Douglas Scarabello

# Síntese e caracterização de heteroestrutura de óxidos metálicos: uma nova estrutura para o sensoriamento de acetona

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Araraquara
2024

S285s

Scarabello, Douglas
Síntese e caracterização de heteroestrutura de óxidos metálicos : uma nova estrutura para o sensoriamento de acetona / Douglas Scarabello. -- Araraquara, 2024
86 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

1. Diabetes mellitus. 2. Marcadores bioquímicos. 3. Molibdênio. 4. Ítrio. 5. Detectores. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara.
Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

## Impacto potencial desta pesquisa

As descobertas e o conhecimento gerado neste trabalho são fundamentais para o desenvolvimento futuro de tecnologias não invasivas para o monitoramento de diabetes mellitus, doença que afeta 537 milhões de pessoas no mundo. No entanto, é necessário realizar mais testes para aprimorar a eficiência dos materiais sintetizados na detecção de acetona. A investigação mostrou que a formação de heteroestruturas de óxido de molibdênio e óxido de ítrio é viável, embora ajustes sejam necessários, isso abre caminho para a exploração de outras combinações de materiais e metodologias de síntese. A buscar por novos materiais e suas propriedades para a detecção de gases é um passo importante na inovação de sensores químicos. A pesquisa identificou que a metodologia de Pechini aprimorada oferece maior controle morfológico, esses insights são cruciais para refinar os processos de síntese e melhorar a funcionalidade dos sensores. Este trabalho promove a colaboração entre diferentes campos do conhecimento, como química, física e biologia, enriquecendo a formação de pesquisadores e abrindo portas para novas descobertas através da interdisciplinaridade. Os resultados mostram a necessidade de mais estudos, transformando esses desafios em oportunidades para inovação e desenvolvimento de novos métodos e materiais que possam superar as limitações atuais.

## Potential impact of this research

The findings and knowledge generated in this work are crucial for the future development of non-invasive technologies for monitoring diabetes mellitus, a disease that affects 537 million people worldwide. However, further testing is necessary to improve the efficiency of the synthesized materials in detecting acetone. The investigation has shown that the formation of heterostructures of molybdenum oxide and yttrium oxide is feasible, albeit adjustments are necessary. This paves the way for exploring other material combinations and synthesis methodologies. Researching new materials and their properties for gas detection is an important step in chemical sensor innovation. Additionally, the research identified that the enhanced Pechini methodology offers greater morphological control. These insights are crucial for refining synthesis processes and improving sensor functionality. Furthermore, the research fosters collaboration across different fields of knowledge, such as chemistry, physics, and biology, enriching researchers' education and opening doors for new discoveries through interdisciplinary approaches. The results highlight the need for further studies, turning these challenges into opportunities for innovation and the development of new methods and materials that can overcome current limitations.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

**Câmpus de Araraquara**

## CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese e caracterização de heteroestrutura de óxidos metálicos: uma nova estrutura para o sensoriamento de acetona

**AUTOR: DOUGLAS SCARABELLO**

**ORIENTADOR: MARCELO ORNAGHI ORLANDI**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
MARCELO ORNAGHI ORLANDI
Data: 17/07/2024 16:07:24-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI (Participaçao Virtual)
Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Quimica - UNESP - Araraquara

gov.br Documento assinado digitalmente
MARTIN SCHWELLBERGER BARBOSA
Data: 17/07/2024 16:25:59-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. MARTIN SCHWELLBERGER BARBOSA (Participaçao Virtual)
Instituto de Química - Campus Samambaia / Universidade Federal de Goiás - UFG - Goiânia

gov.br Documento assinado digitalmente
DOUGLAS FAZA FRANCO
Data: 18/07/2024 07:06:09-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. DOUGLAS FAZA FRANCO (Participaçao Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 17 de julho de 2024

**Dados curriculares**:

**Identificação:**

**Nome:** Douglas Scarabello
**Nome em citações bibliográficas:** Scarabello, D.

**Endereço profissional**
Av. Prof. Francisco Degni, 55 - Jardim Quitandinha, Araraquara - SP, 14800-900

**Formação acadêmica/titulação**

| Ano de início e término | Duração em meses | Título ou atividade | Instituição (Depto. /Unidade/Entidade) e orientador/supervisor | Título do trabalho |
|---|---|---|---|---|
| 2018-2022 | 60 | Graduação | Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP (Instituto de Química - Araraquara) | Nada a declarar |

**Atuação Profissional**

Voluntário no Programa de Aperfeiçoamento e Apoio à Docência no Ensino Superior (PAADES) durante o primeiro semestre de 2024 (60h). Realizando tarefas como correção de lista de exercícios e ministrando a carga horária de 6h na disciplina de Química Geral do primeiro ano do curso bacharelado em química do Instituto de Química da Unesp de Araraquara

Atuação junto a Agência Unesp de Inovação – AUIN como bolsista na área JORNALISTA CIENTÍFICO e SUPORTE MONDAY, referente ao EDITAL Nº 02/2023 – Agência Unesp de Inovação – AUIN | BOLSISTAS AUIN | PROGRAMA: PLATAFORMA DIGITAL PARA TODOS, até maio de 2024.

**Produção bibliográfica**

**Resumos publicados em anais de congressos**

SCARABELLO, D.; CEBIM, M. A. ; MORALLES, V. A. ; BIM, L. F. B. . SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SAL COMPLEXO MISTO DOS LIGANTES TENOILTRIFLUOROACETONATO E DIFENILFOSFINATO COM O ÍON EURÓPIO(III) E O CÁTION CETILPIRIDÍNIO.. In: XXXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp CIC, 2021. Anais do XXXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp: Agenda 2030 e as Perspectivas da Iniciação Científica da Unesp.

SCARABELLO, D.; CEBIM, M. A. ; MORALLES, V. A. . Síntese e caracterização de complexos mistos de ligantes de tenoiltrifluoroacetonato e difenilfosfinatos com íon Európio(III). In: 43ª Reunião Anual da SBQ, 2020. Anais da 43ª Reunião Anual Virtual da SBQ.

**Apresentações de Trabalho**

SCARABELLO, D.; SILVA R. A.; ORLANDI. M. O. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MOLYBDENUM-BASED MATERIAL FOR THE CONSTRUCTION OF SENSOR DEVICES FOR DIABETES BIOMARKERs. XXI B-MRS Meeting, Poster presentation in Maceió-AL, from 01$^{st}$ to 05$^{th}$ of October 2023.

Scarabello, D. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE COMPLEXOS MISTOS DOS LIGANTES TENOILTRIFLUOROACETONATO E DIFENILFOSFINATO COM ÍONS TERRAS RARAS TRIVALENTES. 1ª fase do XXXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp. Apresentação de painel, no período de 17 e 18/09/2019

Scarabello, D. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE COMPLEXOS MISTOS DOS LIGANTES TENOILTRIFLUOROACETONATO E DIFENILFOSFINATO COM ÍONS TERRAS RARAS TRIVALENTES. 1ª fase do XXXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp. Apresentação de painel de forma virtual, no período de 20, 21 e 22/10/2020

Scarabello, D. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE COMPLEXOS MISTOS DOS LIGANTES TENOILTRIFLUOROACETONATO E DIFENILFOSFINATO COM ÍONS TERRAS RARAS TRIVALENTES. XXXIII Reunião Anual Virtual da SBQ, exposição de Pôster de forma virtual, no período de 5 a 16/10/2020

Scarabello, D. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO SAL COMPLEXO MISTO DOS LIGANTES TENOILTRIFLUOROACETONATO E DIFENILFOSFINATO COM ÍON EURÓPIO (III) E O CÁTION CETILPIRIDÍNIO. 1ª fase do XXXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp. Apresentação de painel de forma virtual, no período de 28, e 29/10/2021.

**Apresentações premiadas:**

SCARABELLO, D.; SILVA R. A.; FELIX A. A. ORLANDI. M. O. Estudo de heteroestrutura de óxidos metálicos para aplicação em dispositivos sensores de acetona. XLVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Águas de Lindoia – SP de 22 a 25 de maio.

Scarabello, D. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO SAL COMPLEXO MISTO DOS LIGANTES TENOILTRIFLUOROACETONATO E DIFENILFOSFINATO COM ÍON EURÓPIO (III) E O CÁTION CETILPIRIDÍNIO. 2ª fase do XXXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp. Apresentação de painel de forma virtual, no período de 29 e 30/11/2021.

**Participação em eventos científicos**
XLVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Águas de Lindoia – SP de 22 a 25 de maio.

XXI B-MRS Meeting in Maceió-AL, from 01$^{st}$ to 05$^{th}$ of October 2023

XXXIII Reunião Anual Virtual da SBQ, exposição de Pôster de forma virtual, no período de 5 a 16/10/2020

XXXIII - Congresso de Iniciação Científica da Unesp no período de 28, e 29/10/2021.

XXXII -Congresso de Iniciação Científica da Unesp no período de 17 e 18/09/2019

## Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus queridos e amados pais, pelo exemplo, amor e carinho.

Dedico este trabalho a minha amada irmã pela companhia, alegria e amor.

Dedico este trabalho a minha companheira de vida pela paciência, amor, carinho e inspiração.

## Agradecimentos

Agradeço de coração aos meus queridos e amados pais, Antônio Marcos Scarabello e Anita Valéria de Camargo Scarabello, que muitas vezes renunciaram seus próprios desejos e vontades para me proporcionar uma vida melhor. Pelo seu exemplo, carinho e amor, me ensinaram que a vida deve ser vivida com alegria e que somos verdadeiramente abençoados pela família que construímos. Com esse suporte, minha caminhada foi mais leve e me arriscar se tornou mais fácil.

À minha companheira de vida, Maria Isabella Zachi Soares. Sua alegria contagiante e seu companheirismo transformam minha vida, colorindo os dias cinzentos e tornando os momentos difíceis mais suportáveis, enquanto os felizes eternos. Obrigado por aceitar estar ao meu lado; com seu amor e carinho, tudo é realmente perfeito.

À minha amada irmã, Amanda Scarabello que sempre me apoiou nas minhas decisões, me acalmou quando estava nervoso e, de forma engraçada, me deixa nervoso quando estava calmo. Sua força de vontade e plenitude me inspiram a ser uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus queridos amigos, Dr. Alessandro, Michel e Lara, que me ajudaram a encontrar um equilíbrio entre a vida acadêmica e as atividades de lazer, e que pacientemente ouviram meus desabafos. Sua amizade foi essencial para manter minha sanidade e alegria.

Ao professor Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi, minha gratidão pela oportunidade de realizar este trabalho. Seus ensinamentos acadêmicos e lições de vida compartilhados em nossas discussões foram inestimáveis.

Aos amigos do LINSE, que estiveram comigo nesses dois anos de trabalho, meu sincero agradecimento. Em especial, ao Dr. Anderson André Felix, pela sua ajuda ao longo deste trabalho.

À minha amiga Dra. Beatriz Ambrozini, pela companhia, pelas conversas inspiradoras e pela ajuda no laboratório.

Aos meus grandes amigos, Mestre Rafael Aparecido da Silva e Mestre Davi Ladislau. Sua companhia, ajuda e motivação foram fundamentais durante esse período. Vocês são verdadeiros parceiros de jornada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Agência Unesp de Inovação – AUIN por meio do programa PLATAFORMA DIGITAL PARA TODOS.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

"Sem sonhos, a vida não tem brilho. Sem metas, os sonhos não têm alicerces. Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais." (Augusto Cury).

**Resumo**

A concentração de acetona no hálito está diretamente relacionada ao diabetes mellitus, com níveis variando entre 300 e 900 ppb em não-diabéticos e acima de 1710 ppb em diabéticos. Segundo o IDF Diabetes Atlas de 2021, a doença afeta 537 milhões de pessoas no mundo, incluindo 15.7 milhões no Brasil, com projeção de alcançar 23.2 milhões em 2045. O monitoramento tradicional da glicose no sangue, apesar de eficaz e acessível, é invasivo e pode causar desconforto físico e psicológico, especialmente entre os jovens. Uma alternativa promissora é o uso de sensores químicos baseados em óxidos metálicos, como o óxido de molibdênio ($MoO_3$), que possui alta área superficial e excelente transferência de carga. A formação de heteroestruturas com óxido de ítrio ($Y_2O_3$) pode melhorar a sensibilidade e reatividade na detecção de acetona, devido às suas propriedades catalíticas. Neste estudo, investigou-se a síntese de heteroestruturas de óxido de ítrio sobre nanofitas de óxido de molibdênio, utilizando os métodos de cooprecipitação e Pechini. Foram analisadas as influências das variações nas condições de síntese sobre as morfologias e a capacidade de detecção de acetona. As imagens de MEV revelaram formatos de placa nos materiais sintetizados, com maior controle morfológico no meio de $HNO_3$. Análises de DRX, RAMAN, HRTEM e SAED confirmaram as estruturas ortorrômbicas de $MoO_3$ e cúbicas de $Y_2O_3$. O método Pechini aprimorado demonstrou melhor controle morfológico e destacou a necessidade de ajustes nas condições de detecção, como temperatura e umidade. A escassez de estudos sobre a combinação de $MoO_3$ e $Y_2O_3$ na literatura ressalta a importância de investigar novas aplicações para essas heteroestruturas, visando explorar seu potencial em diferentes contextos.

**Palavras chaves:** Diabetes mellitus; Biomarcadores; Molibdênio; Ítrio; Detectores.

## Abstract

The concentration of acetone in breath is directly related to diabetes mellitus, with levels ranging from 300 to 900 ppb in non-diabetic individuals and above 1710 ppb in diabetic patients. According to the 2021 IDF Diabetes Atlas, this disease affects 537 million people worldwide, including 15.7 million in Brazil, with projections reaching 23.2 million by 2045. Traditional blood glucose monitoring, though effective and accessible, is invasive and can cause physical and psychological discomfort, especially among young individuals. A promising alternative is the use of chemical sensors based on metal oxides, such as molybdenum oxide ($MoO_3$), which has a high surface area and excellent charge transfer capabilities. The formation of heterostructures with yttrium oxide ($Y_2O_3$) can enhance sensitivity and reactivity in the detection of acetone due to its catalytic properties. In this study, the synthesis of yttrium oxide heterostructures on molybdenum oxide nanoribbons was investigated using coprecipitation and Pechini methods. The influences of synthesis condition variations on the morphologies and acetone detection capabilities were analyzed. Micrographs revealed plate-like shapes in the synthesized materials, with better morphological control in the $HNO_3$ medium. XRD, RAMAN, HRTEM, and SAED analyses confirmed the orthorhombic structures of $MoO_3$ and cubic structures of $Y_2O_3$. The enhanced Pechini method demonstrated better morphological control and highlighted the need for adjustments in detection conditions, such as temperature and humidity. The scarcity of studies on the combination of $MoO_3$ and $Y_2O_3$ in the literature underscores the importance of investigating new applications for these heterostructures, aiming to explore their potential in different contexts.



**Keywords:** Diabetes mellitus; Biomarkers; Molybdenum; Yttrium; Detectors.

## Lista de ilustrações

**Fig. 1 -** a) Octaedros de $MoO_6$ encontrados no α-$MoO_3$ termodinamicamente estável, compostos de átomos de molibdênio e oxigênio. b) α-$MoO_3$ ortorrômbico termodinamicamente estável com estrutura em camadas mantidas juntas por forças de van der Waals. c) β-$MoO_3$ monoclínico metastável. d) ε-$MoO_3$, também conhecido como $MoO_3$-II. e) h-$MoO_3$ metastável. f) Estrutura em túnel ao longo do eixo c da célula unitária de h-$MoO_3$. ..... 16

**Fig. 2 -** Banda de condução, banda de valência e nível de Fermi em relação ao vácuo do óxido de molibdênio deduzidas de medidas UPS e IPES. ..... 18

**Fig. 3 -** Etapas do método Pechini. ..... 25

**Fig. 4 -** Curvatura das bandas em um semicondutor do tipo-n após a ionossorção de oxigênio. ..... 27

**Fig. 5 -** Variação na quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície ..... 27

**Fig. 6 -** (a) Sensor de gás baseado em óxido metálico; (b) As mudanças na concentração do gás; (c) Mudanças na condutância G ou na resistência R do sensor; ..... 28

**Fig. 7 -** Velocidade de resposta de um sensor em uma atmosfera oxidante, onde $R_0$ representa a resistência elétrica na ausência do gás analito; ..... 29

**Fig. 8 –** Difratograma de raio – X das amostras $MoO_3$-SC, $MoO_3$-PEG e das fichas JCPDS nº. 21-569 (estrutura hexagonal) e do JCPDS nº. 05-0508 (estrutura ortorrômbica). ..... 46

**Fig. 9 -** Imagens de FEG-SEM de $MoO_3$ - PEG ..... 47

**Fig. 10 –** a) Imagem de MET de baixa magnificação e b) Imagem de alta resolução de MET do $MoO_3$-PEG ..... 48

**Fig. 11 –** Imagem de MEV-FEG da heteroestrutura A) MY-05OH e B) MY-1OH ..... 49

**Fig. 12 –** A) Imagem de MET de baixa resolução do MY-05OH. Mapeamento elementar obtido por EDS representando o molibdênio em vermelho (B) o oxigênio em verde (C) e o ítrio em azul (D), do MY-05OH. ..... 50

**Fig. 13 –** Espectro EDS mostrando os elementos presentes na amostra MY-05OH, no detalhe a indexação do espectro focando a região de 1 a 6,0 keV ..... 50

**Fig. 14 –** Difratograma de raio X das amostras $MoO_3$-PEG, MY-1OH, MY-05OH e das fichas catalográficas da estrutura ortorrômbica do α-$MoO_3$ (JCPDS No. 05-0508) e da estrutura cúbica do $Y_2O_3$ (JCPDS nº 89-5591). ..... 51

**Fig. 15** – Imagem de MEV das estruturas A) MY-05P e B) MY-1P. ..... 54

**Fig. 16 –** A) Imagem de MET de baixa resolução do MY-05P. Mapeamento elementar obtido por EDS representando o molibdênio em vermelho (B) o oxigênio em verde (C) e o ítrio em azul (D), do MY-05P. ..... 55

**Fig. 17 –** Espectro EDS mostrando os elementos presentes na amostra MY-05P ..... 55

**Fig. 18 –** a) Imagem de MET de baixa magnificação e b) Imagem de alta resolução de MET do MY-05P, região relacionada ao $MoO_3$ c) Imagem de alta resolução de MET do MY-05P, região representando o $Y_2O_3$. ..... 56

**Fig. 19 –** Difratograma de raio X das amostras $MoO_3$-PEG, MY-1P e das fichas catalográficas da estrutura ortorrômbica do α-$MoO_3$ (JCPDS No. 05-0508) e da estrutura cúbica do $Y_2O_3$ (JCPDS nº 89-5591). ..... 57

**Fig. 20** – Imagem de MEV da estrutura MY-5P. ..... 58

**Fig. 21** - A) Imagem de MET de baixa resolução do MY-05P. Mapeamento elementar obtido por EDS representando o molibdênio em vermelho (B) o oxigênio em verde (C) e o ítrio em azul (D), do MY-05P. ..... 58

**Fig. 22 –** Imagem de MEV da estrutura do α-$MoO_3$. ..... 61

**Fig. 23 –** Difratograma de raio X da amostra α-$MoO_3$ e de sua ficha catalográfica (JCPDS No. 05-0508). ..... 62

**Fig. 24 –** Difratograma de raio X da amostra α-$MoO_3$ e de sua ficha catalográfica (JCPDS No. 05-0508). ..... 63

**Fig. 25** – Espectro Raman do α-$MoO_3$ sintetizado (preto) e da ficha RRUFF ID:R100217.1 (vermelho). ..... 64

**Fig. 26 –** Imagem de MEV da estrutura MY-005 calcinada a 400ºC em diferentes magnificações. ..... 66

**Fig. 27** – Imagens de MEV das estruturas A) MY-005, B) MY-010 e C) MY-050, sendo que nas figuras A,B e C a micro barra representa 1 μm e nas figuras A',B' e C' a micro barra representa 200 nm. ..... 66

**Fig. 28** - A) Imagem de MET de baixa resolução do MY-005. Mapeamento elementar obtido por EDS representando o molibdênio em vermelho (B) o oxigênio em verde (C) e o ítrio em azul (D), do MY-005. ..... 67

**Fig. 29** - A) Imagem de MET de baixa resolução do MY-050. Mapeamento elementar obtido por EDS representando o molibdênio em vermelho (B) o oxigênio em verde (C) e o ítrio em azul (D), do MY-050. ..... 68

**Fig. 30 –** Espectro EDS das amostras A)MY-005 e B)MY-050. No detalhe de ambas as figuras a área selecionada para realizar a análise. ..... 69

**Fig. 31 –** Difratograma de raio X da amostra α-$MoO_3$-$HNO_3$ e de sua ficha catalográfica (JCPDS No. 05-0508). 70

**Fig. 32 –** a) Imagem de MET de baixa magnificação e b) Imagem de alta resolução de MET do MY-005..... 71

**Fig. 33 -** Representações estruturais do cristal α-$MoO_3$ ao longo de diferentes direções: A) eixo a [100] e B) eixo c [001]. ..... 72

**Fig. 34 –** Imagem de alta resolução de MET de uma interface entre os óxidos do composto MY-005 No detalhe a imagem de MET de baixa magnificação ..... 73

**Fig. 35 –** Espectro RAMAN das amostras α-$MoO_3$, MY -005, MY -010 e MY -050. ..... 74

**Fig. 36 –** A) Resposta do sensor para o gás acetona da amostra α-$MoO_3$-$HNO_3$. B) Sinal do sensor para acetona da amostra α-$MoO_3$-$HNO_3$..... 77

**Fig. 37 –** A) Resposta do sensor para o gás acetona das amostra MY-050. B)Sinal do sensor para o gás acetona das amostra MY-050..... 77

**Fig. 38 –** A) Resposta do sensor para os gases redutores da amostra α-$MoO_3$-$HNO_3$. B) Sinal do sensor para os gases redutores da amostra α-$MoO_3$-$HNO_3$ ..... 79

**Fig. 39 -** A) Resposta do sensor para os gases redutores das amostra MY-050. B)Sinal do sensor para os gases redutores das amostra MY-050 ..... 79

# Sumário

1 INTRODUÇÃO E ENUNCIADO DO PROBLEMA ..... 14
2 REVISÃO DA LITERATURA ..... 16
2.1 Óxido de molibdênio ..... 16
2.2 Óxido de molibdênio ortorrômbico (α-$MoO_3$) ..... 17
2.3 Heteroestruturas ..... 19
2.4 Óxido de ítrio (ítria) ..... 22
2.5 Cooprecipitação ..... 24
2.6 Método Pechini ..... 25
2.7 Semicondutores como sensores ..... 26
2.8 Compostos orgânicos voláteis ..... 30
2.9 Produção de acetona no hálito ..... 31
3 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS ..... 34
4 MATERIAIS E MÉTODOS ..... 35
4.1 Síntese do óxido de molibdênio com precursor nitrato de ítrio(III) hexahidratado e polietilenoglicol ..... 35
4.2 Síntese da heteroestrutura de óxido de ítrio/óxido de molibdênio em meio de hidróxido de sódio ..... 36
4.3 Síntese da heteroestrutura de óxido de ítrio/óxido de molibdênio (PEG) - Pechini ..... 36
4.4 Síntese do óxido de molibdênio a partir de AHM e ácido nítrico ..... 37
4.5 Solução Pechini ..... 37
4.6 Heteroestruturas a partir da solução Pechini ..... 37
4.7 Caracterização físico-química ..... 38
4.7.1 Difração de raios-X (DRX) ..... 38
4.7.2 Espectroscopia de espalhamento Raman ..... 39
4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) ..... 40
4.7.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) ..... 40
4.7.5 Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) ..... 41
4.8 Medidas elétricas ..... 42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 44
5.1 Crescimento das nanoestruturas de α-óxido de molibdênio (PEG) ..... 44
5.2 Síntese da heteroestrutura de óxido de ítrio/óxido de molibdênio em meio de hidróxido de sódio ..... 48
5.3 Síntese da heteroestrutura de óxido de ítrio/óxido de molibdênio (PEG) a partir do método Pechini ..... 52
5.4 Crescimento das nanoestruturas de α-óxido de molibdênio ..... 59
5.5 Crescimento das nanopartículas de óxido de ítrio sobre as nanoestruturas de α-óxido de molibdênio ..... 65
5.6 Medidas elétricas ..... 74
6 CONCLUSÃO ..... 80
Referências ..... 82

# 1 INTRODUÇÃO E ENUNCIADO DO PROBLEMA

A concentração de acetona no hálito está diretamente relacionada com o diabetes mellitus (AHMADIPOUR et al. , 2022; WANG; WANG, 2013), sendo que a concentração de acetona no hálito de uma pessoa sem diabetes varia de 300 até 900 ppb (DISKIN; ŠPANĚL; SMITH, 2003); já para os diabéticos a concentração é maior que 1710 ppb (DENG et al. , 2004). Segundo a mais recente edição do IDF Diabetes Atlas, publicado em 6 de dezembro de 2021 pela International Diabetes Federation (IDF), essa doença afeta 8% das pessoas ao redor do mundo. No Brasil existem 8% de pessoas com diabetes e a estimativa é que em 2045 sejam 23.2 milhões.

Atualmente, o monitoramento dessa doença é realizado com amostras de sangue a partir de medidores amperométricos se tornaram um elemento-chave para o monitoramento domiciliar e de autogestão diabética principalmente pelo seu baixo custo e tamanho compacto (WANG; WANG, 2013). Entretanto, a retirada da amostra de sangue torna essa detecção invasiva, dolorosa e inconveniente. especialmente para os jovens (RISBY; TITTEL, 2010). Após muitos anos de utilização destes métodos os diabéticos podem não apenas sofrer as dores físicas, mas também desenvolver problemas psicológicos (WANG; WANG, 2013).

Frente a esse cenário, um dos métodos que pode ser utilizado para substituir os medidores amperométricos é o dispositivo de sensor químico tendo os óxidos metálicos como base, esse método tem sido bem-sucedido na detecção de gases em escala laboratorial, industrial e comercial (HANAFI et al. , 2019). Dentre os diferentes materiais que vem sendo investigados como base para dispositivos de sensores químicos, o óxido de molibdênio ($MoO_3$) têm sido alvo de grande atenção pela sua elevada área superficial, processo mais eficiente de acomodação de íons positivos e melhor transferência de carga (WANG et al. , 2023; YAO et al. , 2012).

O desempenho dos materiais sensores de α-$MoO_3$ pode ser modificado pela utilização de materiais secundários, como outros óxidos metálicos, para formar heteroestruturas. Essas

modificações promovem mudanças na seletividade devido à funcionalização da estrutura e são frequentemente atribuídas a efeitos eletrônicos ou químicos. O óxido de ítrio ($Y_2O_3$) pode ser utilizado como material secundário para a obtenção de heteroestruturas nas estruturas do α-$MoO_3$, devido ao seu potencial de catalisador para as reações de superfície na acetona (HUSSEIN; GATES, 1998; ZHANG et al. , 2011). Dessa forma, espera-se que a adição de óxido de ítrio no α-$MoO_3$ traga maior sensibilidade e reatividade para o analito de interesse, a acetona.

Diante do exposto, o estudo de síntese e aplicação de heteroestruturas visando o desenvolvimento de dispositivos que permitam detectar a acetona no hálito de maneira não invasiva é uma área que pode ser grandemente explorada, devido principalmente ao elevado número de pessoas que sofrem com o diabetes mellitus. Neste trabalho foi realizado um estudo investigativo do crescimento de nanopartículas de óxido de ítrio sobre as nanofitas do óxido de molibdênio, utilizando como rota de síntese os métodos conhecidos como coprecipitação e Pechini.

Os objetivos do trabalho foram verificar a influência de variações nas condições de síntese sobre o crescimento das nanopartículas de óxido de ítrio sobre o óxido de molibdênio e realizar testes para a detecção de acetona. Com as variações de sínteses utilizadas neste trabalho foi possível obter diversas morfologias entre o óxido de ítrio e óxido de molibdênio, materiais que até o momento são pouco reportados na literatura. Os testes de sensores de gás indicaram que é necessário aprimorar as condições utilizadas nas medidas elétricas para melhorar a eficiência dos materiais no sensoriamento de gases.

# 2 REVISÃO DA LITERATURA

## 2.1 Óxido de molibdênio

O $MoO_3$ é um composto que possui várias fases cristalinas distintas, cada uma com suas próprias características estruturais e propriedades elétricas. Duas das fases mais comuns são a fase α e a fase β (CARCIA; MCCARRON III, 1987), as principais fases e outras possíveis estão representadas na Fig. 1. A fase α-$MoO_3$ tem uma estrutura cristalina em camadas, composta por folhas finas de octaedros $MoO_6$ interconectados. Essa estrutura em camadas oferece a possibilidade de criar morfologias bidimensionais (CHITHAMBARARAJ; BOSE, 2011; DE CASTRO et al. , 2017). A estrutura covalente e iônica dos octaedros $MoO_6$ resulta em diferentes tipos de ligações de oxigênio, como ligações terminais e em ponte.

