, e esse método resulta na redução do número de buracos, o que leva a um aumento da resistência do sensor (oposto ao tipo *n*).

Quando o material sensor é exposto ao ar, as moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do material capturam elétrons da banda de condução, formando espécies de oxigênio, como O^{2-} , O^- e O_2^- (ZHANG et al., 2020), Equação (9):



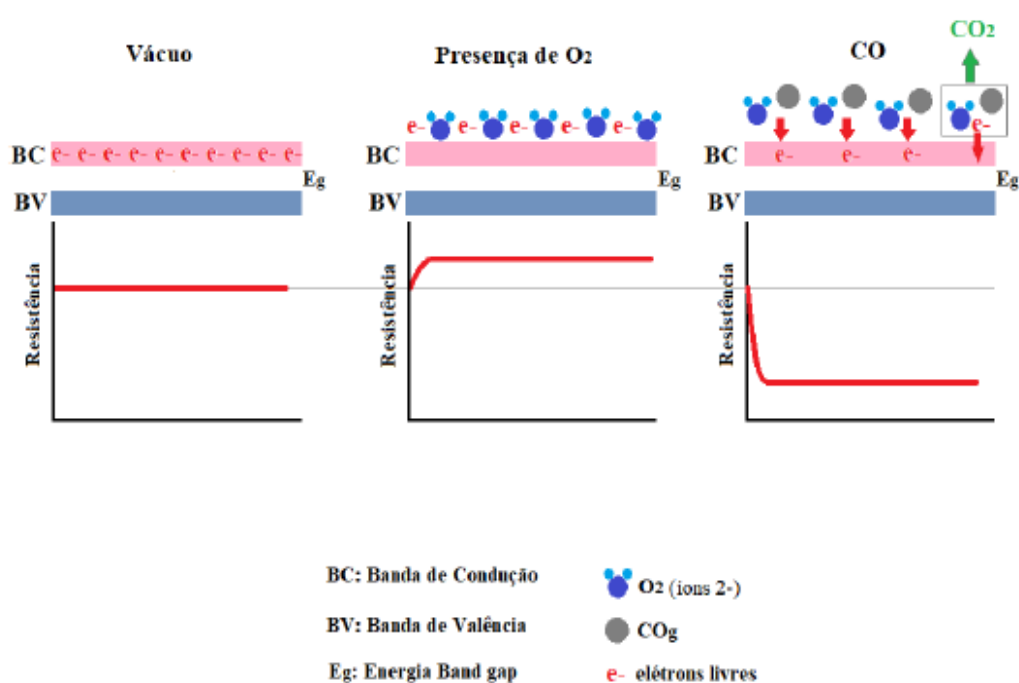
Ao introduzir um gás redutor ou agente redutor (R), inicia-se o processo de difusão dentro do semicondutor, seguido de reação com oxigênio da superfície, que libera os elétrons aprisionados, segundo a Equação (10), (DEUS et al., 2016):



Os elétrons resultantes do processo de redução retornam para a banda de condução, modificando a concentração de elétrons e consequentemente, a condutividade elétrica. Quando aquecido a altas temperaturas, neste caso, variando entre 100-380 °C, na ausência de oxigênio, os elétrons circulam livremente através do filme semicondutor de óxido de cério. Na ausência do gás redutor, o oxigênio responsável por capturar os elétrons livres no sistema é adsorvido na superfície do semicondutor e com isso, forma uma barreira de resistência que diminui o fluxo de elétrons levando à queda de potencial elétrico, como mostra a Figura 10 (CHOOPUN et al., 2012).

Em atmosfera redutora, como por exemplo, em atmosfera de monóxido de carbono, as moléculas adsorvidas na superfície geram oxidação, diminuindo a barreira de resistência e aumentando o potencial elétrico, ou fluxo de elétrons. No caso de semicondutores do tipo-*n*, ocorre uma queda da resistência elétrica. Ainda existem dois casos prováveis para um semiconductor do tipo-*n*: aqueles que sofrem influência de gases redutores, diminuindo sua resistência (caso do gás CO) e aqueles que sofrem influência de gases oxidantes e que tem um aumento da resistência (OLIVEIRA, 2020).

Figura 10 - Representação esquemática da variação de resistência do material no vácuo, em presença de oxigênio e atmosfera redutora de monóxido de carbono para um semiconductor tipo-*n*.



Fonte: Oliveira (2020).

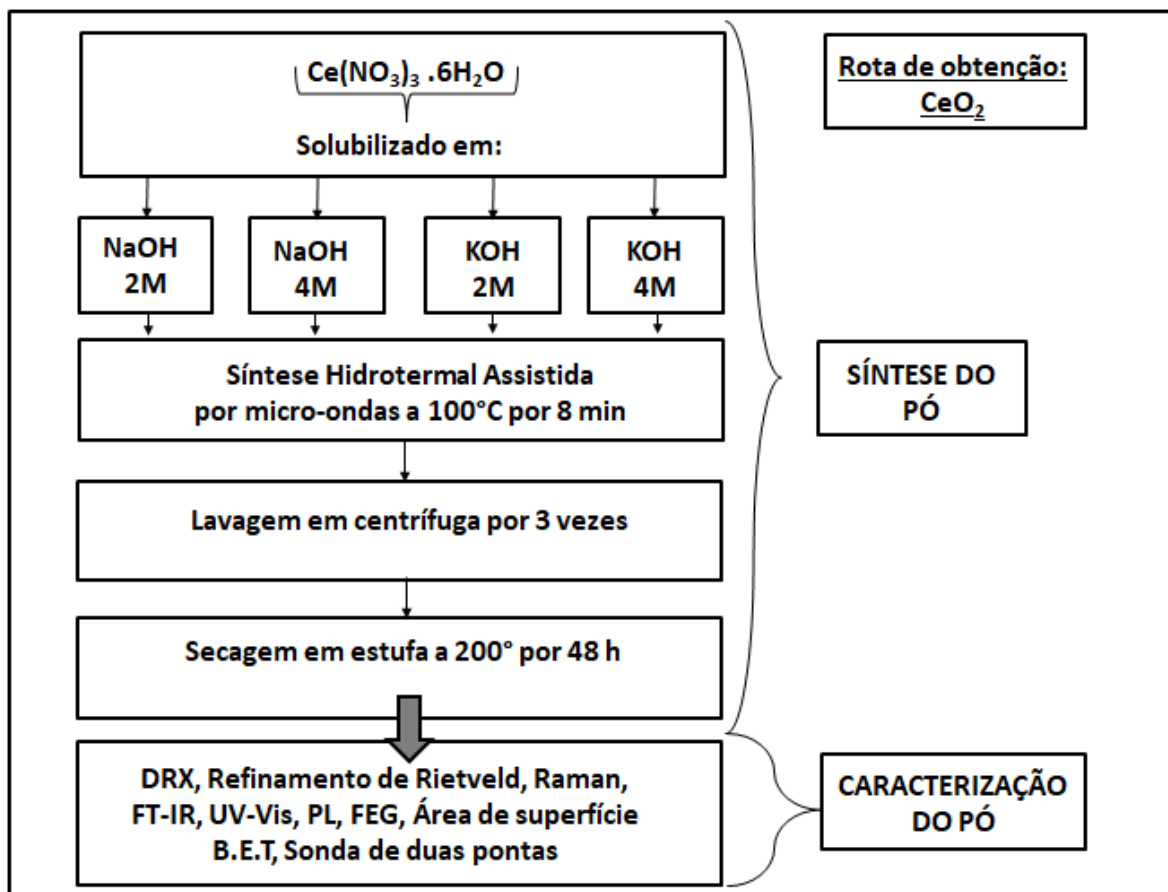
Nos últimos anos, através de pesquisa nas principais bases de dados de artigos científicos, como *Web of Science* e *ScienceDirect*, nota-se o aumento de artigos e linhas de pesquisa referentes a detectores e sensores de gases nocivos, tais como amônia e monóxido de carbono. É notório que a rota de síntese do material tem implicações diretas em suas propriedades, e referindo-se ao método HAM, a literatura explora a influência de aditivos como uso de ácidos para dissolução de precursores, bem como agentes mineralizadores para a correção de pH. Reporta-se na literatura e no próprio grupo de pesquisa que o uso de bases para a correção de pH (aproximadamente 10) influi diretamente na morfologia e distribuição de partículas durante a síntese, porém faltam estudos sobre a influência dos agentes

mineralizadores e suas respectivas concentrações molares quando utilizados desde o início da síntese.

4 MATERIAIS E METODOLOGIA

A seguir se descrevem todas as etapas e processos desenvolvidos nesse trabalho, iniciando pela síntese dos cristais por meio da rota hidrotermal assistida por micro-ondas e posteriormente pelas técnicas de caracterização química do material e medidas sensoras (Figura 11).

Figura 11 - Fluxograma da rota de obtenção do pó: Síntese e caracterizações propostas.



Fonte: o autor.

4.1 Processamento do material

Para o processamento dos cristais de óxido de cério, utiliza-se o sal precursor nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) do fabricante Sigma Aldrich, com 99,0% de pureza. Para a preparação das soluções alcalinas, utilizamos NaOH e KOH do fabricante Synth, com 99,5% de pureza, conforme Tabela 2:

Tabela 2 - Precursores utilizados na síntese dos cristais de CeO_2 .

Material	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Nitrato de Cério Hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,0
Hidróxido de Sódio	NaOH	Synth	99,5
Hidróxido de Potássio	KOH	Synth	99,5

Fonte: o autor.

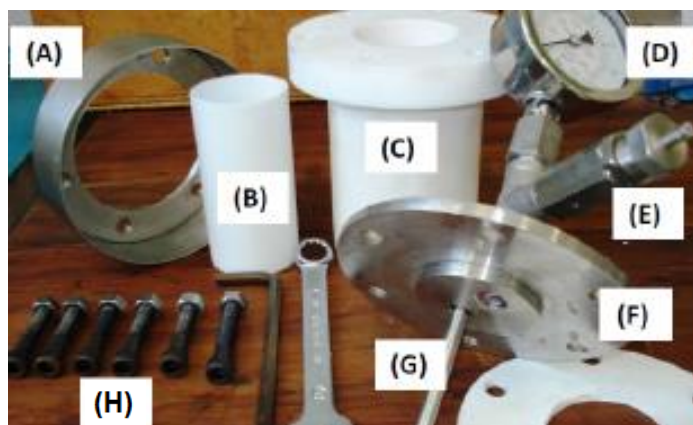
Iniciou-se pesando a massa necessária de cada base com uma balança de precisão analítica Shimadzu AY220 do Laboratório de Materiais Cerâmicos do DMT na UNESP - Campus de Guaratinguetá. A respectiva massa de cada hidróxido foi pesada dentro de béqueres e colocada em balões volumétricos de 100 mL, que foram ajustados com água deionizada. Logo após a preparação de cada solução, foi transferido pouco mais de 80 mL (capacidade do reator de teflon) para a dissolução do sal precursor. Após a pesagem do nitrato de cério, transferiu-se a massa para o béquer com a solução alcalina e encaminhou-se para a agitação magnética, a aproximadamente 60 °C por 40 min. A dissolução completa ocorreu por volta de 15 min. de agitação.

Como observado por outros trabalhos do mesmo grupo de pesquisa (DEUS et al., 2013; ROCHA et al., 2018; ORTEGA et al., 2019; OLIVEIRA, 2020) utiliza-se uma solução 2M de KOH como agente mineralizador, garantindo dispersão adequada e homogeneização dos cristais, controlando a formação de aglomerados. Logo, nos trabalhos mencionados, é comum a adição de base até a correção do pH para em torno de 10. Essa etapa não se aplica ao trabalho presente exatamente pelo fato de partirmos de soluções altamente alcalinas para dissolução do sal precursor.

4.2 Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas (HAM)

Preparou-se o reator de síntese (Figura 12) do micro-ondas, colocando uma fita de Teflon® no termopar tipo K, a fim de se evitar contato direto com a substância do reator, tanto pela alta alcalinidade ou acidez do processo, visto que para alguns precursores necessita-se a adição de ácidos para sua dissolução.

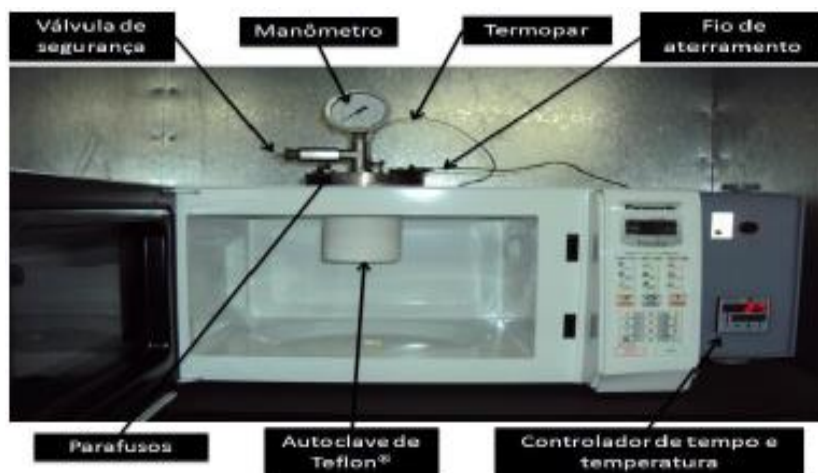
Figura 12 - Autoclave de Teflon® com seus componentes: (A) Sistema de encaixe, (B) Copo de Teflon® o qual é inserido em (C), (D) sistema de medida de pressão, (E) válvula de escape, (F) tampa metálica, (G) local de inserção do termopar e (H) parafusos.



Fonte: Rocha (2018).

O processo ocorreu com os seguintes parâmetros de síntese: Aquecimento a uma taxa de 10 °C/min e logo depois de atingida a temperatura de 100 °C, o tempo de síntese foi de 8 min. (ROCHA, 2018; OLIVEIRA, 2020). O equipamento usado para síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM) é um micro-ondas adaptado Panasonic NN-ST357WRP, 2.45 GHz, 800 W do DMT na UNESP, Campus de Guaratinguetá de acordo com a Figura 13. Após a síntese, é necessário esperar o resfriamento do ferramental até uma temperatura manuseável para a retirada da solução da autoclave.

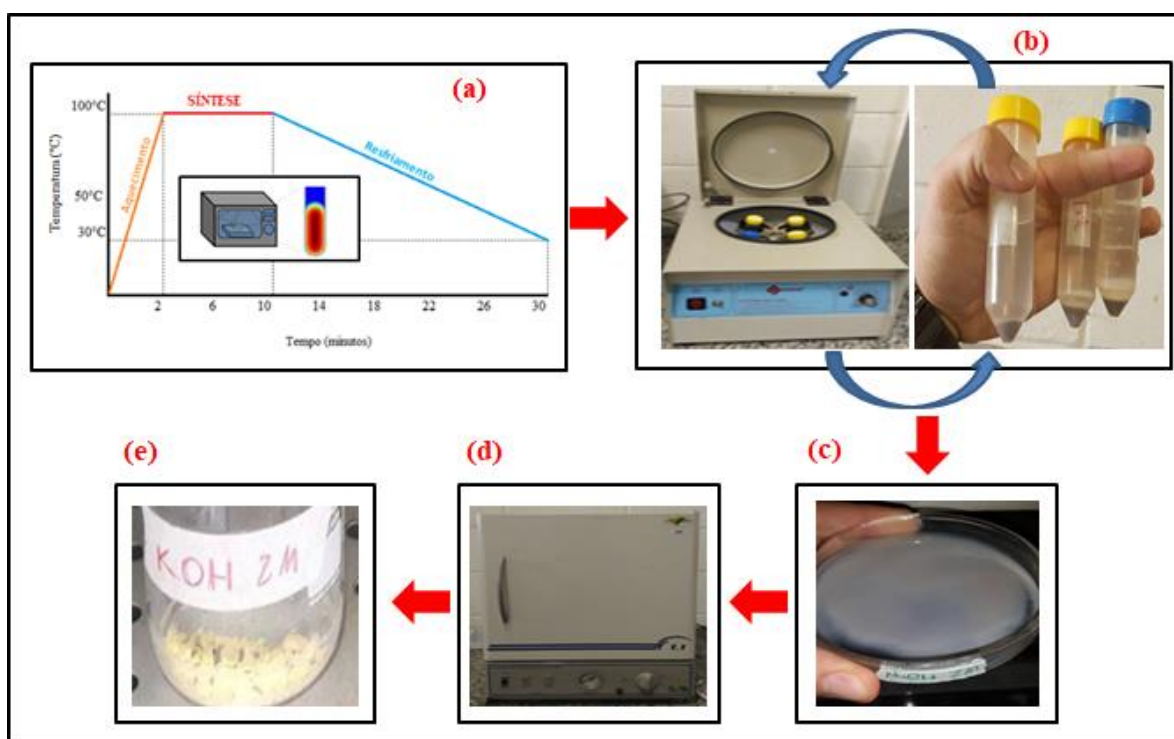
Figura 13 - Equipamento de micro-ondas adaptado para síntese de materiais eletrocêramicos.



Fonte: ROCHA (2018).

O produto formado foi coletado e transferido para 4 tubos de Falcon, com 20 mL cada um, encaminhados para a centrifugação, a 2000 rpm por 10 min. Após a centrifugação, as amostras foram lavadas com água deionizada e repetiu-se o processo consecutivamente em um total de três vezes, obtendo o produto da Figura 14. As amostras foram transferidas para placas de vidro e levadas a estufa a 200 °C durante 48 h para a obtenção do pó final.

Figura 14 - Roteiro da síntese. Itens (a): Síntese HAM, (b): Centrifugação e lavagem, (c): Pó no estágio final pré-secagem, (d): Estufa e (e): Produto final após secagem.

