



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

Cecilia de Almeida Zito

**Sensores à base de CeO_2 e óxido de grafeno reduzido/ CeO_2 para detecção
de CO_2 ou compostos orgânicos voláteis**

São José do Rio Preto
2021

Cecilia de Almeida Zito

Sensores à base de CeO₂ e óxido de grafeno reduzido/CeO₂ para detecção de CO₂ ou compostos orgânicos voláteis

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

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

Orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

São José do Rio Preto
2021

Z82s

Zito, Cecilia de Almeida

Sensores à base de CeO₂ e óxido de grafeno reduzido/CeO₂ para detecção de CO₂ ou compostos orgânicos voláteis / Cecilia de Almeida Zito. -- São José do Rio Preto, 2021

119 p. : il., tabs.

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

Orientador: Diogo Paschoalini Volanti

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

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Cecilia de Almeida Zito

Sensores à base de CeO₂ e óxido de grafeno reduzido/CeO₂ para detecção de CO₂ ou compostos orgânicos voláteis

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

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

Comissão Examinadora

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

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

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

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

Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

São José do Rio Preto
01 de dezembro de 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço à FAPESP pela concessão das bolsas de pesquisa, sob os processos nº 2016/25267-8 e 2018/08271-7, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

No presente estudo, avaliou-se o efeito do controle morfológico e da modificação com óxido de grafeno reduzido (RGO) nas propriedades de nanoestruturas de CeO_2 como sensores químico-resistivos para detecção de CO_2 ou compostos orgânicos voláteis (COVs). Os materiais foram sintetizados pelo método hidro/solvotérmico assistido por micro-ondas, sendo posteriormente caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, análise de área superficial específica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, e análise da função de distribuição de pares atômicos obtida pelo espalhamento total de raios X. A detecção de CO_2 foi estudada utilizando as nanoesferas ocas do tipo gema-casca de CeO_2 , com o objetivo de avaliar o efeito do controle morfológico nas propriedades do material como sensor. Os testes foram realizados a 100 °C e em umidade relativa (UR) entre 30 e 70%. Foi verificado que as nanoesferas ocas de CeO_2 exibiram maior sensibilidade ao CO_2 , elevada estabilidade, reversibilidade e respostas mais rápidas em comparação às nanopartículas comerciais de CeO_2 . Tais melhorias puderam ser atribuídas à estrutura oca e porosa, que permite maior difusão de gases e tem maior área superficial. Assim, foi evidenciado o efeito positivo do controle morfológico no superior desempenho do sensor de CO_2 . Já os testes como sensor de COVs foram conduzidos para nanoesferas de CeO_2 puras e nanocompósitos RGO/ CeO_2 contendo diferentes concentrações de RGO, de modo a estudar o impacto da modificação do CeO_2 com RGO. Os estudos foram realizados a temperatura ambiente (23,7 °C) e UR entre 34 e 70%. Todos os sensores produzidos foram mais sensíveis e seletivos para a trietilamina, quando comparado aos outros COVs analisados. Contudo, os nanocompósitos RGO/ CeO_2 apresentaram um aumento de sensibilidade e seletividade em relação às nanoesferas de CeO_2 puras, mostrando que a modificação com RGO também pode ser empregada para melhorar o desempenho do sensor à base de CeO_2 . Assim, esse estudo apresenta duas abordagens diferentes para obtenção de sensores à base de CeO_2 altamente sensíveis a CO_2 e COVs, cuja operação se dá em condições de baixas temperaturas e em presença de umidade.

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

ABSTRACT

In this study, the effect of morphological control and modification with reduced graphene oxide (RGO) were evaluated on the properties of CeO₂ nanostructures as chemoresistive sensors for the detection of CO₂ or volatile organic compounds (VOCs). The materials were synthesized by the microwave-assisted hydro/solvothermal method and were further characterized by the techniques of X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, specific surface area analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, and pair distribution function analysis obtained by total X-ray scattering. The detection of CO₂ was performed by using the hollow yolk-shell CeO₂ nanospheres to evaluate the effect of morphological control on the material's sensing properties. The tests were carried out at 100 °C and in relative humidity (RH) between 30 and 70%. It was found that hollow CeO₂ nanospheres exhibited greater sensitivity to CO₂, higher stability, reversibility, and faster responses than commercial CeO₂ nanoparticles. Such improvements could be attributed to the hollow and porous structure, which allows for greater diffusion of gases and higher surface area. Thus, the positive effect of morphological control on the superior performance of the CO₂ sensor was shown. The tests as VOC sensors were conducted for pure CeO₂ nanospheres and RGO/CeO₂ nanocomposites containing different concentrations of RGO to study the impact of the modification of CeO₂ with RGO. The studies were carried out at room temperature (23.7 °C) and RH between 34 and 70%. All sensors were more sensitive and selective for triethylamine when compared to other VOCs. However, the RGO/CeO₂ nanocomposites showed an increase in sensitivity and selectivity compared to pure CeO₂ nanospheres, showing that the modification with RGO can also be used to improve the performance of CeO₂-based sensor. Thus, this study presents two different approaches to obtain sensors based on CeO₂ that are highly sensitive to CO₂ and VOCs, which operate under conditions of low temperatures and in the presence of humidity.

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Ilustração do mecanismo sensor de um OxMS do tipo-n para detecção de compostos redutores. Um sensor baseado em nanofios de SnO_2 (tipo-n) ao ser depositado em um eletrodo e aquecido na presença de ar, fornece sítios para adsorção de O_2 . O O_2 adsorvido extrai elétrons da banda de condução do SnO_2 , formando as espécies iônicas de oxigênio (O_x^-) e a camada de depleção. Ao reagir com etanol (reductor), a camada de depleção é diminuída devido à reação entre etanol e O_x^- que libera os elétrons previamente capturados. Consequentemente, há uma diminuição da resistência elétrica do sensor. O sensor ao ser exposto ao ar puro novamente, tem o retorno de sua resistência para a condição inicial..... 19
- Figura 2** – Principais limitações da operação de sensores químico-resistivos. (a) Comparação entre a sensibilidade do In_2O_3 a 50 ppm de H_2S a temperatura ambiente e a 300 °C. (b) Curvas de resposta do sensor à base de ZnO para diferentes concentrações de H_2 operado a temperatura ambiente, onde há a irreversibilidade do sinal após exposição ao gás. (c) Seletividade dos sensores baseados em estruturas de SnO_2 , evidenciando a baixa capacidade de discriminação entre certos compostos mesmo com operação a 400 °C. (d) Efeito da umidade nas propriedades de estruturas hierárquicas de SnO_2 como sensor de CO. (Esquerda) resposta do sensor é reduzida, na maioria das temperaturas, quando operado em atmosfera úmida. (Direita) tempos de resposta e recuperação mais lentos para operação em UR de 25%, independente da temperatura de operação..... 21
- Figura 3** – Ilustração das possíveis configurações ocas. (a) Estrutura oca contendo apenas uma casca, (b) estrutura oca contendo múltiplas cascas, (c) estrutura oca do tipo gema-casca, (d) estrutura oca do tipo chocalho. A forma esférica é ilustrada, porém outras formas podem ser possíveis. 23
- Figura 4** – (a) Diagrama ilustrativo do mecanismo sensor de nanoesferas do tipo gema-casca de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, evidenciando a difusão dos gases, (b) porção da estrutura gema-casca, apresentando as áreas superficiais interna e externa para adsorção dos gases, criando uma camada de depleção mais efetiva..... 24
- Figura 5** – Estrutura do CeO_2 . (a) coordenação do íon Ce^{4+} com oito íons de oxigênio, (b) coordenação do íon O^{2-} com quatro íons Ce^{4+} . (c) Estrutura cristalina da fase cúbica de corpo centrado (fluorita) do CeO_2 26
- Figura 6** – (a) Ilustração dos métodos mais comuns de síntese do grafeno. (b) Avaliação dos métodos mais comuns de preparo do grafeno em termos de qualidade do grafeno obtido (Q),

custo do método (C), sendo que um baixo valor indica um alto custo de produção, possibilidade de produção em larga escala (E), pureza (P) e rendimento do processo (R).29

Figura 7 – Modelo do GO em diferentes estágios de redução por tratamento térmico em (a) temperatura ambiente, (b) 100 °C, (c) 220 °C, (d) 500 °C. As regiões de tons de cinza escuro representam ligações de carbono sp^2 e as áreas em cinza claro representam carbonos com hibridização sp^3 ligadas a grupos de oxigênio, que estão mostrados por pequenos pontos.32

Figura 8 – (a) Visão geral das emissões de gases de efeito estufa nos Estados Unidos em 2019. (b) Emissão total anual de CO_2 no mundo. As medidas de emissão são apenas provenientes de combustíveis fósseis e produção de cimento, não incluindo o uso de terra (desmatamento, queimadas etc.).36

Figura 9 – Aparato de micro-ondas empregado para sínteses hidro/solvotérmicas. A imagem mostra a cavidade do micro-ondas contendo o reator de PTFE selado com tampa de aço inoxidável, e, ainda, o controlador de temperatura à direita.44

Figura 10 – Ajuste entre as funções $G(r)$ experimental e calculada do calibrante LaB_6 na faixa de r entre 1,5 e 60 Å para obtenção dos parâmetros instrumentais. A PDF foi obtida empregando Q_{max} de 17,5 Å.50

Figura 11 – Sistema de medidas de detecção de CO_2 . (a) Eletrodo interdigitais de Pt para medida de resistência contendo uma amostra depositada (direita) e aquecedor de Pt na parte traseira (esquerda). (b,c) Tampa da câmara de medida contendo as conexões para medida de resistência em (b) e aquecimento em (c). (d) Câmara de PTFE para medidas com a tampa hermeticamente fechada, contendo entrada e saída de gás para fluxo de ar contínuo. (e,f) Controladores de vazão mássicos para gases para mistura do gás analito (CO_2) com o gás de arraste (ar sintético) e controle da umidade na câmara. (g) Fonte de alimentação de corrente contínua para aquecimento do eletrodo (acima) e eletrodo programável modelo 617–Keithley para medida da resistência elétrica (abaixo).52

Figura 12 – Caracterização das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO_2 . (a,b) Imagens de MEV. (c) Espectro de EDX. (d-f) Imagens de MET das nanoesferas elucidando a estrutura de um caroço com um espaço de menor densidade de partículas entre a casca que tem novamente maior densidade de partículas. (g) Padrão de SAED com os halos de difração indexados à fase cúbica do CeO_2 . (h,i) Imagens de MET-AR.55

Figura 13 – Caracterização das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO_2 . (a) Difratoograma de raios X, com os picos de difração da referência de CeO_2 ICSD: 72155 mostrados em linhas azuis. (b) Espectro Raman. (c) Espectro de ATR-FTIR. (d) Aumento da região de 1750–800

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

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

AVAC – Aquecimento, ventilação e ar-condicionado

BET – Brunauer–Emmett–Teller

COV – Compostos orgânicos voláteis

DMF – N-N-dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

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

DRX – Difractometria de raios X

EDX – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

EG – Etilenoglicol

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

GA – Ácido grafênico, do inglês *graphene acid*

GO – Óxido de grafite ou óxido de grafeno

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

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

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MET-AR – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

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

Ox-GO – Óxido de grafite reoxidado

OxMS – Óxidos metálicos semicondutores

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

ppb – Partes por bilhão

ppm – Partes por milhão

PTFE – Politetrafluoroetileno

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

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

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

TEA – Trietilamina

UR – Umidade relativa

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

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

SUMÁRIO

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

4.4.2 Sensores de COVs	52
4.5 Teste de adsorção de CO₂	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Caracterização dos materiais	54
5.1.1 Nanoesferas do tipo gema-casca de CeO ₂	54
5.1.2 Óxido de grafite e óxido de grafite reoxidado	62
5.1.3 Nanoesferas de CeO ₂ e nanocompósitos RGO-CeO ₂	73
5.2 Desempenho como sensores químico-resistivos	83
5.2.1 Nanoesferas do tipo gema-casca de CeO ₂ como sensor de CO ₂	83
5.2.2 Nanoesferas de CeO ₂ e nanocompósitos RGO-CeO ₂ para detecção de COVs	91
6 CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS	102

1 INTRODUÇÃO

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

A emissão de determinados compostos na atmosfera é de preocupação crescente devido aos seus impactos ambientais. O dióxido de carbono (CO_2), por exemplo, é o principal gás de efeito estufa, tendo impacto direto no aquecimento global e mudanças climáticas (RITCHIE; ROSER, 2017). Já a emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) é de maior preocupação em ambientes internos, onde sua concentração costuma ser maior do que em ambientes externos (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2021?), resultando em danos à saúde humana (JIANG et al., 2015). A trietilamina (TEA) é um exemplo de COV de grande interesse para monitoramento, por ser amplamente empregada como solvente em indústrias, podendo ter efeitos deletérios à saúde de trabalhadores expostos (SUI et al., 2015a). Ademais, peixes em decomposição eliminam algumas aminas, como a TEA, cujas concentrações são proporcionais à redução do frescor do alimento (GU et al., 2019). Assim, fica claro a necessidade do monitoramento de gases e COVs.

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

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

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

O objetivo desse trabalho, portanto, é a fabricação de sensores químicos-resistivos baseados em nanoestruturas de CeO_2 com alto desempenho, ou seja, que apresentem elevada sensibilidade e seletividade, além de respostas rápidas quando operados em temperaturas reduzidas (mais próximas da temperatura ambiente) em presença de umidade. Para melhor entendimento das abordagens para alcançar tais propriedades no OxMS como sensor, dois estudos independentes foram conduzidos. O primeiro consistiu na avaliação do efeito da morfologia oca do CeO_2 para detecção de CO_2 , já o segundo avaliou o efeito do óxido de grafeno reduzido (RGO, do inglês *reduced graphene oxide*) na detecção de TEA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sensores à base de óxido metálicos semicondutores

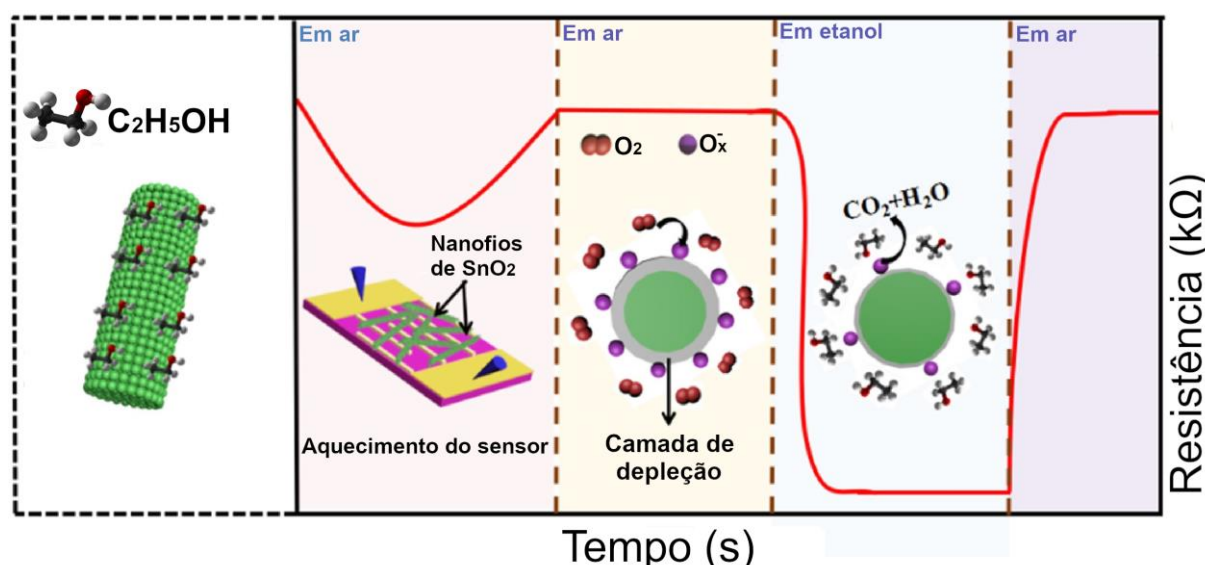
Sensores químico-resistivos de gás ou vapor possuem seu mecanismo sensor baseados na mudança da resistência elétrica uma vez expostos ao analito (MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016). Esse tipo de sensor possui certas vantagens sobre métodos convencionais de análise nos quesitos simplicidade, redução de custos e possibilidade de dispositivos menores (ANDRE et al., 2018). Uma forma de analisar COVs, por exemplo, consiste no uso de um adsorvente com alta afinidade de adsorção e subsequente análise para os COVs de interesse por meio de técnicas analíticas convencionais como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas ou cromatografia líquida de alta performance (MIRZAEI et al., 2018).

A forma mais simples de um sensor químico-resistivo de gases consiste em um material semicondutor depositado entre dois eletrodos de metal para realização de uma medida funcional (KAUR; SINGH; COMINI, 2020). Entre os materiais que podem ser utilizados nesses sensores estão os OxMS, que vêm sendo amplamente estudados para tal finalidade e certos OxMS, como SnO_2 , ZnO e WO_3 , foram estabelecidos como sensores padrões no mercado desde 1970 (ZAPPA et al., 2018). O grande interesse no estudo desses materiais é devido à sua estabilidade (com tempo de vida reportado de até décadas) (MIRZAEI; NERI, 2016) e elevada sensibilidade a uma ampla gama de gases e COVs (DING et al., 2017a; KIM et al., 2017), possibilitando que

empresas produzam sensores com uma alta resposta a inúmeros compostos tóxicos (MIRZAEI et al., 2018).