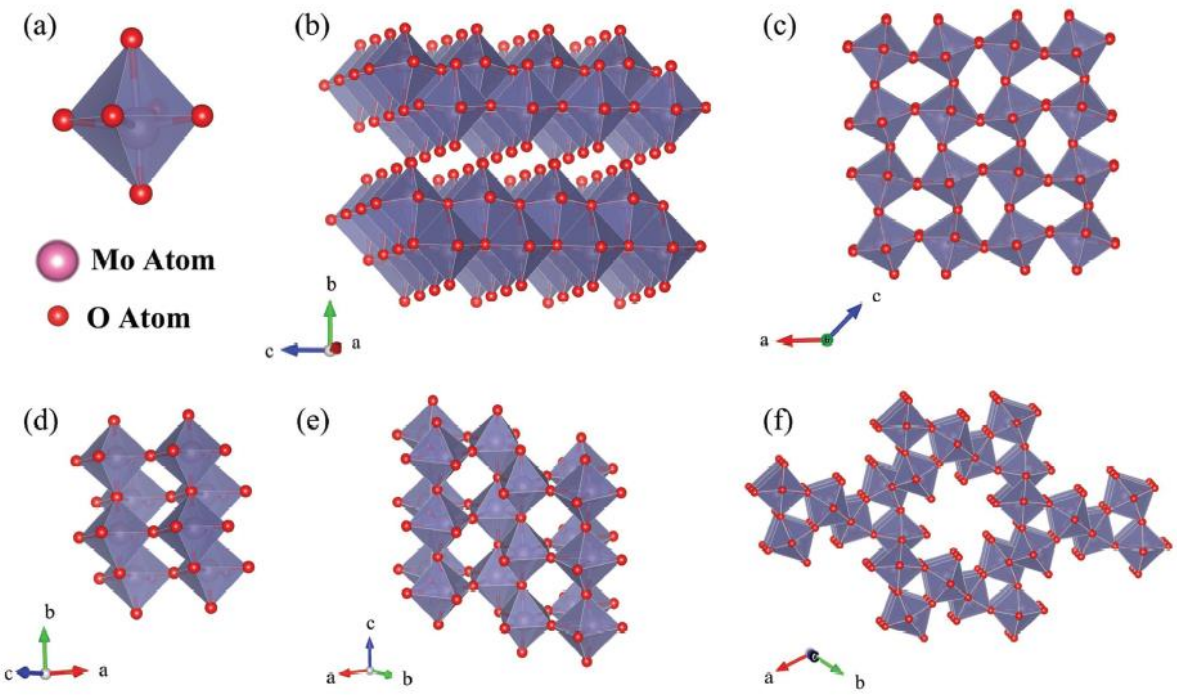



**Fig. 1** - a) Octaedros de $MoO_6$ encontrados no α-$MoO_3$ termodinamicamente estável, compostos de átomos de molibdênio e oxigênio. b) α-$MoO_3$ ortorrômbico termodinamicamente estável com estrutura em camadas mantidas juntas por forças de van der Waals. c) β-$MoO_3$ monoclínico metastável. d) ε-$MoO_3$, também conhecido como $MoO_3$-II. e) h-$MoO_3$ metastável. f) Estrutura em túnel ao longo do eixo c da célula unitária de h-$MoO_3$.
**Fonte:** (DE CASTRO et al. , 2017)

Por outro lado, a fase β-$MoO_3$ possui uma estrutura tridimensional em que os octaedros $MoO_6$ compartilham vértices em todas as direções. Isso resulta em uma estrutura mais aberta em comparação com a fase α, e os octaedros $MoO_6$ não se organizam em camadas. As

propriedades de ligação entre o molibdênio e o oxigênio nas diferentes fases podem variar de covalentes a iônicas, afetando as características eletrônicas e físicas do material (CARCIA; MCCARRON III, 1987).

A compreensão das diferentes fases do $MoO_3$ é fundamental para explorar suas diversas aplicações, que vão desde eletrônica até catalisadores. Em relação a sensores, o trabalho de Yao e colaboradores (YAO et al. , 2012) mostrou que a fase α-$MoO_3$ possui um desempenho de detecção superior devido ao seu processo mais eficiente de acomodação de íons positivos e melhor transferência de carga. Além disso, esse material apresenta uma alta relação superfície-volume o que é fundamental no sensoriamento dos gases.

## 2.2 Óxido de molibdênio ortorrômbico (α-$MoO_3$)

O α-$MoO_3$ é um semicondutor do tipo-n, caracterizado por uma afinidade eletrônica superior a 6,7 eV e uma energia de ionização maior que 9,7 eV (MEYER et al. , 2012), Fig. 2. Sua estrutura cristalina é ortorrômbica e apresenta um bandgap de cerca de 3 eV, com relatos variando de 2,7 a 3,2 eV, dependendo do método empregado (BALENDHRAN et al. , 2013). A teoria do funcional de densidade (DFT) tem sido empregada para calcular a estrutura de bandas do $MoO_3$ (DE CASTRO et al. , 2017). Os cálculos mais acurados foram obtidos por meio de métodos de funcional híbrido (HSE06) e potencial de Becke–Johnson (mBJLDA), os quais resultaram em um bandgap de 3 eV (QU et al. , 2017).

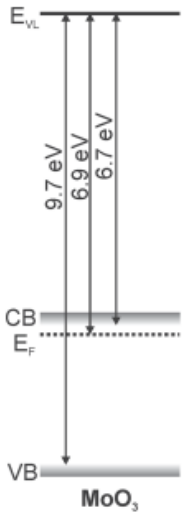


**Fig. 2 -** Banda de condução, banda de valência e nível de Fermi em relação ao vácuo do óxido de molibdênio deduzidas de medidas UPS e IPES.
**Fonte:** (MEYER et al. , 2012)

O α-$MoO_3$ pode ser utilizado para a detecção de gases oxidantes, devido ao aprisionamento de elétrons da superfície do material pelo analito e, consequentemente, a diminuição da quantidade de elétrons livres na sua banda de condução (JI; ZENG; LI, 2019; WANG et al. , 2020; WEI et al. , 2019). Esses elétrons são transferidos para os oxigênios adsorvidos na superfície, formando uma camada de depleção de elétrons no α-$MoO_3$ que gera um aumento na resistência do material (JI; ZENG; LI, 2019; WANG et al. , 2020; WEI et al. , 2019). Por outro lado, a detecção de gás redutor ocorre quando este entra em contato com a superfície do α-$MoO_3$ e reduz os oxigênios adsorvidos, diminuindo a espessura da camada de depleção formada e, consequentemente, aumentando a condutância do material (JI; ZENG; LI, 2019; WEI et al. , 2019).

Portanto, construindo uma curva analítica a partir da modulação da resistência desse material é possível determinar, quantitativamente, a presença dos analitos desejados. Diversos trabalhos foram desenvolvidos variando as estruturas e características dos sensores que possuem $MoO_3$ como base, por exemplo, α-$MoO_3$ *nanorod arrays*, α-$MoO_3$ *nanobelts*, Fe-*doped* α-$MoO_3$ *nanoarrays*, ZnO *microcube*/$MoO_3$ *micrograss* (WANG et al. , 2020).

O trabalho de Sharma e colaboradores (SHARMA et al. , 2022) identificou que as características microestruturais impactam na sensibilidade aos gases, por isso estruturas com maiores áreas superficiais específicas são preferidas. Além disso, Mousavi-Zadeh e Rahmani (MOUSAVI-ZADEH; RAHMANI, 2018) mostraram que a dopagem ou a decoração superficial dos materiais afetam sua sensibilidade. Para alterar as propriedades do α-$MoO_3$, diversas abordagens têm sido propostas, incluindo a introdução de dopantes, criação de defeitos de oxigênio na estrutura cristalina para gerar estados doadores ou aceitadores, mudanças estruturais como redução das dimensões cristalinas, formação de pontos quânticos e formação de heteroestruturas (DE CASTRO et al. , 2017).

## 2.3 Heteroestruturas

O desenvolvimento de materiais está sendo aprimorados com a criação de heteroestruturas, o que está sendo relacionadas a efeitos eletrônicos ou químicos. Os termos “sensibilização eletrônica” e “sensibilização química” são usados para explicar como as heteroestruturas afetam o comportamento eletrônico e químico da superfície (POTJE-KAMLOTH, 2008). A sensibilização eletrônica refere-se aos efeitos resultantes do equilíbrio do nível de Fermi na interface da heterojunção, podendo causar acúmulo ou redução de portadores de carga. A sensibilização química descreve o impacto das heteroestruturas nas interações entre gás e superfície. A seletividade do sensor pode ser influenciada tanto pela sensibilização eletrônica quanto pela química, frequentemente com ambos os mecanismos contribuindo para a resposta do sensor (POTJE-KAMLOTH, 2008), embora um deles prevalecendo.

A formação dessas heterojunções em sensores de gás é um processo que envolve a transferência de carga devido ao ajuste do nível de Fermi na interface (POTJE-KAMLOTH, 2008). Além disso, a incorporação de um óxido secundário na estrutura do sensor desempenha um papel crucial, influenciando não apenas a adsorção e a reatividade das moléculas de gás, mas também propriedades eletrônicas, como a modulação da resistência do material. A interação entre esses elementos cria uma dinâmica específica, fundamental para a sensibilidade e seletividade dos sensores (LIU; XIAO; DU, 2021; POTJE-KAMLOTH, 2008).

Na sensibilização química, a fase decorada funciona como um catalisador para a interação entre o óxido metálico e o analito (BARBOSA et al., 2019). Nesse caso, o catalizador pode fornecer uma rota alternativa com uma barreira energética menor, formar complexos intermediários com os reagentes, e aumenta a probabilidade de colisões efetivas entre as moléculas. Esse processo pode melhorar a interação entre o analito e o material de análise. A eficácia da sensibilização química é especialmente dependente da temperatura de operação, onde o caminho catalítico é favorecido, e é específica para situações em que há afinidades

químicas entre as espécies envolvidas (BARBOSA et al., 2019).

Na sensibilização eletrônica, a relação entre metais e semicondutores é responsável pela formação das barreiras de Schottky na interface (LIU; XIAO; DU, 2021). Essas barreiras são criadas devido às diferenças nos níveis de Fermi entre os dois materiais. Quando eles entram em contato, surge uma diferença de potencial na região da interface, resultando em um fluxo de elétrons entre os materiais que permanece até a barreira de potencial ser elevada o suficiente para impedir o fluxo adicional de elétrons entre os materiais. Com a presença da barreira Schottky, o comportamento da passagem de elétrons é modulado. Existem dois casos principais: contato ôhmico e contato não-ôhmico (ou retificador).

No caso de um contato ôhmico, a barreira Schottky é baixa o suficiente para permitir que os elétrons fluam livremente entre os materiais. Isso resulta em uma resistência relativamente baixa na interface, facilitando a passagem de corrente elétrica. Por outro lado, no caso de um contato não-ôhmico, a barreira Schottky é alta, criando uma restrição ao fluxo de elétrons entre os dois óxidos metálicos. Isso resulta em uma resistência significativa na interface, dificultando a passagem da corrente elétrica. Essa situação é chamada de retificação, em que o fluxo de elétrons é preferencial em uma direção específica, dependendo das propriedades dos óxidos metálicos (LIU; XIAO; DU, 2021; POTJE-KAMLOTH, 2008). Em resumo, as heterojunções metal-semicondutor representam uma estratégia eficaz para melhorar a sensibilidade dos sensores de gás, permitindo uma detecção mais precisa e seletiva dos gases-alvo (POTJE-KAMLOTH, 2008).

Entre os óxidos metálicos, existem três tipos de arquiteturas de estruturas heteroestruturais disponíveis, que são as seguintes:

> (i) Uma mistura simples de dois constituintes, distribuída por todo o material, é representada por uma junção hipofínea entre os dois compostos, por exemplo, "ZnO-$SnO_2$".
> (ii) Um material base com algum outro material adicionado sobre ele de alguma forma é representado pelo símbolo "@" por exemplo, "ZnO@CuO". Aqui, CuO alinhado é o material base e ZnO é o material

> hospedeiro.
> (iii) Uma partição ou interface bem definida entre os dois óxidos é representada por uma barra diagonal, por exemplo, "ZnO/$SnO_2$". Aqui, ZnO/$SnO_2$ representa uma bicamada onde $SnO_2$ é a camada inferior e ZnO é a camada superior. Além disso, "(ZnO-$SnO_2$)/CuO" representaria uma mistura de nanopartículas de ZnO e $SnO_2$ depositadas sobre um filme de CuO para formar uma bicamada. (Singh *et al.* p.3 (SINGH et al. , 2021) – Tradução nossa)

Em junções entre óxidos metálicos ocorre um fenômeno que afeta suas propriedades elétricas, quando esses óxidos se conectam, forma-se uma interface que influencia o movimento de elétrons entre eles (LIU; XIAO; DU, 2021). Essa interface cria um campo elétrico que separa elétrons e lacunas, formando regiões carregadas positivamente e negativamente, as barreiras. Isso resulta em uma região de depleção, nessa região a condução de elétrons é limitada devido ao campo elétrico. Essas junções podem ser do tipo n-p, n-n ou p-p, elas podem amplificar as mudanças de resistência quando o gás é detectado já que em uma região de depleção mais ampla, há uma maior variação de resistência em resposta a certos gases (WALKER et al. , 2022). No caso da junção n-n, quando um gás redutor interage com a superfície, ocorre uma reação preferencial com o oxigênio adsorvido, liberando elétrons. Isso amplia a camada de acúmulo e reduz a resistência. Quando um gás oxidante é introduzido, os elétrons retidos na camada de acúmulo tendem a reagir com o gás, resultando em uma camada de acúmulo mais fina e, consequentemente, em uma maior resistência (POTJE-KAMLOTH, 2008) (SHRUTHI; JAYABABU; REDDY, 2019).

Por exemplo, G. Sun *et al.* (WANG et al. , 2011) conseguiram com sucesso criar heteroestruturas $TiO_2/V_2O_5$ com uma junção n-n. Nesse processo, elétrons foram transferidos do nível de energia mais elevado do $TiO_2$ para o nível de energia mais baixo do $V_2O_5$ até que os níveis de Fermi se equilibrassem. Isso resultou em uma curvatura nas bandas na interface e na formação de uma camada de depleção, atuando como uma barreira de potencial. Posteriormente, ao interagir com as espécies de oxigênio presentes na heteroestrutura $TiO_2/V_2O_5$, os elétrons foram capturados pela superfície do sensor. Isso gerou uma camada de

depleção espessa na superfície do óxido, aumentando a altura da barreira de energia na interface da heteroestrutura. Como resultado, o desempenho da detecção de gás de etanol foi significativamente aprimorado.

Portanto, a formação da heteroestrutura pode ser utilizada para aumentar a eficiência do material já que essa estratégia pode ser utilizada para aumentar a sensibilização do material base. Um dos materiais passíveis de serem utilizado para formação de heteroestrutura do tipo n-n com o óxido de molibdênio é o metal ítrio (Y), que pode ser utilizado na síntese de heteroestrutura ($MoO_3/Y_2O_3$). Essa heteroestrutura pode apresentar potencialidades no sensoriamento de gases devido a uma sensibilização química. Nesse caso, o óxido de ítrio pode atuar como catalisador devido às suas propriedades ácido-base superficiais (HUSSEIN; GATES, 1998)

## 2.4 Óxido de ítrio (ítria)

O óxido de ítrio apresenta a capacidade de adotar estruturas cúbicas, monoclínicas e hexagonais. Diversos métodos de síntese são empregados para criar heteroestruturas com óxido de ítrio, tais como a utilização de precursores de citrato, abordagens hidrotérmicas, cooprecipitação e processos sol-gel (GAJOVIĆ et al. , 2008).

Na forma cúbica, a estrutura cristalina é similar à fluorita, com cada íon ítrio coordenado por seis átomos de oxigênio e duas vacâncias. Essas vacâncias podem estar no mesmo plano ou em planos opostos no cubo. Na estrutura monoclínica, há três locais de simetria, com cada cátion coordenado por sete átomos de oxigênio. Esses locais possuem geometrias de prisma trigonal distorcido e octaedro distorcido (GAJOVIĆ et al. , 2008). Na estrutura hexagonal, cada átomo de metal é coordenado por sete átomos de oxigênio, formando uma geometria octaédrica distorcida. Essas diferentes estruturas cristalinas resultam em variações nas coordenações dos átomos e nas geometrias dos sítios de cátions e oxigênio (WU et al. , 2007)**.**

Além de seu uso bem conhecido na estabilização da zircônia e como aditivos para a sinterização de nitreto de silício, a ítria também tem recebido notável atenção devido às suas

propriedades intrínsecas (IKEGAMI et al. , 2002). Ela exibe excelentes propriedades físicas e químicas, incluindo um elevado ponto de fusão de 2400°C, baixa pressão de vapor, transparência óptica ao longo de uma vasta gama de comprimentos de onda e alta resistência à corrosão (IKEGAMI et al. , 2002).

As suas propriedades catalíticas podem apresentar potencial para aplicação no campo de sensoriamento de gases, já que podem sensibilizar quimicamente o material base. O trabalho de Kim e colaboradores (KIM et al. , 2018) mostrou que a inclusão de $Y_2O_3$ em um catalisador aumenta sua basicidade, resultando em um desempenho catalítico mais ativo. Catalisadores contendo $Y_2O_3$ evitaram a formação de nitreto de cobalto e melhoraram a hidrogenação da imina, permitindo uma maior produção de fenilacetona com várias pressões parciais de hidrogênio.

O trabalho de Shruthi e colaboradores (SHRUTHI; JAYABABU; REDDY, 2019) explora a criação de um sensor de gás aprimorado por meio da formação de heteroestrutura entre os semicondutores tipo-n $Y_2O_3$ e ZnO. A formação das heterojunções entre $Y_2O_3$ e ZnO cria uma camada de depleção de elétrons no lado $Y_2O_3$ e uma camada de acúmulo de elétrons no lado ZnO, gerando um potencial interno que dificulta o fluxo adicional de elétrons o que influenciou nas propriedades do sensor.

O trabalho de Hussein e Gates (HUSSEIN; GATES, 1998) mostrou que entre 350 e 400°C, a acetona é submetida a uma reação de desidrogenação na presença do catalisador, $Y_2O_3$, produzindo principalmente isobutileno em fase gasosa. Esta reação ocorre em um ambiente catalítico, onde a acetona adsorvida reage com moléculas de acetona em fase gasosa, resultando na formação de isobutileno. A decomposição subsequente do acetato superficial também contribui para a formação de $CH_4$ e $CO_2$ em fase gasosa.

A necessidade de um ácido de Lewis como catalisador de reações de superfície na acetona foi evidenciada pelo trabalho de Zaki e colaboradores (2000) com a utilização de óxido

de alumínio como catalisador. Esse trabalho mostrou que, na presença de sílica, a acetona apresenta uma interação fraca com a superfície, resultando em pouca ou nenhuma reação entre 200 e 300°C. Na superfície de sílica que continha o catalisador, alumina, foi observado reações que ocorreram entre 200 e 350°C, formando acetato superficial, metano e dióxido de carbono. O aumento das interações de superfície na alumina foi explicado pelo fato de a alumina possuir sítios ácidos de Lewis, regiões na superfície onde há átomos de alumínio insaturados com elétrons, prontos para aceitar pares de elétrons. A acetona, uma molécula com oxigênio carregado negativamente no grupo carbonila (C=O), pode interagir fortemente com esses sítios ácidos de Lewis, formando uma ligação coordenada. Entre os métodos que podem ser empregados para sintetizar heteroestruturas entre óxido de molibdênio e óxido de ítrio estão o método de coprecipitação e o método Pechini.

## 2.5 Coprecipitação

A coprecipitação é um método químico usado para sintetizar materiais, especialmente nanopartículas, com propriedades específicas. Esse método permite controlar a composição e a morfologia das partículas, tornando-o um processo eficaz para produzir materiais com características desejadas (TSENG; LIN, 1989). Nesse sentido destaca-se as heteroestruturas do tipo núcleo-casca devido às suas propriedades superiores em comparação com os materiais individuais. Esses nanomateriais possuem um núcleo interno e uma casca externa formada por diferentes componentes, resultando em propriedades únicas (GHOSH CHAUDHURI; PARIA, 2012). A combinação do núcleo e da casca busca melhorar a estabilidade térmica, reatividade e estabilidade oxidativa do material. As heteroestruturas núcleo-casca encontram aplicação em várias áreas, como sensores, armazenamento de energia, biomedicina e catalisadores.

Um exemplo é a síntese bem-sucedida de nanovaretas núcleo-casca α-$Fe_2O_3$/$SnO_2$, que mostraram uma modificação rápida na detecção de etanol em comparação com as nanovaretas α-$Fe_2O_3$ puras (CHEN et al. , 2008). Essas heteroestruturas são projetadas para aumentar a transferência de elétrons e a seletividade do sensor. A estrutura núcleo-casca oferece vantagens,

como a proteção do núcleo óptico ativo da influência do ambiente, o que melhora a estabilidade e a seletividade. Além disso, a criação de heterojunções eficazes entre o núcleo e a casca contribui para um melhor processo de transferência de elétrons (CHEN et al. , 2008).

## 2.6 Método Pechini

A técnica conhecida como método Pechini utiliza a polimerização in situ de monômeros com os cátions metálicos necessários (PECHINI, 1967), o fundamento da abordagem proposta é a reação de esterificação entre glicol e ácido carboxílico multifuncional. Existem duas reações químicas principais no método Pechini para produzir soluções "precursoras", o primeiro está relacionado a quelatação entre cátions complexos e ácido cítrico, e o segundo a poliesterificação do excesso de ácido hidroxi-carboxílico com glicol em uma solução ligeiramente acidificada, as etapas do método Pechini são apresentadas na Fig. 3.

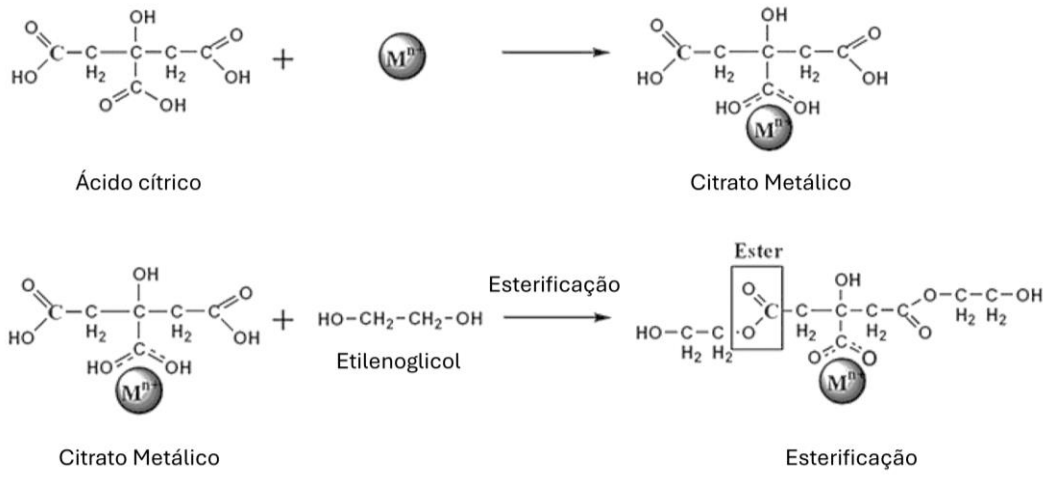



**Fig. 3 -** Etapas do método Pechini
**Fonte:** Adaptado (DIMESSO, 2018)

Nesse processo a temperatura deve ser aumentada para acelerar a formação do poliéster na reação entre o ácido cítrico livre e o etilenoglicol e para remover o excesso de etilenoglicol, nesse processo a viscosidade da solução aumenta, processo conhecido como “gelificação” (DIMESSO, 2018). A substância obtida deve ser tratada a 400-600 ºC para oxidar os compostos orgânicos, os pós precursores assim obtidos contêm uma mistura de óxidos metálicos homogeneamente distribuídos, carbonatos ou, às vezes, um composto de fase única intermediária com a estequiometria adequada dos íons metálicos (KLEIN; APARICIO;

JITIANU, 2005).

A principal limitação do método de Pechini está na falta de controle sobre o tamanho e a morfologia das partículas (DIMESSO, 2018). Nos métodos tradicionais de sol-gel, as partículas são parte de uma estrutura de gel; no método de Pechini, os cátions metálicos ficam presos no gel polimérico, isso reduz a capacidade de obter formas controladas e pode resultar na formação de agregados cristalinos duros (DIMESSO, 2018). O tamanho do produto é controlado, até certo ponto, pelo processo de sinterização e pela concentração inicial de metais no gel. Segundo Lessing (1989), a morfologia física do pó de óxido final obtido pelo método de Pechini é fortemente influenciada pela morfologia do intermediário de resina, pós finos e não aglomerados não podem ser produzidos pela calcinação de uma resina intermediária densa e rígida sem a necessidade de uma moagem extensiva posterior à calcinação. Desde a publicação da patente original, o método do complexo polimerizável foi intensamente estudado, às vezes notavelmente modificado para atender às necessidades sintéticas particulares.

## 2.7 Semicondutores como sensores

Os semicondutores são divididos em três tipos principais: intrínseco, tipo-n e tipo-p. Nos semicondutores intrínsecos há a mesma densidade de portadores positivos e negativos; nos semicondutores do tipo-n, a densidade de elétrons é maior do que a de lacunas (PIERRET, 1996). Nesse caso, os elétrons são os portadores majoritários e são responsáveis pela condução de corrente elétrica. Por outro lado, nos semicondutores do tipo-p, a densidade de lacunas é maior do que a de elétrons, e as lacunas se tornam os portadores majoritários, contribuindo para a condução de corrente elétrica (PIERRET, 1996). A escolha do tipo do semicondutor influencia a funcionalidade de sensores e dispositivos construídos com esses materiais.

O funcionamento dos sensores de gás à base de óxido de metal pode ser explicado por meio de dois modelos. O primeiro deles considera apenas as mudanças na carga espacial do potencial elétrico na superfície, essa mudança é resultado da "ionossorção" de moléculas gasosas, Fig. 4. O segundo modelo explica os efeitos de detecção através das alterações na

estequiometria do oxigênio, ou seja, pela variação na quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície e sua ionização, Fig. 5.

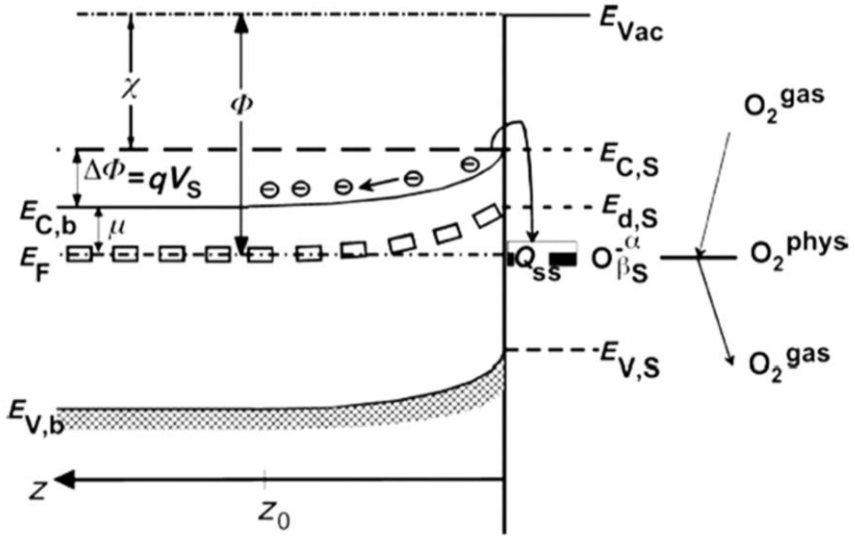



**Fig. 4 -** Curvatura das bandas em um semicondutor do tipo-n após a ionossorção de oxigênio.
**Fonte:** (BLACKMAN, 2021; GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005)

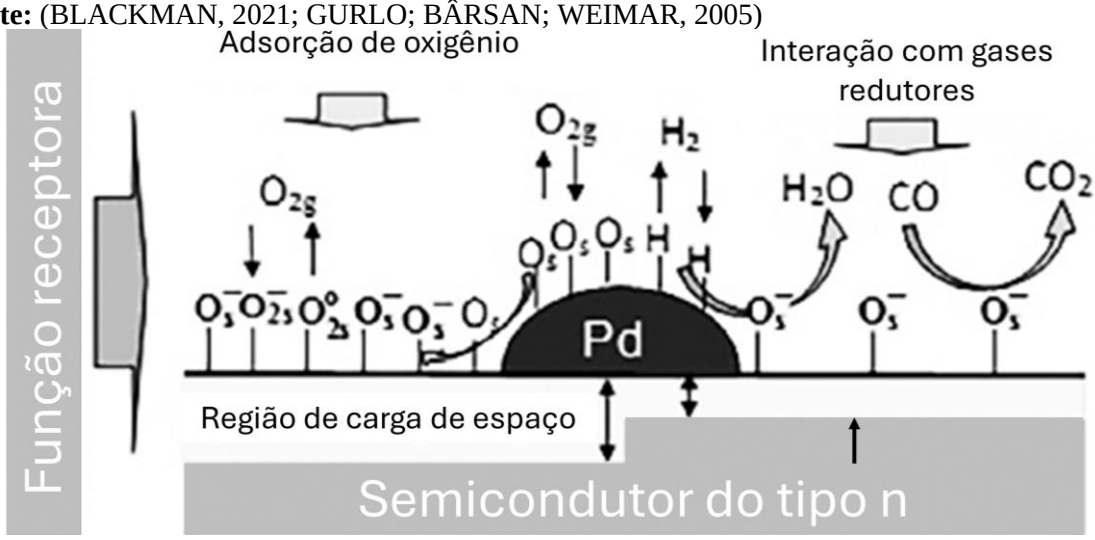



**Fig. 5 -** Variação na quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície
**Fonte:** Adaptado (SCHIERBAUM et al. , 1991)

O desempenho dos sensores de gás pode ser avaliado por vários parâmetros, como resposta (R ou G), sensibilidade (m), seletividade, tempo de resposta, reversibilidade ou tempo de recuperação e estabilidade. A sensibilidade (m) mensura a variação na resposta do sensor decorrente de uma alteração específica no estímulo (concentração de gás), conforme derivada da resposta em função da concentração (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005; KOROTCENKOV, 2007; LIU et al. , 2012; PATIL et al. , 2015). Um valor de sensibilidade mais elevado indica uma mudança mais acentuada na resposta do sensor em reação a um

pequeno ajuste na concentração de gás (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005).