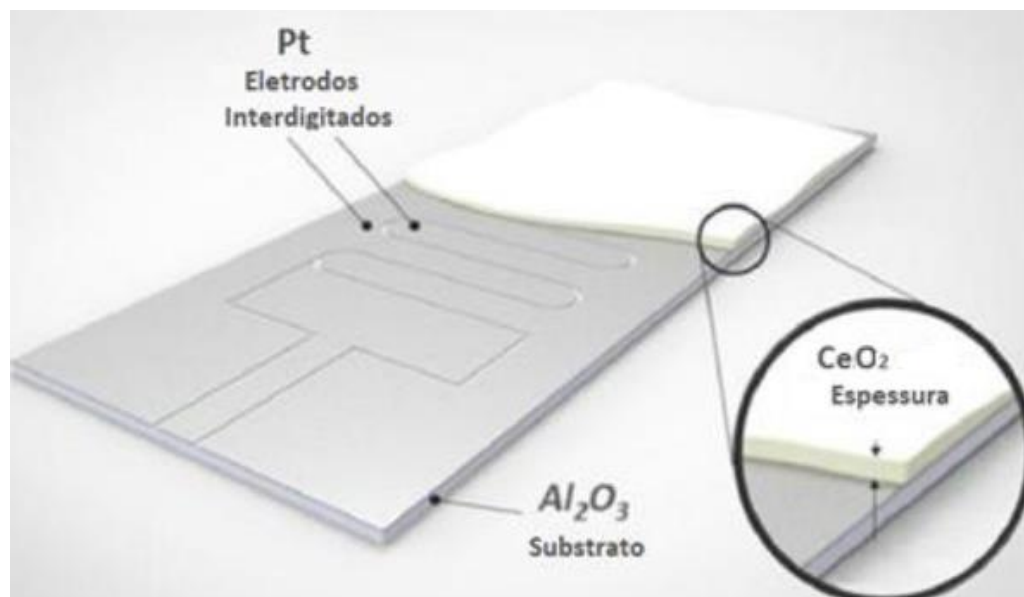


Fonte: o autor.

4.3 Deposição dos filmes sensores

Para a deposição dos filmes, foi necessária a preparação do substrato de alumina, representado pela Figura 15. O procedimento foi realizado via banho de ultrassom, em três etapas, a fim de eliminar impurezas e resíduos da superfície do substrato: A primeira, imerso em água deionizada e sabão neutro; a segunda, em água deionizada; e a terceira em acetona (OLIVEIRA, 2020).

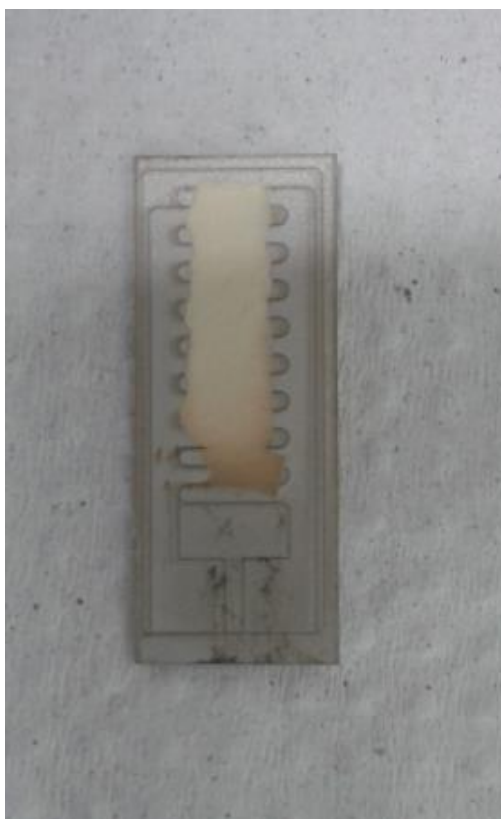
Figura 15 - Substrato de alumina 96% de densidade com eletrodos de platina interdigitados usados para deposição dos filmes de CeO_2 obtidos de soluções de KOH e NaOH.



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

Após o procedimento de limpeza, para a preparação dos filmes, misturou-se 0,125 g do pó com uma gota de glicerol (agente aglutinante) em um almofariz de alumina. A pasta obtida foi depositada manualmente no substrato com uma espátula e levado para estufa para posterior secagem (10 h a 100 °C). Com o filme seco, é necessário realizar um tratamento térmico, a fim de se eliminar o agente aglutinante (ROCHA et al., 2018; OLIVEIRA, 2020), que prosseguiu em forno Mufla a 380 °C por 2 h em atmosfera de ar seco, com taxa de aquecimento de 1 °C/min. A Figura 16 mostra o filme depositado e seco, pronto para ser tratado termicamente. Após a exposição do filme a atmosfera de monóxido de carbono, foi realizado novamente Espectroscopia Raman a fim de analisar a presença de defeitos na rede cristalina.

Figura 16 - Filme depositado sobre o substrato anterior ao tratamento térmico.



Fonte: o autor.

4.4 Métodos de Caracterização

4.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)

O DRX é uma técnica utilizada para determinar as fases presentes, ordenamento a longa distância e cristalinidade, revelando a intensidade de cada fase. Os raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda pequeno e conhecido, que quando em contato com o material da análise, são difratados de acordo com o tipo de organização atômico, ou arranjos periódicos, que causam interferência construtiva. De acordo com o espaçamento interplanar (d), característico do material, temos a Lei de Bragg, Equação (11):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (11)$$

Também conhecida como a lei fundamental da cristalografia de raios-X, a variável n indica aos padrões (primário, secundário etc.) de interferência, d é a distância interplanar, λ o comprimento de onda do feixe incidente e 2θ o ângulo de difração. As amostras foram

analisadas no difratômetro de raios X da marca Rigaku modelo RINT-2000 alocado na (UFSCAR-CDMF). Com intervalo de 2θ entre 20° e 70° , incremento $\Delta 2\theta = 0,06^\circ$, tempo de contagem por ponto = 0,3 s e radiação utilizada Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

4.4.2 Refinamento de Rietveld

A técnica de refinamento de Rietveld caracteriza-se por um método de refinamento de estrutura usada para caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. A técnica se baseia nos espectros de raios X, utilizando os picos de difração que se encontram nas posições angulares 2θ para determinar a estrutura do material. O refinamento de Rietveld utiliza o método estatístico matemático de mínimos quadrados e faz uso dos valores da altura, largura e a posição dos picos de difração para determinar com alta precisão a estrutura e fases dos materiais. O programa utilizado para refinamento da estrutura cristalina foi o GSAS.

4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) revela unidades estruturais presentes no material. A medida que o material absorve radiação eletromagnética, os átomos vibram e suas ligações podem apresentar deflexão ou estiramento. Para materiais sólidos, encontra-se um número muito alto de bandas características, cada um atribuído a ligações ou grupos moleculares específicos. A Espectroscopia no Infravermelho foi usada para verificar a presença de contaminantes obtidos no processo de cristalização dos nanocristais de CeO_2 após síntese hidrotermal. O espectrômetro usado foi o Impact 400 - IR/FT Spectrometer (UFSCAR-CDMF). Analisou-se os produtos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} para acompanhar a formação das ligações iônicas metal-oxigênio dos óxidos ou de compostos intermediários como carbonatos, nitratos, etc. As amostras foram preparadas por diluição em KBr e prensadas na forma de pastilhas.

4.4.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é utilizada para analisar o grau de ordem/desordem da rede cristalina a curta e média distância, fornecendo informações sobre a introdução de defeitos e/ou fases secundárias em materiais. Uma fonte de laser monocromático incide sobre o material, promovendo a absorção de fótons pelo mesmo, que

prontamente são reemitidos com frequência diferente, caracterizando o espalhamento inelástico da luz, conhecido como Efeito Raman, revelando informações a respeito de transições vibracionais e rotacionais. O tipo de sinal pertinente a esta análise depende de apenas 0,001% dos fótons incidentes, que sofrem espalhamento inelástico. Os outros 99,999% sofrem espalhamento elástico e não interferem ou apresentam aplicação nesta caracterização.

As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker modelo RFS100 alocado na (UFSCAR-CDMF), utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência de 100 mW.

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

A Espectroscopia de absorção do ultravioleta-visível é utilizada para a quantificação e estudar variações na energia *band gap* (E_{gap}). O E_g indica a energia necessária para que um elétron seja excitado do nível mais energético da banda de valência para o nível de menor energia da banda de condução do material, resultando no aumento da sua condutividade. Podemos concluir que quanto menor o *band gap*, será necessário menos energia para excitar os elétrons para a banda de condução, melhorando as propriedades condutoras do material.

O método proposto por (TAUC et al., 1966) é utilizado para se calcular o valor do *band gap* de materiais semicondutores e a relação entre o *band gap* e os espectros da reflectância difusa é dada pela Equação (12):

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (12)$$

Analisando a equação, $h\nu$ é a energia do fóton, α é o coeficiente de absorção. 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 ($n = 3$), A é uma constante de proporcionalidade e E_g é o *band gap*. Ao considerar $n=1/2$ para uma transição permitida direta, substituindo o valor na equação acima, podemos concluir que:

$$(h\nu\alpha)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (13)$$

O valor do E_g pode ser calculado a partir de uma semirreta tangente ao ponto de inflexão da curva representação gráfica de $(h\nu\alpha)^2$ até sua intersecção com o eixo x.

As medidas de UV-Vis das amostras foram feitas com o auxílio de um espectrômetro modelo CARY 56 alocado na (UFSCAR-CDMF). Para determinar a energia da banda proibida “band gap” do material, utilizou-se o modelo de Kubelka - Munk que consiste em correlacionar a porcentagem de reflectância com a energia através de equações matemáticas, convertendo o eixo vertical (y) para $F(R_\infty)$, e finalmente plotando o quadrado da função modificada do fóton, $h\nu$ (em elétrons-volt, eV), conhecido como gráfico de Tauc.

4.4.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica utilizada para se obter informações dos níveis energéticos de um sistema atômico por meio da emissão de luz resultante da excitação da amostra pela absorção de fótons. A fotoluminescência ocorre quando o sistema atômico absorve energia de um feixe incidente, transitando do estado fundamental para outro de maior energia, posteriormente fazendo uma transição para um estado de menor energia e, decorrente desse processo, ocorre a liberação na forma de luz dessa energia absorvida. A análise dessa luz emitida contém informações sobre os níveis de energia envolvidos nessa transição, os quais por sua vez, são característicos de cada elemento, tornando seu espectro de emissão uma identidade única. Do ponto de vista energético, o que acontece na fluorescência é que o elétron é excitado pela radiação incidente para um nível de maior energia. O elétron então pode decair para outro nível que não seja o inicial, emitindo luz. Quando uma amostra é irradiada e ocorre a absorção, ela pode ser reemitida em todas as direções e em comprimentos de onda maiores que a radiação incidente. O ensaio para obtenção dos espectros de fotoluminescência do pó de cério puro em diferentes mineralizadores foi realizado à temperatura ambiente com feixe de laser de 405 nm na UFSCar-CDMF.

4.4.7 Medidas de área específica de superfície (B.E.T)

Para determinação da área superficial específica dos pós, inicialmente estes foram tratados em um forno convencional (EDGCON – modelo 3P) por 24 h a 350 °C para perda de toda umidade, utilizando-se quantidade mínima de 0,1 g por amostra. Em seguida as amostras foram levadas para análise em equipamento Micromeritics ASAP 2010 (IQ/UNESP), o qual fornece área superficial de alta qualidade e aferição de porosidade do material. Os resultados

são obtidos pela relação da adsorção de nitrogênio na superfície da amostra, ou seja, as pressões parciais desse gás na amostra e em um padrão; os resultados obtidos são baseados no método de B.E.T (método introduzido em 1938 por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller).

As moléculas de gás nitrogênio foram absorvidas fisicamente na superfície da amostra, sendo que as diferentes camadas de absorção não interagem entre si. A equação de BET pode ser resumida abaixo, onde se relacionam a pressão inicial do sistema, a pressão medida no equilíbrio e o volume de nitrogênio absorvido na superfície do sólido, Equações (14) e (15).

$$v = \frac{v_m \times c \times p}{(p - p_0)[1 + (c - 1) \times (p/p_0)]} \quad (14)$$

$$c = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (15)$$

Sendo:

v o volume total de gás adsorvido;

vm o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada;

c a constante de BET;

p a pressão medida no estado de equilíbrio;

p₀ a pressão inicial do sistema;

E₁ o calor de absorção na primeira camada;

E_L o calor de liquefação, referentes a partir da segunda camada.

4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM)

A operação do feixe de emissão de campo depende do princípio da física chamado emissão de campo, no qual, em alto vácuo, elétrons são fisicamente emitidos por uma ponta curvada de tungstênio muito fina com um campo elétrico aplicado. A diferença de potencial de aceleração do feixe de elétrons é a diferença de potencial entre a ponta de tungstênio e o segundo ânodo. A diferença de potencial positiva de até 2000 V no primeiro ânodo controla a quantidade da emissão de elétrons. As amostras a serem observadas por FEG foram

preparadas a partir de uma suspensão do pó a ser analisado em acetona, submetida a ultrassom, e depositadas sobre substrato de silício. O microscópio utilizado para análise das partículas é da marca FEG-VP Zeiss Supra 35.

4.4.9 Caracterização elétrica com sonda de duas pontas

As análises foram feitas em colaboração com a Faculdade de Engenharia da Universidade Nacional de Mar del Plata (UNMdP – Mar del Plata, Argentina). Foram realizadas medidas de resistência em função da variação da temperatura, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, para as atmosferas de vácuo e CO, com pressão constante de 100 mmHg durante todo o ciclo, realizado em dispositivo para caracterização optoeletrônica de materiais. As medidas foram 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 (SCHIPANI et al., 2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

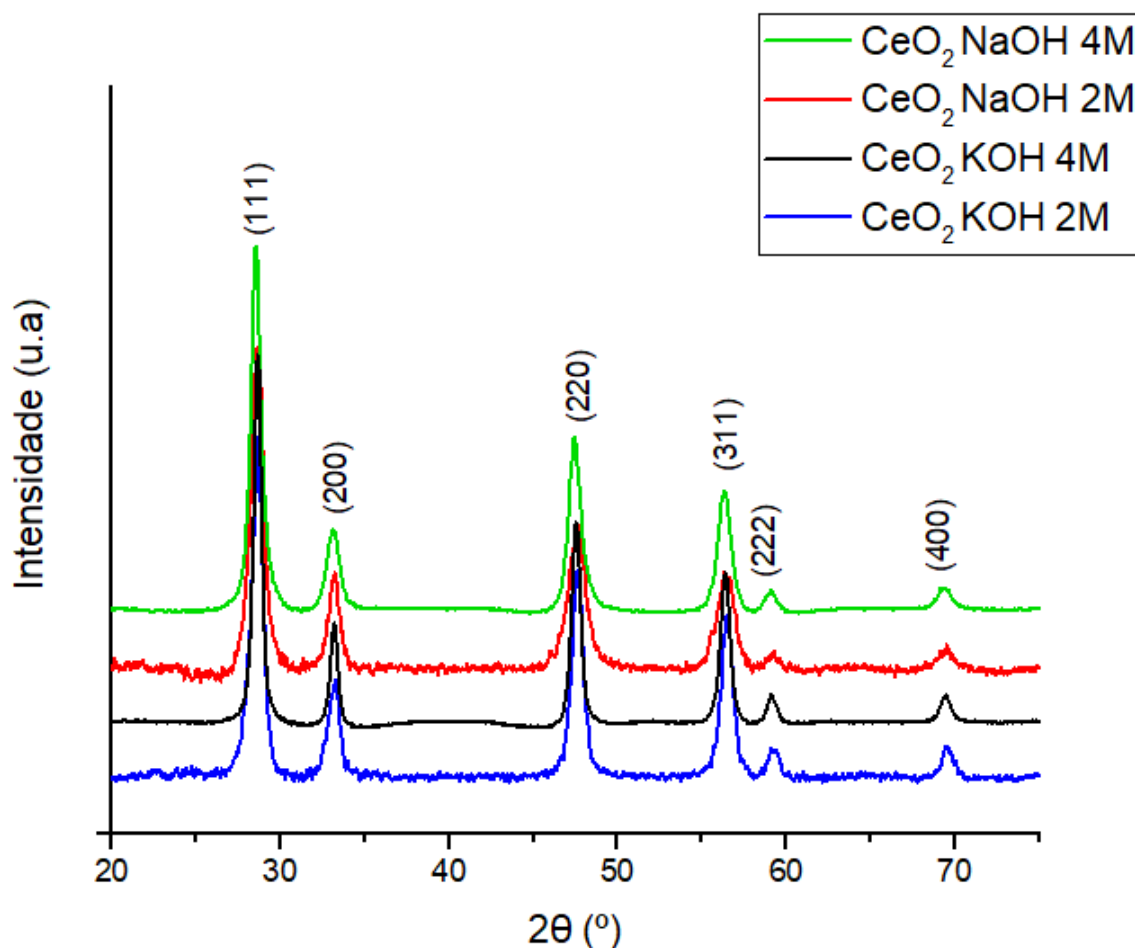
5.1 Resultados da Síntese Hidrotermal Micro-ondas e Caracterização das Micropartículas

Para avaliar a qualidade das partículas de CeO_2 puro provenientes de diferentes soluções alcalinas obtidas pelo método HAM, em relação à sua pureza, cristalinidade, ausência de contaminantes, e morfologia, utilizou-se as técnicas de caracterização por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis), área de superfície específica, espectroscopia de fotoluminescência e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Visando a aplicação dos filmes fabricados em dispositivos sensores e para garantir a obtenção de filmes de boa qualidade e com boas propriedades sensoras, faz-se necessário a caracterização elétrica com sonda de duas pontas, a fim de se estudar a variação de resistividade com a presença de diferentes atmosferas.