Tais semicondutores podem ser classificados de acordo com os portadores de carga dominantes, sendo do tipo-n quando elétrons são dominantes, ou do tipo-p se buracos são dominantes (ZAPPA et al., 2018). Os OxMS do tipo-n são mais amplamente utilizados em relação aos do tipo-p, devido à melhor sensibilidade (KIM; LEE, 2014). Assim, para um semicondutor do tipo-n, o mecanismo sensor pode ser explicado pelas reações ocorrendo em sua superfície, quando em contato ao gás ou vapor analito. Uma vez que esses materiais são expostos ao ar, O_2 é adsorvido na superfície e captura elétrons do OxMS, formando espécies aniônicas de oxigênio (O_2^- , O^- , O^{2-}), que causam a formação de uma camada de depleção na superfície (WALKER; AKBAR; MORRIS, 2019). Uma vez que o sensor entra em contato com um gás/vapor redutor, tais moléculas adsorvem na superfície do OxMS e reagem com as espécies de oxigênio, assim removendo-as da superfície e liberando elétrons de volta para o OxMS. Esse comportamento resulta na diminuição da resistência do sensor, no caso de OxMS do tipo-n, consistindo, então, no sinal/resposta (MIRZAEI; NERI, 2016). Uma ilustração do mecanismo sensor de um OxMS do tipo-n para detecção de um composto redutor está apresentado na **Figura 1**.

Figura 1 – Ilustração do mecanismo sensor de um OxMS do tipo-n para detecção de compostos redutores. Um sensor baseado em nanofios de SnO_2 (tipo-n) ao ser depositado em um eletrodo e aquecido na presença de ar, fornece sítios para adsorção de O_2 . O O_2 adsorvido extrai elétrons da banda de condução do SnO_2 , formando as espécies iônicas de oxigênio (O_x^-) e a camada de depleção. Ao reagir com etanol (reduzidor), a camada de depleção é diminuída devido à reação entre etanol e O_x^- que libera os elétrons previamente capturados. Consequentemente, há uma diminuição da resistência elétrica do sensor. O sensor ao ser exposto ao ar puro novamente, tem o retorno de sua resistência para a condição inicial.



Fonte: adaptado de LI et al., 2017a.

Embora os sensores à base de OxMS apresentem as vantagens apresentadas anteriormente, esses materiais apresentam três principais limitações e desvantagens para aplicações práticas: necessidade de operação em altas temperaturas, baixa seletividade e desempenho afetado pela presença de umidade.

Para os sensores exibirem desempenho satisfatório, é preciso o aquecimento a altas temperaturas, sendo, geralmente, aplicada uma temperatura na faixa de 150 a 450 °C (HANH et al., 2021; HUANG et al., 2018). Consequentemente, há um aumento do consumo energético e de custo (LI et al., 2019b; ZHANG et al., 2017a). Além disso, temperaturas elevadas podem levar a modificações do material sensor por meio do crescimento das partículas (XU et al., 2016a) ou mudança de fase cristalográfica (PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2021), resultando na deterioração do desempenho sensor. Outro fator importante, é o risco de explosão gerado quando gases inflamáveis e explosivos necessitam ser detectados (GHOSH et al., 2017; LI et al., 2019b).

À vista disso, sensores que operem a temperatura ambiente ou em baixas temperaturas são preferíveis de modo a conferir maior segurança, melhor estabilidade e reduzir custos. Porém, observa-se que alguns OxMS que funcionam nessas condições exibem pobre desempenho relacionado a certos parâmetros essenciais, como sensibilidade, reversibilidade e seletividade.

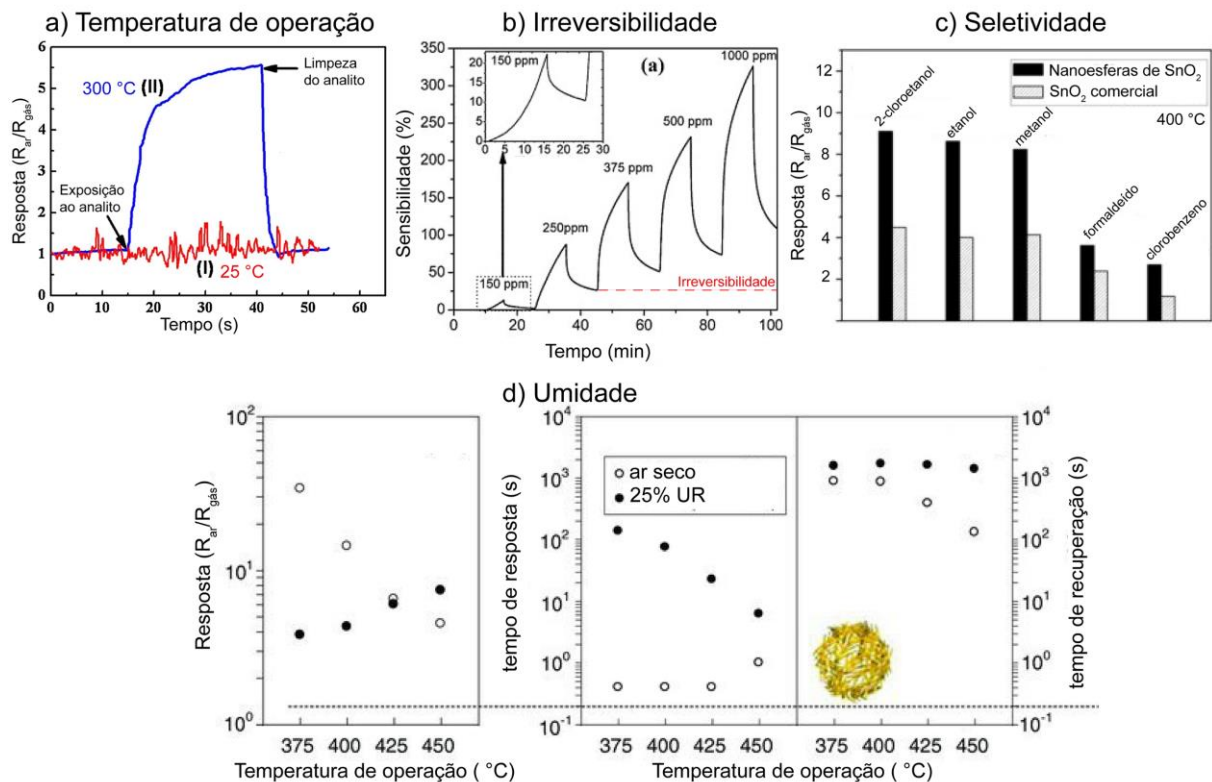
A sensibilidade do sensor indica o quanto o sinal de saída, no caso resistência, se altera quando a quantidade do analito medido está sendo alterada (KOROTCENKOV; CHO, 2013). Geralmente, a sensibilidade de sensores químico-resistivos (denominada como sinal ou resposta) é adimensional, sendo definida como a razão entre a resistência em atmosfera de ar puro e a resistência após exposição ao gás (KOROTCENKOV; CHO, 2013). Assim, é observada uma baixa sensibilidade em sensores a temperatura ambiente (SEETHA et al., 2012). Um exemplo disso foi reportado por Wang e colaboradores (2016c), onde um sensor à base de In_2O_3 poroso não apresenta nenhuma resposta a 50 partes por milhão (ppm) de H_2S , quando operado a 25 °C e em condições secas. Por outro lado, quando operado a 300 °C em atmosfera seca, exibe um sinal maior que 5,5, como ilustrado na **Figura 2a**.

Ainda, certos sensores operados na ausência de aquecimento tendem a apresentar uma baixa reversibilidade. A reversibilidade representa o quanto o sinal pode ser recuperado para seu estado inicial, antes da exposição ao gás/vapor analito (FENNELL et al., 2016). Um exemplo de irreversibilidade é exibido na Figura 2b. O sensor à base de ZnO , quando exposto a diferentes concentrações de gás hidrogênio a temperatura ambiente, não tem seu sinal

retornado ao valor anterior à inserção do gás, devido à adsorção/dessorção ineficiente de gases em temperaturas baixas (HASSAN et al., 2013).

Figura 2 – Principais limitações da operação de sensores químico-resistivos. (a) Comparação entre a sensibilidade do In_2O_3 a 50 ppm de H_2S a temperatura ambiente e a 300 °C. (b) Curvas de resposta do sensor à base de ZnO para diferentes concentrações de H_2 operado a temperatura ambiente, onde há a irreversibilidade do sinal após exposição ao gás. (c) Seletividade dos sensores baseados em estruturas de SnO_2 , evidenciando a baixa capacidade de discriminação entre certos compostos mesmo com operação a 400 °C. (d) Efeito da umidade nas propriedades de estruturas hierárquicas de SnO_2 como sensor de CO. (Esquerda) resposta do sensor é reduzida, na maioria das temperaturas, quando operado em atmosfera úmida. (Direita) tempos de resposta e recuperação mais lentos para operação em UR de 25%, independente da temperatura de operação.

Limitações sensores químico-resistivos



Fonte: Adaptado de (a) WANG et al., 2016c, (b) HASSAN et al., 2013, (c) MA; SONG; GUAN, 2013, (d) KIM et al., 2011.

Já uma seletividade adequada em sensores resistivos é desafiadora tanto para operação a temperatura ambiente quanto com o emprego de aquecimento. A seletividade representa a habilidade do sensor de discriminar um analito de outros interferentes e é medida como a razão entre a sensibilidade para o composto analito e a sensibilidade para compostos interferentes (KAUR; SINGH; COMINI, 2020). Como resultado da alta sensibilidade dos OxMS a uma variedade grande de compostos, os OxMS acabam apresentando uma baixa seletividade. Isso ocorre, pois muitos gases ou vapores causam mudanças similares na resistência do sensor, produzindo respostas muito próximas, dificultando, assim, a identificação acurada do analito de interesse (KOROTCENKOV; CHO, 2013; ZAPPA et al., 2018). Ma et al. (2013) mostraram

a maior eficiência na detecção de COVs utilizando nanoesferas ocas porosas de SnO₂ em comparação ao SnO₂ comercial. Contudo, devido à alta sensibilidade de tal sensor, as respostas para diversos COVs (2-cloroetanol, etanol e metanol) são muito semelhantes, evidenciando a baixa seletividade do sensor (Figura 2c).

Por fim, a umidade causa efeitos interferentes no desempenho dos sensores e requer atenção por estar presente em diferentes condições de operação do sensor devido à umidade ambiente (MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016). O maior impacto causado pela umidade é a diminuição do sinal do sensor, sendo que a resposta tende a ser menor quanto maior for a umidade relativa (UR) (WU et al., 2019; ZHANG et al., 2020b). Como exemplo de tal comportamento, o sensor à base de WO₃, reportado por Han e colaboradores (2020), embora seja altamente sensível e seletivo para TEA, apresenta sensibilidade significativamente afetada em decorrência da umidade. A resposta a 10 ppm de TEA varia de 27,9 em ar seco para 11,6 e 7,9 em UR de 50% e 90%, respectivamente.

Ademais, a umidade tende a diminuir a rapidez com que o sensor responde ao analito, além de tornar lenta a recuperação do sensor ao estado inicial quando a exposição ao gás/COV é cessada (KIM et al., 2011; WU et al., 2019; ZHANG et al., 2016a). A mudança na velocidade do sensor é averiguada por meio dos parâmetros de tempo de resposta e de recuperação. O tempo de resposta é definido como o tempo necessário para alcançar 90% do sinal máximo obtido após exposição ao analito, ao passo que o tempo de recuperação corresponde ao tempo para recuperar 90% do valor de linha de base anterior à exposição à presença do analito (FENNELL et al., 2016).

Todos os parâmetros negativamente afetados pela umidade foram elucidados por Kim e colaboradores (2011), onde o desempenho de nanoesferas de SnO₂ foram testadas como sensor de CO em ar seco e em UR de 25%. Conforme ilustrado na Figura 2d, apenas 25% de UR resulta em respostas menores, na maioria das temperaturas de operação, além de tempos de resposta e de recuperação muito mais longos, chegando a ser até 340 vezes mais lentos que em ar seco.

Dessa maneira, muitas maneiras têm sido estudadas para resolver as limitações mencionadas dos sensores químico-resistivos. Entre os métodos propostos têm se o controle da estrutura, morfologia, tamanho de partícula, porosidade e área superficial dos OxMS, ou ainda a modificação dos OxMS usando outros OxMS, partículas de metais nobres ou materiais à base de carbono (HUANG et al., 2018; LI et al., 2019b).

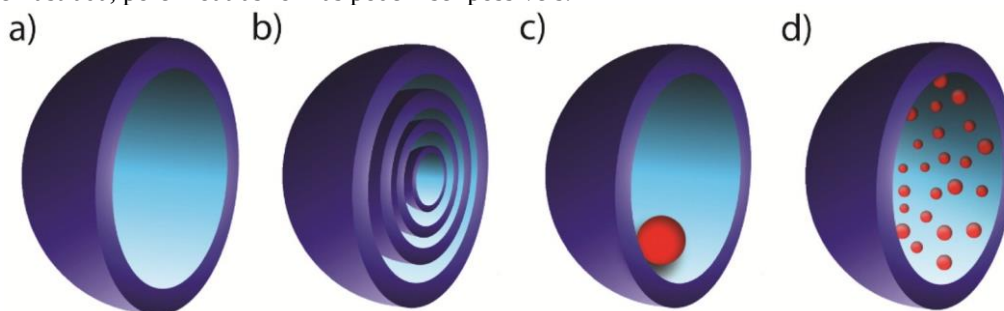
2.2 Efeito do controle morfológico

Estudos tem demonstrado a dependência entre o controle morfológico do OxMS e seu desempenho como sensor químico-resistivo. Muitos tipos de morfologia têm sido propostos para obtenção de sensores sensíveis, como nano-bastões (MENG et al., 2015), nano-fios (LIU et al., 2011), nano-cubos (SÁ et al., 2021), etc. Uma vez que as reações que sinalizam o analito ocorrem na superfície do material, é demonstrado que estruturas de OxMS com tamanho nanométrico podem ter aumento da sensibilidade pelo aumento da adsorção de gases e consequente aumento das interações (MIRZAEI; NERI, 2016).

Entre as configurações morfológicas, as estruturas ocas apresentam vantagens para aplicação em sensores químico-resistivos. Estruturas ocas têm relação superfície-volume mais elevada, apresentam mais sítios ativos para reações de superfície e exibem uma difusão dos gases mais rápida, tendo, assim, uma maior sensibilidade (HANH et al., 2020). Tais propriedades observadas para configurações ocas são provenientes da grande quantidade de espaços vazios no interior estrutura em relação ao volume total (WANG et al., 2016b).

Diferentes configurações de estruturas ocas podem ser sintetizadas, conforme ilustrado na **Figura 3**. Pode-se obter estruturas ocas com uma única casca, ou multi-cascas semelhante a uma cebola, também podem ser preparadas estruturas como gema-casca, além da estrutura do tipo chocalho que contém vários caroços em seu interior. As estruturas contendo caroços no interior podem conter caroço de mesma composição da casca ou diferente. Cabe fazer uma observação da distinção entre a estrutura do tipo gema-casca, conhecida no inglês como *yolk-shell*, e a estrutura núcleo-casca (no inglês *core-shell*). A configuração núcleo-casca também possui um caroço, de composição igual ou diferente da casca, que não está separado da casca por um espaço vazio ou de menor densidade de partículas (PURBIA; PARIA, 2015).

Figura 3 – Ilustração das possíveis configurações ocas. (a) Estrutura oca contendo apenas uma casca, (b) estrutura oca contendo múltiplas cascas, (c) estrutura oca do tipo gema-casca, (d) estrutura oca do tipo chocalho. A forma esférica é ilustrada, porém outras formas podem ser possíveis.



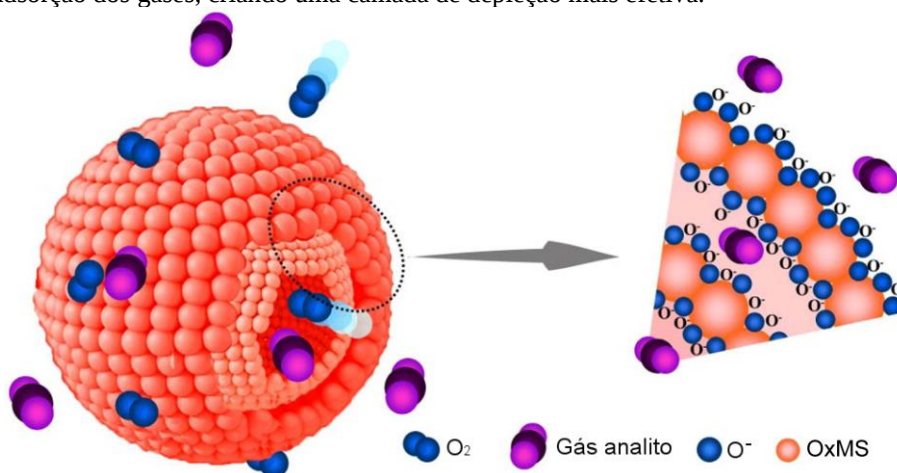
Fonte: Adaptado de PRIETO et al., 2016.

Entretanto, apenas uma estrutura oca não é suficiente para alcançar uma melhora no desempenho sensor. A casca desempenha um papel fundamental em controlar as propriedades sensitivas por meio de sua espessura, permeabilidade e morfologia da superfície (LEE, 2009), sendo que uma maior área superficial com menor aglomeração das partículas pode ser alcançada por meio do controle da estrutura da casca (LIU; XIAO; DU, 2021).

Por exemplo, uma casca densa e grossa se torna impermeável de forma que as reações ocorram apenas próximas a superfície externa, enquanto o interior é inativo. Assim, apenas uma parte da estrutura oca pode participar das reações, justamente pela impossibilidade de as moléculas gasosas penetrarem tal casca, o que também diminui a rapidez da resposta (KOROTCENKOV, 2005; LIU; XIAO; DU, 2021). Já cascas permeáveis devido à porosidade e menor aglomeração das partículas que as compõem resultam em uma maior e mais rápida difusão, aumentando o sinal e diminuindo os tempos de resposta e recuperação do sensor (LEE, 2009). Quando a casca é permeável e fina, tanto a superfície externa quanto interna da partícula oca participam das reações, aumentando a área ativa da partícula (LIU; XIAO; DU, 2021).