A resposta do sensor, indicada como R ou G, está relacionada com a resistência do material na atmosfera ambiente e em uma atmosfera com uma concentração específica do gás de análise. Para os sensores de gás de semicondutores do tipo-n é necessário considerar dois casos distintos: (1) envolvendo gases redutores, que causam uma diminuição na resistência, e (2) envolvendo gases oxidantes, que resultam em um aumento na resistência, Fig. 6. Por outro lado, nos sensores de gás baseados em óxidos metálicos semicondutores do tipo p, a reação com gases redutores resulta em um aumento na resistência, enquanto na presença de gases oxidantes o valor da resistência diminui.

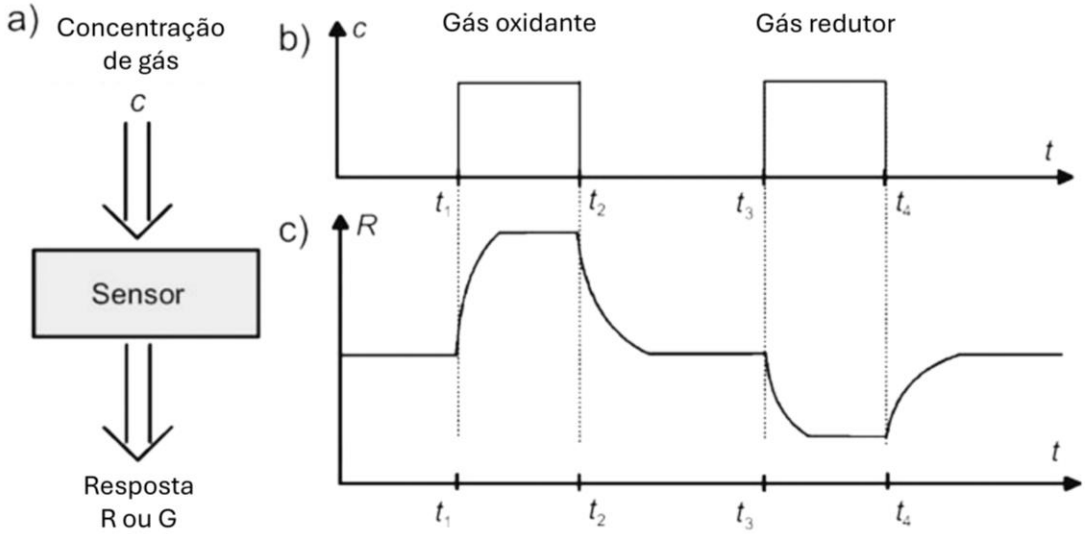



**Fig. 6 -** (a) Sensor de gás baseado em óxido metálico; (b) As mudanças na concentração do gás; (c) Mudanças na condutância G ou na resistência R do sensor;
**Fonte:** Adaptado (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005; GURLO; RIEDEL, 2007)

O sinal do sensor (S) é empregado para estabelecer uma ligação entre a resposta do sensor na presença do gás de análise ($R_g$) e a resposta no gás de referência (geralmente ar) ($R_a$). Para semicondutores do tipo-n pode ser definido como $R_a/R_g$ para gases redutores e $R_g/R_a$ para gases oxidantes, (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005). Para semicondutores do tipo-p, a relação é inversa, ou seja, é definido como $R_a/R_g$ ou $R_g/R_a$ para gases oxidantes e redutores, respectivamente. A seletividade é a capacidade dos sensores de gás de detectar um gás específico em uma mistura de gases (LIU et al. , 2012).

São frequentemente empregados dois tipos de métricas para avaliar a rapidez de resposta

de um sensor. O primeiro destes é o tempo de resposta ($T_{res}$), esse é o tempo necessário para ocorrer uma variação de 90% do sinal do sensor após a introdução do gás de análise, em relação a condição apresentada no gás de referência (PATIL et al. , 2015). O segundo parâmetro frequentemente utilizado é o tempo de recuperação $T_{rec}$, referindo-se ao período exigido para que a resposta do sensor retorne a 90% do valor apresentado no gás de referência após a retirada do gás de análise (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005). No contexto de uma atmosfera oxidante, o tempo de resposta e o tempo de recuperação são definidos na Fig. 7.

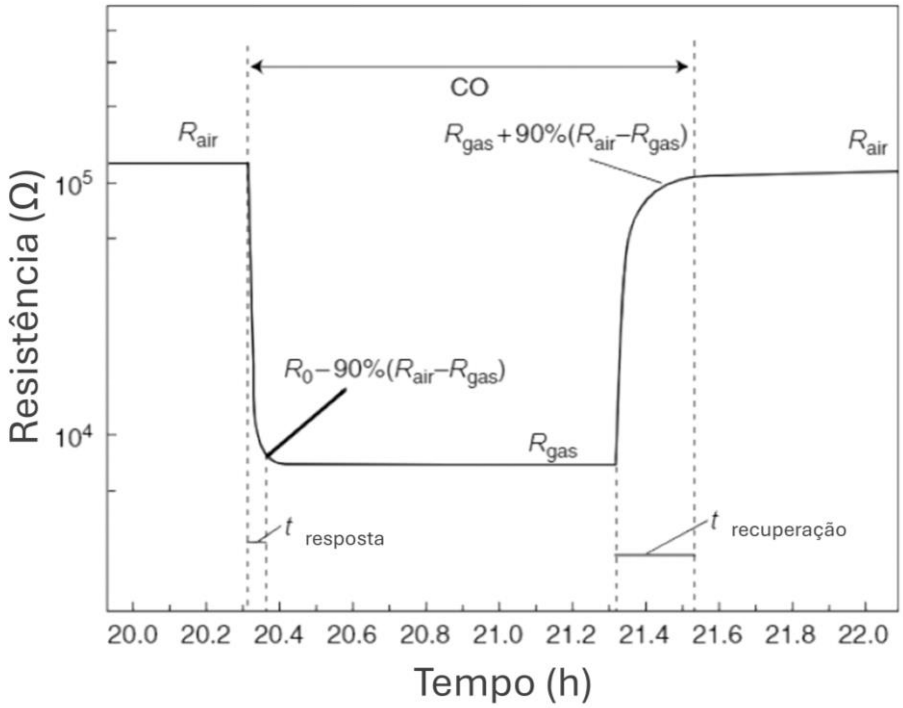



**Fig. 7 -** Velocidade de resposta de um sensor em uma atmosfera oxidante, onde $R_0$ representa a resistência elétrica na ausência do gás analito;
**Fonte:** Adaptado (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005)

A reversibilidade diz respeito à capacidade de um sensor retornar ao seu estado original quando a concentração do gás de análise é removida. A estabilidade é a capacidade de um sensor de gás de reproduzir resultados por um determinado período, incluindo a manutenção da sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e tempo de recuperação. Um sensor ideal deve possuir alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, baixo tempo de resposta e tempo de recuperação e baixo custo de fabricação (MOSELEY, 2017).

Esses sensores detectam diversos poluentes como, CO, $H_2S$, $NH_3$, $SO_x$, $NO_x$, (DHALL

et al. , 2021). Por terem diversas aplicações, eles podem ser usados nos ramos automotivos, comerciais, industriais e de monitoração ambiental (DHALL et al. , 2021). A classe de sensores pertencentes aos óxidos metálicos semicondutores mais estudados são os que possuem os seguintes materiais como base: $SnO_2$, ZnO e $WO_3$ (MOSELEY, 2017). Entretanto, atualmente, os materiais que possuem o molibdênio em sua composição estão sendo amplamente estudado no sensoriamento de VOCs (LIU et al. , 2023; WANG et al. , 2023; YANG et al. , 2016;WANG L. et al. , 2018).

## 2.8 Compostos orgânicos voláteis

O termo “Compostos orgânicos voláteis” ou do inglês "*Volatile Organic Compounds*" (VOCs), é definido pela *Environmental Protection Agency (EPA)* [1] como qualquer composto que participe de reações fotoquímicas atmosféricas; no entanto, houve tentativas subsequentes de fornecer uma definição mais quantificada. O resultado foi que VOCs são considerados compostos orgânicos com pressão de vapor maior que 10 Pa a 25°C, ponto de ebulição de até 260°C à 1 atm com 15 ou menos átomos de carbono (WILLIAMS; KOPPMANN, 2007). Diferente dos poluentes inorgânicos como o $NO_x$, os VOCs são encontrados em concentrações mais elevadas em ambientes internos do que externos (COLLS; TIWARY, 2017). As emissões de compostos orgânicos voláteis, como carbonilas, acetonas, álcoois, alcanos, alcenos, ésteres, éteres, compostos aromáticos e amidas causam grande preocupação para a sociedade por conta dos impactos na qualidade do ar (MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016).

Estima-se que existem entre 50 e 300 diferentes tipos de VOCs que podem ser encontrados em qualquer momento no ar das escolas, casas, escritórios (COLLS; TIWARY, 2017). Esses compostos estão sendo identificados como altamente tóxicos e carcinogênicos, pelas agências de segurança ambiental - *National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH), Environmental Protection Agency (EPA) and European Agency for Safety and*

[1] https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/what-are-volatile-organic-compounds-vocs

*Healthat Work (EU-OSHA)* – essas agências estabeleceram limites de exposição a eles em ambientes internos (KUMAR et al. , 2015). Além dos problemas relacionados com a qualidade do ar atmosférico os VOCs também podem ser considerados biomarcadores não invasivos (FLEISCHER et al. , 2001; WANG; WANG, 2013).

Biomarcador segundo a *International Programme on Chemical Safety*, liderada pela *World Health Organization* (*WHO*) em coordenação com o *United Nations* e a *International Labor Organization*[2] *é*: "uma substância, estrutura, ou processo que pode ser medido no corpo humano ou em seus produtos que pode predizer problemas na saúde". Por exemplo, a acetona que pode estar presente no hálito e ser relacionada com o diabetes mellitus, ou o monóxido de nitrogênio que está relacionada a inflamações pulmonares, como asma (FLEISCHER et al. , 2001; WANG; WANG, 2013). A utilização de biomarcadores para análises qualitativas possui diversas vantagens em relação as técnicas tradicionais de diagnóstico, elas são técnicas menos invasivas, e podem ser utilizadas em cuidados domésticos iniciais (FLEISCHER et al. , 2001). Além disso, os equipamentos que possuem sensores químicos como quantificador têm vantagens em relação ao custo-benefício e tamanho compacto (WANG; WANG, 2013).

## 2.9 Produção de acetona no hálito

O ciclo de produção de acetona é uma parte essencial do processo metabólico conhecido como cetogênese (NELSON; COX, 2002). A cetogênese é um processo metabólico que ocorre quando os níveis de glicose no corpo são insuficientes para atender às necessidades energéticas dos tecidos, como durante o jejum prolongado, dietas com baixo teor de carboidratos ou em casos de diabetes não controlada. Nesses cenários, a glicose, que normalmente é a principal fonte de energia para o corpo, está em falta (BAYNES; DOMINICZAK, 2019).

Quando os níveis de glicose são baixos, o corpo começa a mobilizar os ácidos graxos

[2] WHO International Programme on Chemical Safety Biomarkers in Risk Assessment: Validity and Validation. 2001. Disponível em: http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc222.htm. Acesso em: 05 de nov. de 2022

armazenados nas células adiposas. Os ácidos graxos são transportados para as mitocôndrias, as "usinas de energia" das células, onde passam por um processo chamado beta-oxidação (BAYNES; DOMINICZAK, 2019; NELSON; COX, 2002). A beta-oxidação quebra os ácidos graxos em unidades de acetil-CoA, que são intermediários metabólicos. Nesse momento inicia-se o ciclo de produção de acetona: quando a oferta de glicose é limitada, os níveis de oxaloacetato, um intermediário importante no ciclo de Krebs (ou ciclo do ácido cítrico), também podem estar reduzidos. O oxaloacetato é necessário para completar o ciclo do ácido cítrico e metabolizar completamente o acetil-CoA. Se o oxaloacetato for escasso, o excesso de acetil-CoA é desviado para a formação de corpos cetônicos, como o acetoacetato (BAYNES; DOMINICZAK, 2019; NELSON; COX, 2002).

O acetoacetato pode ser convertido em outras cetonas, como o 3-β-hidroxibutirato, ou ser liberado na corrente sanguínea, a acetona é uma das cetonas produzidas no processo. As cetonas, incluindo a acetona, são então usadas como fonte alternativa de energia para diversos tecidos, incluindo o cérebro, que normalmente depende da glicose. Portanto, embora a cetogênese seja mais proeminente em situações de baixa disponibilidade de glicose, ela não é exclusivamente limitada a esses momentos (BAYNES; DOMINICZAK, 2019; NELSON; COX, 2002). Nas pessoas sem diabetes, em condições normais, ou seja, quando os níveis de glicose são suficientes, a produção de corpos cetônicos, incluindo a acetona, é geralmente menor e não é a principal fonte de energia do corpo, o que torna possível fazer o monitoramento desse biomarcador no hálito.

Diversos fatores podem afetar a concentração de acetona no hálito, como: idade, consumo de dieta cetogênica, fome, medicamentos, exercícios, comportamento de dependência, estilo de vida e profissão (ALIZADEH; JAMALABADI; TAVOLI, 2019). Por isso a detecção de acetona no hálito pode ser uma ferramenta útil e promissora para o diagnóstico de vários estados patológicos e pode ser usada para acompanhar a eficácia de

tratamentos em alguns distúrbios (ALIZADEH; JAMALABADI; TAVOLI, 2019).

A revisão realizada por Wang Z. e Wang C. (WANG; WANG, 2013) mostrou que os estudos de acetona no hálito tiveram início na década de 1950 e que diversos fatores que afetam a concentração de acetona já foram estudados e quantificados. Apesar do estudo de acetona no hálito ser recorrente, algumas técnicas analíticas que são utilizadas - cromatografia gasosa e espectroscopia de massa - são caras, os dispositivos não são portáteis e em alguns casos as respostas não são obtidas em tempos reais, o que leva a necessidade de desenvolvimento de sistemas portáteis como os equipamentos que possuem sensores químicos em seu sistema.

## 3 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

O objetivo geral desse trabalho foi desenvolver heteroestruturas a partir da adição $Y_2O_3$ no α-$MoO_3$ e analisar os materiais sintetizados para o sensoriamento de acetona. Para alcançar esse objetivo geral o trabalho foi desenvolvido da seguinte forma:

- Síntese das nanoestruturas da heterojunção $MoO_3/Y_2O_3$ em diferentes proporções e em diferentes metodologias;
- Caracterização da estrutura e morfologia dos materiais sintetizados;
- Realização das medidas sensoras para alguns dos principais VOCs, em especial para a acetona;
- Avaliação do seu potencial para o sensoriamento da acetona;

# 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O óxido de molibdênio foi produzido via síntese hidrotermal, utilizando duas rotas diferentes, enquanto a decoração foi realizada por meio da modificação do método de Pechini e em meio de hidróxido de sódio. Estudou-se a influência da presença de nanopartículas de $Y_2O_3$ sobre as nanofitas de α-$MoO_3$, nas diferentes condições sintéticas utilizadas. A síntese dos materiais e as técnicas de caracterização utilizadas serão apresentados nesta seção.

Os materiais utilizados neste trabalho foram: molibdato de amônio tetrahidratado (AHM; $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$) (Aldrich, 99,9% de pureza), nitrato de ítrio(III) hexahidratado $Y(NO_3)_3.6H_2O$ (Aldrich, 99,9% de pureza), ácido nítrico ($HNO_3$) 65% (m/m) (Dinâmica), ácido cítrico (Ac) (Aldrich, 99,5% de pureza), etilenoglicol (Aldrich, 99% de pureza), propilenoglicol (Aldrich, 99% de pureza), isopropanol (Aldrich, 99,5% de pureza) e polietilenoglicol (Aldrich, 99% de pureza).

## 4.1 Síntese do óxido de molibdênio com precursor nitrato de ítrio(III) hexahidratado e polietilenoglicol

O estudo de Huang e sua equipe (HUANG et al. , 2018) forneceu a base para estabelecer as condições sintéticas e o uso do equipamento de laboratório para a produção do óxido de molibdênio a partir do AHM e PEG. O processo começou com a dissolução de 0,4120g de (AHM) e 0,1300g de PEG em 10 mL de água. Após a completa dissolução dos materiais, adicionou-se 1,67 mL de HCl à solução, que foi então agitada por 60 minutos.

O material resultante foi transferido para um recipiente de teflon e posteriormente colocado em uma autoclave. A reação hidrotermal ocorreu a 165°C com uma taxa de aquecimento de 10°C $min^{-1}$ na mufla, estendendo-se por 24 horas. Após esse período, o sólido azul obtido foi submetido a três lavagens com etanol e água, utilizando uma centrifuga com rotação de 10 000 rpm por 10 minutos. O material foi submetido à secagem a 60°C por 240 minutos, seguida de calcinação na mufla a 400°C por 190 minutos, resultando em um sólido branco. Esse produto foi denominado como $MoO_3$-PEG.

### 4.2 Síntese da heteroestrutura de óxido de ítrio/óxido de molibdênio em meio de hidróxido de sódio

Inicialmente, foram adicionados 0,0017g de $Y(NO_3)_3.6H_2O$ em um eppendorf de 3 mL. Em seguida, para ajustar o pH do meio, adicionou-se 1,5 mL de água e basificou-se o meio utilizando NaOH (1M) até atingir o pH 11, medido por meio de papel indicador. Posteriormente, adicionou-se 0,0050g de $MoO_3$-PEG. A mistura foi submetida a uma agitação contínua por 60 minutos para garantir a homogeneização e reação completa entre os reagentes.

O material foi submetido a três lavagens repetidas com cada solvente, etanol e água, depois ele foi transferido para um cadinho de porcelana que foi aquecido a 80°C, por 4h. Após a secagem, o material foi submetido à calcinação a 500°C por 3h. Variou-se a concentração da solução de nitrato de ítrio a fim de se obter as seguintes concentrações de óxido de ítrio na heteroestrutura 0,5%, 1,0%, os materias sintetizados foram nomeados como MY-05OH e MY-1OH, respectivamente.

### 4.3 Síntese da heteroestrutura de óxido de ítrio/óxido de molibdênio (PEG) - Pechini

Foram solubilizados o Ac e o $Y(NO_3)_3.6H_2O$ na solução de água e etanol com volume total de 1 mL, a solução resultante ficou incolor. Após a dissolução completa (5min) foi adicionado o etilenoglicol, a solução resultante continuou incolor. Após 30 minutos à 85ºC foi adicionado o $MoO_3$-PEG em conjunto com 140 microlitros de água com agitação por 5 minutos, posteriormente o material foi resfriado a temperatura ambiente em continua agitação por 1h. Finalmente, o material foi calcinado a 400°C. Ao retirar o material da mufla seu aspecto era branco/azulado, as paredes do cadinho ficaram pretas, o material foi removido e macerado e levado a um cadinho com uma superfície maior para o pó ficar mais disperso. O material foi novamente calcinado à 700ºC por 2h e como produto final foi obtido um pó branco. Variou-se a concentração da solução de nitrato de ítrio a fim de se obter as seguintes concentrações de óxido de ítrio na heteroestrutura 0,5%, 1,0% e 5%, os materias sintetizados foram nomeados como MY-05P, MY-1P e MY-5P, respectivamente.

### 4.4 Síntese do óxido de molibdênio a partir de AHM e ácido nítrico

Os reagentes iniciais foram o AHM e o $HNO_3$, foi adicionado 1,000g de AHM em 10 mL de uma solução recém preparada de ácido nítrico 1 mol $L^{-1}$. Como mostrado pelo trabalho de Lou e Zeng (2002) o tempo após a preparação da solução ácida pode afetar a morfologia do material. Portanto, a fim de reprodutibilidade é importante utilizar uma solução recém preparada. Após agitar por 30 min em temperatura ambiente a solução incolor foi levada para um recipiente teflon com capacidade máxima de 15 mL. O recipiente foi colocado em uma autoclave, e levado ao forno mufla onde é aquecido por 24h à 200°C. A mistura resultante foi seca a 80ºC por 6h, obteve-se um pó branco que teve sua massa final entre 90% a 95 % em relação a massa inicial do precursor. O material produzido foi denominado $MoO_3$–$HNO_3$

### 4.5 Solução Pechini

Foram preparadas três soluções contento o cátion $Y^{3+}$ pelo método Pechini (DIMESSO, 2018; YOKOTA et al. , 1999). Inicialmente, foi elevada a temperatura da água à 40°C e em seguida foram adicionados 6,8023 g de ácido cítrico e X gramas de $Y(NO_3)_3.6H_2O$ (X = 0,0500; 0,1000g; 0,5000g). Após a solubilização completa dos dois reagentes, a temperatura da solução foi elevada para 200°C, após a solução apresentar um aspecto amarelado e borbulhamento excessivo adicionou-se 2,00 mL de etilenoglicol e 2,00 mL de $H_2O$. O aquecimento da chapa foi desligado, a solução foi resfriada a temperatura ambiente com agitação e a viscosidade das soluções foram ajustadas com adição de água para aproximadamente 170 cP em um reômetro modelo *Ametek Brookfield* LVDV3T™.

### 4.6 Heteroestruturas a partir da solução Pechini

Os filmes de óxido de molibdênio e as três heteroestruturas propostas foram preparados em superfícies de alumina e vidro pelo método de drop-casting. O processo de preparação não depende do substrato utilizado.

Inicialmente, foi preparado um filme de $MoO_3$–$HNO_3$. Para isso, o sólido foi disperso em isopropanol, utilizando-se uma proporção de 0,0100 g em 200 μL. Essa mistura foi mantida em ultrassom por 20 minutos. Após esse tempo, o material foi depositado sobre o substrato de

forma a cobri-lo completamente. Para eliminar completamente o solvente, o material foi seco em uma estufa a 60 °C por 4 horas. Em seguida, foram adicionados 100 μL da solução Pechini sobre o filme de $MoO_3$–$HNO_3$ recém-preparado. O filme foi levado ao spincoater modelo *Laurell - WS-400-6NPPB,* centralizado e rotacionado com aceleração máxima e velocidade de 2500 rpm e 4000 rpm por 10 segundos em cada velocidade. Esse procedimento foi realizado para as três soluções Pechini sintetizadas. O filme, agora com aspecto úmido, foi levado à mufla para ser aquecido em dois estágios: o primeiro a 400 °C por 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 3 °C por minuto, e o segundo a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 1 °C por minuto. A diferença em relação ao filme de $MoO_3$ é que este não recebeu a adição da solução Pechini.

Para facilitar a discussão dos resultados os materiais foram denominados levando em consideração a massa inicial de ítrio na solução. O filme da heteroestrutura que foi produzida a partir da solução Pechini com massa inicial de 0,05 g nitrato de ítrio hexahidratado foi chamado de MY005. Logo, os outros são MY010 e MY050. Desejava-se produzir um filme de óxido de ítrio por meio desse método para fins comparativos, entretanto isso não foi possível devido à baixa aderência desse material com os substratos.

## 4.7 Caracterização físico-química

Os filmes produzidos passaram por uma caracterização de suas propriedades estruturais, morfológicas e de superfície. Para isso, foram utilizadas diversas técnicas analíticas, como Espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

### 4.7.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para investigar as fases cristalinas que os materias foram sintetizados. A caracterização foi realizada em um difratômetro Rigaku, (RINT 2000) com ânodo rotativo de cobre usando radiação Cu-Kα1 (1,5418 Å) e monocromador curvo

de grafite. A varredura foi realizada em um intervalo de ângulos de Bragg (2θ) de 10 a 80º. Para identificar as fases obtidas, foi realizada uma comparação entre os difratogramas das amostras com os padrões cristalográficos do banco de dados JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data) utilizando o software Search-Match para análise.

Para fazer as análises dos filmes os materiais foram analisados sob substrato de vidro, a escolha do substrato de vidro foi realizada por conta de sua estrutura amorfa, dessa forma caso o feixe de raio-X ultrapassasse o filme e interagisse com o substrato não haveria picos interferentes a identificação dos planos da amostra.

### 4.7.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

O espalhamento Raman é originado a partir da polarização eletrônica causada pela radiação ultravioleta, visível ou infravermelha. Quando uma molécula é irradiada por uma frequência v são emitidas pela molécula radiações de frequência $\upsilon$ (espalhamento Rayleigh) e $\upsilon$ +- $\upsilon_i$ (espalhamento Raman), essas emissões ocorrem devido à polarização eletrônica induzida pela energia irradiada sobre ela. Apesar do espalhamento Rayleigh apresentar espalhamento muito mais intenso que o Raman é possível observar o último utilizando uma fonte emissora suficientemente forte.

Ao utilizar a técnica Raman nesse trabalho buscamos identificar se duas espécies são idênticas, como cada molécula apresenta sua própria frequência de vibração natural e como dois tipos diferentes de compostos estão em ambientes químicos diferentes o espalhamento Raman de dois materiais diferentes nunca são idênticos. A espectroscopia Raman também foi utilizada para a obtenção de informações estruturais de uma molécula. Como a frequência vibracional de cada ligação química ocorre em regiões específicas é possível identificar qual o tipo de ligação química presente. Essas medidas foram realizadas em um espectrômetro Raman Horiba Jobim Yvon LabRAM HR equipado com uma câmera CCD modelo DU420A-OE-325 e laser de 632 nm. Os espectros foram obtidos na região de 1200-100 $cm^{-1}$.

### 4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV)

A caracterização morfológica do material iniciou com a utilização da FEG-MEV. Essa técnica permite uma caracterização morfológica detalhada da superfície dos materiais, como a forma, homogeneidade superficial e a existências de defeitos na estrutura. Além disso, nesse trabalho poderíamos identificar diferentes formatos já que foi sintetizado uma heteroestrutura com dois compostos diferentes. De forma geral, nessa técnica um feixe de elétrons interage com o analito gerando elétrons secundários que possuem baixa energia (<50 eV) e elétrons retroespalhados, que são elétrons de alta energia que foram refletidos elasticamente pela amostra. No primeiro caso, temos informações relacionadas com a topografia tridimensional da amostra, já no segundo caso tem-se informações qualitativas a respeito dos elementos presentes na amostra.

Nesse trabalho a FEG-MEV foi utilizada apenas para caracterizar morfologicamente os materiais presentes, por isso foram utilizados apenas sinais de elétrons secundários. O equipamento utilizado para realização dessa análise foi o microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo (Marca JEOL, modelo JSM-IT500HR) equipado com espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS). Para a obtenção das imagens de MEV, os filmes foram analisados sob substrato de alumina e recobertos com ouro para proporcionar uma melhor condutividade elétrica, a distância de trabalho foi ajustada para 5 mm, a corrente utilizada foi de 30 mA e a tensão do feixe foi ajustada para 4 kV.

### 4.7.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A utilização dessa técnica juntamente com a difração de elétrons por área selecionada (SAED) e a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) permitiu complementar a caracterização morfológica do material bem como obter informações estruturais das heteroestruturas sintetizadas. (GOLDSTEIN *et al.* , 2017). Os equipamentos que foram utilizados para a realização dessa análise foi o MET de marca Philips, modelo CM200 equipado com EDS para os materiais MY-05OH e MY-05P e o FEI *Tecnai* G² F20 HRTEM

também equipado com detectores de EDS para o MY-005 e MY-050.

Na MET podem ser observados o contraste de difração, nesse caso, quanto maior for a semelhança entre a orientação de crescimento da amostra e o feixe de elétrons maior será a quantidade de elétrons difratada, tornando essas partes mais escuras em uma imagem de campo claro. Também pode ser observado o contraste de massa, nesse tipo de contraste as partes mais escuras da imagem estão relacionadas com as partes mais espessas ou com os elementos mais pesados da amostra visto que menos elétrons passaram através dela.

Além disso, a técnica de SAED permitiu o conhecimento da estrutura e da orientação que o material cresce o que auxiliou no conhecimento estrutural do material (GOLDSTEIN *et al.* , 2017). A HRTEM possibilitou a obtenção de imagens em escala atômica da amostra, detalhando os planos atômicos, empilhamento, defeitos cristalográficos, contornos de grão etc. Neste trabalho, todas essas técnicas associadas à microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas para fazer uma caracterização mais ampla das nanoestruturas sintetizadas.

Para a obtenção das imagens de MET e das suas técnicas associadas, os filmes foram obtidos no substrato de alumina raspados para um eppendorf e solubilizados com isopropanol. Cada suspensão foi então colocada em um limpador ultrassônico por 20 minutos com o intuito de desaglomerar o material nela contido, finalmente uma gota da suspensão foi depositada sobre grades de cobre recobertas com um filme ultrafino de carbono.