5.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

O DRX torna possível a confirmação das fases formadas durante o processo HAM. Os difratogramas de pós de CeO_2 obtidos a partir de diferentes soluções alcalinas com concentrações diferentes estão apresentados na Figura 17. Como reportado em outros trabalhos deste grupo de pesquisa e pela literatura (ROCHA et al., 2018; ORTEGA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2020), em todas as amostras os picos foram indexados utilizando a fase CeO_2 (ICSD# 29046) com estrutura do tipo fluorita e grupo espacial $Fm\bar{3}m$. É importante ressaltar que nenhum dos picos evidencia a formação de fases secundárias, que podem ser provenientes da formação do intermediário $\text{Ce}(\text{OH})_x$ decorrentes do uso de nitrato de cério como precursor. Os íons formados de Ce^{3+} podem se combinar com íons hidroxila (OH^-) das bases utilizadas (NaOH e KOH) e a reação pode resultar na formação do óxido desejado sem a presença de nitrato de sódio ou nitrato de potássio, respectivamente NaNO_3 e KNO_3 . O processo hidrotermal assistido por micro-ondas fornece energia de maneira a provocar a desidratação do hidróxido formado, contribuindo para a formação do óxido de cério (DEUS et al., 2013).

Figura 17 - Difratomogramas das amostras de CeO_2 obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.



Fonte: o autor.

5.1.2 Refinamento de Rietveld

Os parâmetros de refinamento (R_{wp} , R_p , R_{bragg}) e seus valores, bem como o volume e tamanho de cristalito são apresentados na Tabela 3 para as partículas de CeO_2 obtidas de soluções alcalinas de KOH e NaOH 2 e 4M pelo método HAM. Os parâmetros de refinamento apresentados também foram comparados com as cartas padrão ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

A qualidade dos difratogramas foi verificada por meio dos parâmetros de R_p (*R-pattern*), o qual quantifica a diferença entre os dados observados e calculados em cada ponto; O parâmetro R_{wp} (*R-weighted pattern*) é o índice que melhor reflete o refinamento, pois este pondera os resíduos e dá maior importância aos dados de intensidade mais alta (OLIVEIRA, 2020). O R_{Bragg} , é descrito como função das intensidades integradas dos picos relacionada com

a estrutura cristalina do óxido de cério (ORTEGA et al., 2019). O refinamento da estrutura cristalina indica um refinamento coerente, de acordo com a literatura. O parâmetro de rede médio é de 5.413 Å, que é compatível com o valor teórico encontrado na literatura (DEUS et al., 2013; OLIVEIRA, 2020). Nas amostras sintetizadas na presença de maior concentração das bases NaOH ou KOH 4M, é possível notar uma certa amorfização estrutural em $15^\circ < 2\theta < 40^\circ$, apresentando o menor tamanho de cristalito para as amostras sintetizadas em NaOH e maior tamanho de cristalito para o KOH, fenômeno que pode ser descrito pelas forças intermoleculares mais intensas para o KOH, como a interação íon-dipolo com a água, resultando em partículas maiores.

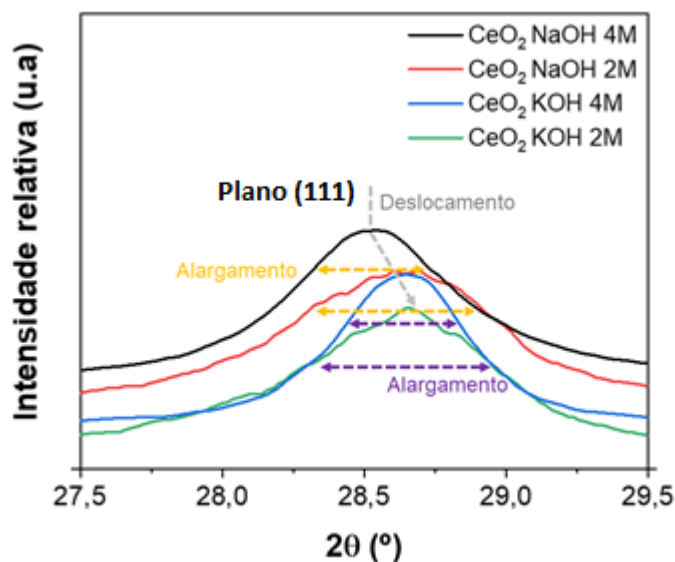
Tabela 3 - Parâmetros estruturais e de Rietveld obtidos a partir do refinamento das estruturas para as amostras de CeO₂ por MAH em diferentes soluções básicas.

Amostra	V (Å ³)	Fase (%)	R _{bragg}	R _{wp}	R _p	χ^2	Tamanho de cristalito (nm)
CeO ₂ – NaOH 4M	157,9	100,0	0,59	8,47	6,52	0,57	19,2
CeO ₂ – NaOH 2M	159,4	100,0	1,44	6,71	4,45	0,51	30,3
CeO ₂ – KOH 4M	158,6	100,0	1,09	7,11	5,46	0,53	39,1
CeO ₂ – KOH 2M	159,5	100,0	3,91	8,79	7,05	0,85	23,0

Fonte: o autor.

A Figura 18 mostra o comportamento do pico associado ao plano cristalográfico (111) em função da concentração de base (NaOH/KOH – 4 ou 2 M) utilizada na síntese das amostras de CeO₂. Em NaOH, é possível notar um alargamento e deslocamento do pico (111) no sentido de ângulos 2 θ maiores, indicando expansão da rede cristalina conforme mostra a análise de *Rietveld* (Tabela 3). Além disso, é possível associar o deslocamento/ alargamento do pico ao tensionamento uniforme e não uniforme da estrutura reduzindo-se a concentração de NaOH. Para as amostras sintetizadas em KOH, a redução de concentração da base gera apenas alargamento do pico, indicando tensionamento estrutural não uniforme.

Figura 18 - Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras de CeO_2 por MAH em diferentes soluções básicas ilustrando a distorção da estrutura cristalina.



Fonte: o autor.

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

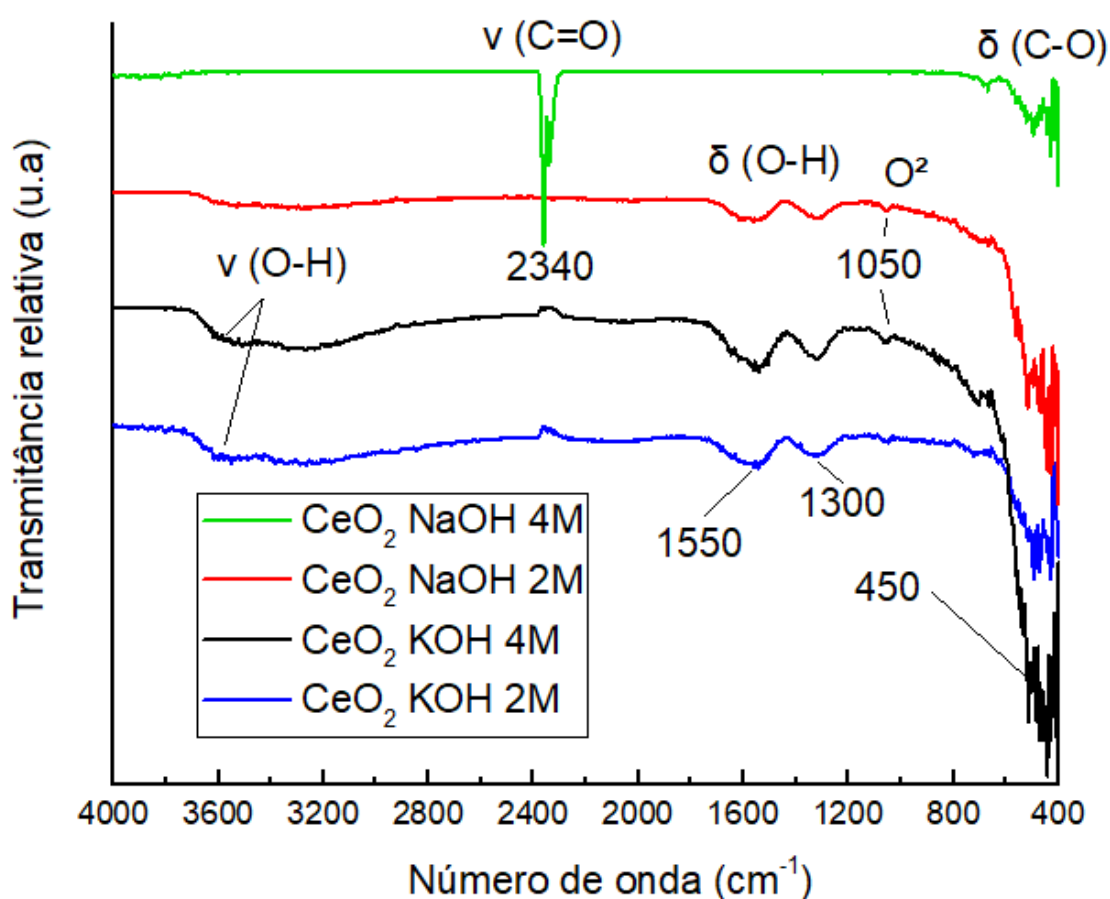
A Figura 19 representa os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de CeO_2 nas diferentes soluções alcalinas através do método hidrotermal assistido por micro-ondas. Percebe-se a existência de bandas com modos vibracionais intensos na região de 3400 cm^{-1} para as amostras com KOH, 2300 cm^{-1} para as amostras com KOH e NaOH 4M, 1500 , 1300 e 1050 cm^{-1} para todas as amostras com KOH e NaOH 2M, e 450 cm^{-1} para todas as amostras.

A banda mais intensa, na região de 2300 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O, devido ao contato da amostra com o ar atmosférico do ambiente durante a preparação da amostra para análise, resultando na adsorção de grupos carbonílicos ou carboxílicos. (WANG et al., 2018). Os modos na região de 3500 e 1500 cm^{-1} respectivamente, atribuídos ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ e a deflexão $\delta(\text{O-H})$, são devido a deformação de grupamentos hidroxila de água da própria atmosfera, adsorvido durante a caracterização e preparação da amostra (JEYAKUMAR et al., 2016). Os modos presentes na faixa de 1300 cm^{-1} ainda podem ser atribuídos as ligações de hidrogênio referentes ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ (SURESH, 2014). De acordo com Li et al. (2012), modos na faixa de 1050 cm^{-1} remetem a presença de superóxidos (O_2^-) ou peróxidos (O_2^{2-}), devido a interação de O_2 com o CeO_2 .

Os modos intensos para todas as amostras, na região de 450 cm^{-1} devem-se ao estiramento e deflexão da ligação Ce-O nos *clusters* octaédrais $[\text{CeO}_8]$ da rede cristalina do tipo fluorita do óxido de cério (ABBAS et al., 2017).

De acordo com os resultados, não se observa a presença de sódio, potássio, quaisquer grupos nitrato (NO_3^-) ou impurezas relacionadas aos precursores utilizados na síntese, evidenciando a eficácia do processo hidrotermal assistido por micro-ondas, que forneceu energia o suficiente para a nucleação e crescimento dos cristais. A Tabela 4 evidencia todas as bandas discutidas.

Figura 19 - Espectro de infravermelho para as amostras de CeO_2 obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.



Fonte: o autor.

Tabela 4 - Bandas de absorção para o CeO₂ obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.

Frequência vibracional (cm ⁻¹)				
CeO ₂ NaOH 2M	CeO ₂ NaOH 4M	CeO ₂ KOH 2M	CeO ₂ KOH 4M	Atribuição
-	-	3561	3596	v (O-H)
-	2340	-	-	v (C=O)
1549	-	1558	1536	δ (O-H)
1041	-	1041	1048	O ²⁻
447	436	461	454	δ (Ce-O)

Fonte: o autor.

5.1.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica de extrema importância para se obter informações sobre as estruturas de um material, especialmente em relação à ordem-desordem de materiais semicondutores. A Figura 20 mostra o espectro Raman para os pós obtidos de CeO₂ para as diferentes soluções alcalinas utilizadas na síntese das mesmas.

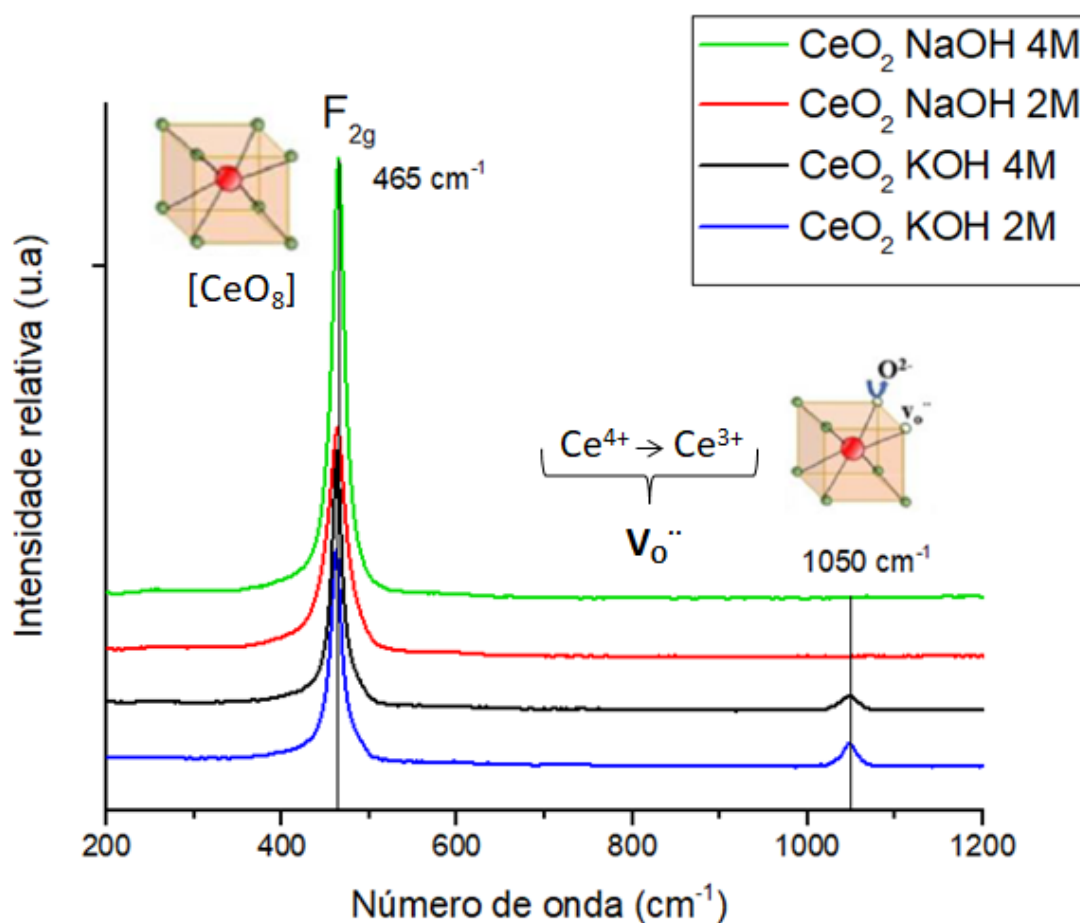
A transformação rápida e organização estrutural das partículas de CeO₂ obtidas pelo método HAM podem estar relacionados com a formação de nanoclusters que ocorrem a partir do interior para a superfície. A energia de micro-ondas é transformada em calor por meio da interação entre as moléculas e átomos 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 (ORTEGA, 2017).

Observa-se um modo vibracional principal a 465 cm⁻¹ para todas as amostras, enquanto modos vibracionais de menor intensidade, a 1050 cm⁻¹ são observados para as amostras de KOH 2M e KOH 4M. O modo vibracional a 465 cm⁻¹ está relacionado ao estiramento simétrico das ligações entre o cério e oito átomos de oxigênio, representado pelo poliedro [CeO₈] (PENG et al., 2018).

O modo de segunda ordem, em 1050 cm⁻¹ pode ser atribuído à expansão-contração da rede de óxidos mediante a introdução de cátions (HERNÁNDEZ et al., 2011). Trabalhos do mesmo grupo de pesquisa (ORTEGA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2020) observaram que,

mediante dopagem da rede cristalina com outras terras raras, como Európio e Praseodímio, o material apresentou modos que indicam a conversão de Ce^{4+} para Ce^{3+} , evento atribuído a presença de vacâncias de oxigênio extrínsecas gerados no retículo da matriz. Observa-se que o mesmo efeito ocorre mediante processamento do material com soluções de KOH de diferentes molaridades, melhorando a taxa de difusão de oxigênio na estrutura.

Figura 20 - Espectroscopia Raman das estruturas de CeO_2 obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.



Fonte: o autor.

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

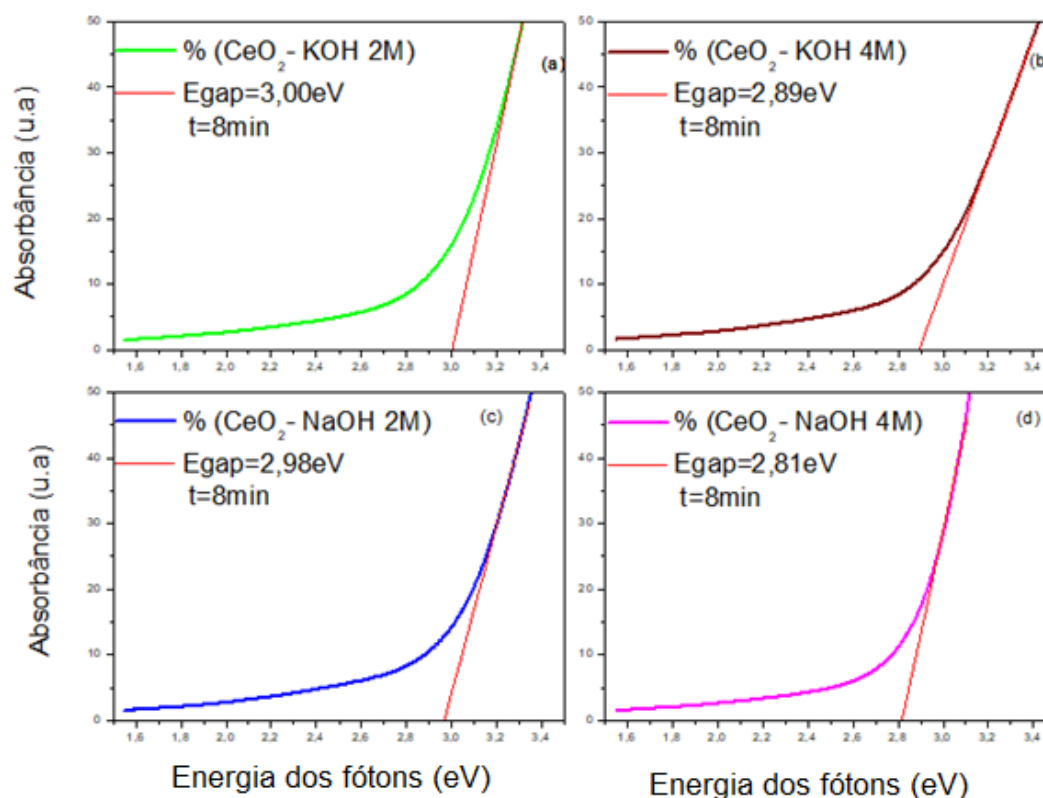
A Figura 21 representa os gráficos de Tauc e consequentemente os valores de *band gap* calculados pelo método supramencionado para as amostras de CeO_2 sintetizados em

soluções alcalinas em diferentes concentrações, pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Os valores ainda podem ser encontrados na Tabela 5.