Como exemplo do efeito da estrutura oca no mecanismo sensor de um OxMS, a **Figura 4** mostra a eficiente difusão dos gases na estrutura oca do tipo gema-casca do OxMS e a eficiente formação de espécies de oxigênio ionosorvidas em ambas as superfícies (interna e externa) da estrutura (WANG et al., 2015). Dessa forma, a estrutura oca do tipo gema-casca contém mais sítios ativos para acelerar a taxa de reação entre gás analito e espécies de oxigênio.

Figura 4 – (a) Diagrama ilustrativo do mecanismo sensor de nanoesferas do tipo gema-casca de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, evidenciando a difusão dos gases, (b) porção da estrutura gema-casca, apresentando as áreas superficiais interna e externa para adsorção dos gases, criando uma camada de depleção mais efetiva.



Fonte: Adaptado de WANG et al., 2015.

Recentemente, diferentes OxMS estruturados de forma oca foram estudados como sensores de VOCs. Nanoesferas ocas do híbrido $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ apresentaram uma resposta para acetona quase duas vezes superior do que nanopartículas sólidas de $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, além de tempos de resposta mais rápidos (ZHANG et al., 2016b). As estruturas ocas fornecem uma difusão de gases mais eficiente e mais rápida que estruturas sólidas, uma vez que as moléculas de gases podem penetrar o interior da estrutura e alcançar toda a superfície sensível (WANG et al., 2013).

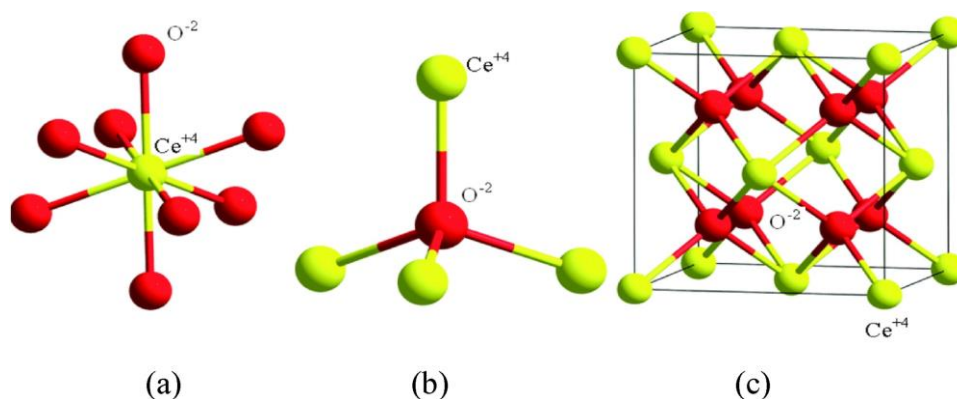
Em outro estudo, Zhou e colaboradores (2017a) sintetizaram ZnSnO_3 na forma de cubos sólidos e cubos ocas com uma, duas ou três camadas de casca, que foram estudados como sensores de formaldeído. Os cubos ocas de ZnSnO_3 contendo três cascas exibiram resposta ao formaldeído superior a resposta observada para as outras estruturas, observando uma resposta cerca de 3,5 vezes maior que a resposta dos cubos sólidos. Esse resultado é consistente com a maior área superficial promovida pela estrutura contendo multi-casas.

Por fim, o uso de materiais sensores com morfologia oca pode reduzir a temperatura de operação dos sensores (YOU et al., 2012; ZHAO et al., 2020). No estudo de Zhou e colaboradores (2021), foi demonstrado que esferas ocas e porosas de SnO_2 puderam detectar eficientemente NO_2 a temperatura ambiente. A existência de poros nas esferas ocas aumenta a taxa de fluxo das moléculas de gás por todo o material sensor, de maneira a também aumentar a área de contato e a taxa de reação do sensor com NO_2 . Assim, tal sensor exibiu uma sensibilidade alta ao gás analito, bem como uma recuperação eficaz mesmo com operação em temperatura ambiente.

2.3 Dióxido de cério (CeO_2)

Existem duas formas de óxidos de cério, o dióxido de cério (CeO_2), também conhecido como óxido de cério (IV) ou céria, e o óxido de cério (III) (Ce_2O_3), sendo a fase com o estado de oxidação $4+$ a mais estável (SCIRE; PALMISANO, 2020). O cério é o metal terra-rara mais abundante na crosta terrestre, portanto, seu óxido apresenta custo numa direção oposta a maioria de outros elementos terras-raras, sendo mais barato que o óxido de lantânio, por exemplo (SCIRE; PALMISANO, 2020). O CeO_2 tem uma estrutura do tipo cúbica de face centrada, conhecida também por fluorita, pertencente ao grupo espacial $Fm-3m$ (225), onde os cátions de Ce^{4+} são coordenados por oito ânions de oxigênio e cada ânion de oxigênio é coordenado por quatro cátions de cério (KURIAN, 2020), como mostrado na **Figura 5**.

Figura 5 – Estrutura do CeO_2 . (a) coordenação do íon Ce^{4+} com oito íons de oxigênio, (b) coordenação do íon O^{2-} com quatro íons Ce^{4+} . (c) Estrutura cristalina da fase cúbica de corpo centrado (fluorita) do CeO_2 .



Fonte: KURIAN, 2020.

O CeO_2 é um semiconductor do tipo-n e corresponde a um material multifuncional, apresentando inúmeras aplicações, tais como catálise ou suporte ativo para catálise (JIANG et al., 2018), fotocatálise (YUAN et al., 2014), aplicações biomédicas devido à sua baixa toxicidade (LI et al., 2020a), emprego como adsorvente de gases (KAMIMURA; SHIMOMURA; ENDO, 2014) e uso em sensores (FINNY; OTHMAN; ANDREESCU, 2020).

No ramo de sensores químico-resistivos de gases, o CeO_2 ainda é pouco explorado em comparação a outros OxMS. Em uma busca na base de dados *Web of Science* no dia 03 de outubro de 2021, empregando-se as palavras-chaves “gas sensor” e “ CeO_2 ” foram obtidos 160 resultados de artigos científicos. Por outro lado, quando a palavra-chave referente ao material sensor na busca foi trocada para “ SnO_2 ”, que corresponde ao OxMS mais amplamente empregado, 3.524 resultados foram encontrados. Vale ressaltar que grande parte dos artigos encontrados relacionados ao CeO_2 não o utiliza como material sensor principal, mas sim como modificador de outro OxMS (ex. In_2O_3 , SnO_2 e WO_3) (HU et al., 2018a; LIU et al., 2016a; YUAN et al., 2020).

Quando empregado como sensor, o CeO_2 tem demonstrado potencial aplicação para detecção alguns gases e COVs, entre eles NH_3 (WANG et al., 2018a), CO (IZU et al., 2009; LI et al., 2021), xileno (SUBBIAH et al., 2018), formaldeído (ZHANG et al., 2021) e dimetilamina (BI et al., 2021). Liu e colaboradores (LIU et al., 2021) estudaram microtúbulos ocos de CeO_2 como sensor de p-xileno. Foi demonstrado que o material obtido por calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ exibe um sinal ao p-xileno cerca de 3 vezes superior ao material calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Tal melhora no desempenho é atribuída à área superficial aproximadamente 1,6 vezes maior do sensor obtido quando a menor temperatura de calcinação é empregada.

O estudo de Lyu e colaboradores (2022) corroborou a influência da área superficial atrelada à morfologia do CeO_2 para construção de um sensor de acetona altamente sensível. Estruturas esféricas ocas, nanopartículas e nano-bastões de CeO_2 foram avaliados pela exposição a 100 ppm de acetona a 260 °C. Os autores observaram que a sensibilidade (definida em porcentagem no estudo) das estruturas ocas foi de 270%, enquanto as nanopartículas e nano-bastões exibiram sinais de 52% e 21%, respectivamente. Esse comportamento foi atribuído à área superficial de 137,80 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ das esferas ocas, que promovem um excesso de área para adsorção de oxigênio molecular, ao passo que as nanopartículas e nano-bastões têm áreas superficiais limitadas de 33,64 e 76,89 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Embora tais estudos evidenciem a possibilidade do uso do CeO_2 como sensor de diferentes compostos, na maioria dos casos, ainda é necessário o aquecimento do material em temperaturas elevadas para obtenção do melhor desempenho (sensibilidade, seletividade, estabilidade, etc.) (BI et al., 2021; LI et al., 2021; ZHANG et al., 2021). Como exemplo, a sensibilidade a baixas concentrações de CO, entre 10 e 30 ppm, de nanoesferas de CeO_2 foi observada a 400 °C (MAJUMDER; ROY, 2018). Em outro estudo, sensores à base de nanocubos ou nano-poliedros de CeO_2 exibiram as maiores respostas para 100 ppm de dimetilamina a 300 °C, enquanto o sensor à base de nano-bastões de CeO_2 apresentou o maior sinal apenas a 450 °C, demonstrando que o controle morfológico desempenha um papel importante na temperatura de operação do sensor (BI et al., 2021).

Poucos trabalhos evidenciam a possibilidade do uso de CeO_2 como sensor químico-resistivo a baixas temperaturas. O sensor à base de microtúbulos de CeO_2 , por exemplo, possui uma alta sensibilidade e seletividade ao p-xileno a apenas 133 °C (LIU et al., 2021), garantindo um menor consumo energético quando comparado aos outros estudos previamente mencionados que utilizam aquecimento acima de 250 °C.

Gases como H_2S e NH_3 puderam ser detectados com sensores à base de CeO_2 a temperatura ambiente (LI et al., 2020b; LI et al., 2016). Li e colaboradores (2020b) desenvolveram um sensor à base de nanopartículas de CeO_2 altamente seletivas e sensíveis a NH_3 , sendo possível a detecção de até mesmo 0,5 ppm do gás. Mesmo em condições de temperatura ambiente, tal sensor apresenta reprodutibilidade na detecção de amônia.

Entretanto, ainda é um desafio obter materiais que operem a temperatura ambiente, sendo necessário, muitas vezes, a modificação do material. Para o CeO_2 já foram reportadas modificações com polímeros condutores (WANG et al., 2014), SiO_2 (WANG et al., 2018a), e derivados de grafeno (ZHANG et al., 2018b) para detecção de NH_3 e NO_2 a temperatura ambiente. Um comportamento interessante foi observado para detecção de NH_3 a temperatura

ambiente usando o compósito de polianilina-CeO₂, onde o sinal para 50 ppm do gás ou é melhorado ou permanece inalterado quando diferentes condições de umidade são aplicadas (LIU et al., 2018).

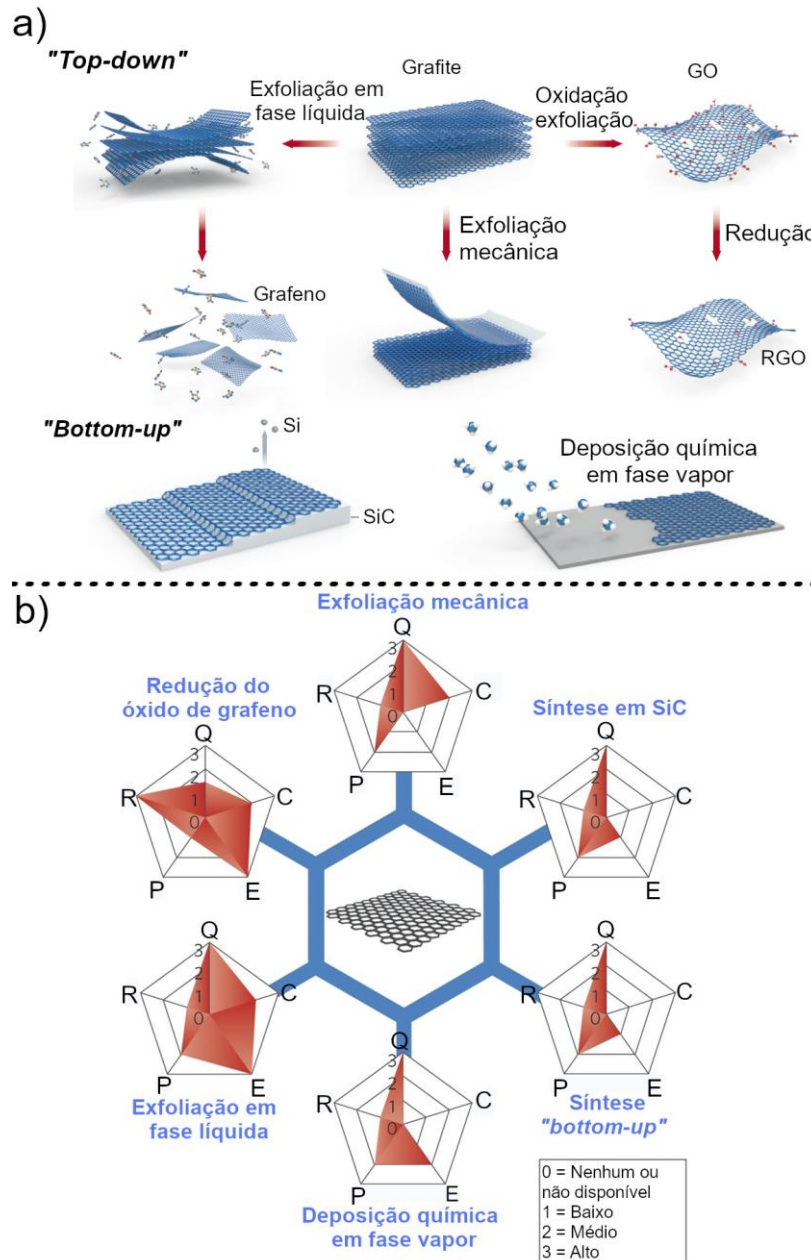
Dessa forma, o CeO₂ como sensor exibe limitações semelhantes aos OxMS em geral, porém a literatura de CeO₂ como sensor químico-resistivo de gases e COVs ainda é escassa, sendo necessários mais estudos. Por isso, não é preciso apenas avaliar um maior espectro de compostos a serem detectados, principalmente COVs, mas também examinar os efeitos de controle morfológico e modificações sobre o desempenho do CeO₂ como sensor.

2.4 Materiais derivados de grafeno

Muitos estudos envolvendo o grafeno vem sendo conduzidos desde sua descoberta em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004). O grafeno consiste em uma camada extremamente fina de carbono composta de uma rede hexagonal, cujos átomos de carbonos possuem hibridização sp² (DIDEYKIN et al., 2011). O principal interesse por esse material resulta das suas propriedades mecânicas, físicas, químicas e eletrônicas, tais como força, rigidez, resistência (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017), alta mobilidade eletrônica (ORLITA et al., 2008), elevada condutividade térmica (BALANDIN et al., 2008) e boa condutividade elétrica (KHAN et al., 2015).

Diferentes meios de produzir o grafeno são reportados na literatura, sendo os mais comuns ilustrados na **Figura 6a**. Tais métodos de síntese podem ser enquadradas em técnicas de “baixo para cima” (*bottom-up* em inglês), onde há o aumento da dimensão do precursores durante a síntese, por exemplo, chega-se em uma estrutura 2D partindo de uma molécula, e de “cima-baixo” (*top-down* em inglês), que envolve a redução dimensional dos precursores (WANG; NARITA; MÜLLEN, 2018). A escolha do método de síntese afeta a estrutura química e qualidade do grafeno, tendo cada um suas vantagens e desvantagens, como exibido na Figura 6b. Métodos como deposição química em fase vapor, usando pequenas moléculas como metano, crescimento epitaxial em SiC, ou sínteses de “baixo para cima”, em geral a partir de precursores orgânicos, produzem grafeno de alta qualidade, porém em baixas quantidades e com custos mais elevados (CHEN; SONG; XUE, 2015; HUANG et al., 2013; KHAN et al., 2015). Embora a exfoliação mecânica da grafite também produza grafeno de alta qualidade e pureza com menor custo, a produção em massa é baixa (NOVOSELOV et al., 2004; RACCICHINI et al., 2015).

Figura 6 – (a) Ilustração dos métodos mais comuns de síntese do grafeno. (b) Avaliação dos métodos mais comuns de preparo do grafeno em termos de qualidade do grafeno obtido (Q), custo do método (C), sendo que um baixo valor indica um alto custo de produção, possibilidade de produção em larga escala (E), pureza (P) e rendimento do processo (R).



Fonte: adaptado de (a) WANG; NARITA; MÜLLEN, 2018 e (b) RACCICHINI et al., 2015.

Uma alternativa simples, de menor custo e alto rendimento é a produção do óxido de grafeno (GO, do inglês *graphene oxide*) por meio da oxidação química da grafite (KHAN et al., 2015; RACCICHINI et al., 2015). Tal processo resulta no óxido de grafite, que após ultrasonicação é exfoliado em um número reduzido de camadas, então obtendo-se o GO (RAO et al., 2009). Uma posterior redução, seja química ou térmica, resulta no RGO, que pode possuir

propriedades similares ao grafeno pristina (RAY, 2015). Esse processo sintético está mostrado de forma simplificada na Figura 6a.

Devido à oxidação e, portanto, introdução de diferentes grupos funcionais oxigenados na estrutura da grafite, o GO é composto por átomos de carbono com hibridização sp^3 (CHEN; SONG; XUE, 2015), resultando em uma estrutura com regiões defeituosas, diferentemente do grafeno que é livre de defeitos e contém apenas carbonos sp^2 . Dessa forma, o GO é descrito como um isolante elétrico (RAY, 2015). He e colaboradores (1998) mostraram que o GO pode ser entendido como sendo composto por áreas de regiões aromáticas (hibridização sp^2), que não foram oxidadas e estão separadas por regiões de anéis alifáticos de 6 membros contendo grupos oxigenados.