#### 4.7.5 Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

Ambos os equipamentos utilizados para realizar a MEV e a MET eram equipados com EDS, a utilização dessa técnica permitiu a identificação dos elementos presentes nas amostras. O feixe de elétrons gerado no microscópio pode ter energia suficiente para possibilitar a emissão de elétrons e de raios-X da superfície da amostra. No balanço energético para o átomo retornar ao seu estado de energia inicial - o elétron foi retirado da camada interior do átomo pela interação com o elétron de alta energia do feixe incidente - há uma liberação de energia na forma da radiação eletromagnética. Esse processo resulta na formação do espectro de raio-X e

as energias que foram utilizadas na obtenção desse espectro são características de cada elemento químico que as gerou. A partir da utilização de padrões adequados essa técnica pode ser utilizada para quantificar os elementos químicos presente na amostra, entretanto nesse trabalho essa técnica foi utilizada de forma qualitativa e não quantitativa.

### 4.8 Medidas elétricas

Para identificar as respostas dos materiais preparados em função do sensoriamento dos gases alvos foi utilizado uma câmara hermeticamente fechada com entrada e saída para gases. Essa câmara foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa do IQ-UNESP no trabalho de Silva (2016), e possui seis canais de medidas individuais, com aquecimento através do sistema self-heating. Isso possibilita a realização e aquisição das medidas de seis amostras simultâneas com o mesmo gás de análise e em temperaturas variadas para cada amostra. Entretanto, nesse trabalho foi utilizado uma temperatura de 400ºC e por isso foi necessário utilizar apenas dois dispositivos simultâneos para não danificar o equipamento e assegurar uma leitura com maior precisão das resistências.

Para a produção dos dispositivos sensores, os materiais foram sintetizados sob eletrodos interdigitais. Esses eletrodos são constituídos de substrato de alumina com trilhas de platina e foram desenvolvidos no trabalho de Silva (2016). As respostas das amostras (corrente elétrica) foram monitoradas e coletadas pelo método de duas pontas utilizando uma unidade de aquisição (DAQ), comutação e registro de dados LXI (Agilent, modelo 34972A) integrada ao módulo (34908A) de comutação multiplexador de 40 canais. O controle de temperatura foi feito com o sistema de aquecimento self-heating utilizando uma fonte de tensão DC (Marca SORENSEN – modelo XDL 35-5TP) ligada a um circuito divisor de corrente, sendo os potenciômetros ligados a cada canal responsável pelo controle da temperatura.

Durante a exposição cíclica os analitos são diluído em ar seco (gás de referência), processo que é facilitado por controladores de fluxo de massa (GV50A, MKS, Andover, MA, EUA). Pulsos com concentrações de analito de 5, 10, 25 e 50 ppm foram liberados por 30

minutos, seguidos por exposições de 60 minutos de ar sem analito. O fluxo total de gás (gás do analito mais ar sintético) foi mantido constante em 200 sccm durante as medições.

Os sensores foram mantidos com passagem de ar seco por 12 horas em cada temperatura de operação para alcançar uma resistência de linha de base estável. O controle de temperatura foi alcançado ajustando a corrente no elemento aquecedor por meio de uma fonte de alimentação externa. (DLM 40-15, Sorensen, AMETEK, Berwyn, PA, EUA). Os aquecedores, servindo como trilhas metálicas, foram situados no lado oposto do substrato de alumina, as medições foram conduzidas a 400 °C. Testou-se a resposta do material para a acetona, etanol, hidrogênio, metano e acetileno. O controle remoto e a aquisição de dados do fluxo de gás, temperatura de operação e resistência do sensor foram monitorados usando software de computador dedicado (SILVA, 2016). Os dados obtidos foram tratados inicialmente com o software desenvolvido pelo grupo de pesquisa.

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção detalha as etapas necessárias para desenvolver uma metodologia de síntese de heteroestrutura com maior controle morfológico, diversas sínteses foram realizadas e caracterizadas, conforme será mostrado adiante. As sínteses dos materiais que não atingiram os objetivos de pesquisa foram substituídas por novas metodologias, e os materiais previamente obtidos não foram incluídos nas caracterizações subsequentes. Para a escolha dos materiais que seriam analisados considerou-se também a disponibilidade de equipamentos e o gerenciamento do tempo do projeto. Por exemplo, na MET, foram analisados apenas o MY005 e o MY050, e não foi possível estudar as respostas elétricas do MY010 e MY005. Nas medidas elétricas, optou-se por analisar o composto puro e o MY-050 para obter uma noção geral do comportamento elétrico em relação à presença do decorante máximo.

## 5.1 Crescimento das nanoestruturas de α-óxido de molibdênio (PEG)

Na síntese do óxido produzido a partir do AMH e PEG em meio ácido, o produto é um sólido que apresenta coloração azul. No artigo utilizado como base (HUANG et al. , 2018) para essa rota sintética os autores, a partir da difração de raio-X, afirmaram que a estrutura cristalina desse sólido está relacionada com a da fase α-$MoO_3$. De forma geral, a literatura especializada apresenta que o óxido de molibdênio nessa fase é alcançado após calcinação acima de 400ºC (DE MEDEIROS; FARIAS; DOS SANTOS, 2021). A discussão presente no artigo de Huang e colaboradores (2018) está relacionada com a quantidade de ácido clorídrico presente na síntese. Os autores propõem que a concentração elevada de $H^+$ faz com que o produto da síntese hidrotermal seja a fase α-$MoO_3$, não sendo necessária a calcinação à 400ºC.

Como o objetivo do presente trabalho é obter a estrutura ortorrômbica do óxido de molibdênio foram realizadas caracterização dos materiais antes da calcinação e após a calcinação de 400°C denominadas $MoO_3$-SC e $MoO_3$-PEG, respectivamente. A preferência pela estrutura ortorrômbica está relacionada a sua maior estabilidade térmica, quando comparada a outra fase do óxido de molibdênio, h-$MoO_3$ (DE MEDEIROS; FARIAS; DOS

SANTOS, 2021). Essa estabilidade térmica é fundamental para as aplicações desejadas além de possuir um desempenho de detecção superior (YAO et al. , 2012).

No DRX apresentado na Fig. 8, foram comparados os picos cristalográficos da amostra antes da calcinação e após a calcinação. Foram indexadas as fichas da estrutura hexagonal e ortorrômbica do óxido de molibdênio. Os picos da ficha JCPDS nº. 21-569 estão relacionados com as distâncias interplanares da estrutura hexagonal do óxido de molibdênio e os picos da ficha JCPDS nº. 05-0508 com a estrutura ortorrômbica desse óxido. O DRX do $MoO_3$-SC apresentou picos que podem estar relacionados com a estrutura hexagonal e ortorrômbica. Portanto, nas condições de síntese utilizada nesse trabalho, a calcinação se fez necessária para obtenção da estrutura ortorrômbica do óxido de molibdênio sem a presença de outras fases. Após a calcinação observou-se que os picos de difração registrados podem ser associados apenas aos do α-$MoO_3$ ortorrômbico, mantendo os seis picos principais correspondentes aos planos cristalográficos de (020), (110), (040), (021) e (060) em $2\theta$ = 12,80º, 23,20º, 25,70° 27,30°, 39.00°, respectivamente. A análise do DRX apresentada mostrou que os picos dominantes, que possuem maior intensidade, estão relacionados a família pertencente aos planos (0k0), o que indica um elevado crescimento anisotrópico do α-$MoO_3$ ortorrômbico (SONG et al., 2016)**,** como será mostrado adiante isso está de acordo com a análise das distâncias dos planos cristalinos observados na análise de HRTEM.

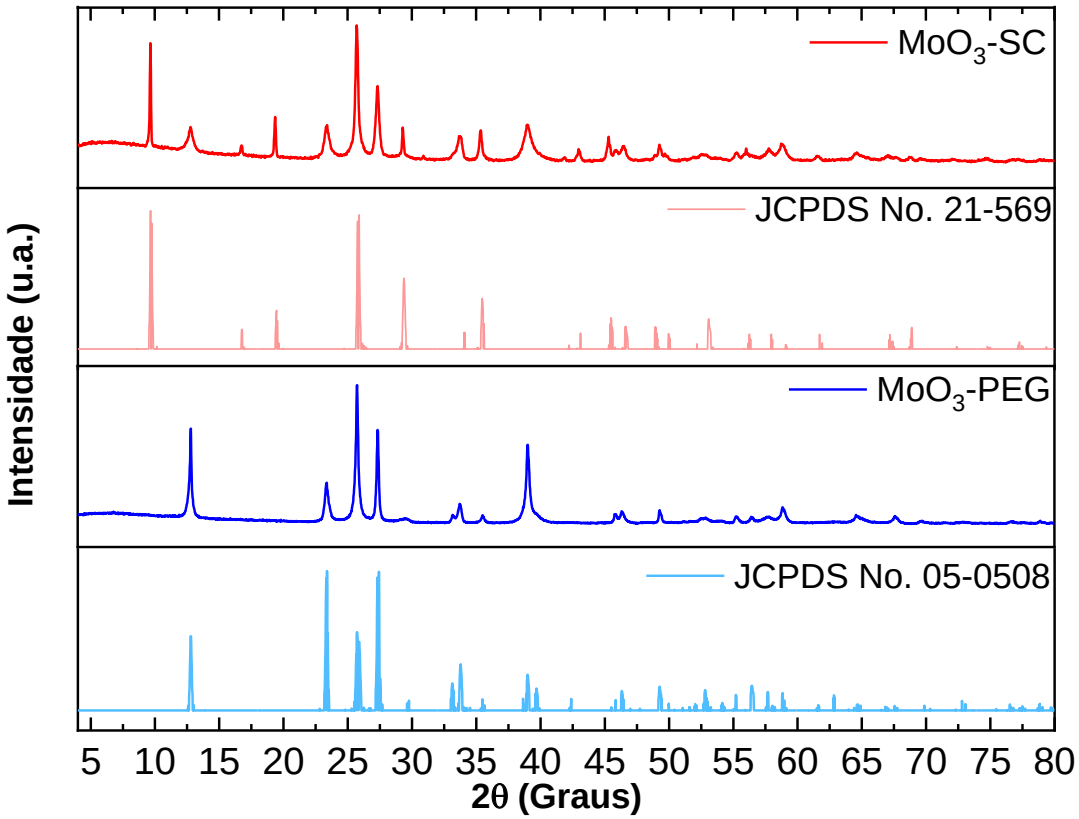



**Fig. 8 –** Difratograma de raio – X das amostras $MoO_3$-SC, $MoO_3$-PEG e das fichas JCPDS nº. 21-569 (estrutura hexagonal) e do JCPDS nº. 05-0508 (estrutura ortorrômbica).
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Essa metodologia de síntese faz uso de um polímero (PEG) para influenciar o crescimento das nanoestruturas de $MoO_3$, possibilitando a obtenção das formas desejadas para aplicações sensoras (HUANG et al. , 2018) (CAO; ZHAO; XU, 2019). À medida que a quantidade de PEG é adicionada, ocorre uma aglomeração mais compacta das estruturas lamelares, proporcionando uniformidade no formato das nanoestrutura (HUANG et al. , 2018). As imagens de MEV-FEG representadas na Fig. 9 mostram que a síntese que utiliza o precursor AMH forma estruturas em formato de placas, com largura e espessura variadas.

Os falhas na superfície das estruturas das nanoplacas da Fig. 9 pode indicar que elas se sobrepõem em camadas, outro ponto interessante de ser observado é o fato de que algumas bordas estão nos formatos circulares o que não é esperado para estruturas ortorrômbicas que possuem os ângulos α, β, γ iguais a 90º. Os defeitos e a não formação de estruturas com esses ângulos de 90º podem estar relacionados a quantidade de PEG utilizada durante a síntese.

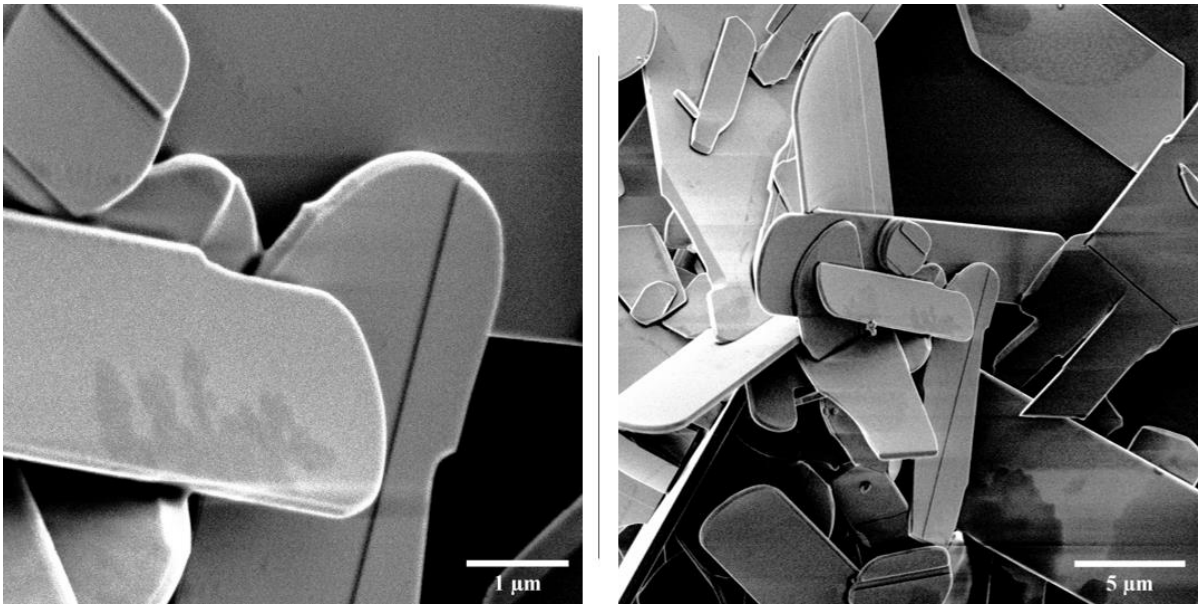



**Fig. 9 -** Imagens de FEG-SEM de $MoO_3$ - PEG
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A morfologia e a estrutura das nanofitas de α-$MoO_3$-PEG preparadas foram caracterizadas por TEM. Uma imagem de TEM em baixa magnificação das nanoplacas de α-$MoO_3$-PEG é mostrada na Fig. 10a, os produtos obtidos têm uma estrutura em forma de nanoplacas, o que está de acordo com as imagens de MEV. A largura das nanofitas de α-$MoO_3$-PEG da Fig. 10a é inferior a 1,0 µm, com a maioria dos valores na faixa de 200–400 nm. Uma imagem de α-$MoO_3$-PEG obtida por HRTEM, Fig. 10b, mostra que a distância entre os planos atômicos da nanoplacas é igual a 0,37 nm, o que é próximo da constante de rede c do α-$MoO_3$ (a = 0,3962 nm, b = 1,385 nm e c = 0,3697 nm), segundo a ficha JCPDS nº. 05-0508. A distância de 0,37 nm está relacionada com o plano (001), o que sugere que a direção e a orientação de crescimento preferencial do cristal, ocorre na direção [001]. (GAO et al., 2013). Esse fato é consistente com o resultado observado na análise de DRX, já que o crescimento anisotrópico do α-$MoO_3$ está relacionado a elevada velocidade de crescimento na direção cristalina de [001] (SONG et al., 2016; WANG et al., 2023; YANG et al., 2016).

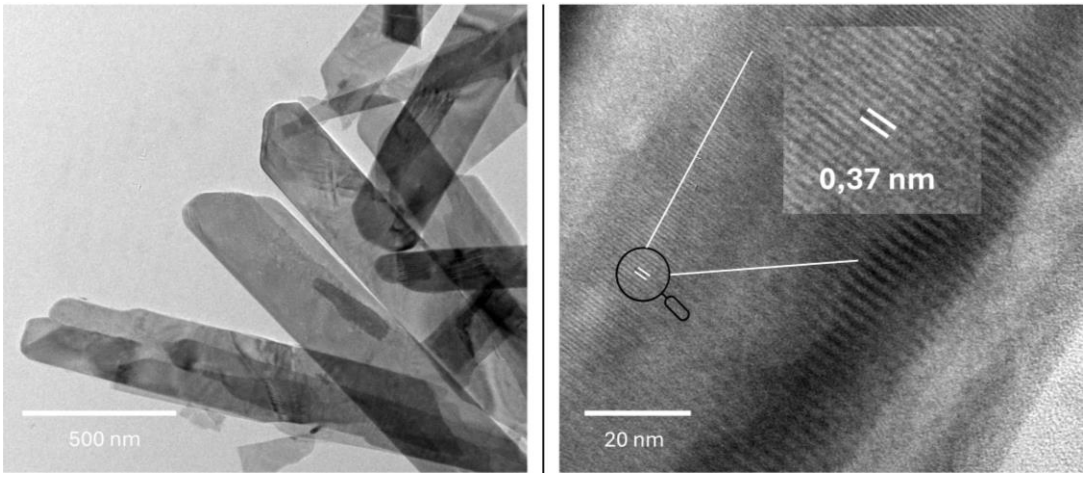



**Fig. 10 –** a) Imagem de MET de baixa magnificação e b) Imagem de alta resolução de MET do $MoO_3$-PEG
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A metodologia para obtenção da estrutura ortorrômbica do óxido de molibdênio mostrou resultados satisfatórios, particularmente em termos de repetibilidade e homogeneidade no formato das placas. Esse resultado foi suficiente para que as sínteses das heteroestruturas fossem realizadas, utilizando o α-$MoO_3$-PEG obtido nessa síntese como semente. No entanto, na tentativa de melhorar o controle no crescimento das placas paralelamente à tentativa de formação das heteroestruturas, foi testado um novo método de síntese do óxido de molibdênio, como será mostrado na seção 5.4.

## 5.2 Síntese da heteroestrutura de óxido de ítrio/óxido de molibdênio em meio de hidróxido de sódio

A primeira tentativa de formar uma heteroestrutura com os óxidos $MoO_3$ e $Y_2O_3$ foi feita usando o método de cooprecipitação. Para aplicar essa técnica, é necessário que uma das espécies envolvidas seja inicialmente solúvel e a outra insolúvel. Durante a síntese, ocorre uma alteração no processo que leva à precipitação da espécie solúvel sobre a insolúvel, resultando na heteroestrutura desejada (SHRUTHI; JAYABABU; REDDY, 2019; TSENG; LIN, 1989). Nesse processo, o óxido de molibdênio é insolúvel em meio aquoso enquanto o nitrato de ítrio hexahidratado é solúvel, ao tornar o meio básico com a adição de NaOH ocorre a precipitação de um sal básico tendo como cátion o $Y^{3+}$, o hidróxido de ítrio.

Devido as suas características gelatinosas o produto dessa síntese deveria ser semelhante

ao sistema núcleo-casca (core-shell). Nesse caso os núcleos seriam as partículas não dissolvidas de óxido de molibdênio e a casca o hidróxido de ítrio, recém precipitado, que após a calcinação se tornaria óxido de ítrio. As imagens de MEV-FEG representadas na Fig. 11, mostraram que não ocorreu a formação da estrutura núcleo-casca, independente das proporções utilizadas. Observou-se, uma diminuição no tamanho das nanoplacas quando comparadas com as imagens obtidas do $MoO_3$-PEG puro, Fig. 9.

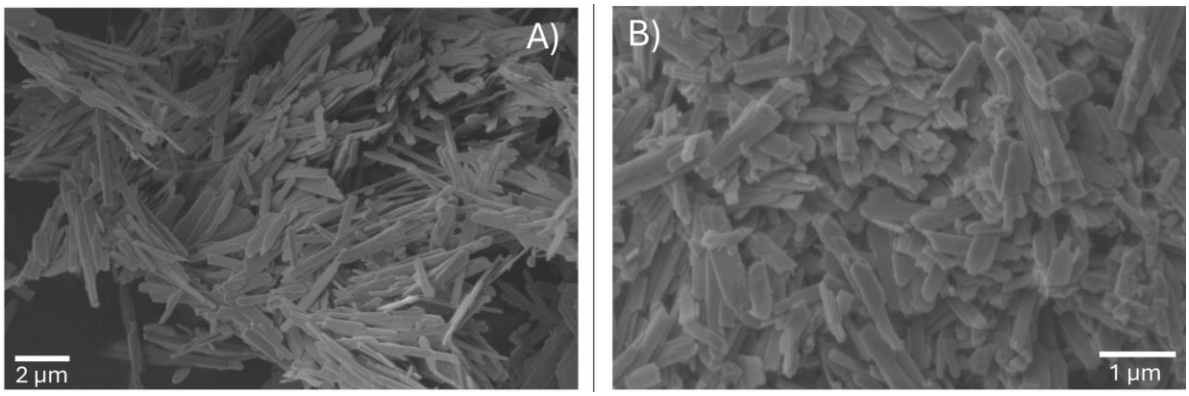



**Fig. 11 –** Imagem de MEV-FEG da heteroestrutura A) MY-05OH e B) MY-1OH
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Com o objetivo de estudar a composição e a estrutura dos materiais sintetizados foram realizadas análises de EDS para o MY-05OH além da análise de DRX para ambos os materiais. No mapeamento elementar obtido por EDS, foi observada a presença majoritária de molibdênio e oxigênio, que compõem principalmente as placas. Além disso, foram identificados ítrio e oxigênio formando partículas, conforme mostrado na Fig. 12. A Fig. 13 ilustra o espectro obtido por EDS do MY-05OH, confirmando a presença do metal ítrio pela linha de energia K, próxima a 2,0 keV.

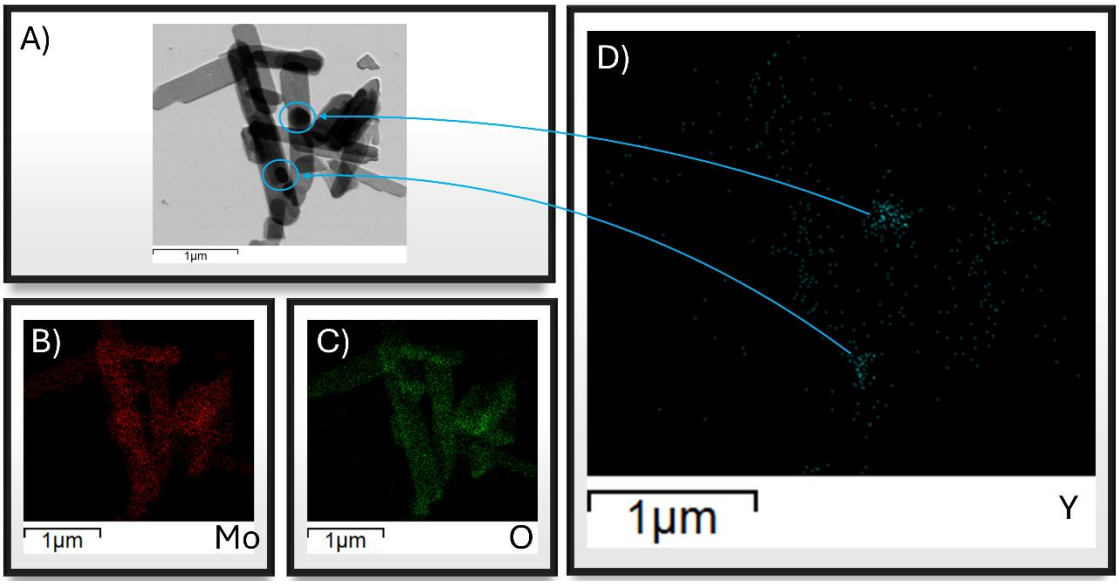



**Fig. 12 –** A) Imagem de MET de baixa resolução do MY-05OH. Mapeamento elementar obtido por EDS representando o molibdênio em vermelho (B) o oxigênio em verde (C) e o ítrio em azul (D), do MY-05OH.
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

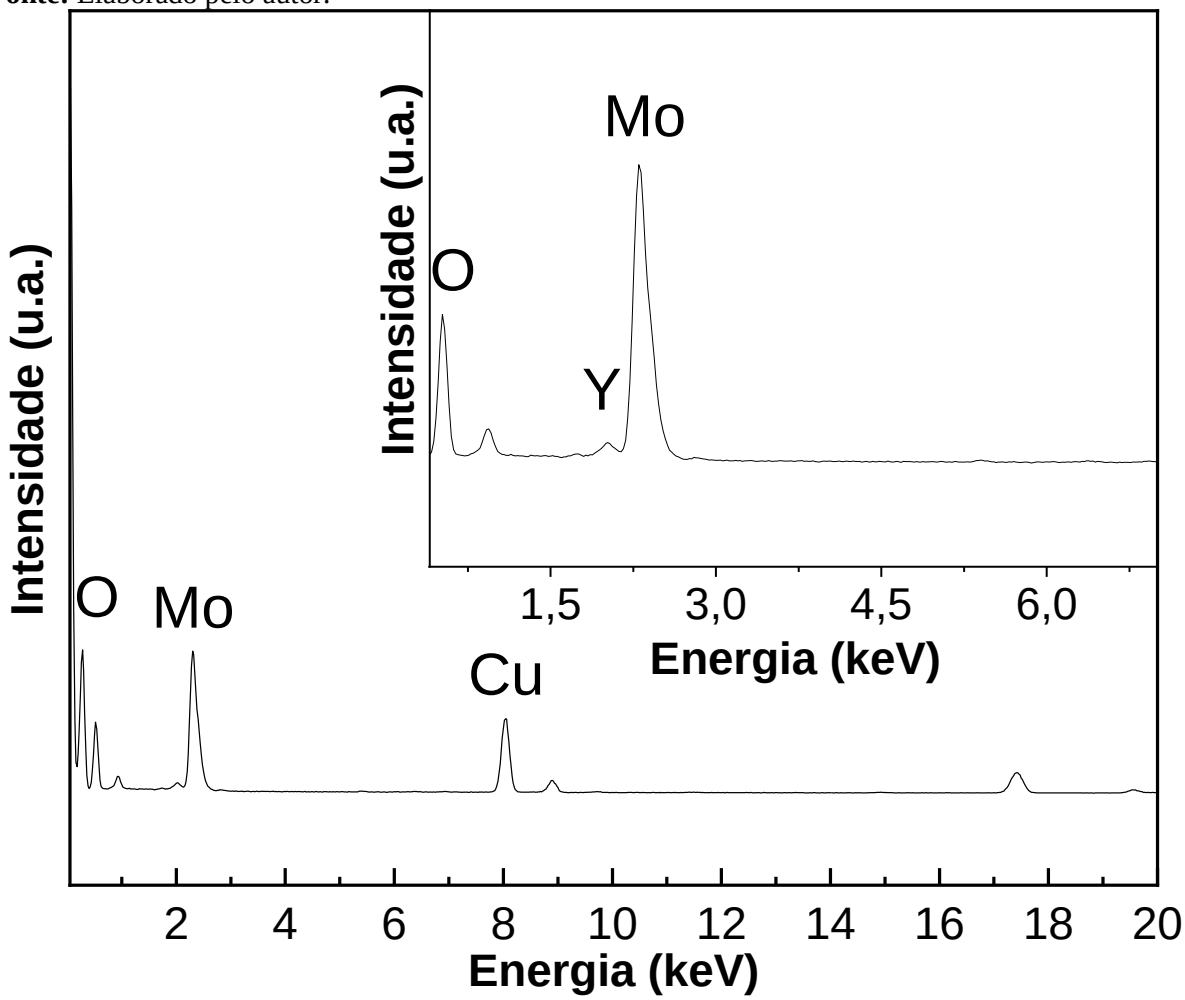



**Fig. 13 –** Espectro EDS mostrando os elementos presentes na amostra MY-05OH, no detalhe a indexação do espectro focando a região de 1 a 6,0 keV
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Vale ressaltar que as análises de EDS foram realizadas apenas para a amostra com

menor concentração de ítrio; assim, assumimos que o metal também estará presente na amostra com concentrações mais altas. Os picos adicionais observados no espectro EDS mostram que existem impurezas na heteroestrutura. Para verificar se o ítrio encontrado estava na forma de óxido, conduzimos um estudo dos planos cristalográficos desse material por meio do DRX. Compararam-se os planos cristalográficos do padrão de referência do óxido de ítrio com estrutura cúbica (ficha JCPDS nº 89-5591) e do óxido de molibdênio com estrutura ortorrômbica (ficha JCPDS nº 05-0508) com o difratograma obtido para o $MoO_3$-PEG, MY-05OH, e MY-1OH, conforme ilustrado na Fig. 14

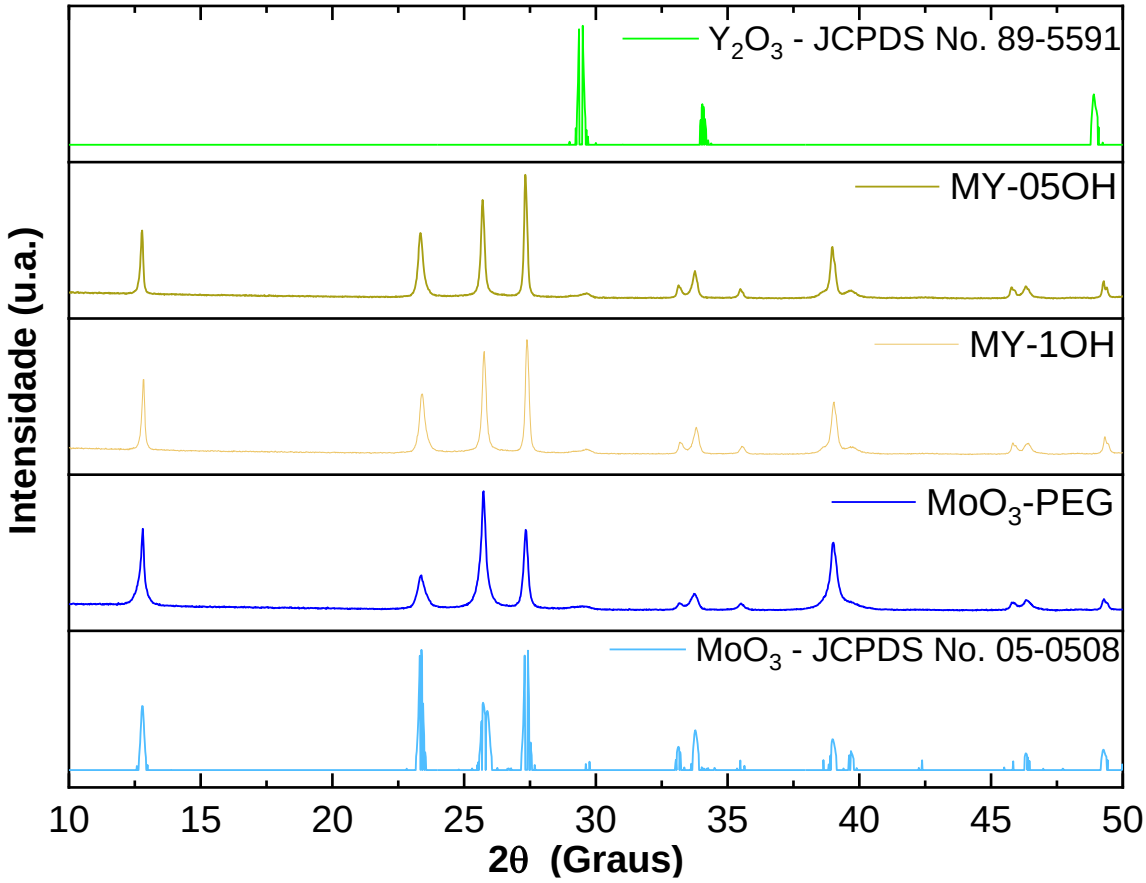



**Fig. 14 –** Difratograma de raio X das amostras $MoO_3$-PEG, MY-1OH, MY-05OH e das fichas catalográficas da estrutura ortorrômbica do α-$MoO_3$ (JCPDS No. 05-0508) e da estrutura cúbica do $Y_2O_3$ (JCPDS nº 89-5591).
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

O $Y_2O_3$ nesse material é cristalizado em uma estrutura cúbica de corpo centrado (JCPDS nº 89-559) com planos característicos (211), (222), (400), (332), (134), (440), (611), (622), (136), (444), (662) em 2θ = 20.31°, 29.15°, 33.59°, 39.55°, 43.23°, 48.35°, 53.01°, 57.41°,

58.99°, 60.39°, 78.43°, respectivamente. Já o α-$MoO_3$ é cristalizado na estrutura ortorrômbica (JCPDS No. 05-0508), devido às elevadas temperaturas de calcinação e pela presença dos seis picos principais correspondentes aos planos cristalográficos de (020), (110), (040), (021), (060) e (081), como discutido anteriormente, Fig. 8. Os padrões de DRX das heteroestruturas MY-05OH e MY-1OH revelaram que os picos principais da estrutura ortorrômbica do $MoO_3$ estão presentes nas heteroestruturas sintetizadas, ademais o pico de maior intensidade da estrutura cúbica do $Y_2O_3$ (222) pode ser observado com baixa intensidade no difratograma das heteroestruturas, Fig. 14, indicando a presença dessa fase no material sintetizado.