Para as amostras obtidas em soluções de KOH a 2M e 4M, os valores de *band gap* são respectivamente 3,00 e 2,89 eV. Para as amostras da solução de NaOH a 2M e 4M, os valores encontrados são respectivamente 2,98 e 2,81, sendo o último o valor mais baixo encontrado dentre as quatro concentrações. Como reportado pelo próprio grupo de pesquisa e por outros grupos (ORTEGA et al., 2019) e pela literatura mais recente (MA et al., 2019; LI et al., 2020), o valor de E_g para o CeO_2 é abaixo do valor proposto pela literatura, de 6 eV, de acordo com as transições entre os estados do oxigênio 2p e 5d do cério (WUILLLOUD et al., 1984). Isso se deve ao fato da existência de transições intermediárias entre o orbital 2p completo do oxigênio e o orbital 4f vazio do cério (XIE et al., 2017).

Como observado anteriormente na espectroscopia Raman, as amostras em KOH em ambas molaridades apresentaram a taxa de conversão de Ce^{4+} para Ce^{3+} , que pode ser devido à presença de vacâncias de oxigênio extrínseco gerados no retículo da matriz. Logo, espera-se um estreitamento do valor de *band gap* se comparado com as outras amostras (ANSARI et al., 2014), o que não foi observado se comparado com as soluções de NaOH, que obtiveram valores menores de *band gap*. Como reportado por DEUS et al. (2013), os agentes mineralizadores são eficazes para desidratar a água adsorvida e diminuir o efeito das ligações de hidrogênio, impactando diretamente na distribuição das partículas. Logo, as amostras preparadas com soluções a 4M possuem valores de *band gap* menores se comparadas com as preparadas com menor concentração, com valores semelhantes (2,89 e 2,81 eV) variando apenas em 2,8%.

Figura 21 - Análise de UV-Vis com as energias de band gap para as amostras de CeO_2 obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.



Fonte: o autor.

Tabela 5 - Valores de *band gap* calculados a partir do gráfico UV-Vis para as amostras de CeO_2 obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.

Valores de <i>band gap</i> (E_g)	
Amostras	E_g (eV)
CeO_2 NaOH 2M	2,98
CeO_2 NaOH 4M	2,81
CeO_2 KOH 2M	3,00
CeO_2 KOH 4M	2,89

Fonte: o autor.

5.1.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência é uma ferramenta importante para investigar a estrutura eletrônica, bem como as propriedades ópticas de materiais semicondutores (LONGO, 2009). Informações importantes como defeitos de superfície, vacâncias de

oxigênio, estados de superfície, portadores de carga e processos de recombinação em nanoescala de materiais semicondutores podem ser obtidos a partir desta técnica. A Figura 22 esquematiza os comprimentos de onda e suas respectivas faixas, que serão discutidos a seguir:

Figura 22 – Faixas de comprimento de onda para cada cor.

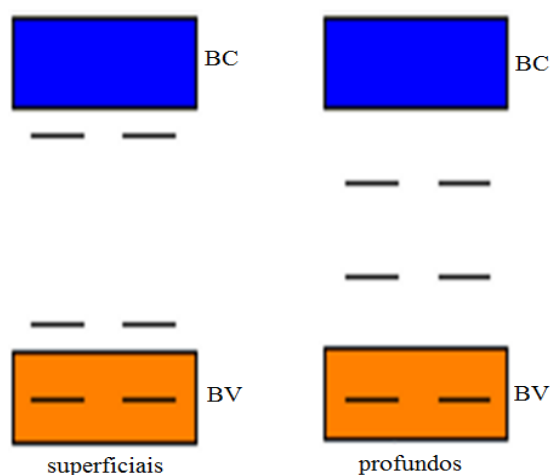
Cor	Comprimento de onda (nm)	Frequência (Hz)
Vermelho	625 – 740	480 – 405
Laranja	590 – 625	510 – 480
Amarelo	565 – 590	530 – 510
Verde	500 – 565	600 – 530
Ciano	485 – 500	620 – 600
Azul	440 – 485	680 – 620
Violeta	380 – 440	790 – 680

SBQ <http://qnint.sbq.org.br>

Fonte: Martins et al. (2015).

Para as amostras obtidas em diferentes concentrações de bases que foram investigadas, as emissões foram observada entre 500 e 600 nm. A emissão diminui com o aumento da concentração dos agentes mineralizadores, o que está relacionado com os defeitos estruturais e/ou de superfície geradas durante a síntese (TEIXEIRA, 2016). De acordo com (ROUT, 2009) os defeitos estruturais observados nestas micropartículas podem ser atribuídos a vacâncias de oxigênio e / ou distorções da rede que apresentam três estados de valência diferentes: (a) vacância neutra ($\text{Vo}^\times$), (b) mono ionizada ($\text{Vo}^\bullet$) e (c) duplamente ionizada (Vo^{2+}). As vacâncias de oxigênio (Vo^{2+}) são os portadores de carga mais móveis em uma estrutura e assume um papel importante no mecanismo de condução. Vacâncias de oxigênio que são conhecidos como defeitos profundos (responsáveis pela emissão na região violeta e azul) e distorções de clusters são conhecidos como defeitos superficiais (responsáveis pela emissão no verde, amarelo e região do vermelho). A Figura 23 ilustra os tipos de estados de transições gerados por diferentes tipos de defeitos superficiais e profundos. A fotoluminescência é fortemente dependente das condições de tratamento térmico (MARQUES, 2005; MARQUES, 2006), que mostra que as temperaturas elevadas causam uma redução nos defeitos ou perturbações dos materiais.

Figura 23 - Modelo de banda larga: Defeitos superficiais e profundos.

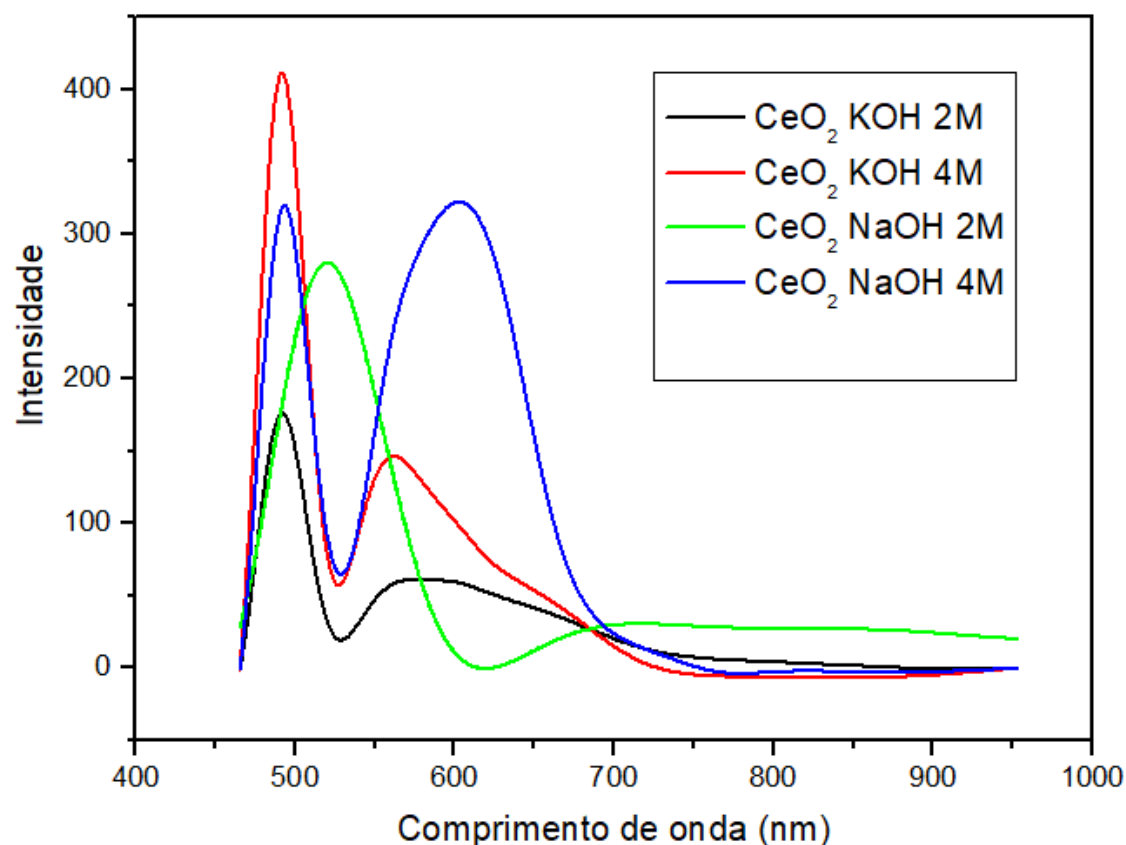


Fonte: o autor.

A Figura 24 ilustra que todas as amostras apresentam uma banda de emissão próximo de 470 nm, cuja cor predominante é o azul. Porém, a banda larga abrange emissões desde o violeta até o início do amarelo. Novamente, baseando-se na discussão de Longo e colaboradores (LONGO, 2008), a emissão violeta e azul pode estar associada a defeitos rasos ou superficiais, enquanto que as emissões verdes e amarelas (e também vermelho) estão associadas a defeitos mais profundos. Cada cor, portanto, representa um diferente tipo de transição eletrônica que depende de um arranjo estrutural específico e como os *clusters* complexos estão inseridos neste arranjo (LONGO, 2008). Estas bandas já foram relatadas na literatura (MORSHED, 1997; MAENSIRI, 2007). Elas foram atribuídas a defeitos de superfície (vacâncias de oxigênio) que surgem entre os orbitais 4f do Ce e 2p do O na banda de valência (MORSHED, 1997).

Para o espectro da Figura 24 para as amostras com NaOH e KOH 4M, houve uma intensidade fotoluminescente na região do azul (470 nm), de menor comprimento de onda e maior energia. Observa-se um deslocamento do comprimento de onda na região do amarelo e laranja (600 nm) de intensidade fotoluminescente mais intenso, e de maior comprimento de onda. Em todas as amostras nota-se um comportamento semelhante variando apenas a intensidade, ambos possuem banda larga em 600 nm na região do laranja e deslocamento na região do azul em 470 nm. Para a amostra de NaOH 2M a maior intensidade de fotoluminescência foi observada em 590 nm na região do laranja.

Figura 24 - Espectro de fotoluminescência para as amostras de CeO_2 obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.



Fonte: o autor.

5.1.7 Medidas de Área de Superfície Específica (B. E. T) e Microscopia FEG-SEM

Os resultados das áreas específicas de superfície calculados pelo método B.E.T das amostras sintetizadas pelo método HAM indicaram que houve diminuição relativa da área quando se comparado com CeO_2 puro, com $121,29 \text{ m}^2/\text{g}$ (OLIVEIRA, 2020), e um aumento do tamanho de partícula para a amostra obtida de NaOH 4M. Nota-se que o maior valor encontrado para área específica de superfície, foi de $120,83 \text{ m}^2/\text{g}$ para a amostra de CeO_2 quando KOH como mineralizador foi empregado, e o maior desvio encontrado de $0,0754 (\pm \text{m}^2/\text{g})$ também se refere a essa composição. Para o NaOH 4M, a área encontrada foi de $60,25 \text{ m}^2/\text{g}$, a menor entre as amostras. Analisando a Tabela 6, nota-se que as amostras cristalizadas em KOH possuem uma maior área de superfície específica $S_{\text{B.E.T}}$ para interagir com o gás alvo. No caso de materiais ou dispositivos com sensibilidade para gases, é interessante um maior valor da área de superfície específica $S_{\text{B.E.T}}$. As menores áreas de superfície para os cristalitos de CeO_2 obtidas em NaOH revelam algumas partículas grandes, com uma forma

irregular devido a existência de grupos ligantes -OH e -OOH que formam precursores do tipo $\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{OOH})_{4-x}$ antes de converterem em CeO_2 . Os cristalitos de CeO_2 isotrópicos obtidos neste estudo são bastante diferentes dos dados da literatura, onde aglomerados de partículas de CeO_2 estão em uma forma cúbica com o tamanho de 4,8 nm sob condições hidrotérmicas (LEE, 1998). Esta diferença pode ser atribuída às condições de síntese e ao processo de cristalização/recristalização empregadas durante o tratamento hidrotérmico.

Tabela 6 - Valores de área de superfície B.E.T para as diversas amostras obtidas de soluções alcalinas de diferentes concentrações.

Amostra	Área (B.E.T)	Desvio ($\pm \text{m}^2/\text{g}$)
CeO_2 KOH 2M	120,83	0,0754
CeO_2 KOH 4M	104,67	0,0285
CeO_2 NaOH 2M	85,65	0,0252
CeO_2 NaOH 4M	60,25	0,0663

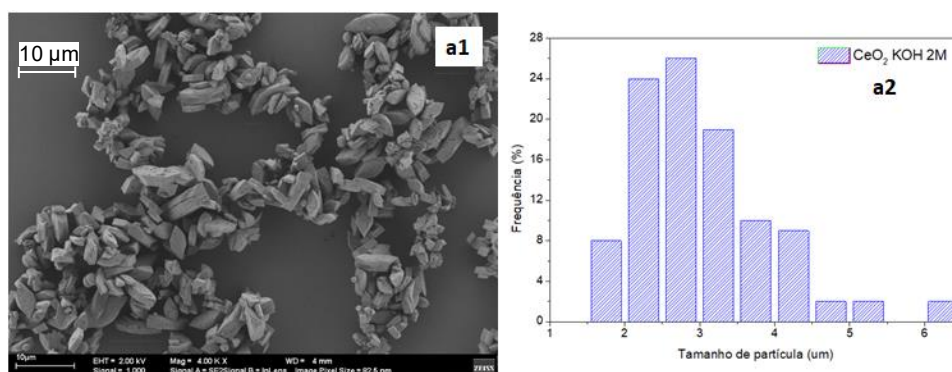
Fonte: o autor.

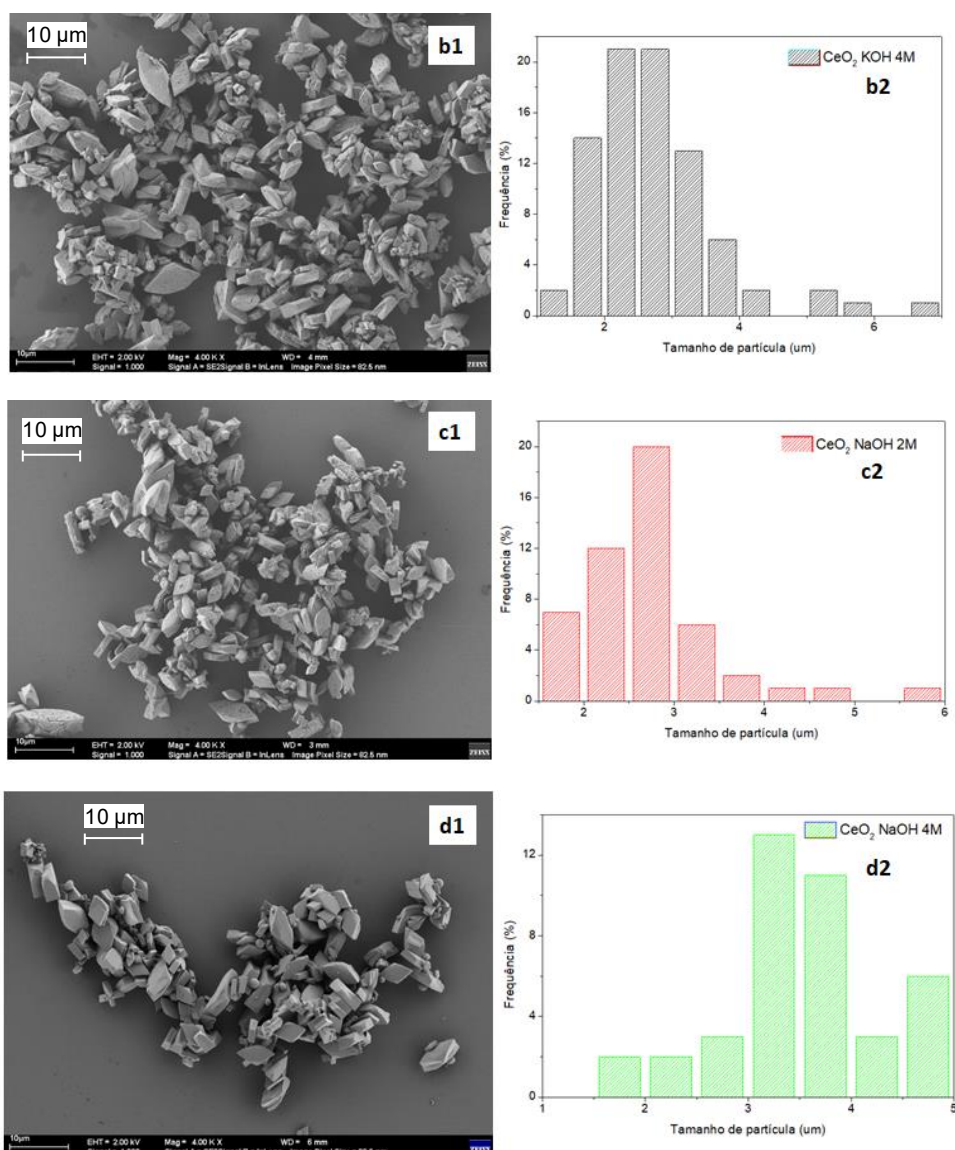
Em relação às micrografias FEG-SEM, a Figura 25 compara as imagens obtidas em relação ao tamanho de partícula para as amostras de CeO_2 obtidas com diferentes soluções alcalinas. Todas as amostras apresentam aglomerados principalmente na faixa de 2 a 4 μm , fenômeno já observado no mesmo grupo de trabalho, que pode ser explicado pela influência das ligações de hidrogênio nos cristais devido a utilização de agentes mineralizadores como o KOH (DEUS et al., 2013) e pela aglomeração natural de partículas pequenas para reduzir a energia de superfície (OLIVEIRA, 2020). O tratamento térmico a 500 °C por 4 horas elimina qualquer traço de contaminante e aumenta o tamanho de cristalito para favorecer a adsorção de CO na superfície do cristal. Com o auxílio do software ImageJ, foi possível estimar um tamanho médio dos aglomerados. As amostras sintetizadas em KOH revelaram cristalitos menores e maior superfície específica. A alta área superficial específica para KOH pode ser explicada por sua baixa perda dielétrica, devido à conversão mais lenta de microondas em energia térmica e, portanto, a nucleação no material ocorre em uma taxa mais baixa. Espera-se que a maior área superficial específica nos cristais obtidos em KOH tenha um efeito positivo na resposta de detecção de gás, uma vez que a estrutura porosa dos filmes ajuda a aumentar o desempenho da detecção devido à difusão otimizada das moléculas de gás.