Nas regiões oxidadas do GO podem ser encontrados distintos grupos funcionais de oxigênio, incluindo hidroxilas, epóxidos, carboxilas e carbonilas (CHEN; SONG; XUE, 2015; RAY, 2015). A presença desses grupos torna o GO hidrofílico, permitindo a formação de dispersões estáveis não apenas em água, mas também em solventes orgânicos, como etilenoglicol, N,N-dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, tetraidrofurano. (KONIOS et al., 2014; PAREDES et al., 2008) Esse comportamento permite que vários meios sintéticos sejam utilizados para produção de compósitos utilizando GO como material de partida (HU et al., 2018b; ZITO; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Alguns métodos de oxidação da grafite podem ser utilizados para obtenção do GO, entre os mais comuns estão os métodos de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), Brodie (BRODIE, 1859), Staudenmaier (STAUDENMAIER, 1898) e Tour (MARCANO et al., 2010). Tais métodos empregam diferentes reagentes oxidantes. Por exemplo, o método de Brodie oxida a grafite com HNO_3 fumegante e $NaClO_3$ (BRODIE, 1859), enquanto o método de Tour utiliza $KMnO_4$ em uma mistura de H_2SO_4 e H_3PO_4 (MARCANO et al., 2010). Consequentemente, os GOs obtidos por diferentes métodos apresentam diferentes graus de oxidação e composições dos grupos oxigenados (KUZENKOVA et al., 2020), afetando também as suas propriedades para posterior aplicação (MOO et al., 2014; PEDROSA et al., 2020).

Em 2016, foi proposto um método de síntese para modificar a estrutura química e estrutural do GO, consistindo na oxidação do GO (JANKOVSKÝ et al., 2016). Ou seja, após a obtenção do GO pela oxidação da grafite, esse material foi submetido novamente a uma etapa de oxidação. Jakovsky e colaboradores (2016), grupo da República Tcheca, reportaram a obtenção do ácido grafênico (GA, do inglês *graphene acid*), que contém uma quantidade significativa de grupos carboxílicos em sua estrutura, cerca de 30% em massa. Esse novo

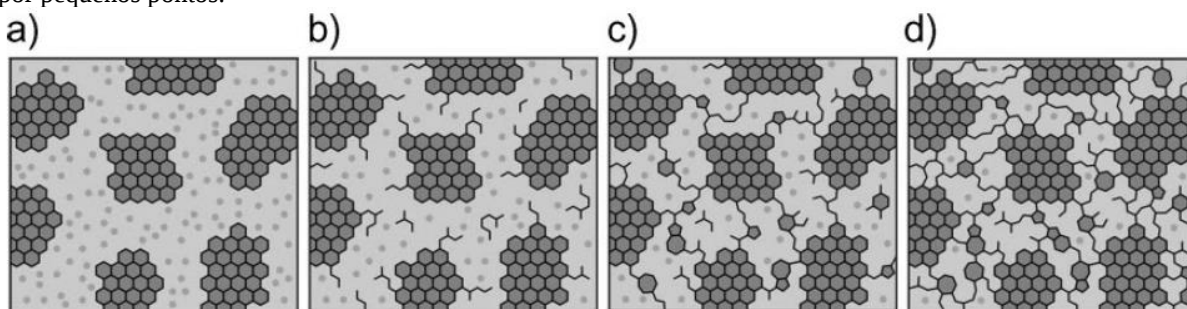
material foi sintetizado a partir da oxidação do GO previamente preparado por uma modificação do método de Tour. Como resultado, foi demonstrado que quando comparado ao GO, o GA possui tamanho de partículas reduzidas, maior capacidade de adsorção ao CO₂ e íons metálicos.

Em outro estudo, conduzido pelo mesmo grupo de pesquisa, foi evidenciado que a oxidação do GO preparado por outros métodos (Staudenmaier, Hofmann e Hummers) não leva à formação do GA, mas sim a um GO mais oxidado (NOVÁČEK et al., 2017). Contudo, independentemente do método aplicado, os materiais obtidos após a oxidação do GO possuem um maior espaçamento entre as camadas, maior conteúdo de oxigênio e de ácidos carboxílicos, e, conseqüentemente, apresentam uma maior capacidade de adsorção de íons metálicos (NOVÁČEK et al., 2017). Ainda, membranas para dessalinização de água, produzidas utilizando o GO oxidado novamente, possuem um desempenho superior do que daquelas obtidas empregando o GO sem modificação (KHORRAMDEL et al., 2019). Tais estudos elucidam a obtenção de novas propriedades de tal GO modificado para diversas aplicações.

Embora o GO, tanto na sua forma pristina ou modificado, apresente inúmeras propriedades interessantes que permitam seu uso em inúmeras aplicações, seu caráter isolante limita seu uso direto em sensores químico-resistivos. Vessalli e colaboradores (2017) demonstraram que um sensor à base de GO e ZnO, no qual o GO é pulverizado imediatamente acima do eletrodo e bastões de ZnO são crescidos em cima dessa camada, apresenta um desempenho para detecção de acetona muito inferior ao sensor à base de ZnO puro, em decorrência das ligações sp³ e propriedades isolantes do GO. Assim, o GO deve ser reduzido a RGO de modo que as ligações sp² sejam restauradas, tornando-o eletricamente ativo.

As características elétricas do RGO dependem da potência da redução e do grau remanescente de oxidação, sendo demonstrado que RGO contendo grandes regiões de ligações sp², que são minimamente interrompidas por ligações sp³, apresentam propriedades elétricas excepcionais (EDA et al., 2011; MATTEVI et al., 2009). De forma ilustrativa, a **Figura 7** mostra a evolução do GO em diferentes estágios de redução por tratamento térmico. Inicialmente o GO possui regiões de carbono sp² isoladas por átomos de oxigênio, que correspondem às regiões de pontos cinza claro (Figura 7a). Conforme a redução se inicia, interações entre as regiões de carbono sp² passam a acontecer, como mostrado na Figura 7b. Ao progredir ainda mais a redução (Figuras 7c,d), a remoção de oxigênio promove uma maior conexão entre os domínios originais de ligações sp². Nesse último estágio de redução, as novas regiões formadas com ligações sp² permitem que ocorra a percolação elétrica no material, aumentando sua condutividade.

Figura 7 – Modelo do GO em diferentes estágios de redução por tratamento térmico em (a) temperatura ambiente, (b) 100 °C, (c) 220 °C, (d) 500 °C. As regiões de tons de cinza escuro representam ligações de carbono sp^2 e as áreas em cinza claro representam carbonos com hibridização sp^3 ligados a grupos de oxigênio, que estão mostrados por pequenos pontos.



Fonte: MATTEVI et al., 2009.

Dessa maneira, muitas formas de reduzir o GO têm sido reportadas, tais como o uso de compostos químicos, como hidrazina (PARK et al., 2012), tratamento térmico (JIN et al., 2011), ou até a combinação de agentes químicos e tratamento térmico (MATTEVI et al., 2009). As rotas hidrotérmica e solvotérmica também demonstraram eficiência na redução do GO em diferentes solventes (HU et al., 2016; KIM; CHOI; PARK, 2016; ZHOU et al., 2009). Mei e colaboradores (2015) mostraram que ao realizar a redução solvotérmica do GO em meio de etilenoglicol, utilizando temperaturas de 140, 160 e 180 °C, diferentes graus de redução foram obtidos. Um maior grau de redução, uma melhor restauração da conjugação π e maior condutividade foram alcançados quando maiores temperaturas foram empregadas. Desse modo, o RGO obtido a apenas 140 °C apresentou caráter não-condutor devido à menor redução e permanência de grupos funcionais.

Além dos métodos citados, a redução utilizando aquecimento assistido por micro-ondas pode ser empregada (JAKHAR; YAP; JOSHI, 2020). O tratamento por micro-ondas acelera a redução do GO, removendo eficientemente grupos oxigenados e aumentando os domínios similares ao grafeno (LIANG; HSIE; WONG, 2012). A redução do GO pode acontecer de forma muito rápida e eficiente utilizando micro-ondas. Suspensões de GO em uma mistura de água e N,N-dimetilacetamida foram facilmente reduzidas, quando irradiadas por micro-ondas com potência de 800 W por curtos intervalos de tempo de 1 a 10 minutos (CHEN; YAN; BANGAL, 2010). Dessa forma, a estratégia hidrotérmica ou solvotérmica pode ser combinada com o aquecimento por micro-ondas para redução do GO, bem como para a produção simultânea de partículas dos óxidos metálicos para obtenção de compósitos (ALGHAZZAWI et al., 2020).

2.5 Sensores à base de compósitos de óxido de grafeno reduzido e óxidos metálicos

A formação de compósitos baseados em RGO e OxMS tem demonstrado ser uma estratégia eficiente para o desenvolvimento de sensores químico-resistivos eficientes. A combinação desses dois componentes resulta, geralmente, em efeitos positivos no desempenho para detecção de gases ou COVs (XIA et al., 2018). Entre as melhoras mais notáveis estão o aumento de sensibilidade e seletividade, e, em alguns casos, redução da temperatura de trabalho do sensor (MODENES-JUNIOR et al., 2019).

A modificação de OxMS com RGO têm sido a mais demonstrada na literatura em comparação ao grafeno pristina ou derivados (LI et al., 2019b), principalmente, devido à facilidade e menor custo de produção do RGO. Além disso, os grupos funcionais residuais e defeitos no RGO atuam como sítios para adsorção do gás ou vapor (GUPTA CHATTERJEE et al., 2015). Dessa maneira, uma ampla gama de OxMS modificados com RGO foram estudados até o momento como sensores, tais como SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , NiO e Co_3O_4 (XU et al., 2016b; ZHANG et al., 2018a; ZHOU et al., 2017b).

O impacto do RGO em poliedros de Fe_2O_3 foi averiguado por Song e colaboradores (2018), onde o desempenho sensor foi avaliado para detecção de acetona. O primeiro efeito observado para o compósito RGO/ Fe_2O_3 foi na diminuição da temperatura ótima de operação em 20 °C comparado ao sensor baseado em Fe_2O_3 puro. Além disso, o Fe_2O_3 puro não alcança a sensibilidade obtida pelo compósito RGO/ Fe_2O_3 , mesmo na melhor condição de temperatura, sendo o sinal para 50 ppm de acetona do Fe_2O_3 puro de 8,01 a 280 °C, enquanto o compósito exibiu resposta de 14,74 a 260 °C. Por fim, houve um aumento considerável da seletividade para acetona quando empregado o compósito RGO/ Fe_2O_3 .

A melhora no desempenho sensor do compósito RGO/ Fe_2O_3 frente ao Fe_2O_3 puro é atribuída aos seguintes fatores (SONG et al., 2018). Primeiramente, a condutividade do sensor é maior no compósito e as diferenças entre os níveis de Fermi do RGO e Fe_2O_3 aumentam a transferência eletrônica na interface, aumentando também os sítios de adsorção e reação da acetona (analito). Ademais, o aumento da área superficial decorrente da presença do RGO fornece mais sítios para reação com o analito.

Tais fatores não estão limitados apenas aos compósitos contendo Fe_2O_3 , mas para OxMS em geral, e para diferentes gases (MAJHI et al., 2021; YAN et al., 2018). Com isso, essas contribuições somadas aos sítios ativos para adsorção de gases promovida pelo RGO, como defeitos, vacâncias e grupos oxigenados, correspondem às principais explicações do mecanismo sensor de compósitos RGO/OxMS.

Estudos têm demonstrado ainda a possibilidade de detecção de gases/COVs em condições úmidas empregando compósitos de RGO/OxMS (CHOI et al., 2014; ZITO et al., 2018). A modificação de nanofibras de SnO₂ com diferentes quantidades de RGO permitiu a detecção altamente sensível de dois biomarcadores de doenças (H₂S e acetona) em UR entre 85 e 95%, que corresponde a condições similares à respiração humana, evidenciando o potencial dos sensores desenvolvidos para diagnósticos de doenças. Contudo, a operação dos sensores se deu em temperaturas acima de 200 °C, existindo poucos trabalhos que exploraram o efeito da umidade nos sensores operados a temperatura ambiente (PERFECTO et al., 2018; ZHANG et al., 2018a).

Já a modificação do CeO₂ com RGO para uso em sensores ainda é pouco reportada e limitada à identificação de poucos gases. O gás mais amplamente detectado utilizando o compósito RGO/CeO₂ foi o NO₂ em condições de temperatura ambiente (HU et al., 2018b; JIANG et al., 2017; ZHANG et al., 2017b; ZHANG et al., 2018b; ZHANG et al., 2020a). Em todos os casos, foi possível uma detecção altamente seletiva do NO₂ em comparação aos outros compostos analisados, entre eles NH₃, H₂S, SO₂, CO₂, tolueno, acetona e metanol. Embora os compósitos RGO/CeO₂ sejam reproduzíveis e capazes de detectar baixas concentrações de NO₂ de até 1 ppm, Zhang e colaboradores (2018b; 2020a), em dois artigos distintos, provaram que não há sensibilidade para tal gás em condições de alta umidade. Verificou-se em ambos os casos que o aumento da UR causa uma diminuição significativa da sensibilidade, sendo observada praticamente nenhuma resposta em UR acima de 80%.

O gás liquefeito do petróleo, cuja composição principal corresponde a propano e butano, também pôde ser identificado utilizando o compósito RGO/CeO₂ a temperatura ambiente (REDDY et al., 2020). A avaliação do sinal em função da concentração do gás, na faixa de 5 a 400 ppm, elucidou que o compósito RGO/CeO₂ é mais sensível que o CeO₂ puro.

2.6 Dióxido de carbono

A concentração de gases poluentes, tóxicos ou perigosos na atmosfera terrestre tem aumentado nos últimos anos devido às atividades humanas. Em particular, a emissão de gases de efeito estufa é uma das maiores preocupações da sociedade moderna em decorrência do seu forte impacto no ambiente relacionado ao aquecimento global e às mudanças climáticas em geral. Os principais gases contribuintes para o aumento do efeito estufa são o metano, óxido nitroso, ozônio, CO₂ e gases fluoretados, sendo que seus efeitos nas mudanças climáticas dependem da abundância (diretamente ligada à emissão), tempo de permanência na atmosfera,

e potencial de aquecimento global (GWP, do inglês *global warming potential*), onde quanto maior GWP maior absorção de energia e maior eficiência no processo de aquecimento (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2021?)

Desse modo, o CO₂ é responsável por 60% do efeito estufa e corresponde ao principal gás de efeito estufa, pois, embora seu GWP seja o menor em relação aos outros gases, sua concentração na atmosfera é superior a todos os outros gases (CETESB, 2000?). Para exemplificar esse fato, a **Figura 8a** fornece uma visão geral das emissões de gases de efeito estufa nos Estados Unidos em 2019. A emissão de CO₂ corresponde a 80% do total das emissões (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019), sendo essa quantidade representativa para o planeta, já que é muito próxima do valor de 76% para as emissões de CO₂ ao redor do mundo em 2014 (CORE WRITING TEAM, 2015; DENCHAK, 2019).

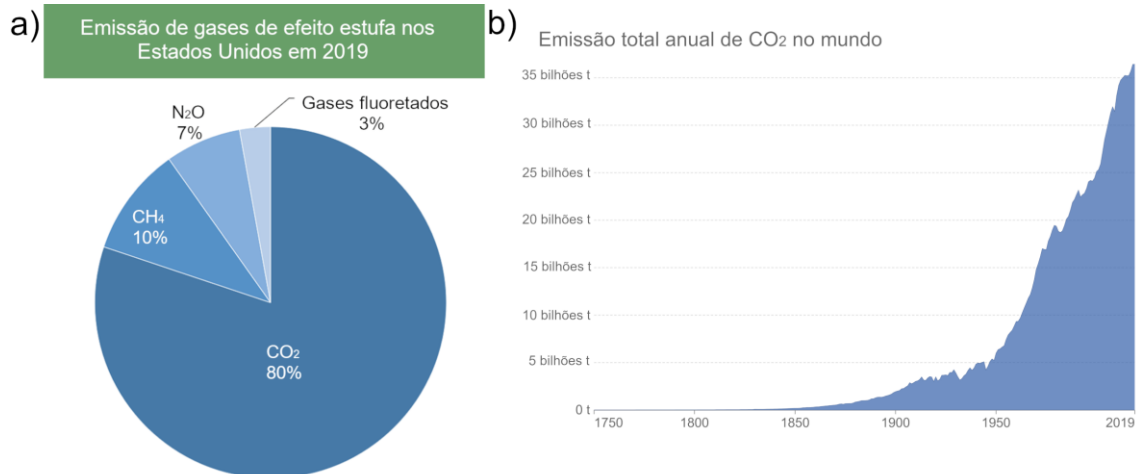
O CO₂ está presente na Terra naturalmente como parte do ciclo do carbono, sendo necessário para crescimento das plantas, contudo, tal ciclo tem sido alterado de forma significativa pelas atividades antropogênicas. Segundo o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas de 2014, as emissões de gases de efeito estufa aumentaram desde tempos pré-industriais em decorrência do crescimento econômico e populacional (CORE WRITING TEAM, 2015).

No caso do CO₂, a tendência não é diferente, como mostrado na Figura 8b. Muitas atividades humanas contribuem para o aumento dos níveis de CO₂ incluindo a queima de combustíveis fósseis (gasolina, diesel, gás natural), geração de energia, queimadas, desmatamentos, além de atividades industriais com destaque para a produção de cimento (CIAIS et al., 2013; REBBER; WILLA; KOZIEJ, 2020). Como resultado, a concentração atmosférica atual de CO₂ ultrapassa 400 ppm, sendo a maior concentração observada nos últimos 800 mil anos, cujo nível nunca ultrapassou 300 ppm (DLUGOKENCKY; TANS, 2021?; RITCHIE; ROSER, 2017).