Dessa forma, com esse conjunto de análises pode-se confirmar que nos materiais MY-05OH e MY-1OH estão presentes o $MoO_3$ com estrutura ortorrômbica bem como o $Y_2O_3$ com estrutura cúbica, todavia a morfologia obtida não foi a esperada. A morfologia homogênea encontrada na MEV (Fig. 11) e a diminuição do tamanho das placas estão relacionadas com a recristalização do óxido de molibdênio já sintetizado. Esse fato ficou evidente pela nova orientação de crescimento observado nas heteroestruturas MY-05OH e MY-1OH, mostrado no difratograma da Fig. 14, essa nova direção e orientação de crescimento preferencial do cristal segundo Song e colaboradores (2016), ocorre na direção [001]. Assim, foi necessária uma metodologia que reduzisse o tempo de interação entre o material semente e a solução que formaria a heteroestrutura.

### 5.3 Síntese da heteroestrutura de óxido de ítrio/óxido de molibdênio (PEG) a partir do método Pechini

A partir desse momento, já haviam sido sintetizados o α-$MoO_3$ com morfologia de placa e as heteroestruturas MY-05OH e MY-1OH. Entretanto algumas questões ainda precisavam ser resolvidas para a construção de um material com um maior controle morfológico. A primeira delas estava relacionada a formação do óxido de molibdênio com maior controle morfológico que será discutida mais adiante e a segunda estava relacionada a recristalização desse óxido durante a formação da heteroestrutura.

A partir do estudo das morfologias anteriores destacou-se que o óxido de molibdênio não poderia estar presente em um meio que fosse capaz de solubilizá-lo, como o meio básico. Por isso a nova tentativa de formação de heteroestrutura fez uso do método Pechini. O método Pechini é utilizado para a obtenção de óxidos de materiais com precursores pouco estáveis, esse método se baseia na formação de um citrato metálico com posterior adição de uma cadeia polimérica e após a calcinação o óxido é obtido (DE MEDEIROS; FARIAS; DOS SANTOS, 2021; DIMESSO, 2018; PECHINI, 1967). Esse método normalmente utiliza água como solvente para solubilizar os precursores na formação do citrato metálico. Contudo, nesta etapa, o método foi modificado para garantir uma menor interação entre o solvente e o óxido, adicionou-se uma mistura de etanol e água destilada na proporção 8:1 (V/V), garantindo uma evaporação mais rápida do solvente em comparação com o método que utiliza apenas água

Inicialmente há a dissolução em água do ($Y(NO_3)_3.6H_2O$), portanto ocorre a hidratação do $Y^{3+}$ e do $NO_3^{3-}$. A adição do ácido cítrico permite que o grupamento carboxila do ácido interaja com o cátion, formando uma estrutura organometálica chamada de citrato metálico, nesse caso, citrato de ítrio. Em seguida foi adicionado o etilenoglicol para a formação do polímero contento o citrato metálico, com a ajuda de polialcoóis, os quelatos (citratos metálicos) são reticulados para criar um gel por meio de esterificação (DIMESSO, 2018). Após a formação do gel, foi adicionado o $MoO_3$-PEG e uma pequena quantidade de solvente para garantir que o gel sintetizado e o óxido adicionado tornassem uma mistura homogênea. Nessa etapa, o gel contento o citrato de ítrio deve interagir com as placas do óxido de molibdênio para que após a calcinação ocorra a evaporação da parte polimérica em forma de gás $CO_2$ e $H_2O$ permanecendo apenas o óxido de ítrio sobre o óxido de molibdênio

A morfologia dessa síntese foi estudada a partir da variação da concentração do precursor de ítrio. Diferente da metodologia de cooprecipitação usada anteriormente a imagem de MEV dos materiais sintetizados apresentou morfologias distintas, o que era esperado já que

o método Pechini tem por características a formação de partículas de óxido metálico e a estrutura semente possui a morfologia de placas. A Fig. 15 ilustra as morfologias MY-05P, MY-1P obtidas por meio desse método de síntese.

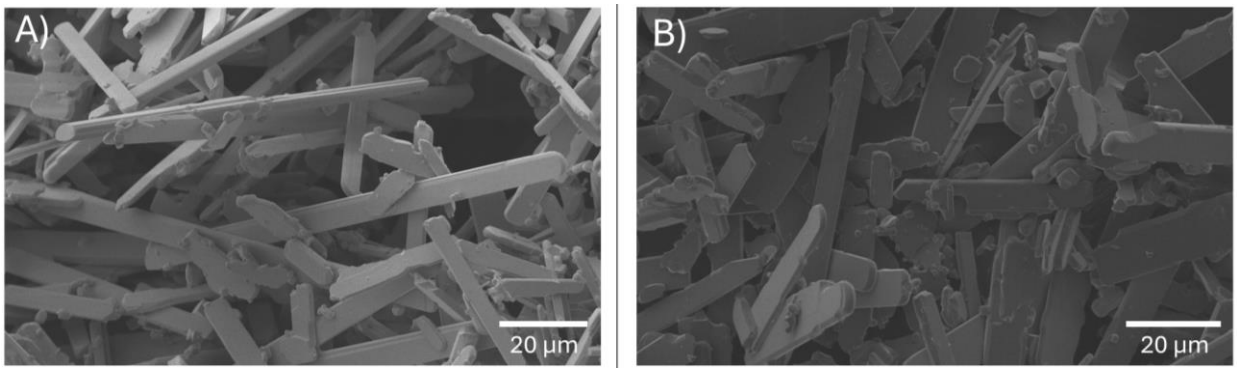



**Fig. 15** – Imagem de MEV das estruturas A) MY-05P e B) MY-1P.
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Ao verificar a presença de duas morfologias na micrografia, foi necessário caracterizá-las quimicamente. Para isso foram utilizadas as técnicas de EDS e DRX, as análises foram realizadas para a amostra que possuía a menor concentração do material decorante. No mapeamento elementar obtido por EDS foi observado duas morfologias bem distintas, sendo a principal em formato de placas, tendo a presença majoritária de molibdênio e oxigênio e a secundaria em formato de partículas que estavam presas sobre a superfície das placas contendo principalmente ítrio e oxigênio, Fig. 16. A Fig. 17 ilustra o espectro obtido por EDS do MY-05P confirmando a presença do metal ítrio pela linha de energia K e L, próxima a 2,0 e 14,9 keV. Os picos adicionais observados mostram que existem impurezas na heteroestrutura.

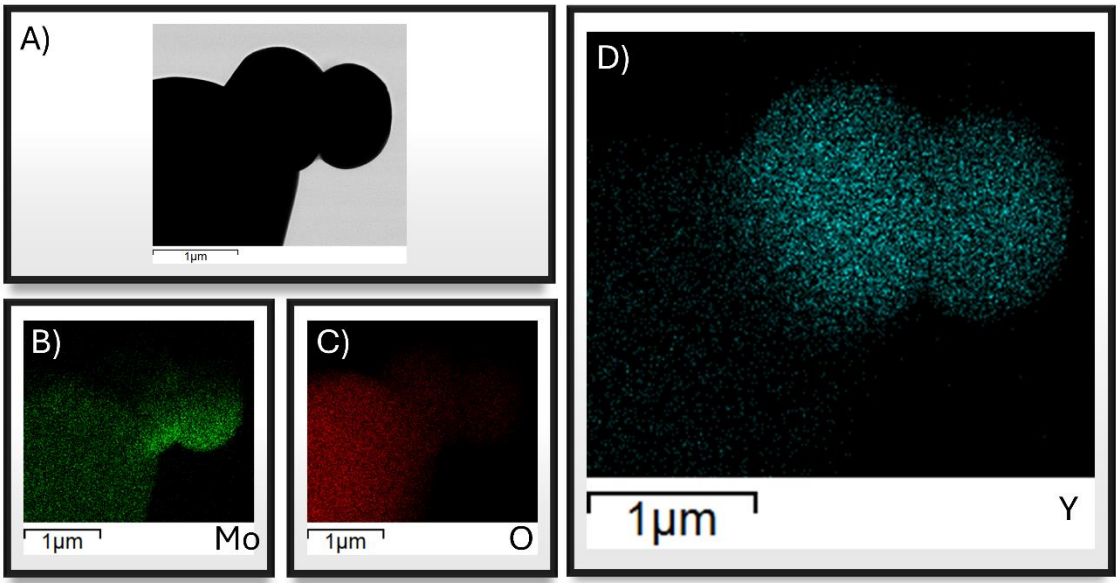



**Fig. 16 –** A) Imagem de MET de baixa resolução do MY-05P. Mapeamento elementar obtido por EDS representando o molibdênio em vermelho (B) o oxigênio em verde (C) e o ítrio em azul (D), do MY-05P.
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

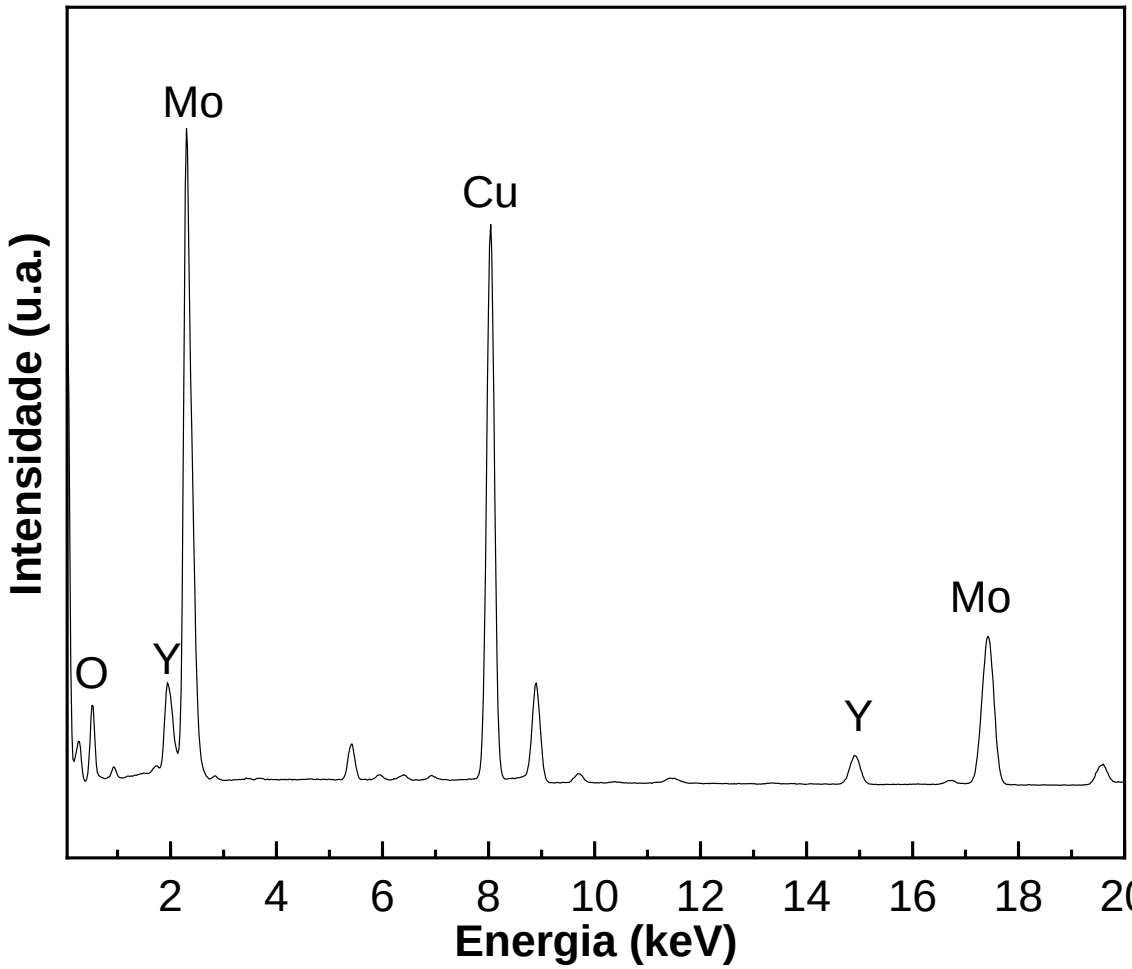



**Fig. 17 –** Espectro EDS mostrando os elementos presentes na amostra MY-05P
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Para verificar se o ítrio encontrado estava na forma de óxido, foram analisadas as

distâncias interplanares do MY-05P a partir do HRTEM e os planos cristalográficos do MY-1P a partir do DRX, comparando os planos cristalográficos do padrão de referência do óxido de ítrio com estrutura cúbica (ficha JCPDS nº 89-5591) e do óxido de molibdênio com estrutura ortorrômbica (ficha JCPDS nº 05-0508), com os materiais sintetizados.

A Fig. 18 apresenta as imagens de MET do MY-05P, as estruturas observadas na imagem são condizentes com as morfologias observadas nas micrografias do MEV-FEG. Essa figura, também, mostra a distância interplanares indexada que é de 0,37 nm e está relacionada aos planos (001) da estrutura ortorrômbica do $MoO_3$, como foi observado no DRX e no HRTEM do material puro, das Fig. 8 e Fig. 10, respectivamente.

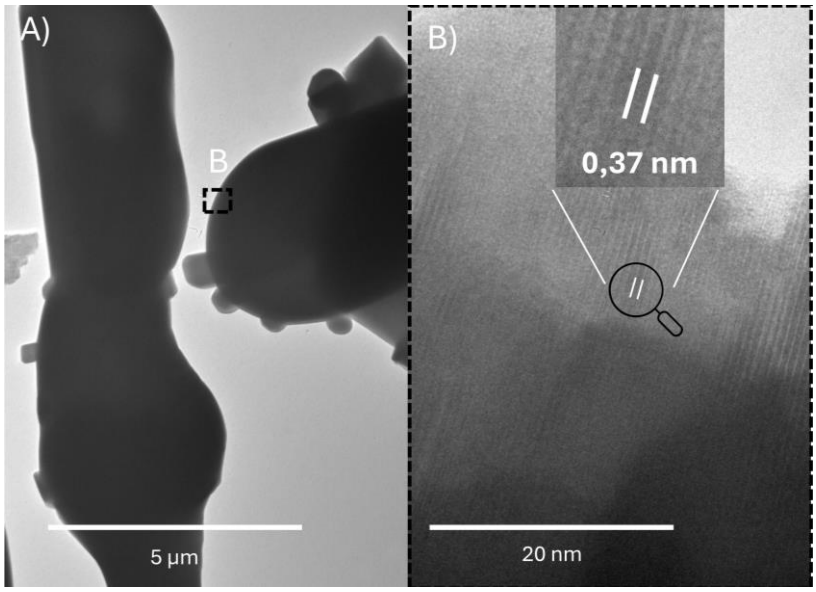



**Fig. 18 –** a) Imagem de MET de baixa magnificação e b) Imagem de alta resolução de MET do MY-05P, região relacionada ao $MoO_3$ c) Imagem de alta resolução de MET do MY-05P, região representando o $Y_2O_3$.
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

No difratograma ilustrado na Fig. 19 não foi possível identificar nenhum pico referente a estrutura do óxido de ítrio no DRX do MY-1P o que impossibilitou confirmar a presença desse material com essa técnica, isso pode estar relacionado a baixa porcentagem utilizada na síntese e a morfologia obtida.

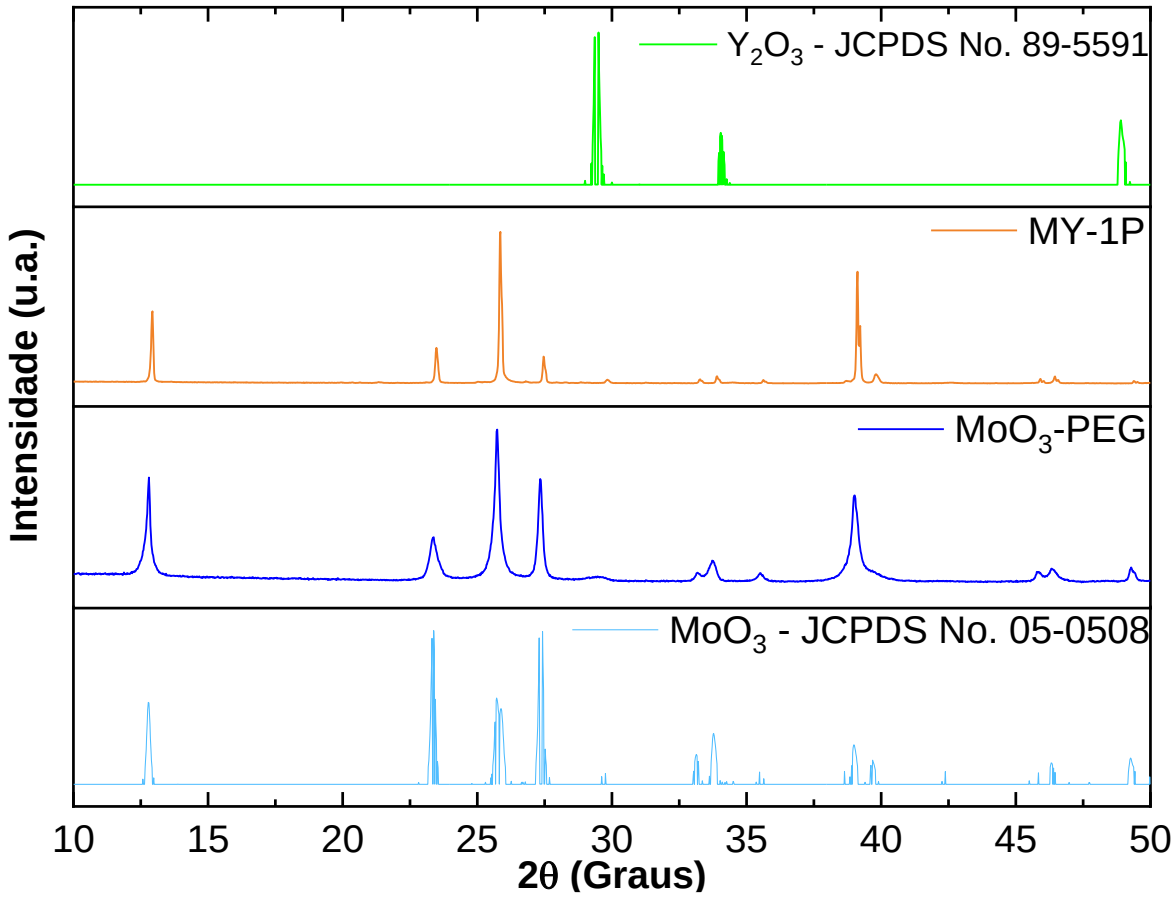



**Fig. 19 –** Difratograma de raio X das amostras $MoO_3$-PEG, MY-1P e das fichas catalográficas da estrutura ortorrômbica do α-$MoO_3$ (JCPDS No. 05-0508) e da estrutura cúbica do $Y_2O_3$ (JCPDS nº 89-5591).
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Dessa forma, a partir das análises realizadas para os materiais MY-05P e MY-1P foi possível observar que o material semente cresce em formato de placas e que o material decorante deposita-se sobre essas placas no formato de partículas, mostrou-se também que as placas são formadas pela estrutura ortorrômbica do óxido de molibdênio e as partículas pelo óxido de ítrio, como indicado pelo mapeamento elementar, a partir das análises realizadas nos materiais obtidos por essa metodologia não foi possível identificar qual fase de $Y_2O_3$ foi formada.

Para verificar como seria o crescimento das partículas em uma quantidade maior de ítrio foi realizada a síntese do MY-5P, contendo 5% de óxido de ítrio. A partir da imagem do MY-5P, apresentada na Fig. 20 foi possível observar que na porcentagem de 5% também existem particulas decorando as placas do material semente. Entretanto, nesta concentração, as

partículas isoladas do material decorante que começam a se fundir, formando conglomerados maiores. O mapeamento elementar realizado identificou que as partículas são formadas majoritariamente por ítrio e óxigênio e as placas formadas principalmente por molibdênio e oxigênio, como mostrado pela Fig. 21, assim como nas menores porcentagens.

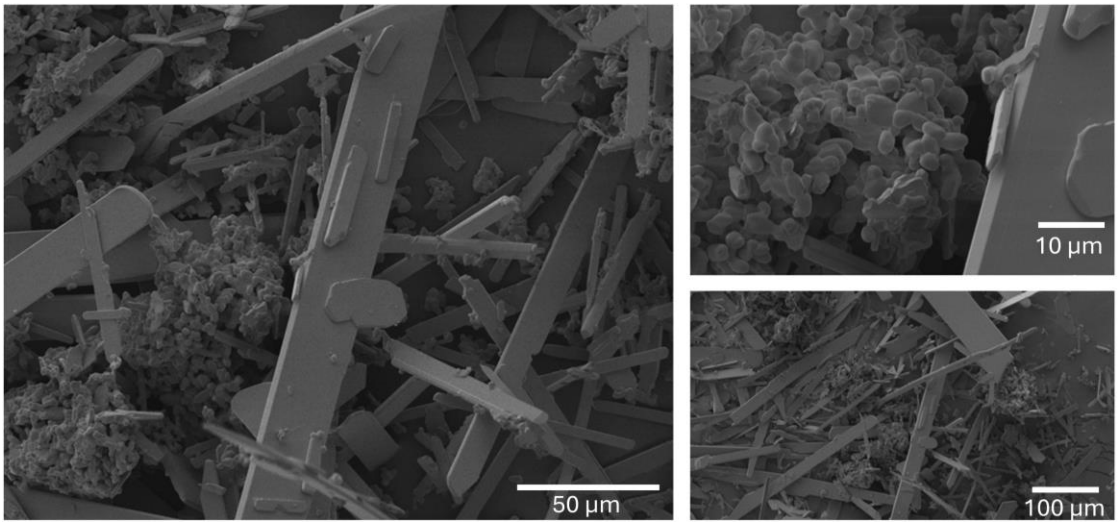



**Fig. 20** – Imagem de MEV da estrutura MY-5P.
**Fonte:** Elaborado pelo autor

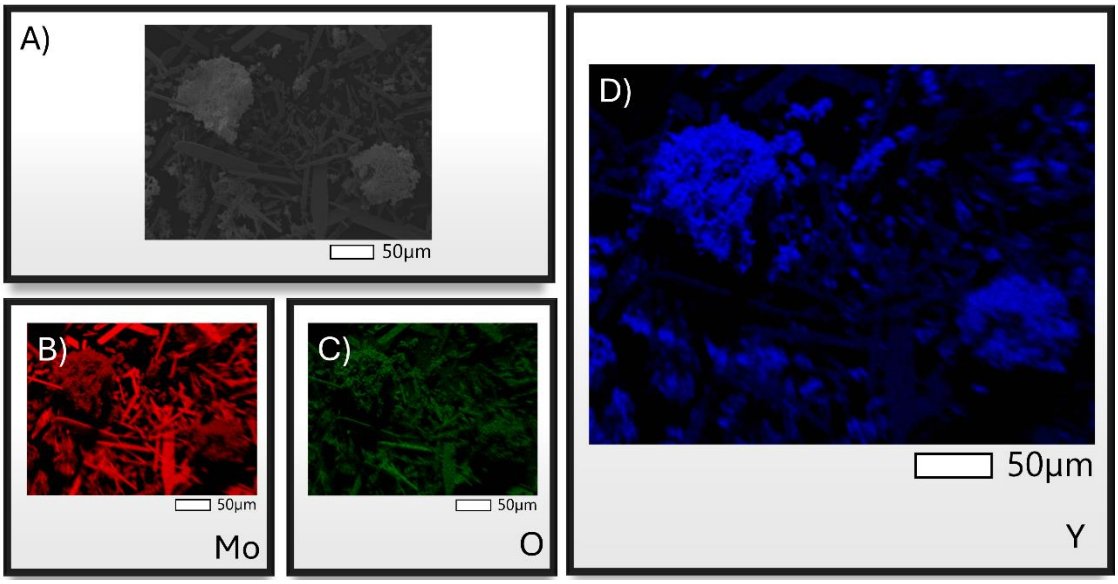



**Fig. 21** - A) Imagem de MET de baixa resolução do MY-05P. Mapeamento elementar obtido por EDS representando o molibdênio em vermelho (B) o oxigênio em verde (C) e o ítrio em azul (D), do MY-05P.
**Fonte:** Elaborado pelo autor

Portanto, o método Pechini superou o método de cooprecipitação visto que nas porcentagens de 0,5 e 1% ocorrera a formação de uma heteroestrutura com duas morfologias distintas e a morfologia estava relacionada com as partículas que ficavam dispostas na

superfície das placas metálicas. Outro ponto de destaque desse método é que não foi observado uma recristalização do óxido de molibdênio o que possivelmente contribuiu para a formação de duas morfologias. Todavia o aumento da porcentagem de óxido de ítrio tornou o material uma mistura de sólidos majoritariamente separados, tornando a metodologia de síntese para a formação de heteroestruturas limitada a pequenas porcentagens de decorante.

## 5.4 Crescimento das nanoestruturas de α-óxido de molibdênio

Foi realizada uma nova tentativa de formação de α-$MoO_3$ com o objetivo de obtenção de um material com dimensões mais homogêneas, essa metodologia utiliza o mesmo precursor de óxido de molibdênio, entretanto utiliza ácido nítrico como fonte do íon hidrônio. A escolha desse método está relacionada ao mecanismo de síntese descrito abaixo.