Portanto, sítios mais ativos melhoram as reações cinéticas e químicas na superfície. A microestrutura das amostras revela cristais de diferentes morfologias (esféricas, romboidais, octaedros e pequenos cubos) com predominância de cristais em forma de octaedros. Em geral, os cristais em forma de octaedro com cantos afiados possuem superfícies energeticamente menos estáveis. Em todas as amostras é possível observar partículas aglomeradas devido a uma diminuição significativa da energia superficial das partículas, que tendem a formar agregados espontaneamente. No entanto, o contorno das partículas da amostra sintetizada com KOH é melhor definido, indicando que o tipo de mineralizador influencia significativamente a morfologia e a cristalinidade dos cristais de CeO_2 e, portanto, possibilita rotas sintéticas para o controle morfológico. As possíveis modificações na morfologia dos cristais de CeO_2 de octaédrico truncado para cúbico ocorreram devido à supressão das superfícies $\{100\}$, que são menos estáveis que as superfícies $\{111\}$ e, portanto, ao crescimento de cristais na superfície e direção se torna dominante. A mudança na direção do crescimento leva à formação de pequenos cubos com superfícies expostas. Além disso, a mudança morfológica pode ser atribuída à flutuação de energia de barreiras para a formação de diferentes facetas de cristal durante o crescimento.

As amostras de KOH a 2M e 4M demonstram uma maior distribuição de tamanhos de partícula. Observa-se que as partículas possuem formato octaédrico, com algumas partículas mais alongadas e ou esféricas, que podem ser intermediários do processo de cristalização do material. Nota-se uma melhor distribuição de partículas para as amostras de KOH a 4M.

Figura 25 - FEG - SEM e distribuição do tamanho de partícula para as respectivas amostras obtidas das soluções alcalinas: (a) KOH 2M; (B) KOH 4M; (C) NaOH 2M e (d) NaOH 4M.





Fonte: o autor.

5.2 Resultados e Caracterizações dos Filmes Sensores

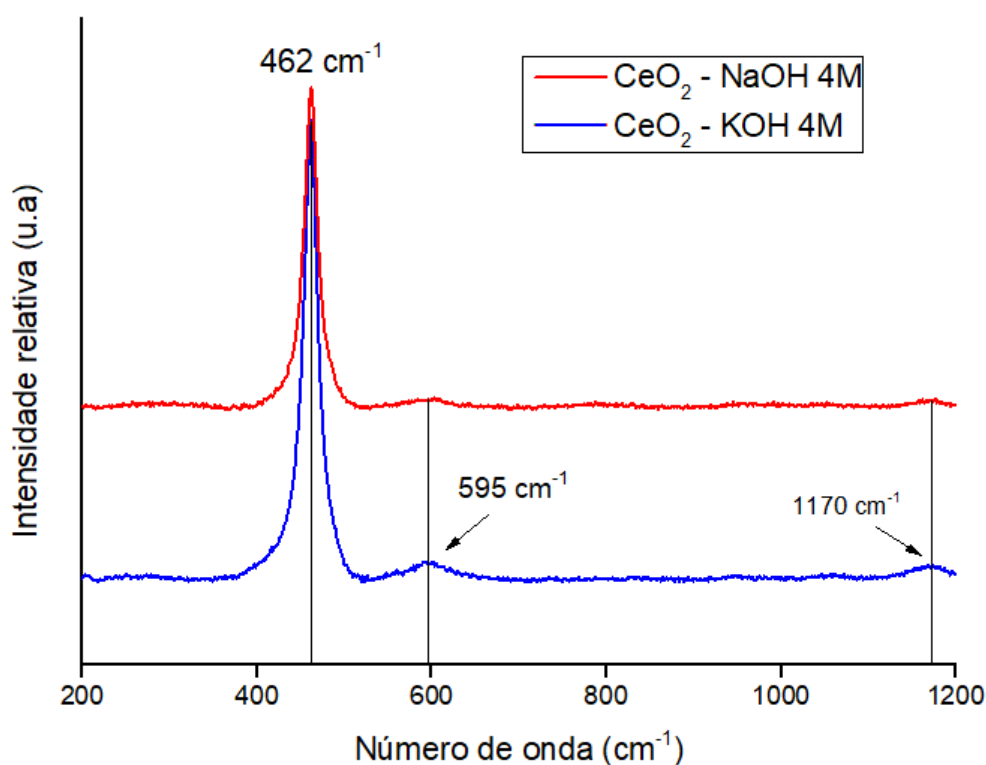
Para a confecção, estudo e caracterização dos filmes, foram estudadas as amostras de CeO_2 obtidas das soluções mais alcalinas (KOH e NaOH a 4M), pois as análises referentes as bases de 2M já foram exploradas por Ortega (2017).

5.2.1 Espectroscopia Raman

A Figura 26 mostra os resultados obtidos por espectroscopia Raman, realizada com feixe de laser de comprimento de onda $\lambda = 514 \text{ nm}$ para os filmes espessos de CeO_2 obtidos a partir de soluções de KOH e NaOH a 4M. A primeira banda, evidenciada a 462 cm^{-1} refere-

se ao modo de simetria F_{2g} para o estiramento simétrico das ligações entre o cério e oito átomos de oxigênio. Os modos de segunda ordem presentes em tornos de 595 cm^{-1} , mais notório para o filme de CeO_2 obtido da solução de KOH 4M, representam a formação de defeitos na rede, principalmente por defeitos de Frenkel (ARAIZA et al., 2018; OLIVEIRA, 2020). Estes defeitos na rede estão relacionados a vacâncias de oxigênio (SHI et al., 2013). Os modos observados a 1170 cm^{-1} estão relacionados a fônons devido ao tensionamento e vibração da rede cristalina, correlacionados a presença de vacâncias (WEBER et al., 1993). (O mesmo fenômeno, reportado por (OLIVEIRA, 2020) relaciona a intensidade dos sinais do primeiro modo e do segundo modo, indicando que a presença do segundo modo se dá pela perturbação causada da rede por íons do dopante utilizado ($\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Pr}_x\text{O}_2$), aumentando a concentração de vacâncias de oxigênio na rede. Alinhado com os resultados do espectro Raman dos pós de CeO_2 , podemos mais uma vez relacionar o aumento de vacâncias de oxigênio na rede da céria não só pela adição de dopantes da rede cristalina, como reportado na literatura e no grupo de pesquisa, mas também pela mudança de rota do processamento do material, utilizando agentes mineralizadores como percussores na preparação do pó, com a utilização do CeO_2 obtido da solução de KOH 4M apresentando melhores resultados.

Figura 26 - Espectroscopia Raman dos filmes de CeO_2 obtidos de soluções de KOH e NaOH 4M.



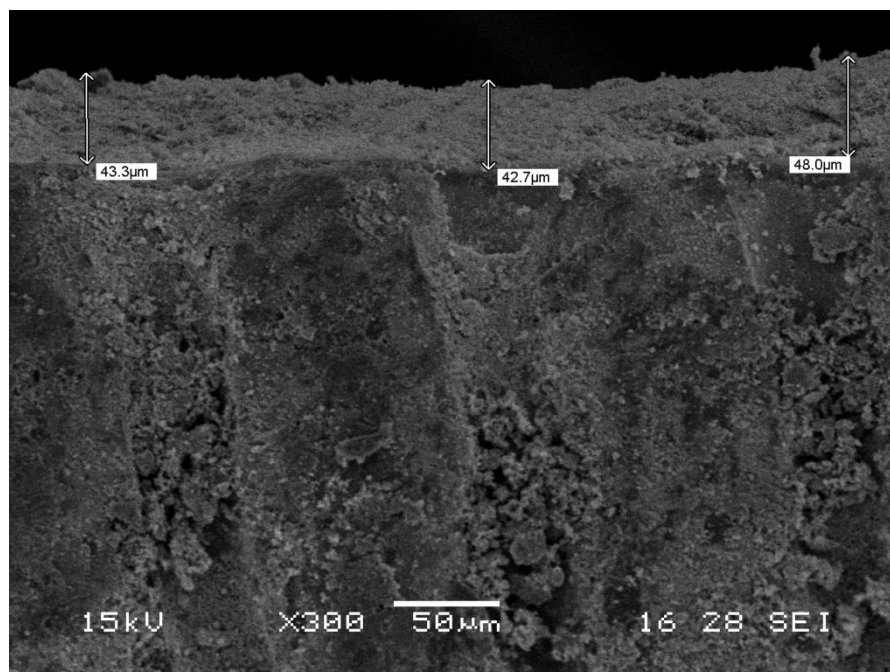
Fonte: o autor.

5.2.2 Microscopia FEG – SEM

Os filmes depositados pelo método de *screen printing* sobre o substrato de alumina (Al_2O_3) com trilhas interdigitadas de platina (Pt) possuem para o CeO_2 obtido das soluções de KOH e NaOH 4M, respectivamente, uma média de espessura de 44,7 μm (Figura 27) e 82,3 μm (Figura 28) sendo caracterizados como filmes espessos, devido ao alto grau de aglomeração gerado pela forte presença de interações fracas tipo *Van der Waals* entre as partículas sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, em adição à utilização de solução ligante, a base de glicerol. O ligante leva ao agrupamento das partículas em maiores dimensões, atingindo espessuras mais elevadas, na ordem de micrometros. (OLIVEIRA, 2020).

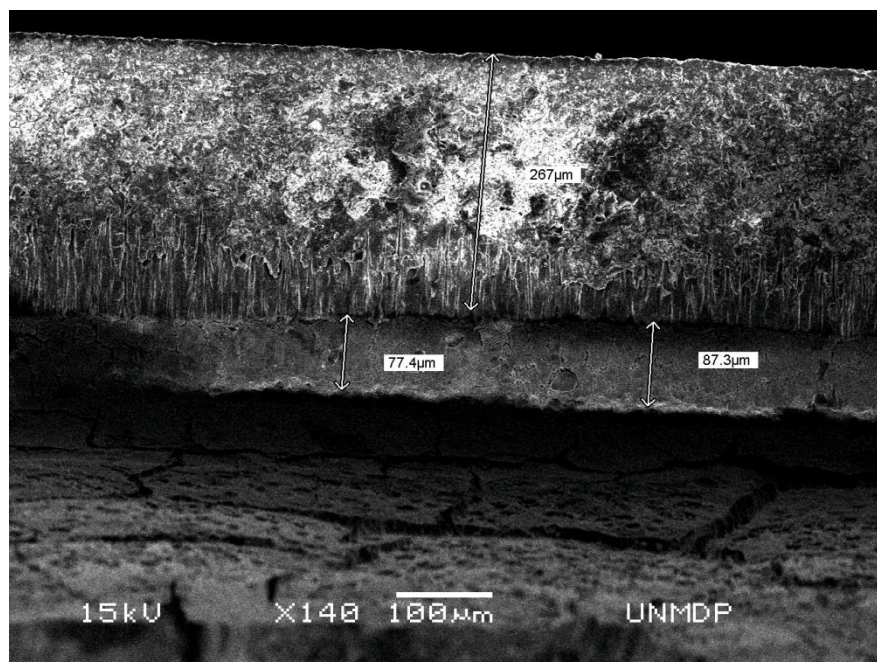
O grupo de pesquisa, bem como a literatura, reporta filmes com espessuras e características similares, todos utilizando o método *screen-printing*. Em (OLIVEIRA, 2020) observou-se filmes espessos de CeO_2 dopado com praseodímio (Pr) na ordem de 20 μm , enquanto em (ROCHA, 2017) observou-se filmes espessos de CeO_2 dopado com lantânio (La) na ordem de 50 μm , e (ORTEGA, 2019) reportou filmes de CeO_2 dopado com Eu (európio) de ordem de 45 μm , bem como filmes de CeO_2 puro na ordem de 60 μm . As Figuras 29 e 30 mostram as micrografias dos aglomerados provenientes dos dois agentes mineralizadores distintos. Nota-se para a amostra proveniente do KOH 4M uma distribuição homogênea, de morfologia esférica, com presença de poucos aglomerados na ordem de 2,5 μm . Nota-se também que os poros são bem distribuídos, em escala nanométrica. 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 (ORTEGA, 2019). As Figuras 27 a 30 indicam a micrografia da amostra proveniente do NaOH 4M. A morfologia se assemelha a agulhas, de forma cilíndrica alongada, com a presença de mais aglomerados e porosidade menos distribuída.

Figura 27 - Seção transversal do filme depositado sobre o substrato de alumina, para CeO_2 obtido da solução de KOH.



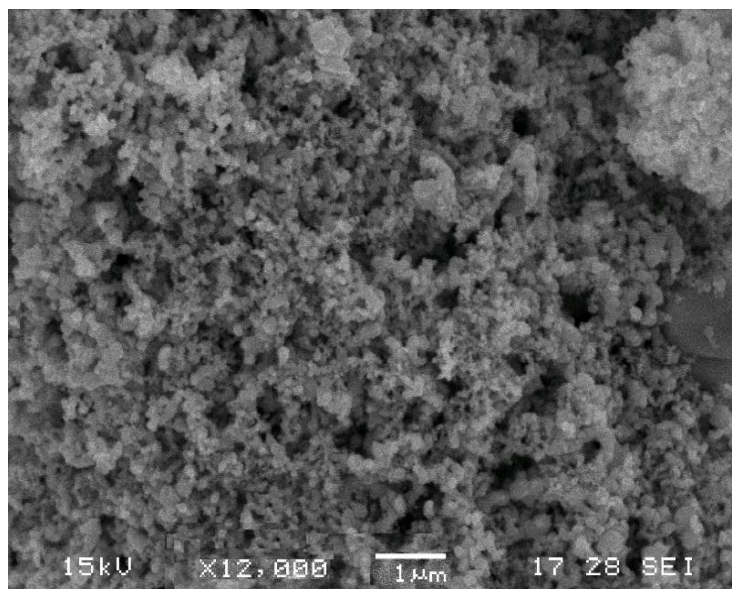
Fonte: o autor.

Figura 28 - Seção transversal do filme depositado sobre o substrato de alumina, para CeO_2 obtido da solução de NaOH.



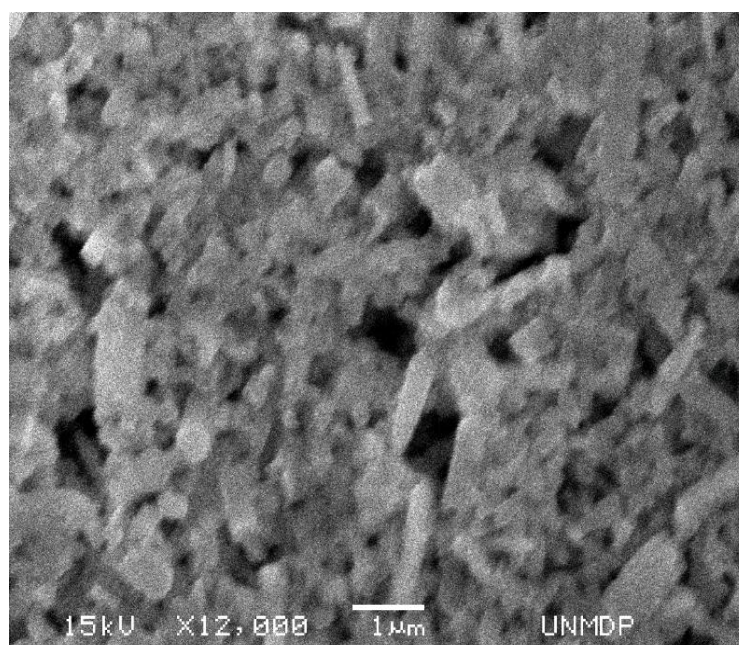
Fonte: o autor.

Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de CeO_2 obtido do KOH.



Fonte: o autor.

Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra de CeO_2 obtido do NaOH.