De modo a minimizar os impactos ambientais, diferentes estratégias vêm sendo desenvolvidas para reduzir os níveis de CO₂ atmosférico. Exemplos dessas alternativas incluem a redução de emissões que pode ser alcançada por meio do uso de energia limpa e renovável, separação e captura do CO₂ diretamente na sua fonte de emissão (usinas e indústrias), transformação do CO₂ em produtos de valor energético como metanol, etanol ou etileno, proteção de florestas e diminuição de desmatamento (DÍAZ-HERRERA et al., 2021; KINDERMANN et al., 2008; LIN et al., 2012; NOGUEIRA et al., 2020; REBBER; WILLA; KOZIEJ, 2020). Consequentemente, os níveis de CO₂ devem ser monitorados não apenas no

ambiente, mas também nas fontes emissoras e durante os processos de conversão, sendo necessário o uso de sensores suficientemente sensíveis e confiáveis.

Figura 8 – (a) Visão geral das emissões de gases de efeito estufa nos Estados Unidos em 2019. (b) Emissão total anual de CO₂ no mundo. As medidas de emissão são apenas provenientes de combustíveis fósseis e produção de cimento, não incluindo o uso de terra (desmatamento, queimadas etc.).



Fonte: adaptado de (a) U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019. (b) RITCHIE; ROSER, 2017.

Outra demanda de sensores para detecção de CO₂ é para monitoramento da qualidade do ar de ambientes internos. De modo a controlar as condições do ambiente e prover conforto térmico, prédios e veículos possuem sistemas de climatização que contam com as funções de aquecimento, ventilação e ar-condicionado (AVAC). Entre as funções dos equipamentos de AVAC estão não apenas o controle térmico, mas também a renovação e circulação do ar, remoção de odores e impurezas e controle dos níveis de CO₂ (RODRIGUES, 2021). Nesse sentido, uma ventilação ineficiente associada a uma alta taxa de ocupação do ambiente pode levar a níveis de CO₂ acima dos recomendados (ASIF; ZEESHAN; JAHANZAIB, 2018). Ou ainda, veículos que tenham sistemas AVAC operando em modo de recirculação acabam acumulando níveis elevados de CO₂ dentro da cabine do veículo (TANVIR et al., 2016).

Em conjunto com os níveis de COVs, a quantidade de CO₂ é um dos fatores que afetam o conforto do ambiente e bem-estar humano. A exposição a níveis altos de CO₂ pode causar desconfortos como tontura e dor de cabeça, afetar as habilidades de aprendizado de estudantes, além do CO₂ ser um asfixiante e intoxicante, causando até mesmo inconsciência (ASIF; ZEESHAN; JAHANZAIB, 2018; PERMENTIER et al., 2017; TANVIR et al., 2016). No Brasil, a Resolução nº 9 de 2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) recomenda como valor máximo permitido em ambientes climatizados de uso público e coletivo de 1.000 ppm de CO₂ (ANVISA, 2003). No exterior, a Associação Americana de Engenheiros

de Aquecimento, Refrigeração e Ar-condicionado dita que o valor limite do nível de CO₂ seja de 700 ppm durante ocupação de um ambiente, que é levemente superior ao nível aceitável pela mesma Agência para ambientes externos, na faixa de 300 a 500 ppm (ASIF; ZEESHAN; JAHANZAIB, 2018; OSHA, 2011). E ainda, a Agência de Administração de Saúde e Segurança Ocupacional (OSHA, do inglês *Occupational Safety and Health Administration*) dos Estados Unidos prevê um limite de exposição permitido de 5.000 ppm como uma média ponderada de tempo de oito horas (OSHA, 2011).

Uma das possibilidades de medir a quantidade de CO₂ é por meio de sensores químico-resistivos. Como já mencionado, esse tipo de sensor é vantajoso frente aos outros métodos em termos de menores custo e consumo energético, tamanho reduzido e maior simplicidade (KOROTCENKOV, 2013). Contudo, o desenvolvimento de sensores químico-resistivos altamente sensíveis é limitado pela inércia e alto grau de oxidação do CO₂ (DJERDJ et al., 2009). Além disso, tais características do CO₂ facilitam a possibilidade de interferência de outras espécies gasosas no ambiente que sejam mais ativas quimicamente, como é o caso da umidade (GASSENSMITH et al., 2014). Dada a inércia do CO₂ frente a reações de oxi-redução, o mecanismo para sua detecção por meio de sensores químico-resistivo difere daquele observado para gases redutores ou COVs (seção 2.1), no qual a variação da resistência do sensor acontece como resultado da adsorção do analito seguida da sua oxidação pelas espécies presentes na superfície do material sensor (JOSHI et al., 2017b).

De modo a revelar o mecanismo sensor de CO₂, diferentes estudos analisaram os sensores por meio da técnica de espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS, do inglês *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*) em condições similares às de operação do sensor, ou seja, temperatura, fluxo de ar, exposição ao CO₂ e presença de umidade, quando necessário (DJERDJ et al., 2009; JOSHI et al., 2017a; JOSHI et al., 2017b). A técnica de DRIFTS é sensível às espécies existentes na superfície dos materiais, de modo a ser uma poderosa ferramenta para identificar as espécies responsáveis pela mudança da resistência do sensor (DJERDJ et al., 2009). De um modo geral, para os três diferentes materiais estudados (CuO/BaTiO₃, CuO/ZnO e Nd₂O₂CO₃), foi verificado um aumento da quantidade de espécies de carbonato, que também pode ocorrer na forma de hidroxocarbonato, e uma diminuição das espécies de grupos hidroxilas na superfície dos materiais após exposição ao CO₂. Assim, a variação da resistência em um sensor de CO₂ deve ser resultado da formação de espécies de carbonato devido à interação entre o CO₂ e as espécies de oxigênio e/ou hidroxila nas superfícies dos sensores (JOSHI et al., 2017a; JOSHI et al., 2017b).

Dessa forma, apenas alguns materiais apresentam-se suficientemente sensíveis para detecção de CO₂ em comparação a gases mais reativos. Alguns OxMS e seus compósitos já foram empregados como sensores químico-resistivos de CO₂, entre eles CuO (TANVIR et al., 2018), ZnO (KANAPARTHI; SINGH, 2019), SnO₂ (WANG et al., 2016a), La₂O₃ (YADAV et al., 2016), CuO/CuFe₂O₄ (CHAPELLE et al., 2014) e Ag@CuO/ZnO (JOSHI et al., 2017a). Como exemplo, o sensor à base de partículas de SnO₂ foi empregado para detectar concentrações elevadas de CO₂, entre 1.000 e 30.000 ppm, contudo para o intervalo de concentração até 5.000 ppm, a resposta não ultrapassou o valor de 2 (WANG et al., 2016a), mostrando certa limitação de tal sensor para ser empregado para monitoramento de ambientes.

Outra desvantagem dos sensores de CO₂ mencionados é a necessidade de operação em temperaturas mais elevadas, geralmente acima de 200 °C, resultando em um consumo energético. O compósito Ag@CuO/ZnO apresentou excelente sensibilidade para a faixa de concentração de 100 a 1.000 ppm de CO₂, além de uma elevada seletividade ao CO₂ frente a interferentes, porém esse ótimo desempenho foi possível apenas a 320 °C (JOSHI et al., 2017a).

Por fim, cabe ressaltar que embora grupos hidroxilas na superfície do material possam auxiliar na alteração da resistência do sensor, a presença de umidade durante a operação do sensor pode afetar negativamente o desempenho do sensor. No estudo desenvolvido por Yadav e colaboradores (2016), foi demonstrado que bastões de La₂O₃ apresentavam alta sensibilidade e seletividade ao CO₂ a 250 °C. Porém, o sinal ao CO₂ era drasticamente diminuído quando as medidas eram realizadas em atmosfera úmida, havendo uma queda do sinal maior que cinco vezes indo de condições secas para uma UR de 70%.

Dessa maneira, o desenvolvimento de sensores de CO₂ apresenta desafios semelhantes à produção de sensores químico-resistivos em geral, como redução de temperatura de operação e minimização dos efeitos adversos causados pela umidade, e ainda exhibe um desafio adicional da necessidade do uso de um material suficientemente sensível para um gás altamente inerte.

2.7 Compostos orgânicos voláteis

Os COVs, geralmente, são classificados como compostos orgânicos que passam facilmente para a fase de vapor em condições normais. Já definições mais específicas variam conforme a agência, conjunto de instruções ou origem. A Diretiva Europeia de 2004 define COV como qualquer composto orgânico tendo um ponto de ebulição menor ou igual a 250 °C medido a uma pressão atmosférica padrão de 1 atm (THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 2004). No Canadá, o significado do termo é

similar e se refere aos compostos orgânicos com ponto de ebulição entre 50 e 250 °C (HEALTH CANADA, 2007).

Uma definição mais restrita é dada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos que define COV como qualquer composto de carbono, excluindo CO, CO₂, H₂CO₃, carbetos ou carbonatos metálicos e (NH₄)₂CO₃, que participe em reações fotoquímicas atmosféricas, com exceções daqueles compostos designados como não reativos ou de baixa reatividade pela própria agência (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2021?). Isso limita a inclusão de certos COVs existentes em ambientes internos que são prejudiciais.

Os COVs acabam englobando uma variedade de classes de compostos orgânicos, como hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, aldeídos, compostos aromáticos, aminas e ácidos carboxílicos. As fontes desses compostos são as mais diversificadas, podendo ser fontes e atividades antropogênicas, como emissões veiculares, processos industriais e utilização em produtos para o lar, até origens biogênicas, principalmente plantas ou atividade microbiana (WANG; AUSTIN, 2006). Além disso, uma grande quantidade de COVs é naturalmente emitida pelo sistema respiratório humano, sendo que certos compostos sinalizam mudanças metabólicas (BRUDERER et al., 2019). Com isso, a detecção e monitoramento de COVs no ar são importantes para diferentes aspectos, tais como controle da qualidade do ar de ambientes internos e externos, verificação da deterioração ou contaminação de alimentos e diagnóstico não invasivo de doenças em humanos.

Muitos produtos utilizados dentro de edifícios contém compostos orgânicos como solventes, de maneira que tintas, vernizes, ceras, adesivos, aerossóis, produtos de limpeza, cosméticos, resinas, mobílias, plásticos, plastificantes e perfumes correspondem a fontes de COVs (NAMIEŚNIK et al., 1992; WANG; ANG; TADE, 2007). Devido ao emprego abundante desses produtos, os COVs estão sempre presentes em ambientes internos e em quantidades cerca de duas a cinco vezes maiores do que em ambientes externos (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2021?).

O problema na emissão dos COVs em ambientes internos está em seu efeito nocivo à saúde e bem-estar humano. Esses compostos podem causar irritações, dor de cabeça, tontura, fadiga e diminuição da concentração, resultando na chamada síndrome do edifício doente (CASSET; DE BLAY, 2008), ou ainda ter efeitos carcinogênicos. Os efeitos adversos dependem do tempo e níveis de exposição ao COV, estando os limites regulados geralmente nas faixas de ppm ou partes por bilhão (ppb). A **Tabela 1** traz alguns COVs poluidores de ambientes internos juntamente a suas fontes, efeitos nocivos à saúde e limites de exposição de

acordo com a OSHA e Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (ACGIH, do inglês *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*).

Tabela 1 – Fontes de alguns COVs em ambientes internos em conjunto a seus efeitos adversos à saúde humana e limites de exposição de acordo com agências reguladoras.

COV	Fontes	Efeitos adversos à saúde	Limites de exposição ^a
Acetona	Produtos farmacêuticos, produtos para unhas	Irritante, dor de cabeça, náusea, tontura, sonolência	750 ppm (ACGIH)
Benzeno	Fumaça de cigarro, produtos contendo destilados de petróleo, gasolina armazenada dentro de casa	Carcinogênico, desenvolvimento de leucemia	500 ppb (ACGIH) 1 ppm (OSHA)
2-butanona	Adesivos e revestimentos	Irritante	200 ppm (OSHA)
Etanol	Produtos de limpeza, cosméticos	Dor de cabeça, sonolência, irritação nos olhos	1.000 ppm (OSHA)
Isopropanol	Produtos de limpeza, tintas, antisséptico	Irritante para olhos e nariz	400 ppm (ACGIH)
Metanol	Aerossóis	Dor de cabeça, sonolência, irritação nos olhos	200 ppm (ACGIH)
Tolueno	Tintas, diluentes de tintas, esmaltes, adesivos	Efeitos no sistema nervoso e indução de danos aos rins ou fígado	100 ppm (OSHA)
Xileno	Fumaça de cigarro, tintas, verniz	Dor de cabeça, tontura, fadiga, tremores, problemas respiratórios, cardiovasculares e renais. Possível carcinogênico	100 ppm (OSHA)

^a Limite de exposição definido como a concentração máxima permitida do composto durante um dia de trabalho de 8h sem causar efeitos adversos à saúde. As organizações reguladoras de tais níveis estão dadas entre parênteses.

Fonte: U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, (2000?); MIRZAEI et al., 2018; MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016; WANG; ANG; TADE, 2007.

Outro exemplo de COV empregado em processos industriais inclui a TEA, cujas aplicações são das mais variadas, indo de solvente para sínteses orgânicas, catalisador, ou base para síntese de outras substâncias (GANDU et al., 2013; LERMANTOV; VELIKOKHAT'KO; ZAVORIN, 1998; WANG et al., 2018b). Além de possuir um cheiro desagradável, a TEA tem uma natureza inflamável e explosiva (SUI et al., 2015a), e apresenta efeitos deletérios à saúde incluindo dor de cabeça, náusea, irritação nos olhos e danos ao sistema respiratório (JU et al., 2015; LI et al., 2017b; TOMER et al., 2016). Dado tais efeitos nocivos, a OSHA permite um limite de exposição de 25 ppm em um turno de trabalho de 8 horas (OSHA, 2021?).

Ademais, os COVs também são estão presente na atmosfera oriundos de atividades antropogênicas ou biogênicas. Entre as atividades humanas poluidoras podem ser citadas o tráfego, queima de biomassa, processos industriais, manufatura e uso de produtos derivados do

petróleo ou uso de tintas e solventes (BARI et al., 2015; WANG; AUSTIN, 2006). Compostos aromáticos são poluentes encontrados em áreas urbanas em decorrência de veículos movidos à gasolina, cuja constituição inclui tolueno e benzeno, que também é liberado no escape dos veículos (MANAHAN, 2013; MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016). Por outro lado, regiões de florestas também exibem uma quantidade significativa de COVs provenientes de processos biogênicos. Entre alguns compostos liberados pelas plantas estão etileno, metanol, etanol, acetona e acetaldeído (KESSELMEIER; STAUDT, 1999; LAOTHAWORNKITKUL et al., 2009). Além do efeito direto dos COVs poluentes no bem-estar humano, esses compostos podem participar de reações fotoquímicas e interagir com NO_x levando à formação de O₃ ao nível do solo (WANG; AUSTIN, 2006).

Alimentos constituem outra fonte de COVs decorrente de sua deterioração ou contaminação. Estudos envolvendo a indústria alimentícia têm enaltecido a demanda do monitoramento de certos compostos voláteis para assegurar a qualidade e segurança nos alimentos (PAVASE et al., 2018). Peixes em processo de deterioração, seja por micro-organismos ou ação interna das enzimas, liberam diversos compostos aminados, que além de reduzirem o valor comercial da carne pelo forte odor, podem ter efeitos toxicológicos na saúde humana (MOHRI; KANAUCHI, 2019; ROMERO-GONZÁLEZ et al., 2012). Entre tais aminas estão a trimetilamina e a TEA, cujas concentrações aumentam proporcionalmente à diminuição do frescor dos peixes (GU et al., 2019). Além de peixes, carne de aves sofrendo deterioração microbiológica também liberam aminas (trimetilamina e dimetilamina) (KUSWANDI et al., 2014; RUKCHON et al., 2014), evidenciando que sensores de tais substâncias são interessantes para o monitoramento rápido da qualidade e frescor de carnes.

O desenvolvimento microbiano em alimentos é uma preocupação geral, sendo que até mesmo níveis de CO₂ podem ser associados ao crescimento de micro-organismos em carnes ou derivados (PAVASE et al., 2018). Uma bactéria patogênica (*Listeria monocytogenes*) causadora da listeriose, uma doença infecciosa que pode levar até a morte, pode ser encontrada em carnes, saladas e laticínios contaminados (ZHU et al., 2019). Entre os metabólitos produzidos por essa bactéria está a 3-hidróxi-2-butanona, cuja concentração mostra-se proporcional ao crescimento do micro-organismo (YU et al., 2015), podendo atuar como um biomarcador de alimentos contaminados. Estudos mostraram a possibilidade de detecção desse COV microbiano com alta sensibilidade e seletividade por meio de sensores baseados OxMS (WANG et al., 2020; ZHU et al., 2018).

No que diz respeito ao diagnóstico não-invasivo de doenças, a detecção de COVs tem atraído muita atenção. Juntamente a altos níveis de umidade, 872 COVs foram identificados na

respiração humana, variando de hidrocarbonetos, álcoois, éteres, aldeídos, acetonas, entre outros (DE LACY COSTELLO et al., 2014). Embora a quantidade de certos componentes possa ser alterada por hábitos de tabagismo, alcoolismo, dieta ou idade, determinados COVs exalados na respiração podem atuar como biomarcadores, de maneira que a análise da respiração pode fornecer informações sobre desordens metabólicas no indivíduo (BRUDERER et al., 2019).