Quando o sólido AHM é solubilizado temos a solvatação do cátion amônio ($NH_4^+$) e do ânion isopolimolibdato ($Mo_7O_{24}^{6-}$). Para a formação de óxidos de molibdênio neutro, deve-se remover do ânion excesso do oxigênio divalente a partir de prótons provenientes do meio ácido. Em termos estequiométricos, para a formação da fase alfa do óxido de molibdênio é necessário remover três oxigênios divalentes do $Mo_7O_{24}^{6-}$, formando o $Mo_7O_{21}$, também conhecido como α-$MoO_3$ (LOU; ZENG, 2002).

$$Mo_7O_{24\,(aq)}^{6-} + 6H_{(aq)}^{+} \rightleftharpoons Mo_7O_{21(s)} + H_2O_{(l)} \text{ (Reação 1)}$$

A (Reação *1* mostra que há um equilíbrio para a formação do α-$MoO_3$, portanto maiores quantidades de ácido deslocam o equilíbrio para a direita, segundo os princípios de Le Châtelier, formando maiores quantidades do óxido. Entretanto, essa reação não é direta e apresenta a formação de produtos intermediários como compostos diferentes e outras fases do óxido de molibdênio, como a *h*-$MoO_3$. Dessa forma, por estar relacionada com um equilíbrio químico, pode-se prever que as fases e morfologias do óxido são dependentes da concentração de prótons $H^+$, do tempo de reação e da temperatura (DEWANGAN et al. , 2011; LOU; ZENG, 2002; NAGYNÉ-KOVÁCS et al. , 2020; ROMAN; GUTII~RREZ-ZORRILLA; LUQUE, 1988; WANG; LI; XUE, 2023; YANG; SHEN; LI, 2015) .

Com o objetivo de obter exclusivamente a estrutura ortorrômbica do óxido de molibdênio foi utilizado 10 mL de uma solução de concentração 1mol $L^{-1}$ de $HNO_3$ para 0,1000 g do precursor AHM, em um reator hidrotermal, à 200 °C por 24h. A partir do estudo dos trabalhos já apresentados na literatura, pode-se propor o seguinte provável mecanismo de síntese (CHITHAMBARARAJ; BOSE, 2011; DEWANGAN et al. , 2011; GAO et al. , 2013; LOU; ZENG, 2002; NAGYNÉ-KOVÁCS et al., 2020; ROMAN; GUTII~RREZ-ZORRILLA; LUQUE, 1988; WANG; LI; XUE, 2023; YANG; SHEN; LI, 2015)

A fase termodinamicamente estável é formada após a fase metaestável, *h*-$MoO_3$. Inicialmente, em temperatura de aproximadamente 150ºC e em alta pressão, à uma forte interação entre o AHM e o $HNO_3$ e por meio de um processo espontâneo há a formação do octaedro [$MoO_6$], bloco de construção das fases *h*-$MoO_3$ e α-$MoO_3$(WANG; LI; XUE, 2023). Como explicado pela teoria clássica de nucleação e de crescimento, quando a estrutura do núcleo de um cristal e o de sua solução são similares, a energia de interface é baixa tornando menor a energia de ativação necessária para a formação dessa fase. A estrutura do núcleo da fase *h*-$MoO_3$ é similar ao da solução acidificada de AHM comparada com o núcleo da fase α-$MoO_3$ (GAO et al. , 2013). Os octaedros formados se ligam a outros na posição cis, com auxílios dos grupos $NH_4^+$ e do $OH^-$. Nesse caso, o $NH_4^+$ contribui para o compartilhamento nas bordas ao longo do eixo C enquanto o $OH^-$ beneficia o compartilhamento dos cantos ao longo do eixo a, o que leva a um crescimento anisotrópico do *h*-$MoO_3$ (CHITHAMBARARAJ; BOSE, 2011; WANG; LI; XUE, 2023).

Após a formação dos núcleos do *h*-$MoO_3$ o processo segue por meio da nucleação heterogênea, a energia de Gibbs necessária nesse processo é menor que a do processo de formação dos octaedros (WANG; LI; XUE, 2023). Dessa forma, ao atingir o limite de solubilidade os octaedros são reorganizados para formar vários cristais de $MoO_3$, o resultado é a formação de uma estrutura hexagonal de uma dimensão (1D) (CHITHAMBARARAJ; BOSE,

2011). Além disso, as altas pressões obtidas por meio das reações hidrotermais podem gerar um estado subcrítico ou supercrítico, levando a reação entre o $HNO_3$ e o AHM ocorrer em nível molecular. Esses estados aumentam a reatividade das espécies envolvidas, produzindo as reações químicas e formando em um primeiro momento o *h*-$MoO_3$.

Na concentração de ácido utilizada há um excesso de $H^+$ na solução. Esse excesso reage com os grupos $OH^-$, $NH_4^+$ reduzindo as suas concentrações, consequentemente a estabilização estrutural do *h*-$MoO_3$ fica comprometida (WANG; LI; XUE, 2023). Esse fato em conjunto com a elevada temperatura e alta pressão proveniente do método hidrotermal faz com que a estrutura hexagonal de uma dimensão (1D) colapse e começa a se exfoliar em nanofitas. Ou seja, o aumento da taxa de difusão dos íons por conta das elevadas temperaturas promove uma maior dissolução do *h*-$MoO_3$ (GAO et al. , 2013). Dessa forma, a fase termodinamicamente metaestável formada inicialmente é recristalizada na fase termodinamicamente estável, a fase α-$MoO_3$, com morfologia de nanofitas, como confirmado pela Fig. 22.

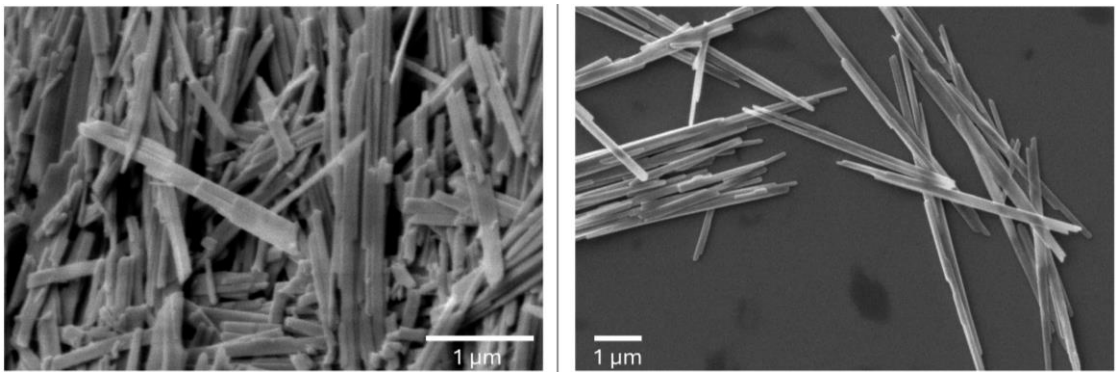



**Fig. 22 –** Imagem de MEV da estrutura do α-$MoO_3$.
**Fonte:** Elaborado pelo autor

Portanto, pode-se dizer que o processo de formação das nanofitas α-$MoO_3$ é principalmente controlado pelo processo termodinâmico, uma vez que a energia fornecida por esse ambiente é suficiente para superar a energia de ativação dos núcleos cristalinos de *h*-$MoO_3$ e converter os cristais metaestáveis de *h*-$MoO_3$ em nanofitas α-$MoO_3$ estáveis (GAO et al. , 2013). Essas nanofitas são sintetizadas sem o uso de modelos ou catalisadores, sendo sua formação atribuída unicamente às características estruturais altamente anisotrópicas do α-$MoO_3$

(LI; LIU; LI, 2003). Em uma monocamada de α-$MoO_3$, os octaedros de [$MoO_6$] são organizados de forma a compartilhar arestas ao longo da direção do eixo c e vértices ao longo da direção do eixo a, formando um arranjo de camadas infinitas (WANG; LI; XUE, 2023).

A análise de DRX foi realizada em um filme de α-$MoO_3$ sob um substrato de vidro, Fig. 23. Observou-se que os picos de difração registrados podem ser associados apenas aos do α-$MoO_3$ ortorrômbico e que a orientação no substrato afeta a observação dos seis picos principais correspondentes aos planos cristalográficos de (020), (110), (040), (021), (060) e (081). Sendo possível, apenas, visualizar os planos cristalográficos (020), (040), (060) e (080).

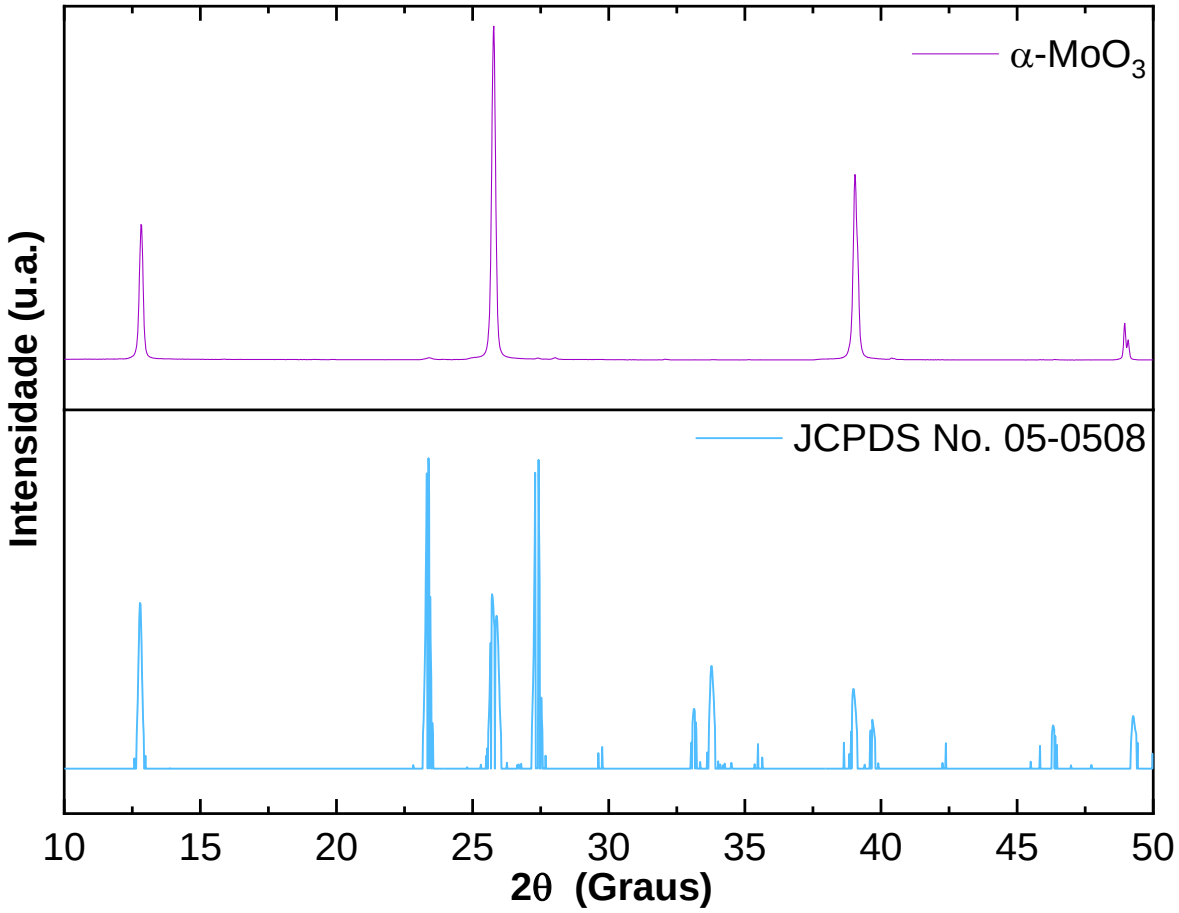



**Fig. 23 –** Difratograma de raio X da amostra α-$MoO_3$ e de sua ficha catalográfica (JCPDS No. 05-0508).
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Devido aos efeitos da gravidade, a maioria das fibras pousou seletivamente com seu eixo b perpendicular à superfície do substrato de vidro utilizado nessa análise de raios X (DEWANGAN et al. , 2011). Considerando esses resultados em relação à estrutura cristalina

do α-$MoO_3$ em massa, os planos {010} e {100} delimitam as facetas das nanofibras ao longo da direção longitudinal, enquanto os planos {001} delimitam a direção de crescimento, Fig. 24. Além disso, as intensidades mais fortes dos planos (0k0) em comparação com outros planos (hkl) das nanofibras de α-$MoO_3$ indicam o crescimento altamente anisotrópico do α-$MoO_3$ que a orientação preferencial das nanofibras é na direção [001] (DEWANGAN et al. , 2011). Esse fato é semelhante ao que foi observado no α-$MoO_3$-PEG, mostrado na Fig. 8.

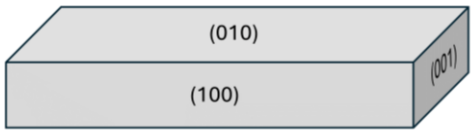



**Fig. 24 –** Difratograma de raio X da amostra α-$MoO_3$ e de sua ficha catalográfica (JCPDS No. 05-0508).
**Fonte:** Próprio autor.

A análise do espectro RAMAN da Fig. 25 confirmou a presença do composto termodinamicamente estável α-$MoO_3$, devido à presença das bandas na região de 666, 819 e 996 $cm^{-1}$ (ATUCHIN et al. , 2011; YAO et al. , 2012). A banda a 666 $cm^{-1}$ é atribuído ao modo de vibração do oxigênio triplamente coordenado ($Mo{-}O_{(3)}$), decorrente do compartilhamento de arestas entre três octaedros (NAZRL; JULIEN, 1992). Já a banda a 819 $cm^{-1}$ está relacionado a vibração da ligação do oxigênio duplamente coordenado (Mo−O−Mo) resultado do compartilhamento de oxigênio entre dois octaedros $MoO_6$ (NAZRL; JULIEN, 1992). Finalmente, a banda a 996 $cm^{-1}$ corresponde ao modo de vibração do oxigênio terminal (Mo=O), originado de um oxigênio terminal (ATUCHIN et al. , 2011) (NAZRL; JULIEN, 1992).

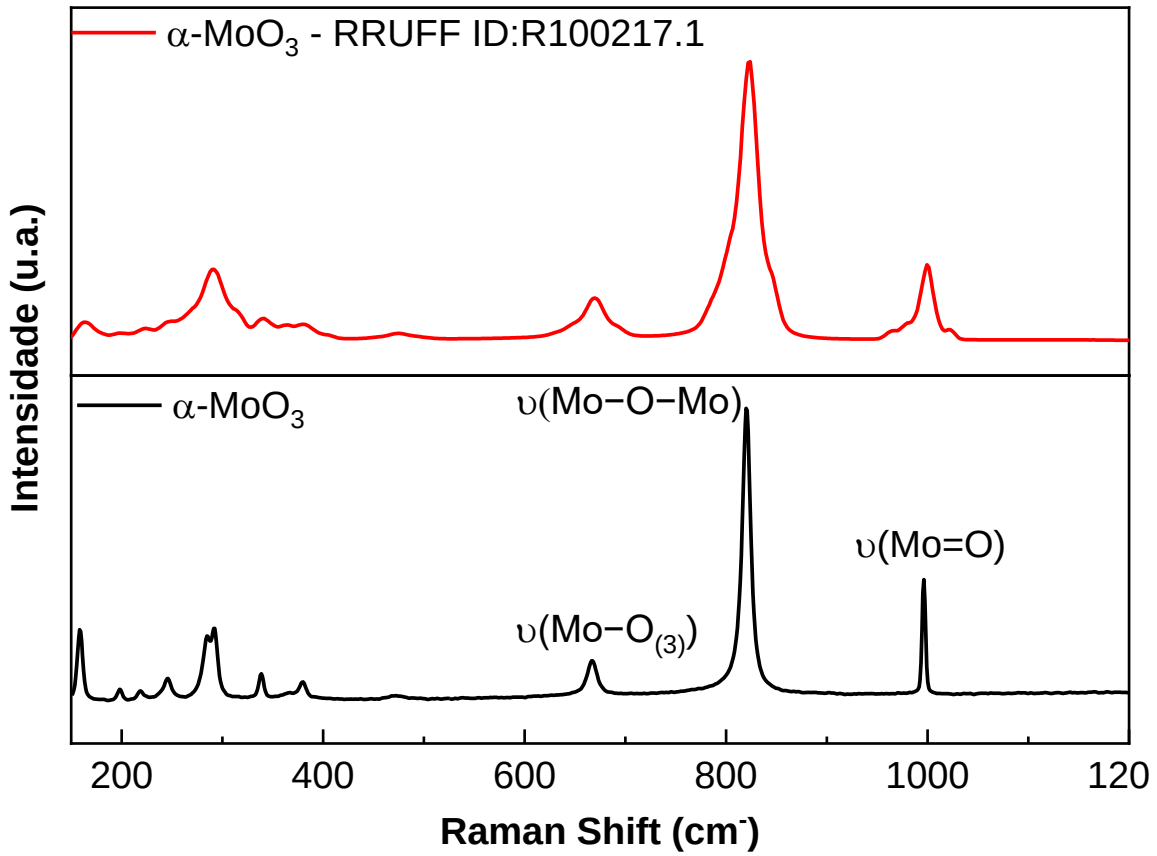



**Fig. 25** – Espectro Raman do α-$MoO_3$ sintetizado (preto) e da ficha RRUFF ID:R100217.1 (vermelho).
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Dessa forma, a partir do DRX e do RAMAN foi possível concluir que a estrutura sintetizada a partir do método hidrotermal e sem calcinação estava relacionado com a estrutura ortorrômbica do óxido de molibdênio. A análise do espectro RAMAN evidenciou que havia uma organização de octaedros de [$MoO_6$] e a partir da análise de DRX destacou-se a presença dos planos da fase α-$MoO_3$. Essa técnica de síntese do óxido de molibdênio apresentou um melhor controle morfológico comparada com a síntese anterior, portanto a nova tentativa de formação de heteroestrutura foi realizada com o produto dessa síntese como semente.

Como mostrado nos métodos anteriores, apesar de serem estáveis, as nanofitas α-$MoO_3$-$HNO_3$ podem serem recristalizadas dependendo do meio que são inseridas, por isso para a obtenção de uma heteroestrutura que mantenha a morfologia do óxido obtido é necessário evitar a sua dissolução. A metodologia de Pechini utilizada anteriormente se destacou nesse quesito, porém o controle morfológico obtido foi pequeno e por isso será realizada uma nova adaptação dessa metodologia.

## 5.5 Crescimento das nanopartículas de óxido de ítrio sobre as nanoestruturas de α-óxido de molibdênio

A partir da utilização do método de Pechini foi possível obter uma solução polimérica contento o cátion ítrio coordenado à carboxila do ácido cítrico, diferente do que foi obtido anteriormente essa síntese almeja a obtenção de soluções poliméricas contendo o $Y^{3+}$ e não a mistura da solução com o óxido de molibdênio. O processo de formação da solução Pechini segue o que foi descrito anteriormente, ocorrendo a formação do citrato metálico e a formação da estrutura polimérica com a adição do etilenoglicol, esse processo é formado por meio de reações de esterificação. Como não é possível conhecer a quantidade exata de ítrio que foi adicionada ao óxido de molibdênio a reprodutibilidade está relacionada com a viscosidade da solução, nesse caso a viscosidade das 3 soluções foram ajustadas para 170 cP.

Na tentativa de aumentar o controle morfológico e evitar a recristalização do α-$MoO_3$-$HNO_3$ a rota sintética conhecida como método Pechini foi modificada para garantir o mínimo de contato do óxido de molibdênio com a solução Pechini. Por isso, a deposição da solução Pechini foi realizada sobre filmes do óxido de molibdênio e o excesso da solução adicionada foi retirada utilizando uma velocidade de rotação no spin coating de 2500 rpm e 4000 rpm por 10 s em cada velocidade. Dessa forma, a solução polimérica foi depositada em uma camada sobre o óxido de molibdênio, após esse processo a queima do polímero em uma atmosfera rica em $O_2$ é necessária para a formação do óxido de ítrio. Como mostrado no trabalho de (YOKOTA et al. , 1999) as soluções de Pechini apresentam uma perda de massa acentuada entre 300ºC e 560ºC, relacionada a queima da parte orgânica do polímero. A primeira temperatura utilizada na tentativa de remoção do polímero foi de 400ºC para o MY-005, porém a partir da análise da imagem de MEV em diferentes magnificações da Fig. 26 foi possível identificar que o polímero não foi removido do material.

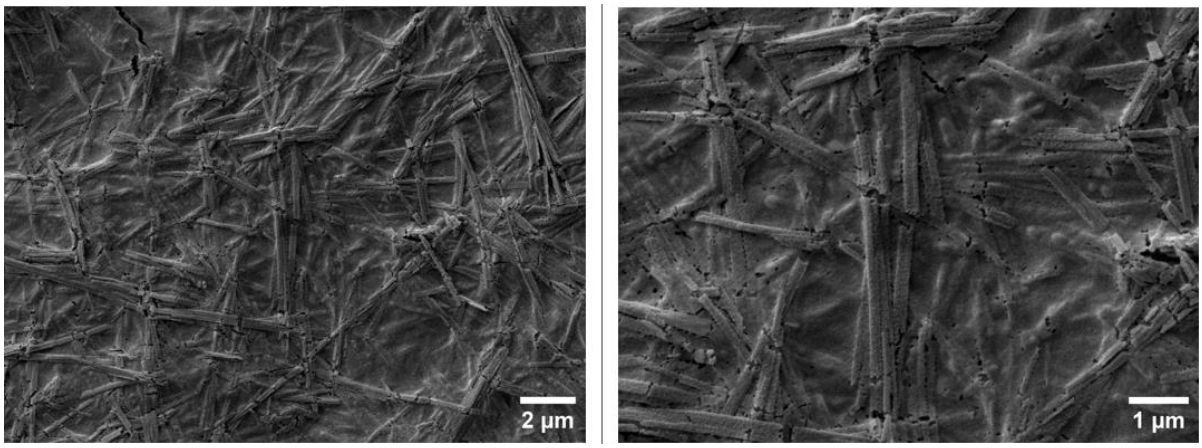



**Fig. 26 –** Imagem de MEV da estrutura MY-005 calcinada a 400ºC em diferentes magnificações.
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Quando a temperatura final de calcinação foi alterada de 400ºC para 500ºC observou-se que ocorreu uma diminuição do material que une as placas do α-$MoO_3$-$HNO_3$, resultando em duas morfologias distintas, como mostrado pela Fig. 27. A primeira em formato de placas e a segunda em formato de partículas. À exceção as morfologias observadas é a morfologia obtida para a amostra MY-050 que apresenta três morfologias, a de placas, de partículas isoladas e a provável presença do polímero, esse fato deve estar relacionado a elevada quantidade de precursor do metal Y comparada com quantidade das outras morfologias.

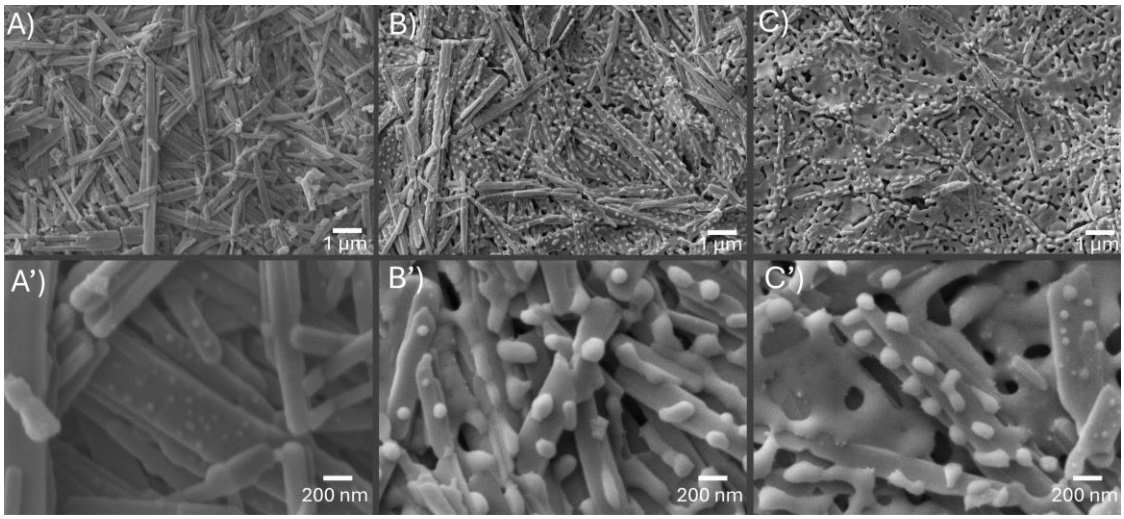



**Fig. 27** – Imagens de MEV das estruturas A) MY-005, B) MY-010 e C) MY-050, sendo que nas figuras A,B e C a micro barra representa 1 µm e nas figuras A',B' e C' a micro barra representa 200 nm.
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Em comparação com as morfologias das heteroestruturas obtidas anteriormente, a morfologia atual mostrou um maior controle, pois as partículas estão distribuídas em todas as placas, ao contrário do que foi observado nas amostras MY-05P, MY-1P e MY-5P. Além disso,

pode-se perceber uma tendência de aumento no tamanho das partículas da MY-005 para a MY-010 e a MY-050, indicando que este método pode proporcionar um maior controle morfológico. Devido a essas características, os materiais produzidos por essa síntese que utiliza o α-$MoO_3$-$HNO_3$ como semente foram caracterizados com mais análises físico-químicas do que aqueles obtidos em sínteses anteriores.

Com o objetivo de estudar a composição e a estrutura dos materiais sintetizados foram realizadas análises de EDS e DRX. No caso do EDS as análises foram realizadas para a amostra que possuía a menor concentração do material decorante e para a de maior concentração. No mapeamento elementar obtido por EDS do MY-005 e do MY-050, Fig. 28 e Fig. 29, foram identificadas duas morfologias bastante distintas: a principal apresentava formato de placas, com uma predominância de molibdênio e oxigênio, enquanto a secundária consistia em partículas aderidas à superfície dessas placas, contendo principalmente ítrio e oxigênio. Nessa análise, fica mais evidente a diferença no tamanho das partículas entre a estrutura com menor concentração de decorante e a maior, destaca-se que para uma informação mais assertiva a esse respeito deve-se calcular o tamanho médio das partículas em um elevado número amostral.

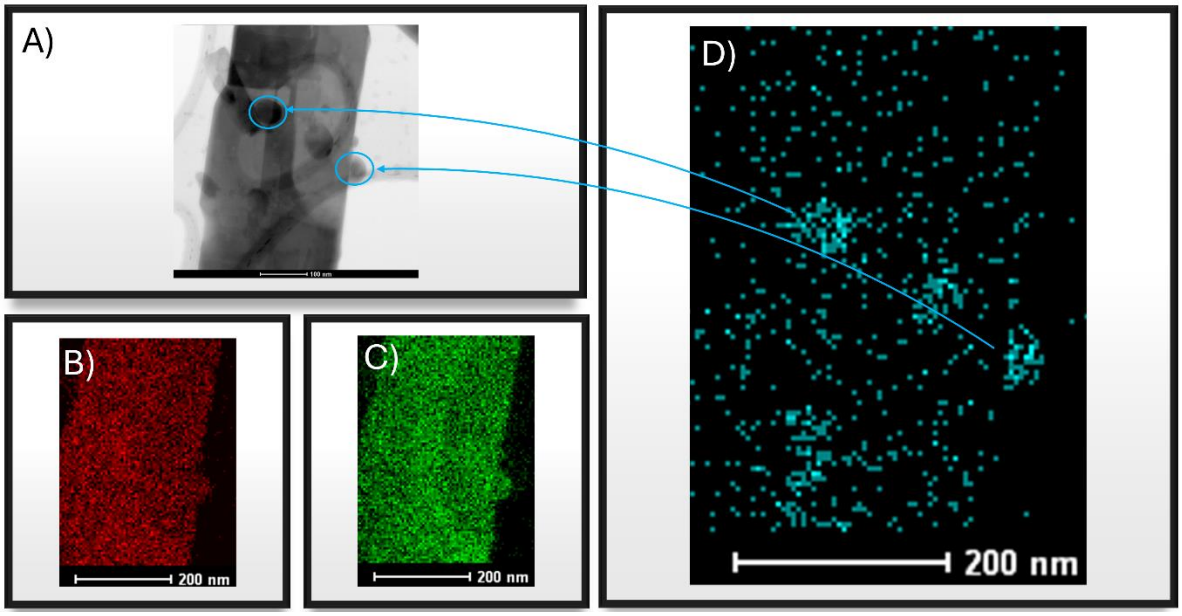



**Fig. 28** - A) Imagem de MET de baixa resolução do MY-005. Mapeamento elementar obtido por EDS representando o molibdênio em vermelho (B) o oxigênio em verde (C) e o ítrio em azul (D), do MY-005.