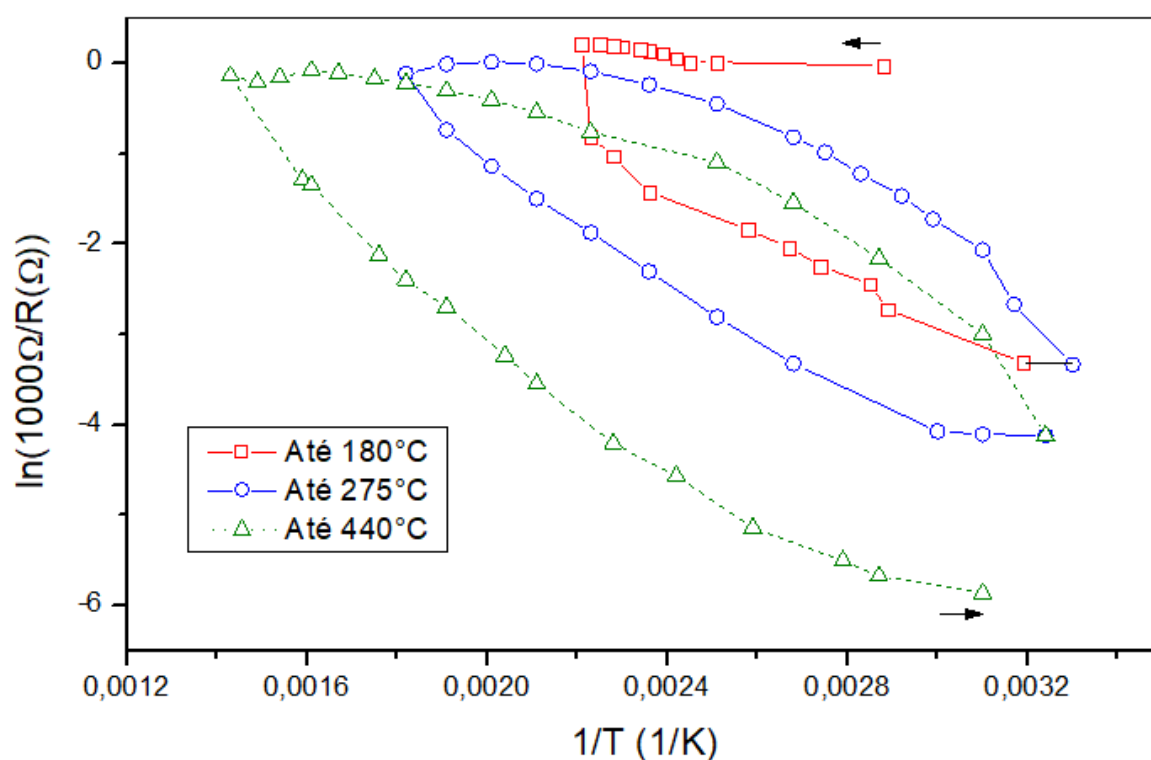
Fonte: o autor.

5.2.3 Condutividade elétrica dos filmes

A evolução das curvas de condutância em função da temperatura foi estudada. A Figura 31 mostra as curvas de condutância em função do inverso da temperatura ($1/T$) obtidas para a amostra obtida a partir do KOH. A condutância foi medida aumentando e diminuindo

a temperatura das amostras em uma atmosfera de oxigênio, para diferentes temperaturas finais. Em testes realizados até uma faixa inferior a 160 °C, a condutividade em processos de resfriamento é menor do que em processos de aquecimento. Esse comportamento pode estar associado à adsorção de oxigênio na superfície das partículas que produz uma diminuição na condutividade da amostra. Neste caso, a adsorção produz um aumento na altura das barreiras potenciais e então uma diminuição na condutividade é observada. Nessas temperaturas, a difusão do oxigênio no grão não é significativa. Em contraste, os ciclos realizados a temperaturas superiores a 220 °C produzem um aumento na condutividade da amostra. Nessas temperaturas, a difusão do oxigênio no interior dos grãos provoca um aumento no fundo das barreiras de sobreposição e, como consequência, a condutividade aumenta.

Figura 31- Condutância elétrica durante o aquecimento e resfriamento em uma atmosfera de oxigênio (8,4 mmHg) em função de $1/T$ para a amostra obtida da solução de KOH.

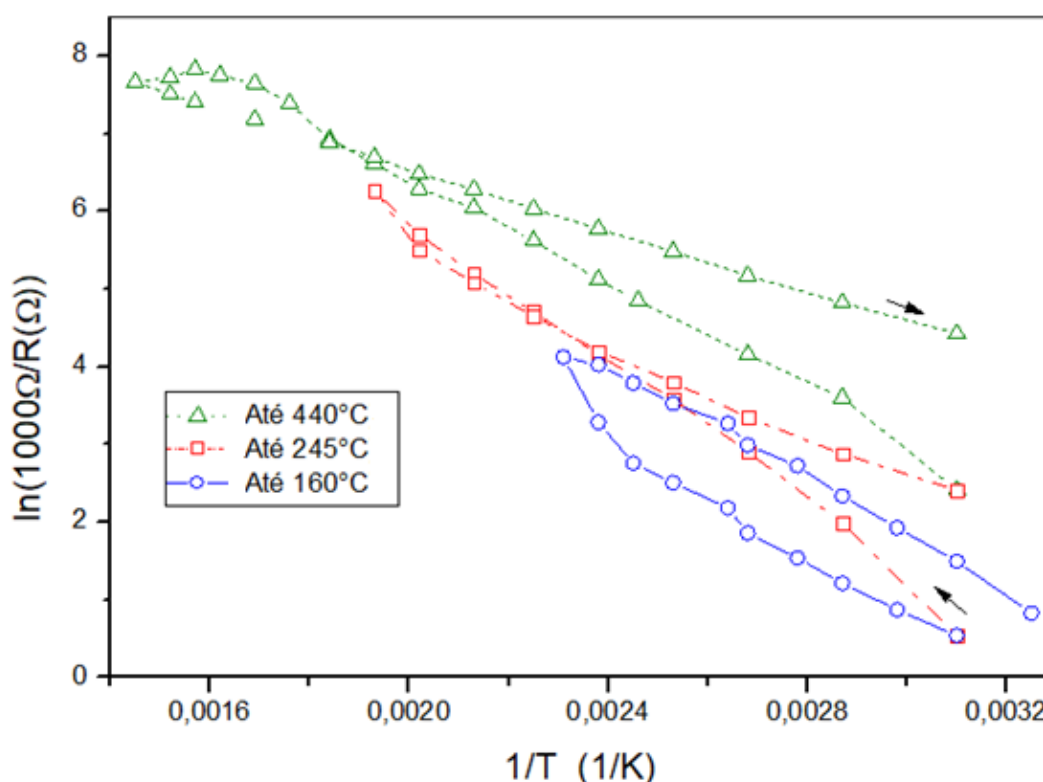


Fonte: o autor.

Na Figura 32 observa-se a condutância vs. $1/T$ para a amostra cristalizada em NaOH. Os experimentos foram realizados conforme detalhado acima. Em todos os ciclos medidos, para diferentes temperaturas finais, a condutância após o resfriamento foi menor que a inicial. Conforme discutido anteriormente, nenhuma sobreposição de barreiras potenciais é esperada neste tipo de amostra. Nesse caso, dado o tamanho das partículas, apesar da difusão do

oxigênio no filme, não ocorre sobreposição de barreiras. Como consequência, apenas o efeito da adsorção de oxigênio na superfície dos grãos é detectado.

Figura 32 - Condutância elétrica durante o aquecimento e resfriamento em uma atmosfera de oxigênio (8,4 mmHg) em função de $1/T$ para a amostra obtida da solução de NaOH.

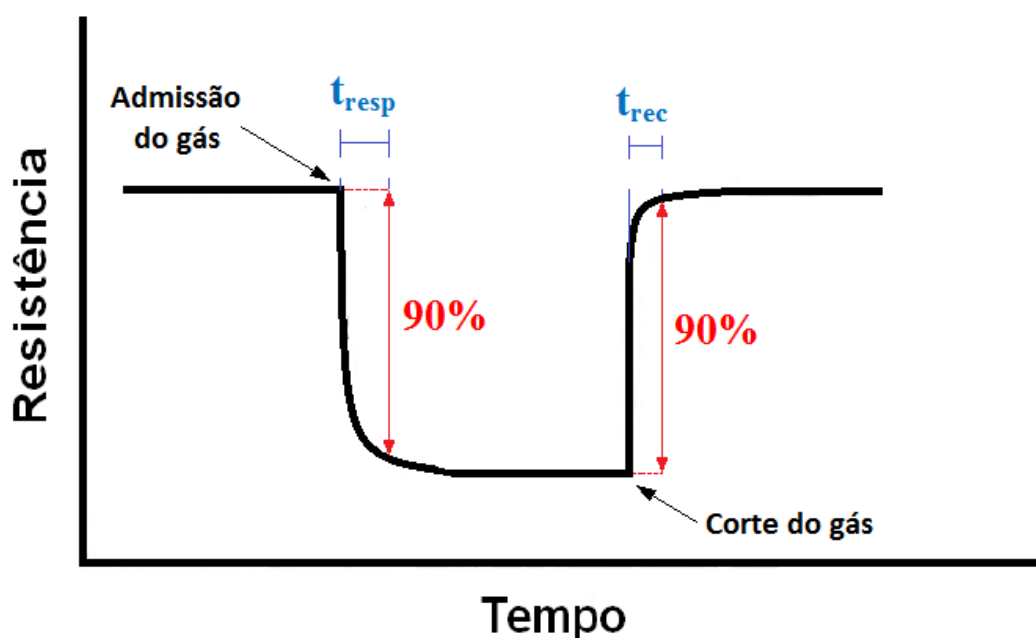


Fonte: o autor.

Considerando que a temperatura de trabalho dos materiais sensores a base de céria pura já foi previamente determinada em trabalhos recentes do grupo (ORTEGA, 2019), fez-se um estudo da resposta elétrica desses filmes em função do tempo, a fim de permitir a quantificação do parâmetro relacionado ao tempo de resposta (t_{resp}) desses dispositivos, de fundamental importância na avaliação da qualidade dos materiais sensores. Duas características cruciais para filmes sensores são o seu tempo de resposta (t_{resp}) e seu tempo de recuperação (t_{rec}). 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 (ORTEGA, 2017). A Figura 33

ilustra a obtenção dos tempos de resposta e recuperação de para uma curva genérica a partir do gráfico da resistência em função do tempo.

Figura 33 - Gráfico da resistência em função do tempo para um material sensor ao interagir com o gás alvo.



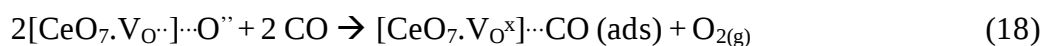
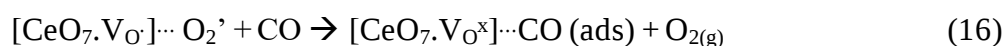
Fonte: Ortega (2017).

O sinal do sensor é definido como a relação entre a resposta sensora G (condutância) e a resposta livre de estímulo, denotada G_0 (condutância do gás de arrasto). Neste caso, a resposta sensora está relacionada à condutância de uma atmosfera composta de gás de transporte (ar), e uma concentração conhecida de gás CO. Observa-se nas Figuras abaixo que o sinal do filme diminui à medida que o material é exposto a atmosfera de CO, indicando predominância da condutividade tipo- n . A sensibilidade descreve uma mudança na resposta sensora (G) como resultado das modificações específicas na concentração do gás (c). Observa-se que o contato do gás CO (reduzidor) com a superfície gera uma queda brusca da resistência, a qual retorna ao seu valor de origem, após introdução de ar “limpo”, corroborando com o comportamento dos portadores de carga tipo- n , tais como os filmes espessos de CeO_2 , preparados por HAM.

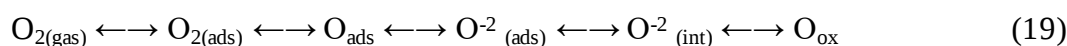
Sugere-se que o oxigênio adsorvido na superfície do filme de CeO_2 sofre ionização, dando origem a íons O^- ou O^{2-} , pela captura de elétrons da banda de condução. O aumento na

condutância, com o fluxo de CO, está relacionado ao comportamento redutor deste gás, o qual libera elétrons para a banda de condução.

A ação do gás CO na superfície do CeO₂ pode ser atribuída às equações (16) – (18), o que demonstra que a resposta sensora é relativamente rápida, como resultado dos filmes sensores altamente porosos, com grãos pequenos:



A interação do oxigênio com a superfície das partículas produz a transferência de elétrons do bulk para a superfície, movendo também a diferença de energia entre o nível de Fermi e o estado 4f no *band gap* ($E_{4f} - E_f$). Com esse processo, a densidade de portadores decresce e, como consequência, a resistência da amostra eleva-se. Em um trabalho posterior, foi proposto que em temperaturas elevadas, superiores a 200 °C, o oxigênio adsorvido na superfície (espécies carregadas tais como peróxidos ou superóxidos) pode se difundir ao bulk do material, aniquilando vacâncias e portanto reduzindo a concentração de portadores de carga (DEUS et al., 2016). Inversamente, se o oxigênio se difunde em direção à superfície, vacâncias são formadas, segundo a Equação (19) proposta por (BATZILL, 2006)



Onde $\text{O}_{2(\text{gas})}$ refere-se ao oxigênio do ambiente, $\text{O}_{2(\text{ads})}$ à molécula de oxigênio adsorvida na superfície das partículas, O_{ads} e $\text{O}^{-2}_{\text{ads}}$ às moléculas adsorvidas e ionizadas, $\text{O}^{-2}_{(\text{int})}$ ao oxigênio intersticial e O_{ox} ao oxigênio incorporado à rede. Se a superfície do material sensor é tratada com um reagente redutor, como no caso do CO, 44 oxigênios intersticiais migram à superfície gerando vacâncias de oxigênio (Vö), segundo a Equação (20):



Portanto, após tratamento com CO a 400 °C, um aumento nas vacâncias de oxigênio pode ser esperado. Neste ponto, é necessário ressaltar que antes de realizar as medidas elétricas, as amostras estavam previamente inseridas em atmosfera de ar, devido ao seu armazenamento em condição ambiente, e provavelmente apresentavam uma grande

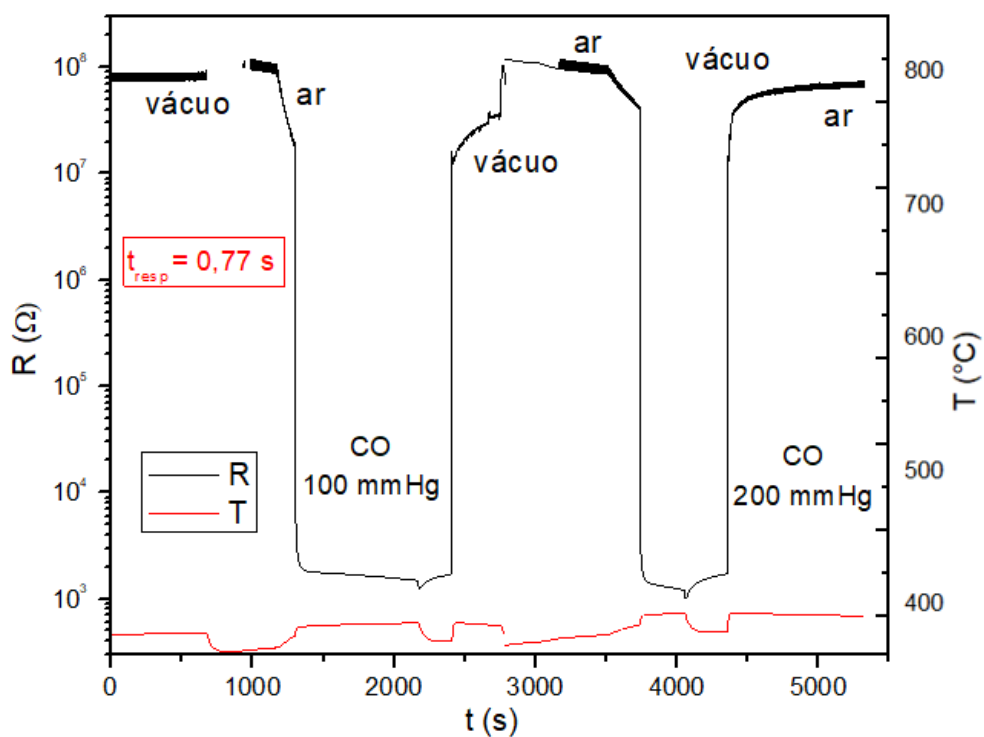
quantidade de oxigênio adsorvido em sua superfície. Portanto, certos processos podem ser levados em consideração quando as amostras são expostas ao gás CO:

- 1) Adsorção de CO: A adsorção de CO em uma superfície limpa produz uma diminuição na condutividade da amostra uma vez que níveis aceptores rasos são gerados;
- 2) Reações com CO: Em temperaturas superiores a 180 °C, o monóxido de carbono reage com o oxigênio na superfície da céria.

Entretanto, vale ressaltar que a fim de minimizar o conteúdo de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície das amostras, três ciclos de aquecimento até 400 °C, com taxa de aquecimento de 2°/min eram realizados antes das tomadas de medidas. Portanto, a resposta elétrica pode ser assimilada exclusivamente aos efeitos de exposição ao CO, e minimamente relacionada à adsorção de oxigênio ou à presença de umidade, uma vez que as caracterizações foram feitas em sistema fechado sob elevada temperatura (ROCHA, 2018).