Como exemplos de doenças que podem ser diagnosticadas por meio dos COVs na respiração, tem-se que o tolueno e anilina estão relacionados ao câncer de pulmão (PRETI et al., 1988; SHIN et al., 2013), butanona ao câncer gástrico (LIGOR et al., 2007), ao passo que a acetona e isopropanol estão associados ao diabetes (CHOI et al., 2013), já o ácido acético é um marcador para fibrose cística e refluxo gastroesofágico (PINEAU et al., 2021), e dimetilamina e trimetilamina estão atreladas à uremia (SIMENHOFF et al., 1977). Devido à exalação desses COVs, a respiração humana apresenta até mesmo odores característicos, como cheiro de peixe em pacientes com problemas no fígado (SIMENHOFF et al., 1977).

A detecção de COVs na exalação para fins de diagnóstico deve acontecer de forma seletiva, independente da umidade e altamente sensível. A faixa de concentração dos COVs exalados de interesse está, geralmente, abaixo de 2 ppm. Pessoas que sofrem de refluxo gastroesofágico ou tenham fibrose cística exalam níveis de ácido acético da ordem de 85 e 170 ppb, respectivamente, ao passo que pessoas saudáveis exalam cerca de 48 ppb (PINEAU et al., 2021). Já a respiração de pessoas diabéticas chega a conter 1,8 ppm de acetona, cuja concentração é superior à exalada por pessoas saudáveis (entre 300 e 900 ppb) (LEE et al., 2020).

3 OBJETIVO

O objetivo central desse estudo foi o desenvolvimento de sensores químico-resistivos à base de nanoestruturas de CeO_2 com alto desempenho, incluindo alta sensibilidade, seletividade, capacidade de reversibilidade do sinal e respostas rápidas, na detecção de CO_2 ou COVs, cuja operação se dê em condições úmidas e em temperaturas reduzidas (mais próximas a temperatura ambiente).

Os objetivos específicos consistiram em (i) avaliar o efeito do controle morfológico do CeO_2 nos diferentes parâmetros de detecção de CO_2 , (ii) modificar o GO por meio de sua reoxidação para posterior uso como precursor na síntese de nanocompósitos de RGO/ CeO_2 , (iii) testar se existe efeito positivo da modificação com RGO no desempenho do CeO_2 como sensor de COVs.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes

Os reagentes $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>99%), ácido cítrico monohidratado ($\geq 98\%$), etilenoglicol ($\geq 99\%$), ureia (99,0–100%), CeO_2 em pó < 5 μm (99,9%), KMnO_4 ($\geq 99,0\%$) e H_2SO_4 (95,0–98,0%) foram adquiridos da Sigma–Aldrich. A grafite natural em pó (98,0%) e NaNO_3 (> 99,0%) foram adquiridos da marca Synth. As soluções de H_2O_2 (30%) e HCl (37%) foram obtidas, respectivamente, da Vetec e Fluka Analytical.

Todos os experimentos foram conduzidos utilizando água de alta pureza, cuja resistividade é de 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$ a 25 °C, obtida pelo sistema de purificação de água Millipore Direct-Q® 3 UV.

4.2 Síntese dos materiais

4.2.1 Síntese das nanoesferas ocas do tipo gema-casca de CeO_2

A síntese das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO_2 se deu pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, modificando o método previamente reportado por Xie et al. (2014). Para síntese das nanoesferas, 282,67 mg de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40,18 mg de ureia e 68,59 mg de ácido cítrico monohidratado foram solubilizadas em uma solução contendo 56 mL de água deionizada e 8 mL de etilenoglicol, deixando a mistura sob agitação magnética por 20 minutos. Na sequência, 400 μL de H_2O_2 foram inseridos e a solução foi agitada por 5 minutos. A mistura foi transferida para um reator com capacidade de 100 mL de politetrafluoroetileno (PTFE) selado com tampa de aço inoxidável, que foi acoplado ao aparato de micro-ondas. Tal aparato é composto por uma forno micro-ondas da marca Panasonic (modelo NN-ST352W), cuja frequência é de 2,45 GHz e potência de 800 W (reportado na patente nº PI0815393-0), e contém um orifício em sua cavidade para encaixe do reator, além de ser conectado a um controlador externo do tipo proporcional-integral-derivativo para controle de tempo e temperatura. A **Figura 9** ilustra o equipamento conectado ao controlador de temperatura e com o reator já inserido na cavidade. Por fim, a mistura reacional foi aquecida a 160 °C por 90 minutos. Ao término desse tempo, o reator foi resfriado até temperatura ambiente, sendo o precipitado coletado por centrifugação, lavado 5 vezes com água deionizada e 1 vez com etanol, e por fim seco em estufa a 85 °C.

Figura 9 – Aparato de micro-ondas empregado para sínteses hidro/solvotérmicas. A imagem mostra a cavidade do micro-ondas contendo o reator de PTFE selado com tampa de aço inoxidável, e, ainda, o controlador de temperatura à direita.



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

4.2.2 Síntese do óxido de grafite (GO)

O GO foi produzido pela oxidação química da grafite por uma modificação do método de Hummers e Offeman (1958), conforme descrito previamente (PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016). Nesse estudo, a abreviação GO é utilizada tanto para o óxido de grafite quanto para o óxido de grafeno. Brevemente, 1,00 g de grafite e 1,00 g de NaNO_3 foram adicionados à 46 mL de H_2SO_4 , sendo a mistura deixada sob agitação magnética em banho de gelo ($<5^\circ\text{C}$) por 30 minutos. Em seguida, 6,00 g de KMnO_4 foram adicionadas à mistura que foi mantida novamente sob agitação magnética por 2 horas adicionais em temperatura abaixo de 5°C . Após esse período, a mistura foi aquecida a aproximadamente 35°C e agitada novamente por 2 horas. Subsequentemente, 46 mL de água deionizada foram adicionados e a reação foi aquecida a 98°C , mantendo-se essa condição por 15 minutos. Por fim, 100 mL de água deionizada foram inseridos juntamente a 20 mL de H_2O_2 para finalizar a reação. O produto foi coletado por centrifugação, lavado 2 vezes com uma solução aquosa 1:10 de HCl e muitas vezes com água deionizada, e por fim purificado utilizando diálise por uma semana. O material foi coletado e seco a 90°C *overnight*.

4.2.3 Reoxidação do óxido de grafite – preparo do Ox-GO

O GO obtido pelo procedimento descrito no item anterior foi submetido novamente a um processo de oxidação química por meio de uma nova adaptação do método de Hummers, utilizando uma proporção de 1/3 dos reagentes, exceto os volumes de H_2SO_4 e H_2O , e 1/3 dos tempos reacionais. Primeiramente, 1,00 g de GO e 0,3332 g de NaNO_3 foram inseridos em 46 mL de H_2SO_4 , sendo a mistura agitada por 10 minutos em uma temperatura abaixo de 5°C , empregando banho de gelo. Na sequência, 2,00 g de KMnO_4 foram gradualmente adicionados à reação que foi mantida sob agitação a $< 5^\circ\text{C}$ por 40 minutos. Em seguida, a mistura foi aquecida a cerca de 35°C por 40 minutos. Após esse tempo, 46 mL de água deionizada foram inseridos, aquecendo-se a mistura a 98°C por 5 minutos. Finalmente, 33 mL de água deionizada e 6,66 mL de H_2O_2 foram adicionados. O produto foi coletado por centrifugação, lavado 2 vezes com a solução de HCl 1:10 e várias vezes com água deionizada, e purificado por meio de diálise. A amostra, por fim, foi seca a 90°C *overnight*. O produto do método da reoxidação do GO foi nomeado Ox-GO.

4.2.4 Síntese das nanoesferas de CeO_2

A síntese das nanoesferas de CeO_2 se deu pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, empregando uma adaptação do método reportado anteriormente por Yang et al. (2010). Inicialmente, foram adicionados a 75 mL de água deionizada, 0,45268 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,47710 g de ureia, mantendo a mistura sob agitação por 2 minutos para solubilização dos reagentes. Em seguida, adicionou-se 0,8 mL de H_2O_2 . Nessa etapa, a solução passou de incolor para amarelada, porém sem formação de precipitado. Por fim, a solução foi agitada por mais 20 minutos. Essa solução foi levada à autoclave de PTFE, que foi acoplada ao aparato de micro-ondas (2,45 GHz/800 W), mostrados na Figura 9, onde foi aquecido por 160°C por 2 horas. Após resfriado a temperatura ambiente, o precipitado foi lavado 6 vezes com água deionizada e 1 vez com etanol. Por fim, o pó foi seco em estufa a 85°C por 3 horas.

4.2.5 Preparo dos nanocompósitos de RGO/ CeO_2

Os nanocompósitos RGO/ CeO_2 foram produzidos por uma única etapa pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, empregando o mesmo procedimento de síntese das nanoesferas de CeO_2 , descrito no item anterior, porém, com uma etapa adicional de dispersão

do Ox-GO antes da adição dos reagentes. Sucintamente, uma massa de Ox-GO foi dispersa em 75 mL de água deionizada utilizando banho ultrassônico por 1 hora. As massas de Ox-GO a serem dispersas foram de 4,4; 9,2 e 21,8 mg, que foram calculadas para se obter, respectivamente, uma quantidade de 1%, 2% e 5% em massa de Ox-GO em relação à massa de precursor de cério utilizada. Em seguida, 0,4526 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,4771 g de ureia foram dissolvidos na mistura e 0,8 mL de H_2O_2 foram adicionados, deixando-se a mistura sob agitação magnética por 20 minutos. A mistura foi levada ao reator de PTFE que foi selado e acoplado ao forno micro-ondas (2,45 GHz/800 W), onde foi aquecido a 160 °C por 2 h. Os precipitados foram coletados, lavados 6 vezes com água deionizada e 1 vez com etanol, e secos em estufa a 85 °C por 3 h. Os produtos obtidos foram nomeados como nanocompósitos RGO/ CeO_2 .

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Difratometria de raios X

As fases cristalinas dos materiais foram determinadas por difratometria de raios X (DRX) empregando o difratômetro de raios X MiniFlex 300, marca Rigaku. O equipamento utiliza radiação $\text{Cu K}\alpha$ (λ de 1,5418 Å) e foi operado a 30 kV e 10 mA. Os difratogramas de raios X dos materiais foram coletados utilizando passo de 0,01° para as amostras à base de CeO_2 e de 0,1° para as amostras de GO e Ox-GO. O difratômetro está alocado no Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica (LSQA)/IBILCE-UNESP. Os difratogramas de raios X foram comparados aos dados cristalográficos disponíveis na base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (ICSD, do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*).

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A determinação morfológica e de tamanho dos materiais sintetizados foi conduzida utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com emissão de elétrons por um canhão de emissão de campo (FEG do inglês *field emission gun*). As amostras à base de CeO_2 foram caracterizadas utilizando o microscópio modelo JSM-7500F (JEOL), situado no Laboratório de Microscopia Avançada (LMA)/IQ-UNESP. O microscópio foi operado em uma tensão de aceleração de 2 kV para obtenção de imagens e de 10 kV para execução da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX). Para realização das análises, os pós dos materiais de CeO_2 foram apenas depositados no substrato de Si fixados com fita condutiva de

carbono. Já as imagens das amostras de GO e Ox-GO foram obtidas empregando o microscópio Mira 3 XMU (TESCAN), localizado no CTI Renato Archer, operado em 10 kV. Ambas as amostras foram previamente dispersas em isopropanol utilizando ultrassom por 15 minutos. O

4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A caracterização morfológica mais aprofundada foi realizada utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando os microscópios Tecnai G² F20 (FEI) e JEM 2100 (JEOL), que estão localizados, respectivamente, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)/DEMa-UFSCar e Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)/CNPEM. Ambos os microscópios foram operados em uma tensão de aceleração de 200 kV. As análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) e difração de elétrons da área selecionada (SAED, do inglês *selected area electron diffraction*) também foram conduzidas. As amostras foram dispersas em isopropanol por auxílio de banho ultrassônico e gotejadas em grades de cobre 400 mesh revestidas por um filme ultrafino de carbono tipo A, marca Ted Pella.

4.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para determinação química e estrutural dos materiais utilizando o espectrômetro Raman Confocal modelo T64000–Horiba Scientific, com laser de λ de 633 nm. Foi utilizada a objetiva de 50 vezes de aumento, tempo de exposição de 30 segundos e acumulação de 3 espectros. O espectrômetro Raman está situado no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA)/IQ-Unicamp.

4.3.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os grupos funcionais nas amostras foram estudados por meio da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplado com acessório de reflectância total atenuada (ATR-FTIR, do inglês *attenuated total reflection Fourier transform infrared*). Os espectros foram coletados utilizando o espectrofotômetro Spectrum Two – PerkinElmer. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente entre 4.000 e 400 cm⁻¹ com uma resolução de 1 cm⁻¹. O espectrofotômetro está disponível no LSQA/IBILCE-UNESP.

4.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A composição e estados eletrônicos dos elementos da superfície dos materiais foram estudados empregando a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*). O espectrômetro K-alpha–Thermo Scientific com uma fonte de raios X Al K α (1486,6 eV) foi usado. As energias de ligação dos espectros foram calibradas em referência ao pico de fotoemissão 1s do carbono em 284,8 eV. Foi utilizado o espectrofotômetro alocado no LNNano/CNPEM.

4.3.7 Análise elementar CHN

As amostras de GO e Ox-GO foram caracterizadas por meio da análise elementar em um analisador elementar PerkinElmer® 2400 série II CHNS/O, operado no modo CHN. Foram realizadas 3 medidas para cada amostra, utilizando entre 2,2 e 2,6 mg do pó. Utilizou-se o equipamento situado na Embrapa de São Carlos.

4.3.8 Determinação da área superficial específica

A área superficial específica dos materiais foi determinada por meio da medida de isotermas de adsorção de N₂ conduzidas a 77 K utilizando analisador de área superficial Gemini VII 2390–Micromeritics. As áreas superficiais específicas foram então determinadas pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET). Foi utilizado o equipamento situado no LSQA/IBILCE-UNESP.

4.3.9 Espalhamento total de raios X e análise da função de distribuição de pares

As medidas de espalhamento total de raios X foram conduzidas na linha de luz P07 em PETRA III pertencente ao sincrotron alemão de elétrons (DESY, do alemão *Deutsches Elektronen-Synchrotron*), localizado em Hamburgo, Alemanha. Os experimentos foram conduzidos em uma energia de raios X de 98,2 keV (λ de 0,1263 Å), sendo utilizado um detector XRD1621–PerkinElmer (2048 x 2048 pixels) para coleta dos padrões de difração 2D. Para análises, capilares de Kapton com diâmetro de 1,024 mm foram preenchidos com os pós dos materiais e colocados dentro de uma câmara preenchida com gás He. O tempo de aquisição dos

padrões de difração foi de 1 minuto para as amostras à base de CeO₂ e 5 minutos para as amostras de GO e Ox-GO.

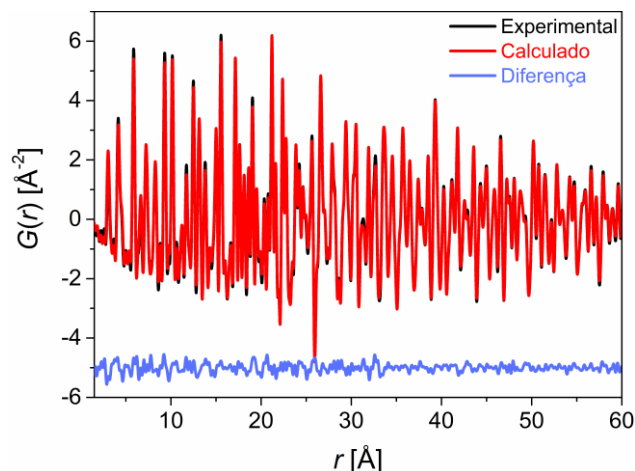
O software pyFAI (ASHIOTIS et al., 2015) foi empregado para calibração (determinação da distância amostra–detector, centro do feixe etc.), utilizando o padrão de LaB₆ e também para integração azimutal dos padrões de difração 2D. A análise da função de distribuição de pares (PDF, do inglês *pair distribution function*) foi obtida dos padrões já integrados por meio da transformada de Fourier utilizando o software PDFgetX3 (JUHÁS et al., 2013). Antes da transformada de Fourier, os dados integrados foram corrigidos do espalhamento do background, subtraindo-se o espalhamento ($I(Q)$) de um capilar de Kapton vazio, cuja medida se deu nas mesmas condições das amostras. A PDF, também nomeada como $G(r)$, fornece informações no espaço real, cuja função depende de r e fornece informações sobre as distâncias atômicas (CHRISTIANSEN; COOPER; JENSEN, 2020).

Ainda, utilizando o mesmo software foram obtidas também a função de estrutura de espalhamento total, $S(Q)$, que corresponde aos dados de espalhamento normalizados, e a função de estrutura reduzida, $F(Q)$, correspondente à função de espalhamento total normalizada em termos de Q , de maneira a aumentar a intensidade dos picos em maiores valores de Q .

Diferentes parâmetros $Q_{\max}$ (intervalo de dados finito usado na etapa de transformada de Fourier) para cada amostra foram utilizados, sendo apresentados na seção de resultados e discussões. Por fim, as PDFs obtidas foram refinados utilizando o programa PDFgui (FARROW et al., 2007).

Os parâmetros instrumentais Q_{damp} (relacionado ao amortecimento das oscilações) e Q_{broad} (referente ao alargamento do pico) foram determinados utilizando a medida do padrão de LaB₆, para posterior uso no refinamento das PDFs das amostras de interesse. O refinamento da PDF experimental foi realizado utilizando as informações cristalográficas do LaB₆ cúbico grupo espacial $Pm-3m$ (221), parâmetro de rede a de 4,157 Å (ficha cristalográfica ICSD n°. 40947) (ELISEV et al., 1986). A **Figura 10** apresenta o ajuste entre os dados experimentais e modelo no intervalo de r de 1,5 a 60 Å, empregando um $Q_{\max}$ de 17,5 Å na transformada de Fourier para obter a função $G(r)$.