**Fonte:** Elaborado pelo autor

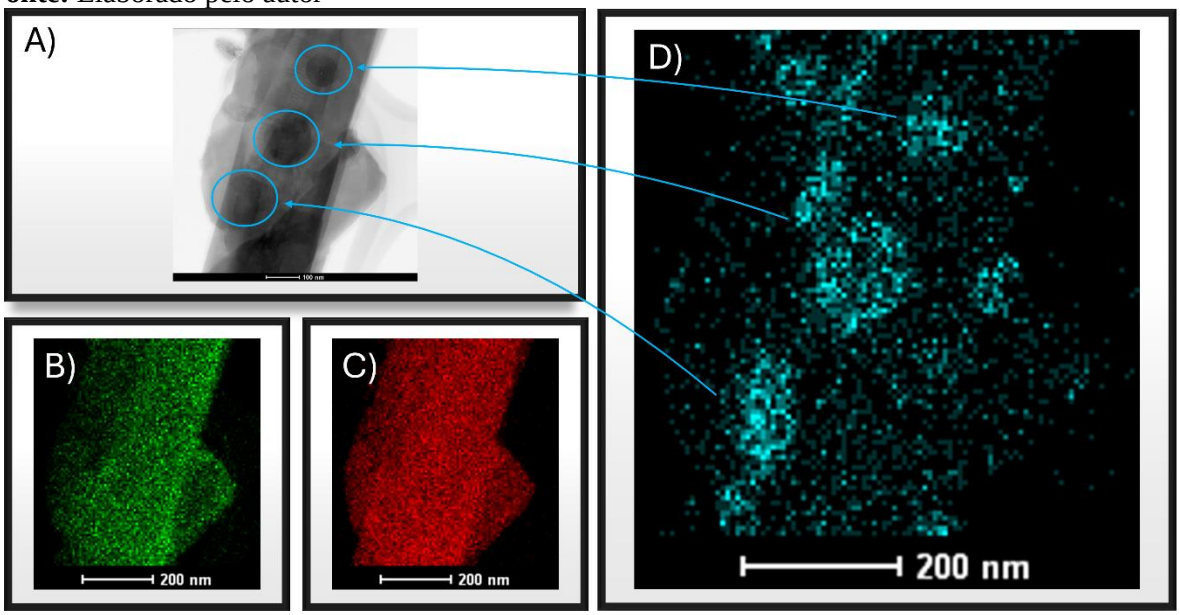



**Fig. 29** - A) Imagem de MET de baixa resolução do MY-050. Mapeamento elementar obtido por EDS representando o molibdênio em vermelho (B) o oxigênio em verde (C) e o ítrio em azul (D), do MY-050.
**Fonte:** Elaborado pelo autor

A Fig. 30 ilustra o espectro obtido por EDS do MY-005 e do MY-050 confirmando a presença do elemento ítrio pela linha de energia K e L, próxima a 2,0 e 14,9 keV. Os picos adicionais observados estão relacionados ao porta-amostra utilizado. Apesar do EDS não ter sido preparado para ser usado de forma quantitativa, pode-se afirmar que a maior intensidade do metal ítrio está relacionada a área de seleção escolhida. Na Fig. 30-A a área selecionada representa majoritariamente a partícula quando comparada com a área selecionada na Fig. 30-B, o que indica que a partícula possui principalmente o metal ítrio em sua composição, concordando com a análise realizada no mapeamento elementar.

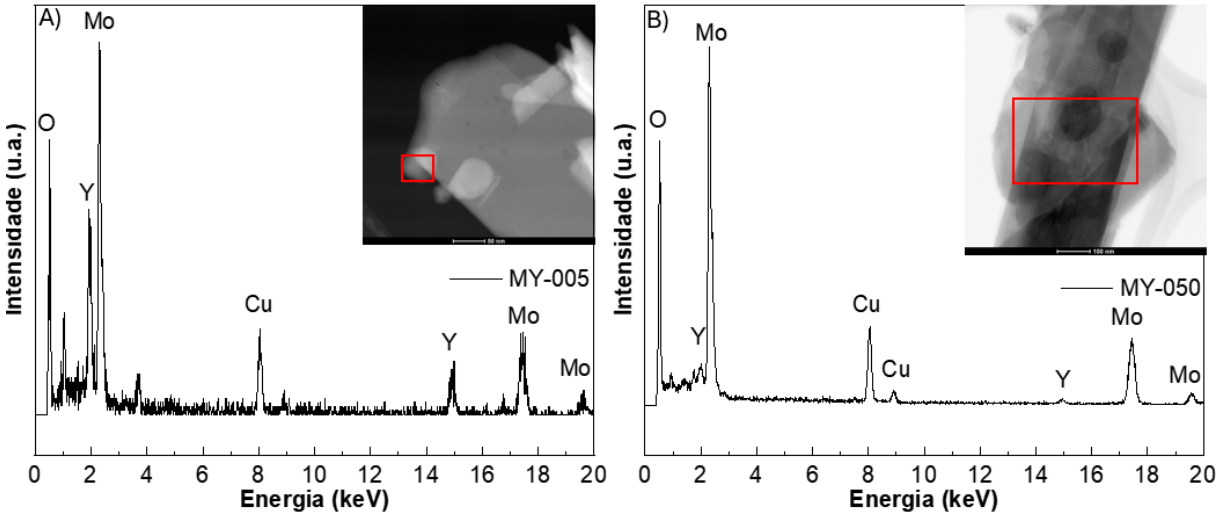



**Fig. 30 –** Espectro EDS das amostras A)MY-005 e B)MY-050. No detalhe de ambas as figuras a área selecionada para realizar a análise.
Fonte: Elaborado pelo autor

Na análise de DRX, observou-se que os picos de difração registrados podem ser associados ao α-$MoO_3$-$HNO_3$ ortorrômbico e a estrutura cúbica do $Y_2O_3$ (Fig. 31). A presença do pico em 29,15° relacionado ao plano (222) do $Y_2O_3$ nas heteroestruturas indica que o ítrio presente no material se encontra na forma de óxido com estrutura cúbica. Assim como no caso do α-$MoO_3$ puro (Fig. 23 e Fig. 8), a maioria dos picos está ausente ou apresenta baixa intensidade, sendo que apenas os picos da família (0k0) aparecem com maior intensidade nas nanofibras. Esse fato indica que, nessa metodologia de síntese, não ocorreu a recristalização do material semente. Dessa forma, assim como nos materiais puros, espera-se que a análise de HRTEM mostre que a direção de crescimento preferencial é a [001].

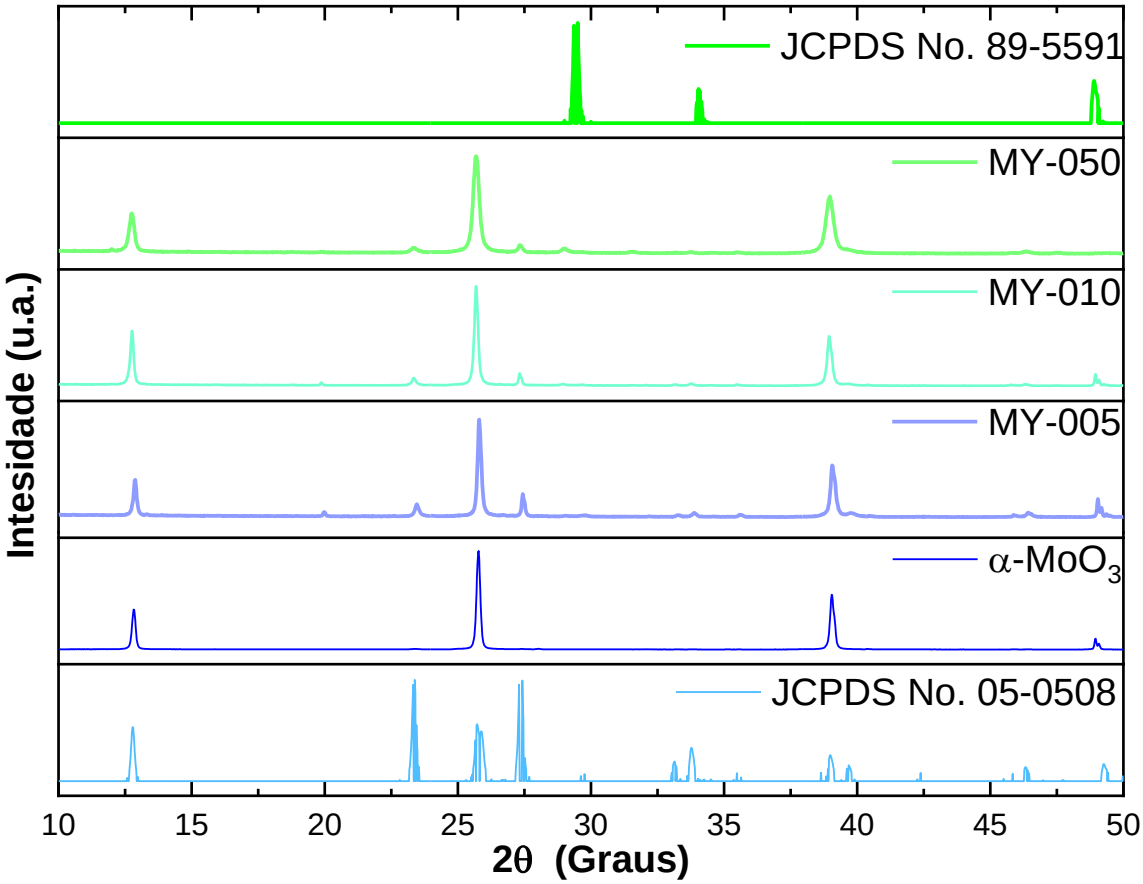



**Fig. 31 –** Difratograma de raio X da amostra α-$MoO_3$-$HNO_3$ e de sua ficha catalográfica (JCPDS No. 05-0508).
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Segundo Gao e colaboradores (2013), o crescimento preferencial do α-MoO3 ocorre ao longo da direção [001] devido à maior quantidade de ligações Mo-O-Mo nessa direção em comparação com a direção [100]. Esse crescimento ao longo do eixo c é favorecido pela formação de duas ligações entre o Mo e o O nos octaedros $MoO_6$, enquanto na direção [100] ocorre apenas a formação de uma ligação entre Mo e O (DEWANGAN et al., 2011). Os resultados obtidos para as heteroestruturas MY-005, MY-010 e MY-050 por análises de DRX, HRTEM e SAED são consistentes com o crescimento preferencial das nanofitas de α-$MoO_3$-$HNO_3$ ao longo da direção [001].

A Fig. 32A ilustra uma imagem de TEM, HRTEM e SAED da nanofita MY-005, confirmando que a nanofita é monocristalina e sem defeitos aparentes. A Fig. 32B mostra que as nanofibras possuem planos de rede com espaçamentos de 0,39 nm e 0,37 nm, correspondendo aos espaçamentos d dos planos (100) e (001) da fase ortorrômbica do $MoO_3$

(SONG et al. , 2016). Essa estrutura foi confirmada no SAED, como detalhado na Fig. 32B, pois o ângulo medido entre os planos (100) e (001) indexado no SAED da Fig. 34 é exatamente 90°, conforme previsto teoricamente.

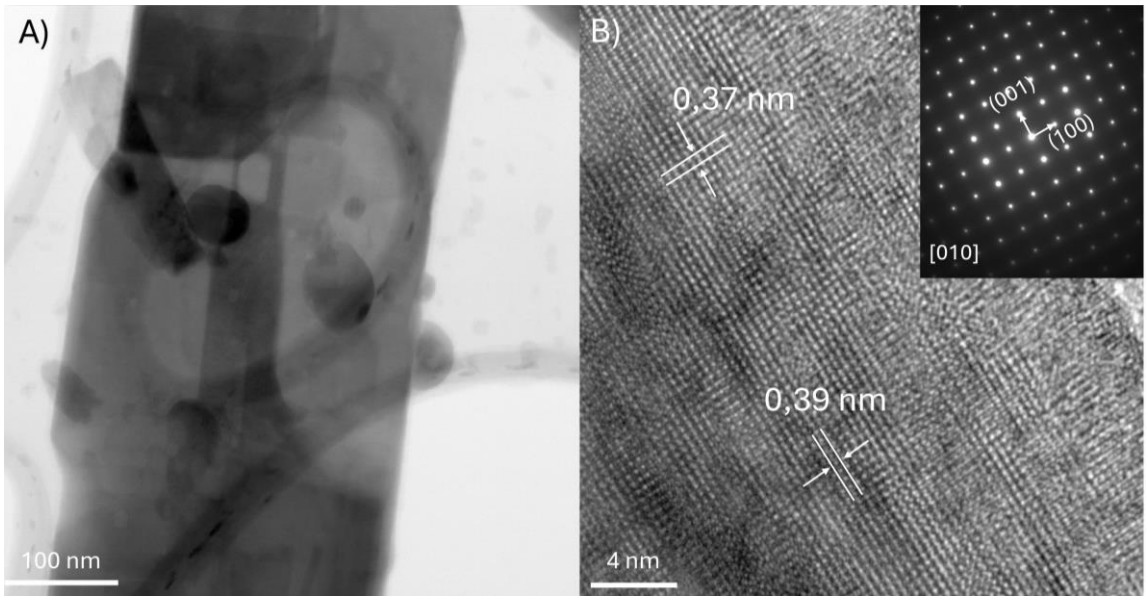



**Fig. 32 –** a) Imagem de MET de baixa magnificação e b) Imagem de alta resolução de MET do MY-005
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A análise estrutural relacionada ao crescimento dos óxidos de molibdênio sintetizados pode ser resumida a partir do estudo das diferentes estruturas. Com exceção da metodologia de síntese por coprecipitação (MY-05OH e MY-1OH), os padrões de DRX apresentados são semelhantes e mostram uma maior intensidade para a família de planos relacionada aos índices (010). Dessa forma, o crescimento preferencial do α-$MoO_3$ ocorre ao longo da direção [001] devido à maior quantidade de ligações Mo-O-Mo nessa direção em comparação com a direção [100], o que foi observado nas análises de HRTEM dos diferentes materiais, visto que a distância entre os planos observados era de 0,37 nm.

Assim, os materiais sementes das estruturas que utilizam a síntese Pechini crescem ao longo da direção [001] em comprimento, enquanto os planos de superfície (010) constroem as superfícies laterais das nanofitas (Fig. 33B) (SONG et al., 2016). Esse crescimento lateral ocorre pela interação entre duas ou mais camadas que permanecem juntas somente pela interação de van der Waals (DEWANGAN et al., 2011). O trabalho de Song e colaboradores

(2016) mostrou que os α-$MoO_3$ que apresentam DRX semelhante ao observado na análise do MY-05OH e do MY-1OH crescem ao longo da direção [100] em comprimento, enquanto os planos de superfície (010) constroem as superfícies laterais das nanofitas (Fig. 33A) (SONG et al., 2016).

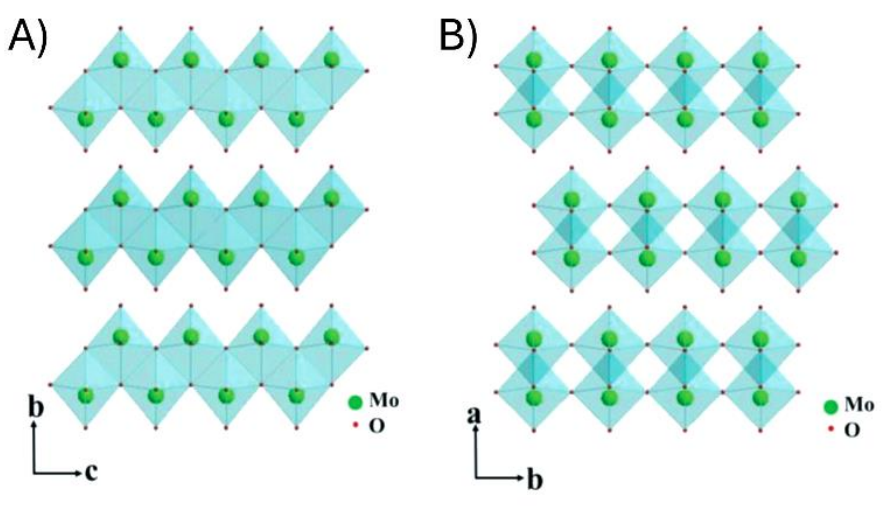



**Fig. 33 -** Representações estruturais do cristal α-$MoO_3$ ao longo de diferentes direções: A) eixo a [100] e B) eixo c [001].
**Fonte:** Adaptado (SONG et al., 2016)

A Fig. 34 apresenta uma região de análise do HRTEM onde há uma interface das estruturas dos óxidos na MY-005. Nessa imagem, pode-se observar a distância entre os planos (110) da fase ortorrômbica do $MoO_3$, que correspondem a $0{,}38 \pm 0{,}1$ nm, conforme a ficha JCPDS nº 05-0508. Apesar do valor observado de 0,38 nm ser próximo aos planos observados anteriormente (0,39 nm para (100) e 0,37 nm para (001)), o plano (110) foi atribuído devido à diferente orientação observada. Se o valor de 0,38 nm fosse observado na direção paralela à lateral das nanofitas, o plano atribuído seria o (100); se essa distância estivesse relacionada à perpendicular da lateral das nanofitas, o plano atribuído seria o (001). Dessa forma, é possível afirmar que a imagem de HRTEM possui um eixo de zona diferente do [010], observado nas imagens anteriores, como a Fig. 32.

Já na partícula, o espaçamento do plano de rede foi de 0,27 nm, correspondendo ao espaçamento d do plano (400). Esse espaçamento, juntamente com a análise de DRX das heteroestruturas, indica que o material decorante é o óxido de ítrio em sua fase cúbica (DAI;

LIU; DONG, 2012; ZHANG et al. , 2011).

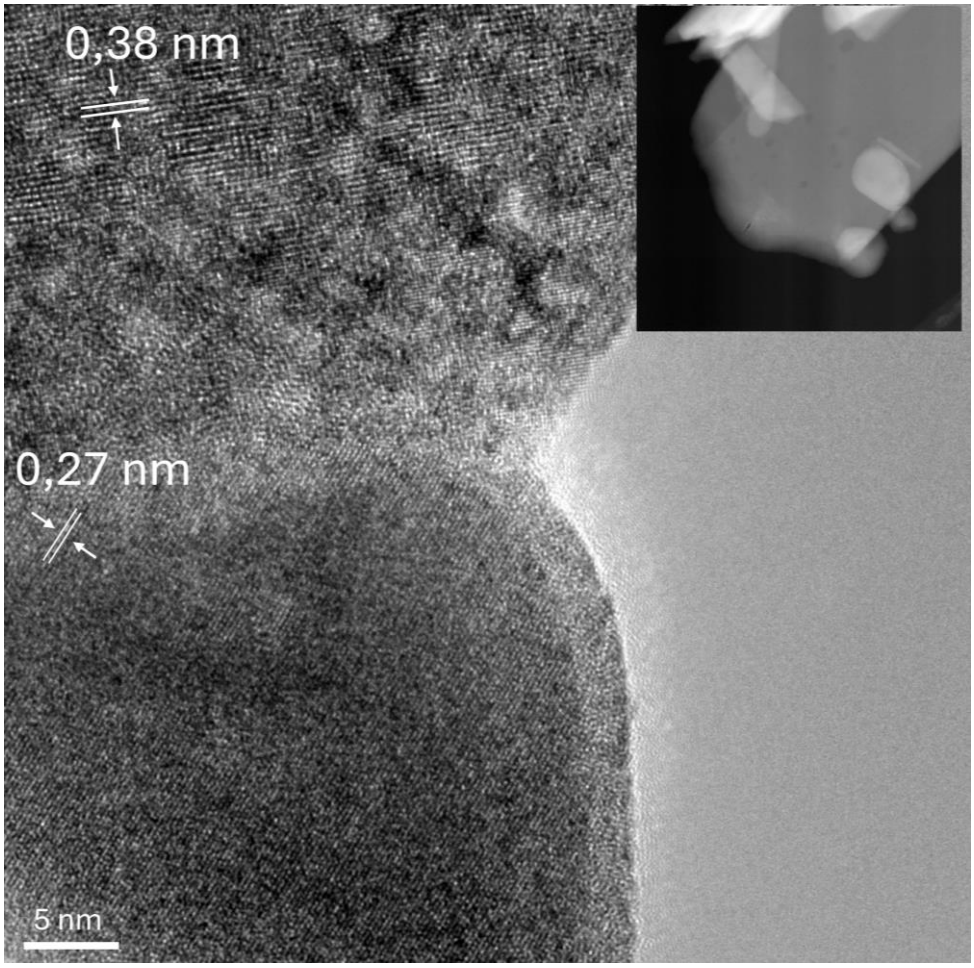



**Fig. 34 –** Imagem de alta resolução de MET de uma interface entre os óxidos do composto MY-005 No detalhe a imagem de MET de baixa magnificação
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A espectroscopia Raman foi utilizada na tentativa de corroborar com as análises de DRX, HRTEM e SAED confirmando a fase cúbica do óxido de ítrio, a presença do óxido nessa análise está relacionada a um modo vibracional em torno de 356 $cm^{-1}$ característico da alta polarizabilidade da ligação do Y-O na estrutura cúbica (SATAPATHY et al. , 2014). Todavia como observado pela Fig. 35 não foi possível identificar esse pico, o que pode estar relacionado com as pequenas quantidades de óxido de ítrio presente no material.

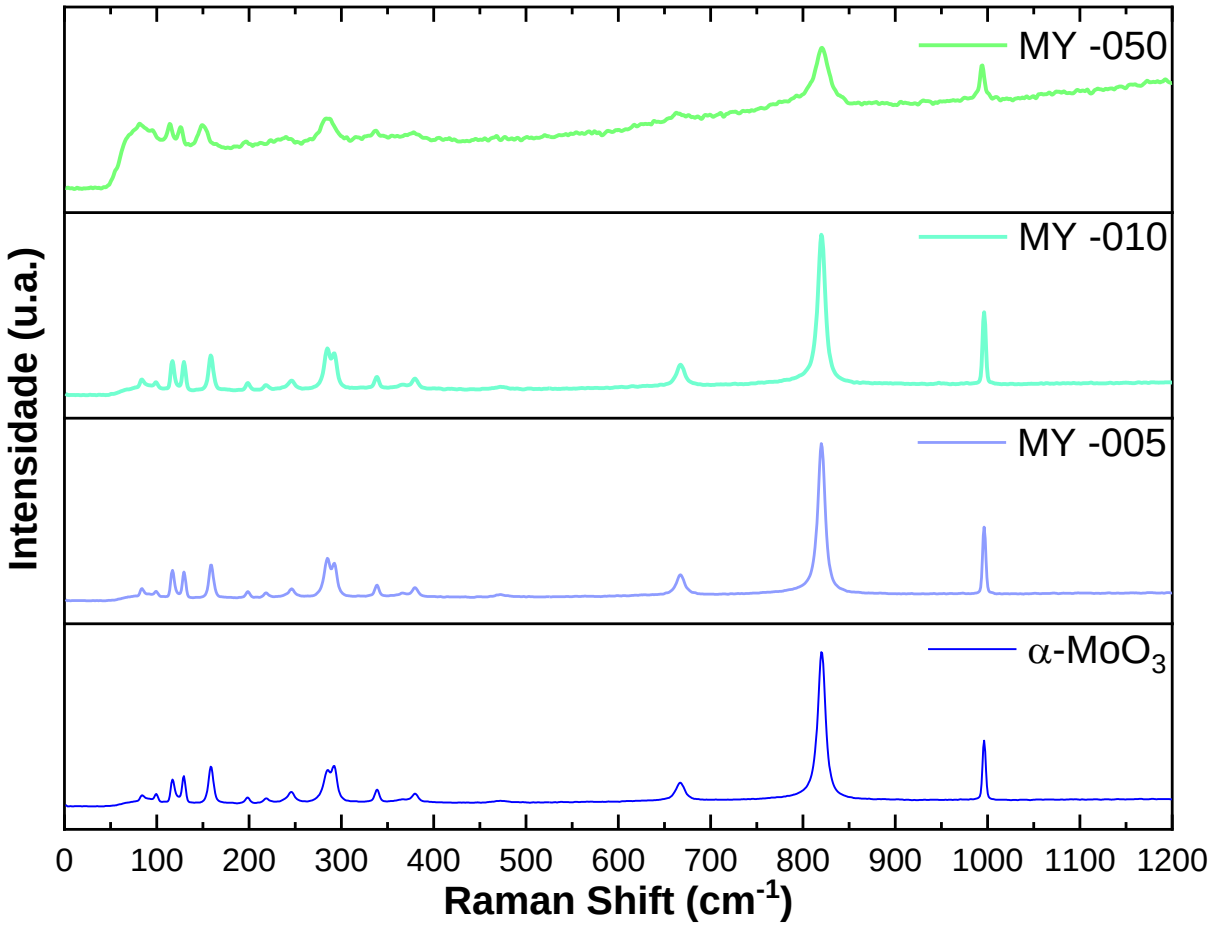



**Fig. 35 –** Espectro RAMAN das amostras α-$MoO_3$, MY -005, MY -010 e MY -050.
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Embora a análise RAMAN não tenha sido conclusiva para determinar qual fase está presente como decorante no material sintetizado, as análises de DRX e HRTEM foram determinantes, identificando que a estrutura cúbica para o $Y_2O_3$ decora a estrutura ortorrômbica do $MoO_3$. A análise de mapeamento elementar por EDS e MEV demonstrou que o material sintetizado por essa metodologia apresenta nanofitas na estrutura do óxido de molibdênio e partículas na estrutura do óxido de ítrio, alcançando um maior controle morfológico em comparação com sínteses anteriores. Dessa forma, foi realizado um estudo inicial da resposta resistiva do material puro e do material que possui a maior quantidade de decorante (MY-050) frente aos gases acetona, etanol, etileno, hidrogênio e metano.

## 5.6 Medidas elétricas

A resposta do sensor e seu sinal foram plotados ao longo do tempo, as concentrações dos gases analisados foram estabelecidas em 5, 10, 25 e 50 ppm. O tempo de cada ciclo foi

definido em 90 minutos (30 minutos com a inserção do gás de análise e 60 minutos com o gás purga). Independente do gás de análise utilizado, inicialmente ocorre uma interação entre o oxigênio presente no gás purga e a superfície do material de análise, nesse caso o α-$MoO_3$-$HNO_3$ e o MY -050.

A interação gás-sólido na superfície do α-$MoO_3$-$HNO_3$ pode ser descrita com base no mecanismo de ionossorção (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005). Dependendo da temperatura de operação, a superfície do α-$MoO_3$ e do MY -050 exposta ao ar sintético seco resulta em diferentes espécies de oxigênio adsorvidas devido à transferência de carga entre o gás e a superfície. A adsorção dinâmica de oxigênio nas amostras é regida pelas seguintes Reações (2,3,4 e 5).

$$O_{2(gás)} \rightleftharpoons O_{2(ads.)} \text{ - Reação (2)}$$

$$O_{2(ads.)} + e^- \rightleftharpoons O^-_{2(ads.)} \text{ - Reação (3)}$$

$$O^-_{2(ads.)} + e^- \rightleftharpoons O^{2-}_{2(ads.)} \text{ - Reação (4)}$$

$$O^{2-}_{2(ads.)} \rightleftharpoons 2O^-_{(ads.)} \text{ - Reação (5)}$$

A adsorção de oxigênio é tipicamente eficaz em temperaturas de operação relativamente altas, entre 100 e cerca de 400 °C, onde a interação do oxigênio por meio da ionossorção pode ocorrer na forma de espécies moleculares ($O_2^-$) e atômicas ($O^-$, $O^{2-}$). Estudos utilizando técnicas como *Temperature Programmed Desorption* (TPD), *Fourier Transform Infrared* (FTIR) e *Electron Spin Resonance* (ESR) indicam que, abaixo de 150 °C, a espécie dominante é a forma molecular, enquanto acima dessa temperatura predominam as espécies atômicas (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2005). A adsorção de oxigênio resulta na formação de uma camada de carga negativa na superfície do material, aumentando a camada de depleção e, consequentemente, a função trabalho. Em um semicondutor do tipo-n, isso leva ao aumento da resistência.

Quando os materiais foram expostos aos gases redutores (R), os íons de oxigênio

quimissorvidos reagem com eles formando produtos que liberam o oxigênio adsorvido na superfície do material o que leva a diminuição da resistência do material do tipo n. O gás de principal interesse desse trabalho foi a acetona já que sua concentração pode ser relacionada com a diabetes mellitus.

Um provável mecanismo para as reações da camada de oxigênio adsorvidos no material com a acetona foi descrito a seguir: a interação do oxigênio adsorvido na superfície e a acetona são responsáveis pela formação e subsequente conversão de óxido de mesitil em espécies de acetato adsorvidas, liberando os oxigênios adsorvidos no material e diminuindo a sua resistência. Segundo diversos relatos, a formação de óxido de mesitil a partir de acetona adsorvida ocorre provavelmente por meio de uma reação de condensação aldólica (ZAKI et al. , 2000). A condensação aldólica (autocondensação) de moléculas de acetona envolve, como etapa inicial, a conversão de cetona para enol catalisada por base, na presença de um ácido de Lewis, uma reação de adição da acetona coordenada (ou protonada) à forma enol (carbânion) resulta na formação de álcool diacetônico, que é então desidratada com a ajuda de sítios ácidos de Lewis para produzir óxido de mesitil. A reação de desidratação catalisada por ácido sugerida de álcool diacetônico para formar o óxido de mesitil está de acordo com os mecanismos frequentemente relatados para a desidratação catalítica de álcoois secundários em óxidos metálicos (ZAKI et al. , 2000).