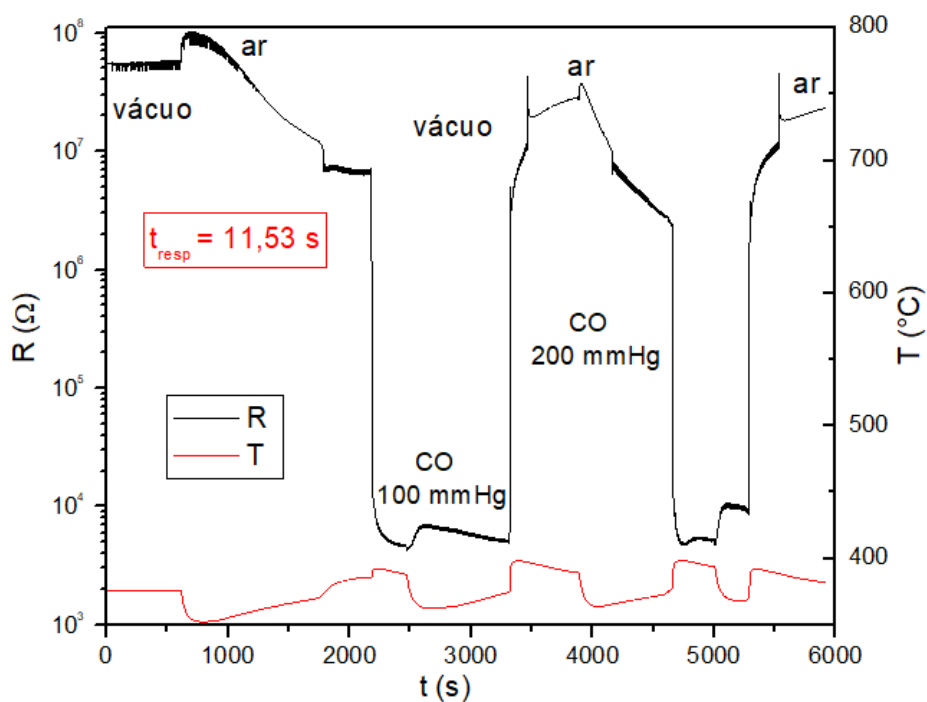
Nas Figuras 34 e 35 é possível observar a resposta elétrica dos filmes a base de céria devido a exposição em atmosferas de vácuo, oxigênio e monóxido de carbono em função do tempo. O material exibe grande sensibilidade ao gás CO com pressões parciais de 100 e 200 mmHg, como observado. Estes resultados confirmam a aplicação deste método no desenvolvimento de filmes nano-estruturados para detecção de gás CO. Logo, a utilização do agente mineralizador KOH na preparação da síntese consegue reduzir o tempo de resposta, devido ao KOH reduzir o efeito das ligações de hidrogênio nos aglomerados (DEUS et al., 2016), resultando em uma alta sensibilidade do filme CeO₂ associada ao tamanho de grão reduzido, o qual fornece uma alta área de superfície para reações do gás-sólido. Deste modo, para o desenvolvimento de um bom sensor de gás CO baseado em CeO₂, torna-se necessário sintetizar filmes com tamanho de grão reduzido aliado à um alto grau de cristalinidade.

Figura 34 - Medidas de resistência em função do tempo para os filmes sensores de CeO_2 obtido da solução de KOH.



Fonte: o autor.

Figura 35 - Medidas de resistência em função do tempo para os filmes sensores de CeO_2 obtido da solução de NaOH.



Fonte: o autor.

Outro fator importante relaciona-se ao tempo de resposta do material sensor. A literatura reportou 54 s para o CeO_2 puro (ROCHA, 2018) e 56 s (ORTEGA, 2017) o qual foram reduzidos, respectivamente, para tempos de até 2 s mediante dopagem do material com La e até 0,9 s mediante dopagem com Eu. A literatura também reporta estruturas de céria obtidas pelo método hidrotermal micro-ondas, com posterior calcinação entre 170 e 600 °C em ar sintético, por 5h, caracterizadas quanto à exposição ao CO, as quais demonstraram valores de tempo de resposta em torno de 9 s (MICHEL; MARTÍNEZ-PRECIADO, 2014). Outros autores reportaram tempos variando de 47 e 53 s (IZU et al., 2013). Neste trabalho, a amostra obtida da solução de KOH apresenta tempo de reação estimado de 0,77 s, para o NaOH de 11,53 s. Isto reforça a qualidade dos materiais sensores produzidos no presente trabalho e no grupo de pesquisa, bem como a influência positiva não só da dopagem, mas também da rota de síntese adotada, utilizando os agentes mineralizadores diretamente na dissolução dos sais precursores. A amostra obtida da solução de KOH 4 M apresenta melhor distribuição de tamanho de partículas, menos aglomerados e maior porosidade, resultando nos melhores tempos de resposta e recuperação. Consequentemente, é a melhor rota de síntese indicada para processamentos que utilizem o método hidrotermal assistida por micro-ondas para esta aplicação.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados óxidos de cério preparados em diferentes soluções alcalinas (NaOH e KOH) com diferentes concentrações pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM), com o objetivo de se estudar a influência de se partir diretamente de uma solução alcalina na preparação dos precursores, ao invés de utilizá-las como agentes corretores de pH. Evidenciou-se a formação da fase fluorita do CeO_2 através da síntese HAM, com nenhuma amostra apresentando picos de segundas fases provenientes dos materiais precursores ou não formação da céria. Os resultados oriundos das técnicas de espectroscopia e microscopia utilizadas garantem a ausência de contaminantes durante a síntese, bem como um ótimo controle morfológico e alta área de superfície. A espectroscopia Raman, indica que as amostras obtidas do KOH podem apresentar melhor mobilidade de oxigênio se comparadas com as demais. As amostras obtidas de KOH 4M e NaOH 4M apresentam *band gap* mais estreito, devido a diminuição das forças intermoleculares resultantes da síntese do material. A fotoluminescência é dependente do tamanho da partícula e da transferência de carga entre os orbitais $2p$ do O e os orbitais $4f$ da Ce. As micrografias FEG-SEM revelam aglomerados de partículas devido as ligações de hidrogênio provenientes dos agentes alcalinos utilizados, sendo as amostras obtidas de KOH as que possuem distribuição mais estreita e homogênea. Nota-se a formação predominante de microcristais octaedros, com romboedros, cubos e esferas em menor proporção. Observa-se uma maior área de superfície para a amostra em KOH 2M,

Para os filmes espessos obtidos, verificou-se menor espessura para o filme de KOH. A espectroscopia Raman indica a presença dos modos característicos do CeO_2 , bem como uma maior densidade de defeitos para a amostra obtida do KOH. O tempo de resposta das amostras quando em contato com a atmosfera de CO apresentam resultados superiores aos relatados anteriormente na literatura e alinhados com os resultados do grupo de pesquisa. O tempo de resposta encontrado para a amostra obtida da solução de KOH 4M foi de 0,77 segundos, o que revela a qualidade e melhoria do processo.

Portanto, conclui-se que o método HAM utilizando KOH como agente mineralizador na síntese é o mais eficaz para a obtenção de CeO_2 , produzindo um material com boas características morfológicas, estruturais e com propriedades adequadas a detecção de CO, com resposta rápida e boa seletividade.

SUGESTÕES FUTURAS

- Introduzir modelo teórico para explicar a formação dos cristais correlacionando a energia de superfície a propriedade elétrica. Emprego do modelo de Wulff e cálculo do *band gap* teórico pelo método DOS;
- Melhorar controle em relação a seletividade dos gases, como oxigênio, gás carbônico e outros (relação entre sensor e detecção);
- Realizar medidas de resistência relativa por tempo a temperatura constante em câmara com controle de pressão e concentração de gases, permitindo obter tempo de resposta e recuperação.
- Realizar a deconvolução dos espectros de fotoluminescência obtidos para cada amostra, obtendo a porcentagem e contribuição de cada comprimento de onda.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, F.; IQBAL, J.; MAQBOOL, Q.; JAN, T.; ULLAH, M. O.; NAWAZ, B.; NAZAR, M.; NAQVI, M. S. H.; AHMAD, I. ROS mediated malignancy cure performance of morphological, optical, and electrically tuned Sn doped CeO₂ nanostructures. **AIP Advances**, Melville, v. 7, n. 9, 2017. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4990790>. Acesso em: 18 jul. 2020.
- ADACH, W.; BŁASZCZYK, M.; OLAS, B. Carbon monoxide and its donors - Chemical and biological properties. **Chemico-Biological Interactions**, Limerick, v. 318, p. 108973, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009279719315200>. Acesso em: 19 jul. 2020.
- ARAIZA, D. G.; CORTÉS A. G., DÍAZ, G. Effect of ceria morphology on the carbon deposition during steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586118302177>. Acesso em: 12 maio 2020.
- BATZILL, M. Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂. **Sensors**, Basel, v. 6, n. 10, p.1345–1366, 2006. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/6/10/1345>. Acesso em: 13 jul. 2020.
- BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, Chennai, v. 97, p. 306-338, 2016. Disponível em: <https://ideas.repec.org/a/eee/energy/v97y2016icp306-338.html>. Acesso em: 25 ago. 2020.
- BHOI, N. K.; SINGH, H.; PRATAP, S.; JAIN, P. K. Microwave material processing: a clean, green and sustainable approach. **Sustainable engineering products and manufacturing**, p. 2-23, 2019. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/sustainable-engineering-products-and-manufacturing-technologies/kumar/978-0-12-816564-5>. Acesso em: 01 jul. 2020.
- ANSARI, S. A.; KHAN, M. M.; ANSARI, M. O.; KALATHIL, S.; LEE, J.; CHO, M. H. Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. **RSC Advances**, v. 4, n. 32, p. 16782-16791, 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/RA/C4RA00861H#!divAbstract>. Acesso em: 28 jul. 2020.
- CARREGOSA, J. D. C.; GRILO, J. P. F.; GODOI, G. S.; MACEDO, D. A.; NASCIMENTO, R. M.; OLIVEIRA, R. M. P. B. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ceria (CeO₂): Microstructure, sinterability and electrical properties. **Ceramics International**, v. 14, p. 23271-23275, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220316679>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- CALAZA, F. C.; CHEN, T. L.; MULLINS, D. R.; XU, Y.; OVERBURY, S. H. Reactivity and reaction intermediates for acetic acid adsorbed on CeO₂ (1 1 1). **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 253, p. 65-76, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586115002023>. Acesso em: 22 jul. 2020.

CHOOPUN, S.; HONGSITH, N.; WONGRAT, E. Metal-oxide nanowires for gas sensors. In: PENG, X. (Ed.). *Nanowires: recent advances*. London, **IntechOpen**, p. 4-24, 2012. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/nanowires-recent-advances/metal-oxide-nanowires-for-gas-sensors>. Acesso em: 01 ago. 2020.

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, Taiwan, v. 131, p. 666–671, 2012. Disponível em: https://www.academia.edu/4348204/Ce_3_and_oxygen_vacancy_mediated_tuning_of_structural_and_optical_properties_of_CeO_2_nanoparticles. Acesso em: 27 jul. 2020.

COTTON, S. A.; RAITHBY, P. R. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 340, p. 220-231, 2017.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Rutland: Wiley, 2013.

COŞKUN, A.; EREN, F. A.; EREN, Ş. H.; KORKMAZ, I. Predicting of neuropsychosis in carbon monoxide poisoning according to the plasma troponin, COHb, RDW and MPV levels. **The American Journal of Emergency Medicine**, Philadelphia, v. 37, p. 1254-1259, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0735675718307514?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mar. 2020.

DENG, W. J.; CHEN, D. H.; CHEN, L. Synthesis of monodisperse CeO₂ hollow spheres with enhanced photocatalytic activity. **Ceramics International**, Oxford, v. 41, p. 11570, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215009293?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jul. 2020.

DEUS, R. C.; CILENSE, M.; FOSCHINI, C. R.; RAMIREZ, M. A.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂ nanospheres by the microwave-hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 550, p. 245-251, 2013. Disponível em: <http://cdmf.org.br/wp-content/uploads/2017/04/Influence-of-mineralizer-agents-on-the-growth-of-crystalline-CeO2-nanospheres-by-the-microwave-hydrothermal-method.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2020.

DEUS, R. C.; AMORESI, 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**, Rio de Janeiro, v. 42, p. 15023–15029, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/178176>. Acesso em: 17 abr. 2020.

DEUS, R. C. M. **Propriedades Multifuncionais de Solução CeO₂ Substituída com Lantânio**. 103 p. Tese de doutorado (Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

DING, Y.; WANG, S.; LI, J.; CHEN, L. Nanomaterial-based optical sensors for mercury ions. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 82, p. 175-190, 2016. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/192059527.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2020.

FIGUEROA, M. R.; ESTEBAN-GÓMEZ, D.; DE BLAS, A.; RODRÍGUEZ-BLAS, T.; PLATAS-IGLESIAS, C. Understanding Stability Trends along the Lanthanide Series. **Chemistry: A European Journal**, Weinheim, v. 20, p. 3974-3981, 2014. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201304469>. Acesso em: 22 mar. 2020.

GAMBOGI, J. National minerals information center. **Rare Earths**. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/rare-earths-statistics-and-information>. Acesso em: 25 de jan. 2021.

HAMEDANI, N.F.; MAHJOUB A.R.; KHODADADI, A.A.; MORTAZAVI, Y. CeO₂ doped ZnO flower-like nanostructure sensor selective to ethanol in presence of CO and CH₄. **Sensors and Actuators B-Chemical Journal**, Lausanne, v. 169, p. 67-73, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400512002237?via%3Dihub>. Acesso em: 08 jan. 2020.

HAMPSON, N.B.; PINTADOSI, C.A.; THOM, S.R.; WEAVER, L.K. Practice Recommendations in the Diagnosis, Management, and Prevention of Carbon Monoxide Poisoning. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, New York, v. 186, p. 1095-1031, 2012. Disponível em: <https://www.atsjournals.org/doi/full/10.1164/rccm.201207-1284CI>. Acesso em: 18 nov. 2019.

HAYLES, J.; BAO, H. The reduction and oxidation of ceria: a natural abundance triple oxygen isotope perspective. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 159, p. 220-230, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016703715001829?via%3Dihub>. Acesso em: 25 jul. 2020.

HOU, T. F.; LEI, Y. S.; ZHANG, S. Y.; ZHANG, J. H.; CAI, W. J. Ethanol dry reforming for syngas production over Ir/CeO₂ catalyst. **Journal of Rare Earths**, Beijing, v. 33 p. 42, 2015.

HUANG, J.; LIANG, Y.; HU, G.; CHANG, P. Improving coal permeability using microwave heating. **Fuel**, Guildford, v. 266, p. 117022, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001623612030017X>. Acesso em: 18. ago. 2020.

IUPAC. **Periodic Table of Elements**. Disponível em: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>. Acesso em: 28 dez. de 2020.

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**, Basel, v.13, p. 3252-3261, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/236080838_CO_Responses_of_Sensors_Based_o

n_Cerium_Oxide_Thick_Films_Prepared_from_Clustered_Spherical_Nanoparticles. Acesso em: 05 mar. 2021.

JAMSHIDIJAM, M.; THANGARAJ, P.; AKBARI-FAKHRABADI, A.; GALEANO, M. A. N.; USUBA, J.; VISWANATHAN, M. R. Influence of rare earth (RE=Nd, Y, Pr and Er) doping on the microstructural and optical properties of ceria nanostructures. **Ceramics International**, v. 43, p. 5216-5222, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217300597>. Acesso em: 27. jul 2020.

JEMEC, A.; DJINOVIĆ, P.; DJINOVIĆ, I. G. O.; PINTAR, A. The hazard assessment of nanostructured CeO₂-based mixed oxides on the zebrafish Danio rerio under environmentally relevant UV-A exposure. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 272, p. 506-507, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/268527419_The_hazard_assessment_of_nanostructured_CeO2-based_mixed_oxides_on_the_zebrafish_Danio_rerio_under_environmentally_relevant_UV-A_exposure. Acesso em: 12 jun. 2020.

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

JIANG, Z.; GUO, B.; SUN, Y.; JIA, M.Q.; LI et al. Highly sensitive and selective butanone sensors based on cerium-doped SnO₂ thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical Journal**, Lausanne, v. 145, p. 667–673, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400510000365>. Acesso em: 25 nov. 2020.

JOY, N. A.; NANDASIRI, M. I.; ROGERS, P. H.; JIANG, W.; VARGA, T.; KUCHIBHATLA, S. V. N. T.; THEVUTHASAN, S.; CARPENTER, M.A. Selective plasmonic gas sensing: H₂, NO₂, and CO spectral discrimination by a single Au-CeO₂ nanocomposite film. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 84, p. 5025–5034, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ac3006846>. Acesso em: 13 mar. 2020.

KHAN, M. E.; KHAN, M. M.; CHO, M. H. Ce³⁺ ion, Surface Oxygen Vacancy, and Visible Light-induced Photocatalytic Dye Degradation and Photocapacitive Performance of CeO₂-Graphene Nanostructures. **Science Report – UK**, v. 7, p. 5928, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-06139-6>. Acesso em: 21 jul. 2020.

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

LEE, K. K.; SPATH, N.; MILLER, M. R.; MILLS, N. L.; SHAH, A. S. V. Short-term exposure to carbon monoxide and myocardial infarction: A systematic review and meta-analysis. **Environment International**, New York, v. 143, p. 105901, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412020318560?via%3Dihub>. Acesso em: 15. nov. 2019.