Figura 10 – Ajuste entre as funções $G(r)$ experimental e calculada do calibrante LaB_6 na faixa de r entre 1,5 e 60 Å para obtenção dos parâmetros instrumentais. A PDF foi obtida empregando $Q_{\max}$ de 17,5 Å⁻¹.



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

A qualidade do ajuste é satisfatória, visto o baixo valor do resíduo ponderado, R_w , exibido na **Tabela 2**. Quanto menor o valor de R_w , menor a diferença entre a função $G(r)$ calculada e experimental. Quando utilizados diferentes valores de $Q_{\max}$, os resultados dos parâmetros ajustados se mantiveram similares e os valores de Q_{damp} e Q_{broad} obtidos pelo calibrante se mantiveram próximos a 0,025 Å⁻¹ e 0,016 Å⁻¹, respectivamente, conforme ilustrado na Tabela 2. Dessa forma, tais valores foram aplicados nos refinamentos das funções $G(r)$ das amostras a serem estudadas desde que obtidas dentro da faixa de $Q_{\max}$ de 15,5 a 18,1 Å⁻¹.

Tabela 2 – Resultados do refinamento das PDFs do padrão de LaB_6 para uma faixa de $Q_{\max}$ entre 15,5 a 18,1 Å⁻¹.

Parâmetro	Resultados		
	$Q_{\max}$ 15,5 Å	$Q_{\max}$ 17,5 Å	$Q_{\max}$ 18,1 Å
a (Å)	4,1568	4,1567	4,1567
Fator de escala	0,2439	0,2430	0,2426
Delta2 (Å ²)	1,1265	1,3396	1,5512
u_{La} (Å ²)	0,00449	0,00449	0,00448
u_{B} (Å ²)	0,0153	0,0145	0,0143
Q_{damp} (Å ⁻¹)	0,0260	0,0258	0,0257
Q_{broad} (Å ⁻¹)	0,0159	0,0165	0,0167
R_w	0,0862	0,0896	0,0907

Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

4.4 Desempenho como sensor químico-resistivo

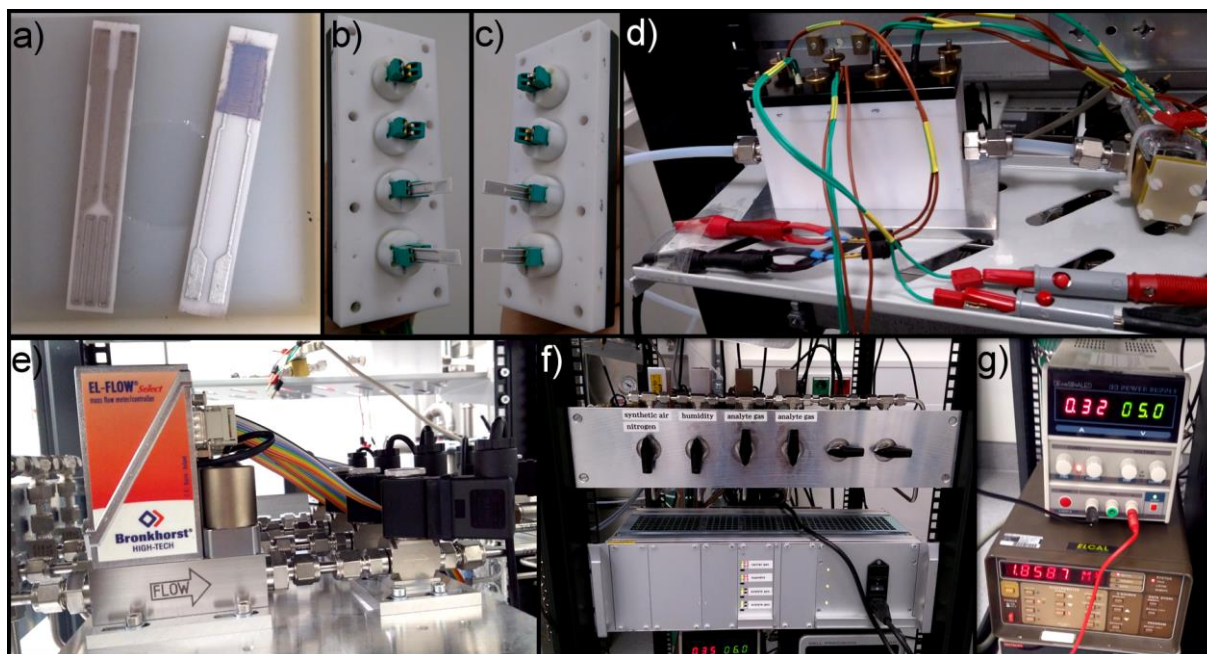
4.4.1 Sensor de CO₂

Para fabricação do sensor, o pó das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO₂ foi misturado a etilenoglicol com o auxílio de um almofariz e pistilo de modo a formar uma pasta. Tal pasta foi depositada na superfície de um substrato de alumina contendo eletrodos interdigitais de platina (Pt) para medidas da resistência, que também contém um aquecedor de Pt na parte traseira (**Figura 11a**). Após deposição do filme, o substrato foi calcinado a 400 °C por 1 hora utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para remoção do etilenoglicol e estabilização da camada do filme sensor. O mesmo método foi utilizado para preparo do sensor de referência contendo partículas comerciais de CeO₂.

Os testes para detecção de CO₂ foram realizados na Universidade de Hamburgo, Alemanha, e o sistema de medidas está mostrado na Figura 11. Para condução dos testes para detecção de CO₂, os eletrodos sensores foram inseridos em uma câmara de PTFE que foi hermeticamente selada com fluxo de ar constante. A temperatura das medidas foi ajustada com uma fonte de alimentação de corrente contínua. Um sistema de mistura de gases, que emprega controladores de fluxo de gás - Bronkhorst controlados por computador, foi utilizado para ajustar as concentrações de CO₂, proveniente de um cilindro, e a UR em um fluxo constante de 200 mL min⁻¹ de ar sintético. Os sensores foram condicionados em fluxo de ar úmido por determinado tempo antes da primeira exposição ao CO₂, esperando-se até obtenção de uma linha de base estável. O nível de UR foi obtido por meio da passagem do fluxo de ar em um recipiente hermeticamente fechado contendo água.

As variações da resistência do sensor durante os pulsos de CO₂ foram monitoradas por meio de um eletrômetro programável modelo 617–Keithley. O sinal corresponde à razão R_{CO_2}/R_0 , onde R_{CO_2} é a resistência medida ao fim da exposição ao CO₂ e R_0 é a resistência da linha de base em ar sintético úmido sem a presença do gás analito. As exposições a diferentes concentrações de CO₂ foram realizadas duas vezes, calculando-se a média do sinal e desvio padrão.

Figura 11 – Sistema de medidas de detecção de CO₂. (a) Eletrodo interdigitais de Pt para medida de resistência contendo uma amostra depositada (direita) e aquecedor de Pt na parte traseira (esquerda). (b,c) Tampa da câmara de medida contendo as conexões para medida de resistência em (b) e aquecimento em (c). (d) Câmara de PTFE para medidas com a tampa hermeticamente fechada, contendo entrada e saída de gás para fluxo de ar contínuo. (e,f) Controladores de vazão mássicos para gases para mistura do gás analito (CO₂) com o gás de arraste (ar sintético) e controle da umidade na câmara. (g) Fonte de alimentação de corrente contínua para aquecimento do eletrodo (acima) e eletrodo programável modelo 617–Keithley para medida da resistência elétrica (abaixo).



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

4.4.2 Sensores de COVs

Para o preparo dos sensores, os pós das amostras de nanoesferas de CeO₂ ou nanocompósitos RGO/CeO₂ foram dispersos em isopropanol em uma concentração de cerca de 20 mg mL⁻¹ com o auxílio de banho ultrassônico por 15 minutos. As dispersões foram gotejadas com o auxílio de uma micropipeta na superfície de um substrato de alumina contendo eletrodos interdigitais de Au (espaçamento de 100 µm entre as trilhas de Au e trilhas com espessura de 100 µm). Após deposição do filme, o substrato foi calcinado a 150 °C por 1 h 10 min, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, de maneira a eliminar o solvente e estabilizar o filme sensor.

Os testes de detecção de COVs foram conduzidos a temperatura ambiente. Assim, a temperatura do laboratório foi controlada em 23,7 ± 1,8 °C durante todos os experimentos. Para condução dos testes de detecção de COVs, o sensor foi inserido em uma câmara de polilático obtida por impressão 3D que foi hermeticamente selada, porém possui entrada e saída de ar para manutenção do fluxo de ar constante. O sistema de mistura de gases, que emprega rotâmetros controladores de fluxo controlados manualmente, foi desenvolvido para manter o

fluxo de ar sintético constante de 200 mL min^{-1} e ajustar as concentrações de COVs dentro da câmara de medida.

Para ajustar a UR dentro da câmara de medida, um Erlenmeyer contendo soluções saturadas de diferentes sais foi acoplado às tubulações, de maneira que o fluxo de ar seco passe no espaço vazio do frasco e carregue consigo a umidade controlada resultante das soluções. Foram utilizadas individualmente soluções de K_2CO_3 , NaCl e K_2SO_4 que controlam a UR em aproximadamente 45, 75 e 94%, respectivamente. Contudo, o fluxo de ar que passa pelo Erlenmeyer contendo as soluções saturadas foi de 150 mL min^{-1} , sendo posteriormente diluído no fluxo total de 200 mL min^{-1} . Assim, uma vez que o ar úmido é misturado a um fluxo de ar seco, a UR final dentro da câmara de medida foi de 34, 56 e 70%, respectivamente. A UR dentro da câmara de análise foi aferida no ar de saída com o auxílio de um termo-higrômetro portátil com sonda (marca HANNA, modelo HI 9564), apresentando uma variação de $\pm 2\%$ ao longo das medidas.

O sistema utiliza um frasco Erlenmeyer hermeticamente fechado, de volume conhecido e cuja umidade é removida por aquecimento, no qual uma concentração elevada do COV a ser analisado é preparada a partir da solução do composto orgânico, simulando um cilindro de gás analito. Assim, um fluxo de ar seco passa pelo Erlenmeyer contendo o COV e é diluído no fluxo total de 200 mL min^{-1} , de modo que a concentração desejada do COV seja alcançada no fluxo final e dentro da câmara de análise. O preparo do vapor dentro do Erlenmeyer utiliza as propriedades de cada COV, e o volume da solução para o preparo é calculado por meio da **Equação 1** (ZHANG et al., 2015).

$$C = \frac{22,4 \times \rho \times T \times V_s}{273 \times M \times V} \times 1000 \quad (1)$$

onde C é a concentração em ppm do COV analito, ρ é a densidade da solução (g mL^{-1}), T é a temperatura de preparo (K), V_s é o volume da solução a ser utilizada (μL), M é a massa molecular do COV (g mol^{-1}) e V é o volume do Erlenmeyer de preparo (L). A concentração do COV é sempre maior do que a desejada dentro da câmara de análise para que a concentração desejada seja alcançada após diluição.

Foi utilizada uma fonte de tensão e medidor de resistência - Keithley 2400 SourceMeter, para aplicação da tensão (20 V) e medida da resistência dos sensores. O sinal à razão R_0/R_{COV} , onde R_0 é a resistência da linha de base em ar sintético úmido sem a presença do COV analito e R_{COV} é a resistência obtida após exposição ao COV. Como definido na seção 2.1, os tempos de resposta e de recuperação foram calculados, respectivamente, como o tempo para alcançar

90% da máxima variação de resistência após exposição ao COV e o tempo para recuperar 90% da resistência inicial de linha de base após início de limpeza do COV. Os mesmos cálculos foram utilizados para o sensor de CO₂.

4.5 Teste de adsorção de CO₂

As propriedades adsorptivas de CO₂ foram avaliadas por meio da análise termogravimétrica (TG) em uma balança termogravimétrica Perkin–Elmer TGA-4000, conforme reportado anteriormente (OJWANG; GRINS; SVENSSON, 2018; PLAZA et al., 2008). Tais testes foram realizados para as amostras de nanoesferas do tipo gema-casca de CeO₂ e nanopartículas comerciais de CeO₂. Antes dos testes de adsorção, uma massa entre 10 e 15 mg dos materiais foi aquecida a 400 °C, correspondendo a temperatura de calcinação para o preparo dos sensores de CO₂, em fluxo de N₂ de 20 mL min⁻¹ até obtenção de uma massa estável e constante. Em seguida, a temperatura foi mantida a 100 °C (melhor condição de desempenho sensor, conforme discutido adiante nos resultados e discussão) sob fluxo de N₂ por 10 minutos. Na sequência, o fluxo de gás foi alterado para 100 mL min⁻¹ de puro CO₂ por 5 minutos. A capacidade de adsorção de CO₂ foi calculada como o ganho de massa das amostras após a exposição ao CO₂. A balança termogravimétrica se encontra no LSQA/IBILCE-UNESP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

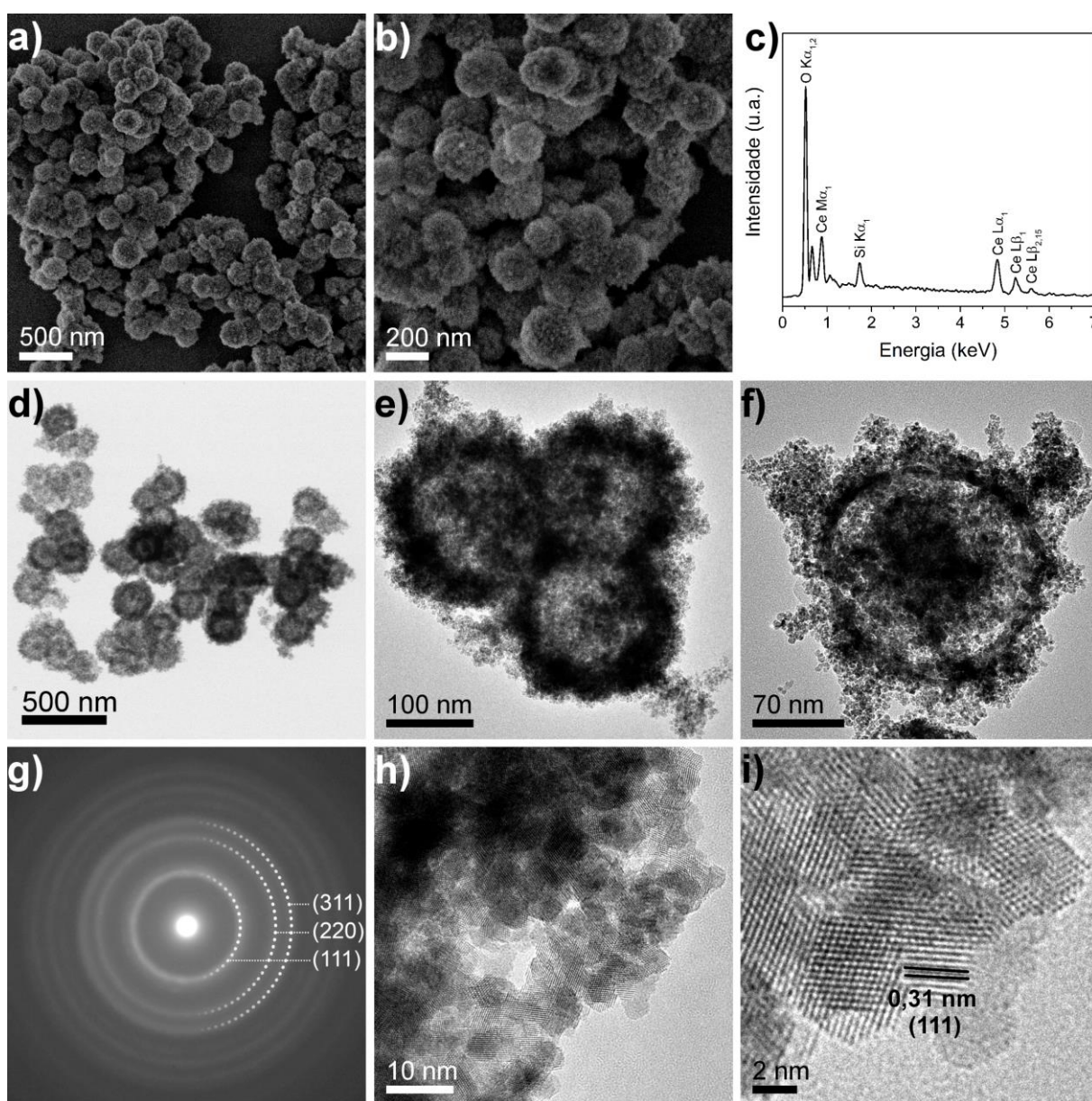
5.1.1 Nanoesferas do tipo gema-casca de CeO₂

A morfologia da amostra de CeO₂ foi determinada por meio das técnicas de MEV e MET (**Figura 12**). Como apresentado nas imagens de MEV nas Figuras 12a,b, foi possível verificar que a amostra é composta por nanoesferas aglomeradas. Ainda, as imagens sugerem que essas nanoesferas são compostas por partículas de menor tamanho, porém a resolução do equipamento não permite a identificação propícia. A fim de estudar a composição elementar da amostra, a espectroscopia de EDX foi conduzida (Figura 12c). De acordo com o espectro de EDX, apenas linhas de emissão provenientes do CeO₂ são observadas, com exceção da linha de emissão K α_1 do Si, proveniente do substrato utilizado para realização das medidas.