A ausência de sítios ácidos de Lewis pode implicar que a conversão de cetona para enol nessas superfícies seja mais lenta do que a reação de adição subsequente. A conversão em alta temperatura de óxido de mesitil adsorvido em espécies de acetato na superfície é um comportamento comum de oxigenados orgânicos adsorvidos (álcoois, aldeídos, cetonas, etc.). Em superfícies expondo sítios ácido-base fortes, como o como o $Y_2O_3$, os acetatos são obtidos por ataque nucleofílico de grupos OH no carbono carbonílico eletrofílico de compostos carbonílicos quimissorvidos.

Com os parâmetros utilizados, a resposta e o sinal do sensor do α-$MoO_3$-$HNO_3$ frente a acetona sinal foi relativamente baixo, como mostrado pela Fig. 36A e Fig. 36B, mostrando que nessas condições a acetona interage pouco com a superfície do óxido. A hipótese inicial era que a adição do óxido de ítrio na superfície forneceria um sítio catalítico para aumentar a interação da acetona com a superfície do sensor diminuindo a energia de ativação necessária para a reação com os oxigênios adsorvido resultando em uma melhor na resposta do material, porém isso não se confirmou, Fig. 37A e Fig. 37B. Provavelmente, esse fato pode estar relacionado a ineficiência do óxido de ítrio como sítio catalítico ou a uma interação ineficiente da interface do material semente e do material decorante.

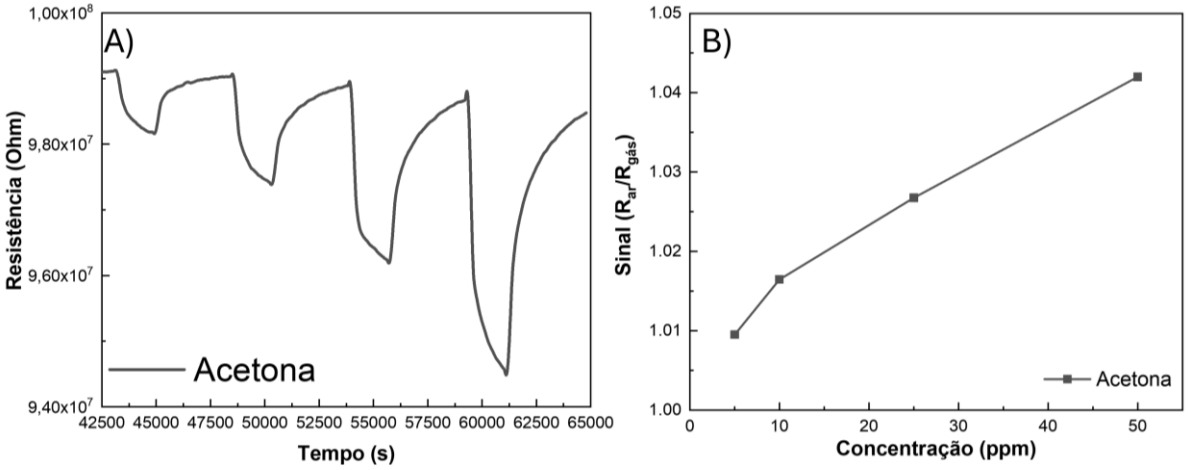



**Fig. 36 –** A) Resposta do sensor para o gás acetona da amostra α-$MoO_3$-$HNO_3$. B) Sinal do sensor para acetona da amostra α-$MoO_3$-$HNO_3$
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

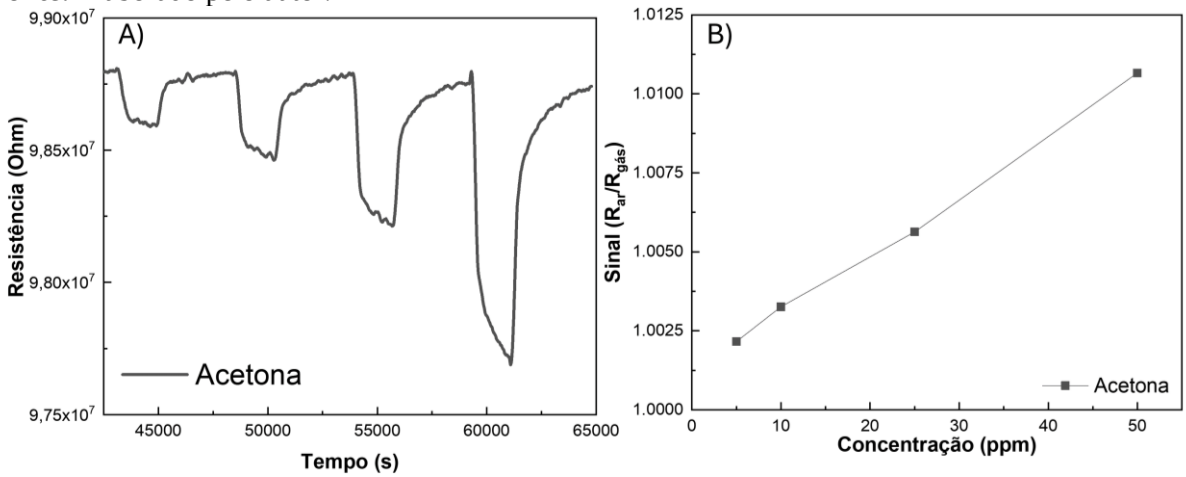



**Fig. 37 –** A) Resposta do sensor para o gás acetona das amostra MY-050. B)Sinal do sensor para o gás acetona das amostra MY-050
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

O trabalho de revisão de Mirzaei e colaboradores (2016) mostram os principais

resultados de sensoriamento da acetona na literatura, alguns dados foram selecionados e estão representados na tabela 1

**Tabela 1** - Lista de sensores de acetona à base de óxido metálico

| Material | Conc. (ppm) | Sinal | T(ºC) |
|---|---|---|---|
| **Si-$WO_3$ nanopartícula** | 0.6 | 4,63[a] | 400 |
| **$WO_3$ nanobastão** | 200 | 108,25[a] | 300 |
| **Pd-$WO_3$ nanobastão** | 200 | 138,62[a] | 300 |
| **Au-$WO_3$ nanobastão** | 200 | 131,26[a] | 300 |
| **α-$Fe_2O_3$-ZnO** | 100 | 43[b] | 250 |
| **α -$Fe_2O_3$@ZnO núcleo-casca** | 100 | 8[b] | 370 |
| **α -$Fe_2O_3$-ZnO nanobastão** | 100 | 28[b] | 225 |

**Legenda -** a) ($R_a/R_g$, %) e b) $R_a/R_g$.
**Fonte:** Adaptado (MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016)

Com os parâmetros utilizados, a resposta e o sinal do sensor do α-$MoO_3$-$HNO_3$ (Fig. 38) e do MY -050 (Fig. 39) para os gases redutores utilizados foram baixo, mostrando que nas condições utilizadas os materias testados não podem ser utilizados como sensores resistivos para esses gases.

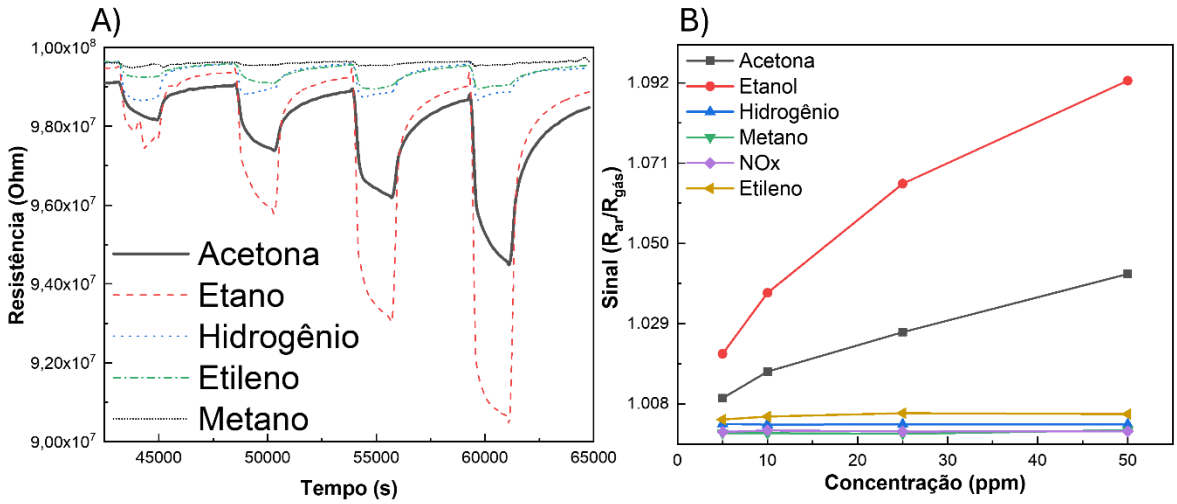



**Fig. 38 –** A) Resposta do sensor para os gases redutores da amostra α-$MoO_3$-$HNO_3$. B) Sinal do sensor para os gases redutores da amostra α-$MoO_3$-$HNO_3$
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

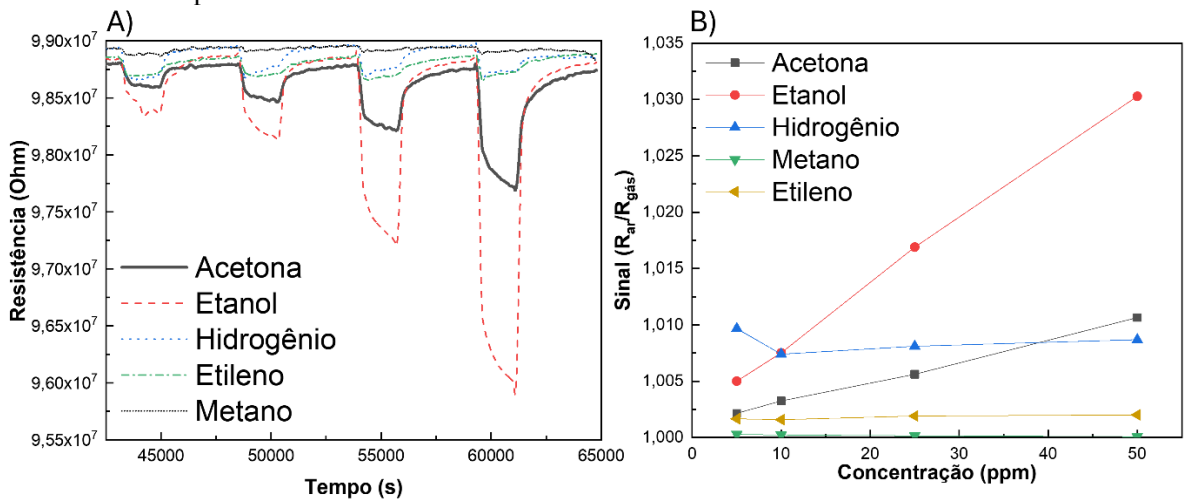



**Fig. 39 -** A) Resposta do sensor para os gases redutores das amostra MY-050. B)Sinal do sensor para os gases redutores das amostra MY-050
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos indicam que os sensores baseados em α-$MoO_3$-$HNO_3$e MY-050 não apresentaram uma resposta significativa na detecção de gases redutores, nas condições testadas. Mesmo com a adição de óxido de ítrio, que visava aumentar a interação da acetona com a superfície do sensor, a resposta do sensor não melhorou. Portanto, os parâmetros e materiais utilizados não são adequados para a aplicação como sensores resistivos de gases redutores. Estudos futuros devem considerar a investigação de novos materiais ou a modificação das condições experimentais para obter sensores mais eficientes.

# 6 CONCLUSÃO

Duas rotas sintéticas foram utilizadas para sintetizar o α-$MoO_3$, como mostrado pelas imagens de MEV. Ambos os materiais apresentaram formato de placa, entretanto, o óxido de molibdênio sintetizado em meio de $HNO_3$ apresentou um maior controle morfológico devido à homogeneidade no tamanho das placas. A heteroestrutura entre óxido de molibdênio e óxido de ítrio foi sintetizada independentemente das condições experimentais utilizadas. Em todas as heteroestruturas, o óxido de molibdênio apresentou estrutura ortorrômbica e o óxido de ítrio apresentou estrutura cúbica, como comprovado pelas análises de DRX, RAMAN, HRTEM e SAED. A exceção está relacionada as heteroestruturas MY-05P, MY-1P e MY-5P, nas quais não foram possíveis determinar a fase do óxido de ítrio formada.

Pelas análises morfológicas realizadas (MET e MEV), as heteroestruturas sintetizadas pelo método de cooprecipitação (MY-05OH e MY-1OH) podem ser descritas como $Y_2O_3$-$MoO_3$. Nesse caso, o óxido de molibdênio não pode ser considerado como material base, já que durante a síntese da heteroestrutura ele passa por um processo de recristalização. Na metodologia de síntese que adiciona o material semente no método Pechini (MY-05P, MY-1P e MY-5P), a heteroestrutura sintetizada pode ser descrita como $Y_2O_3$@$MoO_3$. Nessa metodologia, as características morfológicas do material base são mantidas e o material decorante é adicionado de forma aleatória sobre toda a estrutura do material. Destaca-se que, em maiores porcentagens, é observada uma mistura de materiais, ou seja, o crescimento do óxido de ítrio separado das nanoplacas de óxido de molibdênio.

Na última metodologia de síntese utilizada, o método Pechini foi aprimorado para evitar o contato da solução com o material semente, evitando sua recristalização e aumentando o controle morfológico. Os materiais nomeados como MY-005, MY-010 e MY-050 podem ter suas heteroestruturas descritas como $Y_2O_3$/$MoO_3$ devido ao maior controle da decoração proporcionado por esse método. O principal problema apresentado por ele é que, devido à sua metodologia de síntese, não é possível determinar as proporções entre os óxidos presentes.

Como o último material sintetizado apresentou maior controle morfológico, foram realizados testes para verificar a resposta sensora do MY-050 frente ao analito de interesse, acetona.

Nas condições utilizadas, o sinal do sensor obtido não foi o esperado. Como discutido durante o trabalho, esperava-se que a presença do óxido de ítrio sensibilizasse quimicamente o óxido de molibdênio para a acetona, devido às características catalíticas do material decorante. Todavia, o sinal obtido foi baixo tanto para o material puro quanto para a heteroestrutura. O sinal de detecção foi baixo para todos os gases analisados neste trabalho. Nesse sentido, podem ser realizados mais testes com o material utilizado, variando as condições de detecção, como a temperatura e a umidade do ar, e as proporções das heteroestruturas testadas.

Até o momento, pela extensa pesquisa realizada na literatura, as heteroestruturas entre o óxido de molibdênio e o óxido de ítrio são pouco ou não foram mencionadas, destaca-se apenas dois trabalhos relacionados a dopagem do metal ítrio na estrutura do óxido de molibdênio (AL-OTAIBI, 2021; QIN et al., 2017). Devido à escassez de estudos sobre a combinação desses óxidos, as heteroestruturas sintetizadas neste trabalho precisam ser investigadas em outras aplicações, a fim de se obter uma compreensão mais ampla do potencial do $Y_2O_3/MoO_3$.

## Referências

AHMADIPOUR, M. et al. Detection of breath acetone by semiconductor metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. **Materials Science in Semiconductor Processing Elsevier Ltd**, , 1 out. 2022.

ALIZADEH, N.; JAMALABADI, H.; TAVOLI, F. Breath acetone sensors as non-invasive health monitoring systems: A review. **IEEE Sensors Journal**, v. 20, n. 1, p. 5–31, 2019.

AL-OTAIBI, A. L. Yttrium Doped Single-Crystalline Orthorhombic Molybdenum Oxide Micro-Belts: Synthesis, Structural, Optical and Photocatalytic Properties. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, n. 8, p. 3416–3429, 1 ago. 2021.

ATUCHIN, V. V. et al. Sublimation growth and vibrational microspectrometry of α-$MoO_3$ single crystals. **Journal of Crystal Growth**. **Anais**.1 mar. 2011.

BALENDHRAN, S. et al. Two-dimensional molybdenum trioxide and dichalcogenides. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 32, p. 3952–3970, 2013.

BARBOSA, M. S. et al. Investigation of electronic and chemical sensitization effects promoted by Pt and Pd nanoparticles on single-crystalline SnO nanobelt-based gas sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 301, 12 dez. 2019.

BAYNES, J. W.; DOMINICZAK, M. H. **Bioquímica médica**. [s.l.] Elsevier, 2019.

BLACKMAN, C. Do We Need “ionosorbed” Oxygen Species? (Or, “a Surface Conductivity Model of Gas Sensitivity in Metal Oxides Based on Variable Surface Oxygen Vacancy Concentration”). **ACS Sensors American Chemical Society**, 22 out. 2021.

CAO, S.; ZHAO, C.; XU, J. A facile synthesis and controlled growth of various $MoO_3$ nanostructures and their gas-sensing properties. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 10, 1 out. 2019.

CARCIA, P. F.; MCCARRON III, E. M. Synthesis and properties of thin film polymorphs of molybdenum trioxide. **Thin Solid Films**, v. 155, n. 1, p. 53–63, 1987.

CHEN, Y.-J. et al. Synthesis and enhanced ethanol sensing characteristics of α-$Fe_2O_3$/$SnO_2$ core–shell nanorods. **Nanotechnology**, v. 20, n. 4, p. 045502, 2008.

CHITHAMBARARAJ, A.; BOSE, A. C. Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic $MoO_3$ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 31, p. 8105–8110, 2011.

COLLS, J.; TIWARY, A. **Air pollution: measurement, modelling and mitigation**. [s.l.] CRC Press, 2017.

DAI, L.; LIU, Y.; DONG, Z. Size and structure evolution of yttria in ODS ferritic alloy powder during mechanical milling and subsequent annealing. **Powder Technology**, v. 217, p. 281–287, fev. 2012.

DE CASTRO, I. A. et al. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. Advanced Materials. **Wiley-VCH Verlag**, , 25 out. 2017.

DE MEDEIROS, S. A. S. L.; FARIAS, A. F. F.; DOS SANTOS, I. M. G. Synthesis of molybdenum trioxide with different structures and microstructures by the modified pechini method: A new methodological approach. **Revista Virtual de Quimica**, v. 13, n. 2, p. 494–508, 2021.

DENG, C. et al. Determination of acetone in human breath by gas chromatography–mass

spectrometry and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. **Journal of Chromatography B**, v. 810, n. 2, p. 269–275, 2004.

DER NATURWISSENSCHAFTEN, D. **Hydrothermal synthesis of molybdenum based oxides for the application in catalysis Zur Erlangung des akademischen Grades eines**. [s.l: s.n.].

DEWANGAN, K. et al. Synthesis and characterization of single-crystalline α-$MoO_3$ nanofibers for enhanced Li-ion intercalation applications. **CrystEngComm**, v. 13, n. 3, p. 927–933, 7 fev. 2011.

DHALL, S. et al. A review on environmental gas sensors: Materials and technologies. **Sensors International**, v. 2, p. 100116, 2021.

DIMESSO, L. Pechini processes: An alternate approach of the sol-gel method, preparation, properties, and applications. Em: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*. **Springer International Publishing**, 2018. p. 1067–1087.

DISKIN, A. M.; ŠPANĚL, P.; SMITH, D. Time variation of ammonia, acetone, isoprene and ethanol in breath: a quantitative SIFT-MS study over 30 days. **Physiological measurement**, v. 24, n. 1, p. 107, 2003.

FLEISCHER, M. et al. **Detection of Volatile Compounds Correlated to Human Diseases Through Breath Analysis with Chemical Sensors**. Transducers' 01 Eurosensors XV: The 11th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators June 10–14, 2001 Munich, Germany. **Anais**...Springer, 2001.

GAJOVIĆ, A. et al. Influence of mechanochemical processing to luminescence properties in $Y_2O_3$ powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 456, n. 1–2, p. 313–319, 2008.

GAO, B. et al. Template-free hydrothermal synthesis of -molybdenum trioxide nanobelts and their photocatalytic activity for degradation of methylene blue. **Micro and Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 500–503, 2013.

GHOSH CHAUDHURI, R.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 2012.

GURLO, A.; BÂRSAN, N.; WEIMAR, U. Gas sensors based on semiconducting metal oxides. Em: **Metal Oxides**. [s.l.] CRC press, 2005. p. 705–760.

GURLO, A.; RIEDEL, R. In situ and operando spectroscopy for assessing mechanisms of gas sensing. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 21, p. 3826–3848, 2007.

HANAFI, R. et al. Electrochemical sensor for environmental monitoring system: A review. AIP Conference Proceedings. **Anais**. **AIP Publishing**, 2019.

HUANG, L. et al. Three-dimensional $MoO_3$ nanoflowers assembled with nanosheets for rhodamine B degradation under visible light. **Materials Research Bulletin**, v. 108, p. 38–45, 1 dez. 2018.

HUSSEIN, G. A. M.; GATES, B. C. Surface and Catalytic Properties of Yttrium Oxide: Evidence from Infrared Spectroscopy. **Journal of catalysis**. 1998.

IKEGAMI, T. et al. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 7, p. 1725–1729, 1 jul. 2002.

JI, H.; ZENG, W.; LI, Y. Assembly of 2D nanosheets into flower-like $MoO_3$: new insight into

the petal thickness affect on gas-sensing properties. **Materials Research Bulletin**, v. 118, p. 110476, 2019.

KIM, K. et al. $Y_2O_3$-Inserted Co-Pd/zeolite catalysts for reductive amination of polypropylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 568, p. 114–122, 25 nov. 2018.

KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. 2005.

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

KUMAR, P. et al. Coordination polymers: Opportunities and challenges for monitoring volatile organic compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 45, p. 102–118, 2015.

LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002–1007, 1989.

LI, X. L.; LIU, J. F.; LI, Y. D. Low-temperature synthesis of large-scale single-crystal molybdenum trioxide ($MoO_3$) nanobelts. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 25, p. 4832–4834, 16 dez. 2003.

LIU, C. et al. High sensitivity and selectivity of ZnO nanoparticle-decorated 1D a-$MoO_3$ nanobelts toward ethanol by microwave heating. **Ceramics International**, v. 49, n. 16, p. 26920–26933, 2023.

LIU, X. et al. A survey on gas sensing technology. **Sensors**, v. 12, n. 7, p. 9635–9665, 2012.

LIU, Y.; XIAO, S.; DU, K. Chemiresistive Gas Sensors Based on Hollow Heterojunction: A Review. Advanced Materials **Interfaces John Wiley and Sons Inc**, , 1 jun. 2021.

LOU, X. W.; ZENG, H. C. Hydrothermal synthesis of α-$MoO_3$ nanorods via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4781–4789, 1 nov. 2002.

MEYER, J. et al. Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications. **Advanced materials**, v. 24, n. 40, p. 5408–5427, 2012.

MIRZAEI, A.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15119–15141, 2016.

MOSELEY, P. T. Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: A review. **Measurement Science and Technology**, v. 28, n. 8, p. 082001, 2017.

MOUSAVI-ZADEH, S. H.; RAHMANI, M. B. Synthesis and ethanol sensing characteristics of nanostructured MoO3: Zn thin films. **Surface Review and Letters**, v. 25, n. 01, p. 1850046, 2018.

NAGYNÉ-KOVÁCS, T. et al. Hydrothermal synthesis and gas sensing of monoclinic $MoO_3$ nanosheets. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, 1 maio 2020.

NAZRL, G.-A.; JULIEN, C. Far-infrared and Raman studies of orthorhombic $MoO_3$ single crystal. **Solid state iohics. 1992**.

NELSON, D. L.; COX, M. M. Leninger princípios de bioquímica. Em: **Leninger princípios de bioquímica**. p. 975. 2002.

PATIL, S. J. et al. Semiconductor metal oxide compounds based gas sensors: A literature review. **Frontiers of Materials Science**, v. 9, p. 14–37, 2015.

PECHINI, M. P. Washington, DC: US Patent and Trademark Office. **US patent**, n. 3.330, p. 697, 1967.

PIERRET, R. F. **Semiconductor device fundamentals**. [s.l.] Pearson Education India, 1996.

POTJE-KAMLOTH, K. **Semiconductor junction gas sensors**. **Chemical Reviews**, fev. 2008.

QIN, H. et al. Green solid-state chemical synthesis and excellent xylene-detecting behaviors of Y-doped α-$MoO_3$ nanoarrays. **Materials Research Bulletin**, v. 93, p. 256–263, 1 set. 2017.

QU, Q. et al. Electronic structure, optical properties and band edges of layered $MoO_3$: A first-principles investigation. **Computational Materials Science**, v. 130, p. 242–248, 2017.

RISBY, T. H.; TITTEL, F. K. Current status of midinfrared quantum and interband cascade lasers for clinical breath analysis. **Optical engineering**, v. 49, n. 11, p. 111123, 2010.

ROMAN, P.; GUTII~RREZ-ZORRILLA, J. M.; LUQUE, A. Crystal structure and spectroscopic study of polymolybdates. The crystal structure and bonding of hexakis(n-pentylammonium) heptamolybdate(VI) trihydrate. **Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research**. 1988.

SATAPATHY, S. et al. Effect of calcination temperature on nanoparticle morphology and its consequence on optical properties of Nd:$Y_2O_3$ transparent ceramics. **CrystEngComm**, v. 16, n. 13, p. 2723–2731, 7 abr. 2014.

SCHIERBAUM, K. D. et al. Conductance, work function and catalytic activity of $SnO_2$-based gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 3, n. 3, p. 205–214, 1991.

SHARMA, R. et al. Stable α-$MoO_3$ nanocrystals and its doped variants with unique morphologies under optimized reaction conditions for efficient electrochemical and photochromic performances. **Materials Chemistry and Physics**, v. 280, 15 mar. 2022.

SHRUTHI, J.; JAYABABU, N.; REDDY, M. V. R. Synthesis of $Y_2O_3$-ZnO nanocomposites for the enhancement of room temperature 2-methoxyethanol gas sensing performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 798, p. 438–445, 25 ago. 2019.

SINGH, A. et al. The recent development of metal oxide heterostructures based gas sensor, their future opportunities and challenges: A review. **Sensors and Actuators A: Physical Elsevier B**. 1 dez. 2021.

SONG, Y. et al. Synthesis of α-$MoO_3$ nanobelts with preferred orientation and good photochromic performance. **CrystEngComm**, v. 18, n. 34, p. 6502–6512, 2016.

TSENG, T.-Y.; LIN, J. C. Preparation of fine-grained Ni-Zn ferrites. **Journal of materials science letters**, v. 8, p. 261–262, 1989.

WALKER, J. et al. Selectivity mechanisms in resistive-type metal oxide heterostructural gas sensors. **Sensors and Actuators** 2022.

WANG, J. et al. Volatile organic compounds gas sensors based on molybdenum oxides: A mini review. **Frontiers in chemistry**, v. 8, p. 339, 2020.

WANG, L. et al. Synthesis of Au nanoparticles functionalized 1D α-$MoO_3$ nanobelts and their gas sensing properties. **Nano**, v. 13, n. 10, p. 1850115, 2018.

WANG, L.; LI, H. XIAO; XUE, Z. LIANG. Synthesis of h-$MoO_3$ nanorods and h-/α-$MoO_3$ composites and their photocatalytic performance. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 33, n. 7, p. 2155–2167, 1 jul. 2023.

WANG, X. et al. Synthesis of $MoO_3$ (1D)@ $SnO_2$ (2D) core-shell heterostructures for enhanced ethanol gas sensing performance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 382, p. 133484, 2023.

WANG, Y. et al. Synthesis of one-dimensional $TiO_2/V_2O_5$ branched heterostructures and their visible light photocatalytic activity towards Rhodamine B. **Nanotechnology**, v. 22, n. 22, p. 225702, 2011.

WANG, Z.; WANG, C. Is breath acetone a biomarker of diabetes? A historical review on breath acetone measurements. **Journal of Breath Research**, set. 2013.

WEI, Q. et al. Enhanced triethylamine sensing performance of $MoO_3$ nanobelts by $RuO_2$ nanoparticles decoration. **Vacuum**, v. 162, p. 85–91, 2019.

WILLIAMS, J.; KOPPMANN, R. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview. 2007.

WU, B. et al. Ab initio study on structure and phase transition of A- and B-type rare-earth sesquioxides $Ln_2O_3$ (Ln=La–Lu, Y, and Sc) based on density function theory. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 3280–3287, 1 nov. 2007.

YANG, S. et al. High sensitivity and good selectivity of ultralong $MoO_3$ nanobelts for trimethylamine gas. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 226, p. 478–485, 2016.

YANG, Y. L.; SHEN, Y.; LI, Z. Reaction time effect of straw-like $MoO_3$ prepared with a facile, additive-free hydrothermal process. **RSC Advances**, v. 5, n. 1, p. 255–260, 2015.

YAO, D. DI et al. Electrodeposited α-and β-phase $MoO_3$ films and investigation of their gasochromic properties. **Crystal growth & design**, v. 12, n. 4, p. 1865–1870, 2012.

YOKOTA, O. et al. Synthesis of Metastable Tetragonal (t′) $ZrO_2$-12 mol% YO1. 5 by the Organic Polymerized Complex Method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 5, p. 1333–1335, 1999.

ZAKI, M. I. et al. Surface chemistry of acetone on metal oxides: IR observation of acetone adsorption and consequent surface reactions on silica-alumina versus silica and alumina. **Langmuir**, v. 16, n. 2, p. 430–436, 25 jan. 2000.

ZHANG, L. et al. Controllable synthesis of $Y_2O_3$ microstructures for application in cataluminescence gas sensing. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 25, p. 7105–7111, 14 jun. 2011.