- LEE, PEN.; R.; BANFIELD, J. F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. **Science**, v. 281, p. 969-971, 1998. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9703506>. Acesso em: 11 out. 2020.
- LI, C.; DOMEN, K.; MARUYA, K.; ONISHI, T. Oxygen exchange reactions over cerium oxide: an FT-IR study. **Journal of Catalysis**, New York, v. 123, p. 436-442, 1990.
- LI, P.; WANG, B.; QIN, C.; HAN, C.; SUN, L.; Wang, Y. Band-gap-tunable CeO₂ nanoparticles for room-temperature NH₃ gas sensors. **Ceramics International**, v. 46, p. 19232-19240, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220312189?via%3Dihub>. Acesso em 15. ago. 2020.
- LI, T.; ZENG, W.; WANG, Z. Quasi-one-dimensional metal-oxide-based heterostructural gas-sensing materials: a review. **Sensors and Actuators B Chemistry**, Amsterdam, v. 221, p. 1570-1585, 2015.
- LI, Y. Q.; ZHANG, Y. H.; ZHU, X. B.; WANG, Z. H.; LU, Z. et al. Performance and sulfur poisoning of Ni/CeO₂ impregnated La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} anode in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 285, p. 285-354, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775315005510>. Acesso em: 16 set. 2020.
- LIU, D.; LIU T.; ZHANG, H.; LV, C.; ZENG, W et al. Gas sensing mechanism and properties of Ce-doped SnO₂ sensors for volatile organic compounds. **Materials Science on Semiconductor Processing**, v. 15, p. 438-444, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369800112000200>. Acesso em: 16 set. 2020.
- LIU, X.; CHENG, S.; LIU, H.; HU, S.; ZHANG, D.; NING, H. A Survey on Gas Sensing Technology. **Sensors**, Basel, v. 12, p. 9635-9665, 2012. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/12/7/9635>. Acesso em: 02. jul. 2020.
- LIU, Z.; ZHOU, Z.; HE, F.; CHEN, B.; ZHAO, Y.; XU, Q. Catalytic decomposition of N₂O over NiO-CeO₂ mixed oxide catalyst. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 293, p. 56-60, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586117300913?via%3Dihub>. Acesso em: 11 out. 2020.
- LONGO, V. M.; FIGUEIREDO, A. T.; LÁZARO, A.; GURGEL, M.F.; COSTA, M. G. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R.; VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; FRANCO, R. W. A. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 104, p. 023515, 2008. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2956741>. Acesso em 15. out. 2020.
- MA, R.; ZHANG, S.; WEN, T.; GU, P.; LI, L.; ZHAO, G.; WANG, X. A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 335, p. 20-30, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586118315189>. Acesso em: 28 jul. 2020.

MA, Y.; GAO, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, S.; TIAN, Z.; LIU, Z.; HO, J. C.; QU, Y. Regulating the surface of nanoceria and its applications in heterogeneous catalysis. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 73, p. 1-36, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167572918300104?via%3Dihub>. Acesso em: 15 jan. 2021.

MADURAI VEERAN, G, JIN, W. Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, Extremadura, v. 13, p. 10–23, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956566317308345?via%3Dihub>. Acesso em: 15. jan 2021.

MAENSIRI, S.; MASINGBOON, C.; LAOKUL, P.; JAREONBOON, W.; PROMARAK, V.; ANDERSON, P.; SERAPHIN, S. Egg white synthesis and photoluminescence of platelike clusters of CeO₂ nanoparticles. **Crystal Growth and Design**, New York, v. 7, p. 950–955, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cg0608864>. Acesso em: 23 nov. 2020.

MARTINS, G. B. C; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A química e as cores. **Revista Virtual de Química**, v.7, n.4, 2015. Disponível em: https://rvq.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=197. Acesso em: 2 out. 2020.

MARQUES, A.P.A.; PICON, F.C.; MELO, D.M.A.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. Effect of the order and disorder of BaMoO₄ powders in photoluminescent properties. **Journal of Fluorescence**, Baltimore, v. 194, p. 18-51, 2008. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10895-007-0237-6>. Acesso em: 20 jan. 2021.

MATTIUZZI C.; LIPPI G. Worldwide epidemiology of carbon monoxide poisoning. **Human and experimental toxicology**, Hampshire, v.39, p. 387-392, 2020. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0960327119891214>. Acesso em: 15 jul. 2020.

MELCHIONNA, M.; TROVARELLI, A.; FORNASIERO, P. Synthesis and properties of cerium oxide-based materials. **Series: Metal Oxides**, p.13-43, 2020.

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

MISHRA, R. R.; SHARMA, A. K. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing, **Composites Part A Applied Science and manufacturing**, Kindlington, v. 81, p. 78–97, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X15003917?via%3Dihub>. Acesso em: 06 jul. 2020.

MIRZAEI A.; NERI G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: a review. **Sensors and Actuators, B: Chemical Journal**, Lausanne, v. 237 p. 749–775, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400516309674?via%3Dihub>. Acesso em: 23 nov. 2020.

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. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216000298>. Acesso em: 20 jan. 2021.

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 Amsterdam**, v. 529, p. 146-159, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092777571730506X?via%3Dihub>. Acesso em: 21 nov. 2020.

MORENO, I.; NAVASCUES, N.; IRUSTA, S.; SANTAMARIA, J. Electrospun Au/CeO₂ nanofibers: A highly accessible low-pressure drop catalyst for preferential CO oxidation. **Journal of Catalysis**, New York, v. 329, p. 479-489, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021951715002080?via%3Dihub>. Acesso em: 23 abr. 2020.

MORSHED, A.; MOUSSA, M.; BEDAIR, S.; LEONARD, R.; LIU, S.; EL-MASRY, N. Violet/blue emission from epitaxial cerium oxide films on silicon substrates. **Applied Physics Letters**, New York, v. 7, p. 1647–1649, 1997. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.118658>. Acesso em: 20 jan. 2021.

MOSELEY, P. T., Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: a review. **Measurement Science and Technology**, Bristol, v. 28, p. 1–15, 2015. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6501/aa7443/meta>. Acesso em: 20 jan. 2020.

MWAKIKUNGA, B. W.; MOTSHEKGA, S.; SIKHWIVHILU, L.; MOODLEY, M.; SCRIBA, M.; MALGAS, G.; SIMO, A.; SONE, B.; MAAZA, M.; RAY, S. S. A classification and ranking system on the H₂ gas sensing capabilities of nanomaterials based on proposed coefficients of sensor performance and sensor efficiency equations. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Amsterdam, v. 184, p. 170-178, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400513004218?via%3Dihub>. Acesso em: 03 nov. 2020.

NAKATE, U.; LEE, G.; AHMAD, P.; PATIL, P.; BHOPATE, D.; HAHN Y.; YU, Y.; SUH, E. Hydrothermal synthesis of p-type nanocrystalline NiO nanoplates for high response and low concentration hydrogen gas sensor applications. **Ceramics International**, v. 44, p. 15721, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218313944?via%3Dihub>. Acesso em: 18 dez. 2020.

NALLIS, K.; KATSUMATA, K. I.; ISOBE, T.; OKADA, K.; BONE, P.; OTHMAN, R.

Preparation and UV-shielding property of $Zr_{0.7}Ce_{0.3}O_2$ - kaolinite nanocomposites. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 147, p. 80-81, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131713001695>. Acesso em: 20 jan. 2020.

OLIVEIRA, L. L. **Propriedades multifuncionais dos sistemas cerâmicos de $Ce_{1-(3/4)x}Pr_xO_2$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$, $x = 0,12$) na forma de nanopartículas e filmes**. 114 p. Tese de doutorado (Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2020.

OLIVERIO, S.; VARLET, V. New strategy for carbon monoxide poisoning diagnosis: Carboxyhemoglobin (COHb) vs Total Blood Carbon Monoxide (TBCO). **Forensic Science International**, Lausanne, v. 306, p. 110063, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037907381930475X?via%3Dihub>. Acesso em: 02 jul. 2020.

OMODARA, L.; PITKÄÄHO, S.; TURPEINEN, E.; SAAVALAINEN, P.; ORAVISJÄRVI, K.; KEISKI, R. L. Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 236, p. 117573, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095965261932387X>. Acesso em: 04 jan. 2021.

ORTEGA, P. P. **Desenvolvimento de sensores de gás a partir de óxidos semicondutores não estequiométricos**. 86 p. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Paulista, Guaratinguetá, 2018.

ORTEGA, P. P.; ROCHA L.S.R.; CORTÊS J. A.; RAMIREZ M. A.; BUENO, C.; PONCE M.A.; SIMÕES A. Z. Towards carbon monoxide sensors based on europium doped cerium dioxide. **Surface Science**, Amsterdam, v. 464, p. 692-699, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433218325583?via%3Dihub>. Acesso em: 17 jul. 2020.

OUAHMANE, Y., MOUNACH, J.; SATTE, A.; BOURAZZA, A.; SOULAYMANI, N.; ELOMARI, N. Severe poisoning with carbon monoxide (CO) with neurological impairment, study of 19 cases. **Journal of Analytical Toxicology**, Niles, v. 30, p. 50-60, 2018.

OUYANG, X. Y.; LI, W.; XIE, S. L.; ZHAI, T.; YU, M. H.; GAN, J. Y.; LU, X. H. Hierarchical CeO_2 nanospheres as highly-efficient adsorbents for dye removal. **New Journal Chemistry**, New York, v. 37, p. 585, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/NJ/c3nj41095a#!divAbstract>. Acesso em: 20 jan. 2021.

PENG, R.; LI, S.; SUN, X.; REN, Q.; CHEN, L.; FU, M.; WU, J.; YE, D. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/ CeO_2 catalysts. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 220, p. 462-470, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337317306884>. Acesso em: 29 ago. 2020.

PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Effect of NaOH on morphologies and photocatalytic activities of CeO_2 synthesized by microwave-assisted

hydrothermal method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 193, p. 161–164, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X17301222?via%3Dihub>. Acesso em: 03 dez. 2020.

PROCKOP, L. D.; CHICHKOVA, R. I. Carbon monoxide intoxication: An updated review. **Journal of the Neurological Sciences**, Amsterdam, v. 262, p. 122-130, 2007. Disponível em: [https://www.jns-journal.com/article/S0022-510X\(07\)00456-X/fulltext](https://www.jns-journal.com/article/S0022-510X(07)00456-X/fulltext). Acesso em: 19 dez. 2019.

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**, Valencia, v.50, p. 465-468, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300289614001173?via%3Dihub>. Acesso em: 17 set. 2020.

ROCHA, L. S. R. **Sensores de gás nanoestruturados para CO(g): coisa “céria”**. 128 p. Tese de doutorado (Cerâmicos) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019.

ROUT, S. K.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; BADAPANDA, T.; PANIGRAHI, S.; LI, M. S.; LONGO, E. Photoluminescence property of Ba('Zr IND.0.25"Ti IND.0.75)'O IND.3' powders prepared by solid state reaction and polymeric precursor method. **Physics B: condensed matter**, Amsterdam, v. 404, p. 3341–3347, 2009. Disponível em:

<https://repositorio.usp.br/bitstream/handle/BDPI/49377/Photoluminescence+property+of.pdf;jsessionid=F4380E5665DA3293BAEE027BC40CEC9B?sequence=1>. Acesso em: 18 jan. 2021.

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

SEKIYA, K.; NISHIHARA, T.; ABE, N.; KONISHI, A.; NANDATE, H.; HAMADA, T.; IKEMUNE, K.; TAKASAKI, Y.; TANAKA, J.; ASANO, M.; YOROZUYA, T. Carbon monoxide poisoning-induced delayed encephalopathy accompanies decreased microglial cell numbers: Distinctive pathophysiological features from hypoxemia-induced brain damage. **Brain Research**, Amsterdam, v. 1710, p. 22-32, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006899318306450>. Acesso em: 15 jul. 2020.

SHEN, M. Q.; LIN, F.; WEI, G. X.; WANG, J. Q.; ZHU, S. C. Improved sulfur-resistant ability on CO oxidation of Pd/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ over Pd/CeO₂-TiO₂ and Pd/CeO₂. **Journal of Rare Earths**, Beijing, v. 33, p. 56-61, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072114603835>. Acesso em: 07 jan. 2020.

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**, New York, v. 116, n. 19, 2014. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4902150>. Acesso em: 20 jan. 2021.

SHI, W.; LI, Y.; HOU, J.; LV, H.; ZHAO, X.; FANG, P.; ZHENG, F.; WANG, S. Densely populate mesoporous in microcuboide CeO₂, crystal leading to a significant enhancement of catalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, New York, v. 1, n. 3, p. 728-734, 2013. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/TA/C2TA00504B#!divAbstract>. Acesso em: 05 jan. 2021.

SIVAKUMAR, M.; SAKTHIVEL, M.; CHEN, S. M. One pot synthesis of CeO₂ nanoparticles on a carbon surface for the practical determination of paracetamol content in real samples, **RSC Advances**, v. 6, p. 104227-104234, 2016. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/RA/C6RA23114D#!divAbstract>. Acesso em: 18. dez. 2020.

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**, New York, v. 89, p. 166601, 2002. Disponível em:

<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.89.166601>. Acesso em: 11 fev. 2020.

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

SURESH, R.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R. The role of oxidizing agents in the structural and morphological properties of CeO₂ nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Michigan, v. 21, p. 45–51, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369800114000225>. Acesso em: 04 jun. 2020.

TAUC, J., GRIGOROVICI, R., VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi**, v. 15, p. 627-637, 1966.

TEIXEIRA, M. M. **Síntese e estudos das propriedades fotoluminescentes dos pós de CaTiO₃ decorados com α -Ag₂WO₄**. 68 p. Dissertação de Mestrado (Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

TEMERK, Y.; IBRAHIM, H. A new sensor based on In-doped CeO₂ nanoparticles modified glassy carbon paste electrode for sensitive determination of uric acid in biological fluids.

Sensors and Actuators B, Amsterdam, v. 224 p. 868-877, 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400515306110>. Acesso em: 17 out. 2020.

TRENQUE, I.; MAGNATO, G. C.; BOLZINGER, M. A.; CHAPUT, L.; PITAUULT, I.; BRIANÇON, S.; DEVERS, T.; MASENELLI-VARLOT, K.; BUGNET, M.; AMANS, D. Shape-selective synthesis of nanoceria for degradation of paraoxon as a chemical warfare simulant. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 21, p. 5455–5465, 2019. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/CP/C9CP00179D#!divAbstract>. Acesso em: 20 jan. 2021.

VEINARAH, A. Carbon monoxide poisoning. **Medicine**, Hagerstown, v. 48, p. 197-198, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1357303919303287>. Acesso em: 15 jun. 2020.

WANG, J.; LI, Z.; ZHANG, S.; YAN, S.; CAO, B.; WANG, Z.; FU, Y. Enhanced NH₃ gas-sensing performance of silica modified CeO₂ a nanostructurebased sensors. **Sensors and Actuators B: chemical**, Amsterdam, v. 255, p. 862-870, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400517315782>. Acesso em: 27 out. 2020.

WEBER, W.H.; HASS, K.C.; MCBRIDE, J.R. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**, New York, v. 48, p. 178–185, 1993. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/10006765>. Acesso em: 20 fev. 2021.

WEN, P.; AI, T.; LIU, D.; HU, YAO, F. Hydrothermal topological synthesis and photocatalyst performance of orthorhombic Nb₂O₅ rectangle nanosheet crystals with dominantly exposed (010) facet. **Physics B: condensed matter**, Amsterdam, v. 117, p. 346–352, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127517300047>. Acesso em: 18 ago. 2020.

WUILLOUD, E.; DELLEY, B.; SCHNEIDER, W. D.; BAER, Y. Spectroscopic evidence for localized and extended f-symmetry states in CeO₂. **Physics Review**, New York, v. 53, p. 202-205, 1984. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.53.202>. Acesso em: 10 mar. 2020.

XIE, S.; WANG, Z.; CHENG, F.; ZHANG, P.; MAI, W.; TONG, Y. Ceria and ceria-based nanostructured materials for photoenergy applications. **Nano Energy**, New York, v. 34, p. 313-337, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285517301076>. Acesso em: 27 jul. 2020.

ZHANG, W.; CHEN, D. Preparation and performance of CeO₂ hollow spheres and nanoparticles. **Journal of Rare Earths**, Beijing, v. 34, p. 295, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072116600285>. Acesso em: 23 set. 2020.

ZHANG, D.; YANG, Z.; YU, S.; MI, Q.; PAN, Q. Diversiform metal oxide-based hybrid nanostructures for gas sensing with versatile prospects. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 413, p. 213272, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010854520300904>. Acesso em: 01 out. 2020.

ZHAN, W.; GUO, X.; GONG, Y.; WANG, Y.; LU, G. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 35, p. 1238-1250, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1872206714601893>. Acesso em: 8 mar. 2020.

ZHAN, W. C.; ZHANG, X. Y.; GUO, Y. L.; WANG, L., GUO, Y.; LU, G. Z. Synthesis of mesoporous CeO₂-MnO_x binary oxides and their catalytic performances for CO oxidation. **Journal of Rare Earths**, Beijing, v. 32, p. 146-152, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072114600442>. Acesso em: 02 nov. 2020.

ZHANG, J.; LIU, X.; NERI, G.; PINNA, N. Nanostructured materials for room-temperature gas sensors. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 28, n. 5, p. 795–831, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201503825>. Acesso em: 12 jun. 2020.

ZHANG, J.; QIN, Z.; ZENG, D.; XIE, C. Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration. **Physical Chemistry Chemical Physics**. Cambridge, v. 19, n. 9, p. 6313-6329, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/CP/C6CP07799D#!divAbstract>. Acesso em: 28 jul. 2020.

ZHANG, J.; WANG, J.; PENG, D.; LONG, F.; MO, S.; WU, Y.; ZOU, Z. Photoluminescence and dielectric properties of pure/Yb-doped SrZrO₃ crystals. **Journal of Physics and Chemistry**, New York, v. 104, p. 1-7, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369716306461>. Acesso em 15 jan. 2021.

ZHANG, Y.C.; LI, Z.; ZHANG L.; PAN, L.; ZHANG, X.; WANG L.; ALEEM, F.; ZOU, J. J. Role of oxygen vacancies in photocatalytic water oxidation on ceria oxide, **Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 224, n. 1, p. 101-108, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337317310329>. Acesso em: 02 jul. 2020.

ZHAO, Q. N.; DONG, Y. H.; WANG, P.; ZHAO, X. J. CeO₂-TiO₂/SiO₂ anti-reflecting and UV-shielding double-functional films coated on glass substrates using sol-gel method. **Journal of Rare Earths**, Beijing, v. 25, p. 64, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072107605250>. Acesso em: 05 jul. 2020.

ZHU, Y. J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, p. 6462-6555, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr400366s>. Acesso em: 18 nov. 2020.