Uma melhor identificação morfológica e de tamanho das partículas foi conduzida por meio da técnica de MET, uma vez que tal técnica apresenta maior resolução. As imagens de

MET exibidas nas Figuras 12d-f revelam que as nanoesferas de CeO_2 possuem uma configuração do tipo gema-casca, na qual existe um caroço interno e uma casca porosa (ambos de maior densidade de partículas), que são separados por um espaço vazio ou de baixa densidade de partículas. Além disso, as imagens confirmam que as nanoesferas são compostas por nanopartículas menores e revelam um diâmetro médio das nanoesferas de 190 ± 20 nm. Esse arranjo oco nas nanoesferas confere uma elevada área superficial específica de $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Figura 12 – Caracterização das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO_2 . (a,b) Imagens de MEV. (c) Espectro de EDX. (d-f) Imagens de MET das nanoesferas elucidando a estrutura de um caroço com um espaço de menor densidade de partículas entre a casca que tem novamente maior densidade de partículas. (g) Padrão de SAED com os halos de difração indexados à fase cúbica do CeO_2 . (h,i) Imagens de MET-AR.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

O padrão de SAED das nanoesferas de CeO_2 está apresentado na Figura 12g. Os halos de difração alargados são típicos da natureza policristalina da amostra e tamanho nanométrico das partículas da amostra. O padrão de SAED indica que o CeO_2 possui estrutura cúbica tipo fluorita, sendo observada a difração dos planos (111), (220) e (311). A imagem de MET-AR ilustrada na Figura 12h foi obtida na borda de uma nanoesfera de CeO_2 , revelando, assim, que as nanopartículas que a compõe apresentam tamanho médio de 5 nm. Ainda, na imagem de MET-AR (Figura 12i), é possível visualizar a distância interplanar de 0,31 nm, correspondente ao plano (111) da estrutura cúbica do CeO_2 .

A estrutura cristalina e pureza do material foram caracterizadas pela técnica de DRX. Os picos de difração no difratograma de raios X (**Figura 13a**) puderam ser indexados aos planos de difração da estrutura cúbica do tipo fluorita de CeO_2 , grupo espacial $Fm-3m$ (225), parâmetro de rede a de 5,4124 Å (ficha cristalográfica ICSD n°. 72155). Ainda, não foram observados picos de fases secundárias, indicando a pureza da amostra.

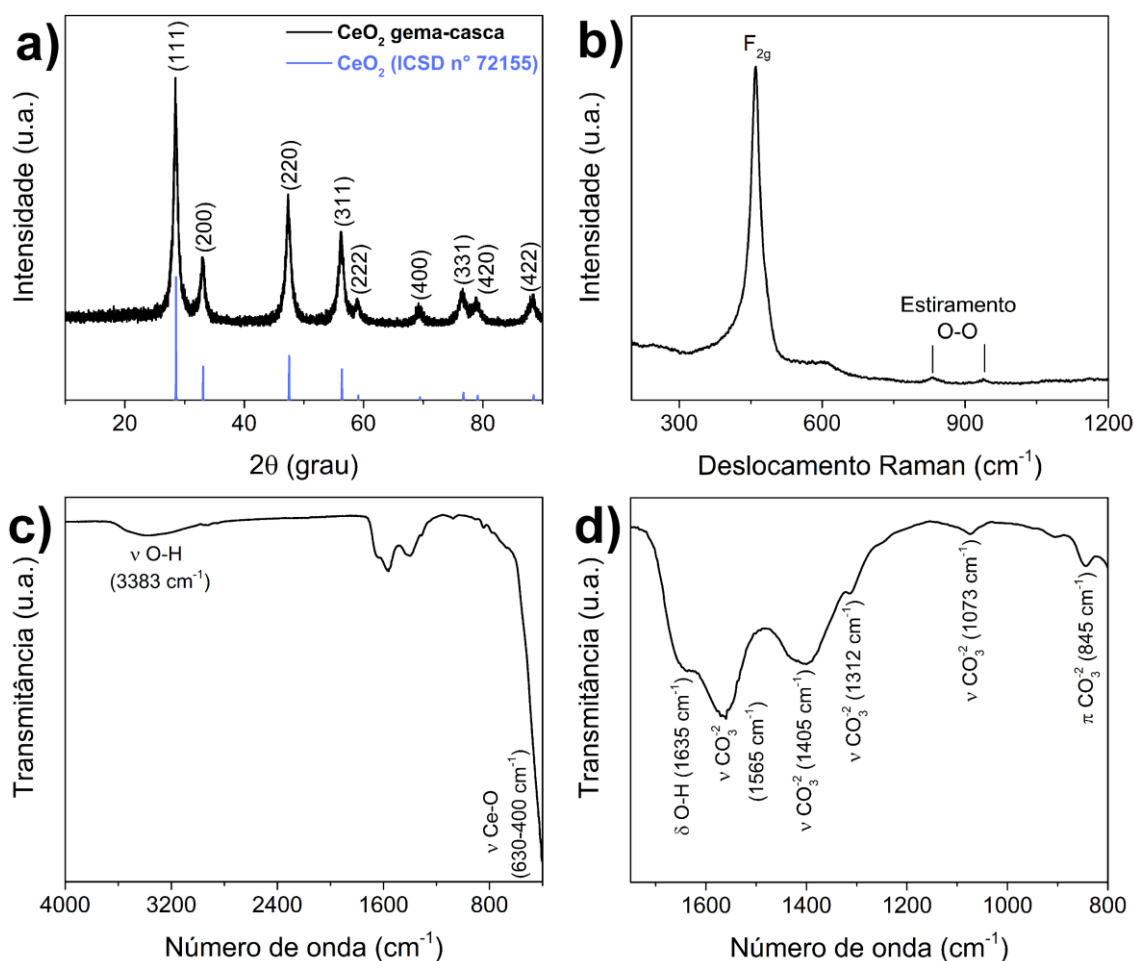
Os modos vibracionais do CeO_2 foram identificados por espectroscopia Raman, como exibido na Figura 13b. O pico principal localizado em 460 cm^{-1} resulta do modo F_{2g} triplamente degenerado da estrutura do tipo fluorita do CeO_2 , cujo grupo de ponto é O_h^5 (WEBER; HASS; MCBRIDE, 1993), que envolve o estiramento simétrico O-Ce-O (SÁNCHEZ ESCRIBANO et al., 2003). Os picos de baixa intensidade em 260 e 605 cm^{-1} podem ser atribuídos a modos induzidos por defeito (LEE et al., 2011). Assim, a baixa intensidade de tais bandas confirma que a amostra apresenta uma quantidade baixa de defeitos. Os picos em 832 e 940 cm^{-1} podem ser relacionados ao estiramento da ligação O-O em espécies do tipo peróxido na superfície do CeO_2 , que podem advir da adsorção de O_2 na superfície de CeO_2 (CHOI et al., 2006; SCHILLING et al., 2017; WU et al., 2010).

O estudo espectroscópico de ATR-FTIR permitiu a caracterização dos grupos funcionais presentes na amostra. A Figura 13c apresenta o espectro de ATR-FTIR, onde foi possível observar uma banda larga em aproximadamente 3383 cm^{-1} proveniente das vibrações de estiramento do grupo O-H de moléculas de água fisiosorvidas (MOKKELBOST et al., 2004). O pico na região entre 630 e 400 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento da ligação Ce-O (MOKKELBOST et al., 2004). A região na faixa do espectro de $840\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (Figura 13d) apresenta bandas associadas às espécies de carbonato na superfície do CeO_2 (ANDREESCU; MATIJEVIĆ; GOIA, 2006). As bandas em 1565, 105, 1312 e 1073 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento de diferentes espécies de CO_3^{2-} , como espécies bidentadas, monodentadas, ou polidentadas, de acordo com sua coordenação na superfície do material

(BINET; DATURI; LAVALLEY, 1999; GOLDSMITH; ROSS, 1967; VAYSSILOV et al., 2011).

Ainda, o pico pouco intenso em 845 cm^{-1} está associado à vibração de dobramento fora do plano do grupo carbonato (LI et al., 1989). Também existe uma banda próxima a 1635 cm^{-1} , cuja origem corresponde a vibrações de dobramento da ligação H-O-H da água (BOLIS et al., 2001), além de haver a possibilidade da sobreposição com a banda da espécie hidrogenocarbonato, que é reportada em 1613 cm^{-1} (BINET; DATURI; LAVALLEY, 1999). A presença das bandas relacionada a diferentes espécies de carbonato provavelmente surgem da interação entre os íons de cério na superfície do material e CO_2 atmosférico, que constitui um contaminante inevitável do CeO_2 (BINET; DATURI; LAVALLEY, 1999).

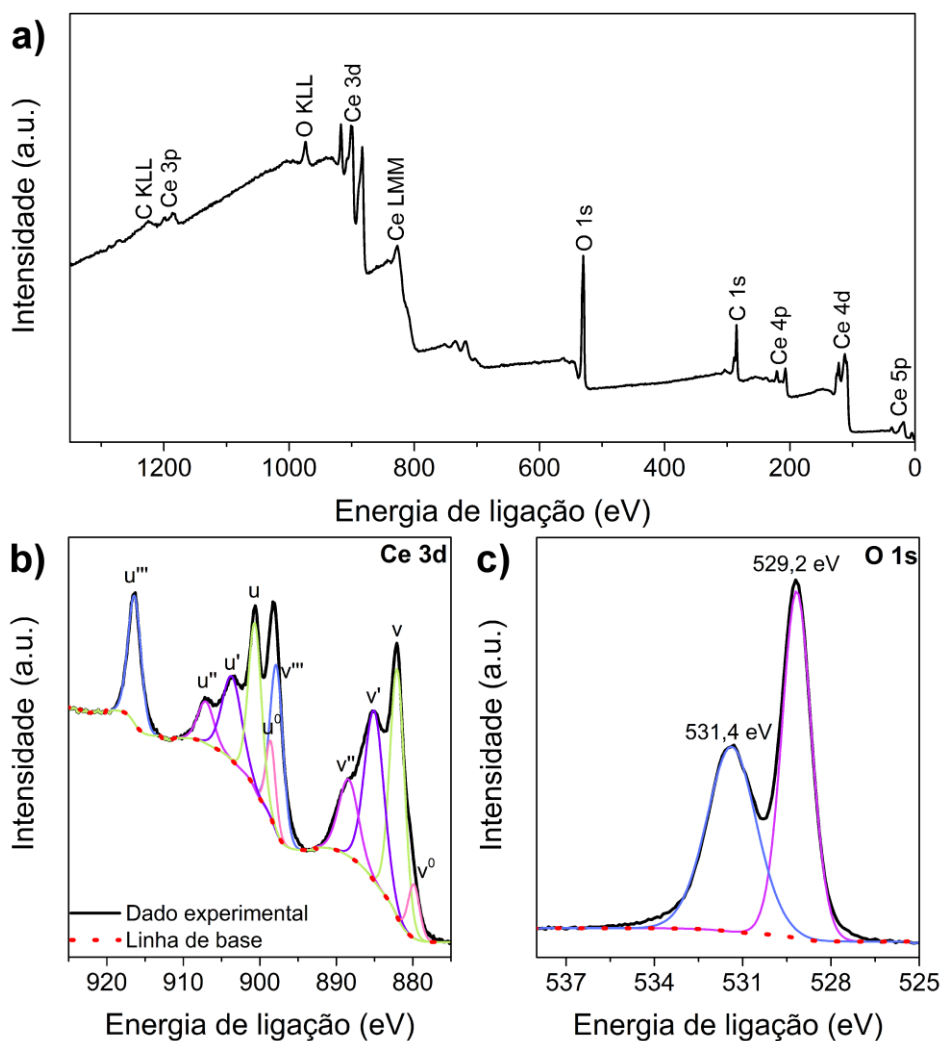
Figura 13 – Caracterização das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO_2 . (a) Difrátograma de raios X, com os picos de difração da referência de CeO_2 ICSD: 72155 mostrados em linhas azuis. (b) Espectro Raman. (c) Espectro de ATR-FTIR. (d) Aumento da região de $1750\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ do espectro mostrado em (c), evidenciando as bandas relacionadas às espécies de carbonato.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

Os elementos presentes na superfície da amostra e seus estados de oxidação foram estudados por XPS, conforme apresentado na **Figura 14**. O espectro de XPS das nanoesferas tipo gema-casca de CeO_2 está ilustrado na Figura 14a e foi possível observar apenas fotoemissões relacionadas ao cério, oxigênio e carbono, que pode ser oriundo de contaminação acidental da exposição ao ar. Na Figura 14b, o espectro de XPS de alta resolução (XPS-AR) do nível 3d do Ce mostrou que os componentes spin-órbita $\text{Ce } 3d_{5/2}$ e $\text{Ce } 3d_{3/2}$ originam cinco pares de dubletos, atribuídos aos estados de oxidação +3 e +4. O dubletos $v(u)$ em 882,0 eV (900,6 eV), $v''(u'')$ em 888,4 eV (907,0 eV), e $v'''(u''')$ em 897,8 eV (916,4 eV) são relacionados ao Ce^{4+} , enquanto os dubletos $v^0(u^0)$ em 879,9 eV (898,6 eV) e $v'(u')$ em 885,0 eV (903,6 eV) correspondem ao Ce^{3+} . A energia entre os dubletos é de aproximadamente 18,6 eV.

Figura 14 – Espectros de XPS das nanoesferas de CeO_2 tipo gema-casca. (a) Espectro de XPS de todo espectro. (b) XPS-AR do nível Ce 3d, onde as emissões $v^0(u^0)$ e $v'(u')$ são características de Ce^{3+} . (c) Espectro de XPS-AR do nível O 1s.

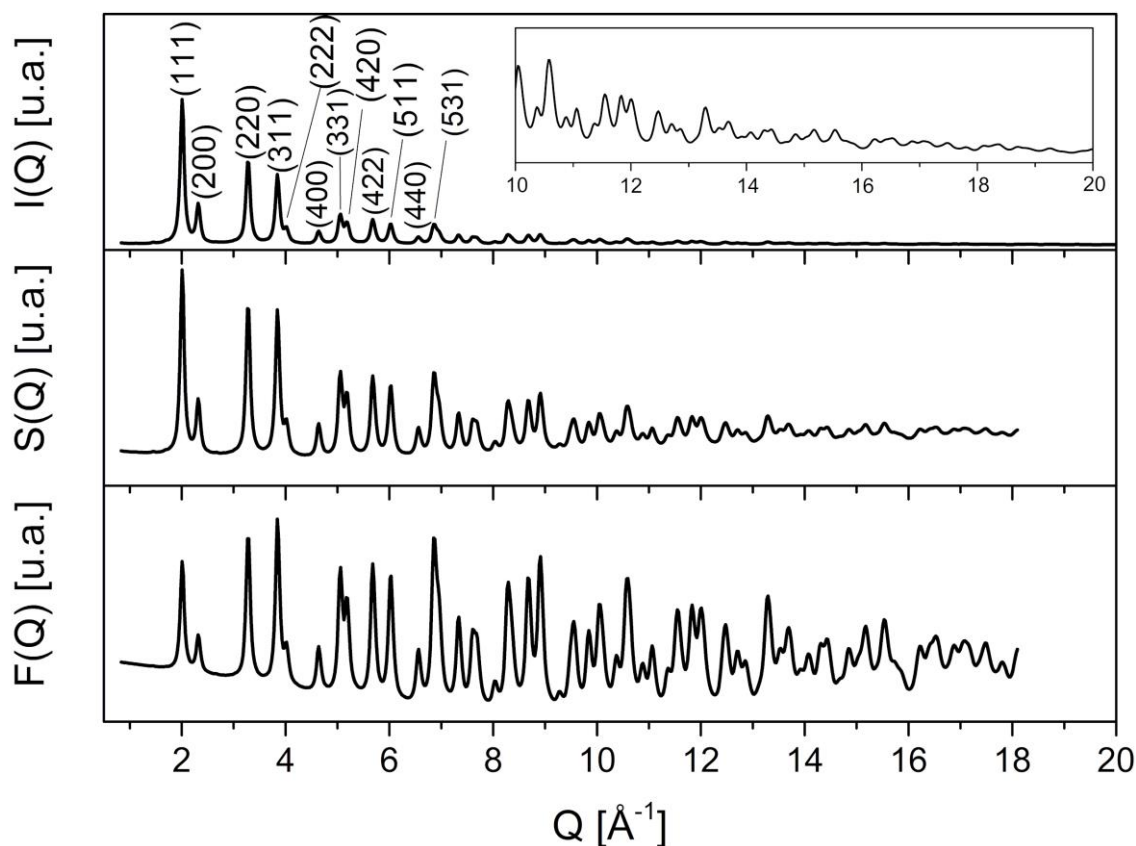


Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

O espectro de XPS-AR do nível O 1s (Figura 14c) mostrou um pico assimétrico que sugere a presença de duas espécies diferentes de oxigênio. A contribuição de 529,2 eV corresponde ao oxigênio da estrutura cristalina do CeO₂, ao passo que o pico em 531,4 eV pode estar relacionada às espécies adsorvidas na superfície como grupos hidroxila ou carbonato (ABI-AAD et al., 1993; BECHE et al., 2012; JANOŠ et al., 2017).

Os resultados experimentais de espalhamento total de raios X das nanoesferas de CeO₂ estão apresentados na **Figura 15**. A intensidade do espalhamento $I(Q)$ mostra picos de difração de Bragg que podem ser indexados à estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO₂, similarmente ao observado nos resultados de DRX. No entanto, verifica-se reflexões correspondente a menores distâncias entre planos atômicos do que àquelas observadas no DRX. Ainda, é possível observar reflexões de baixa intensidade em valores de Q maiores que $10 \text{ \AA}^{-1}$, como exibido na imagem inserida dentro no gráfico superior da Figura 15.

Figura 15 – Resultados de $I(Q)$, $S(Q)$ e $F(Q)$ das nanoesferas tipo gema-casca de CeO₂ obtidos dos experimentos de espalhamento total de raios X. A imagem inserida no gráfico superior corresponde ao aumento da região entre 10 e $20 \text{ \AA}^{-1}$ dos dados de $I(Q)$.



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

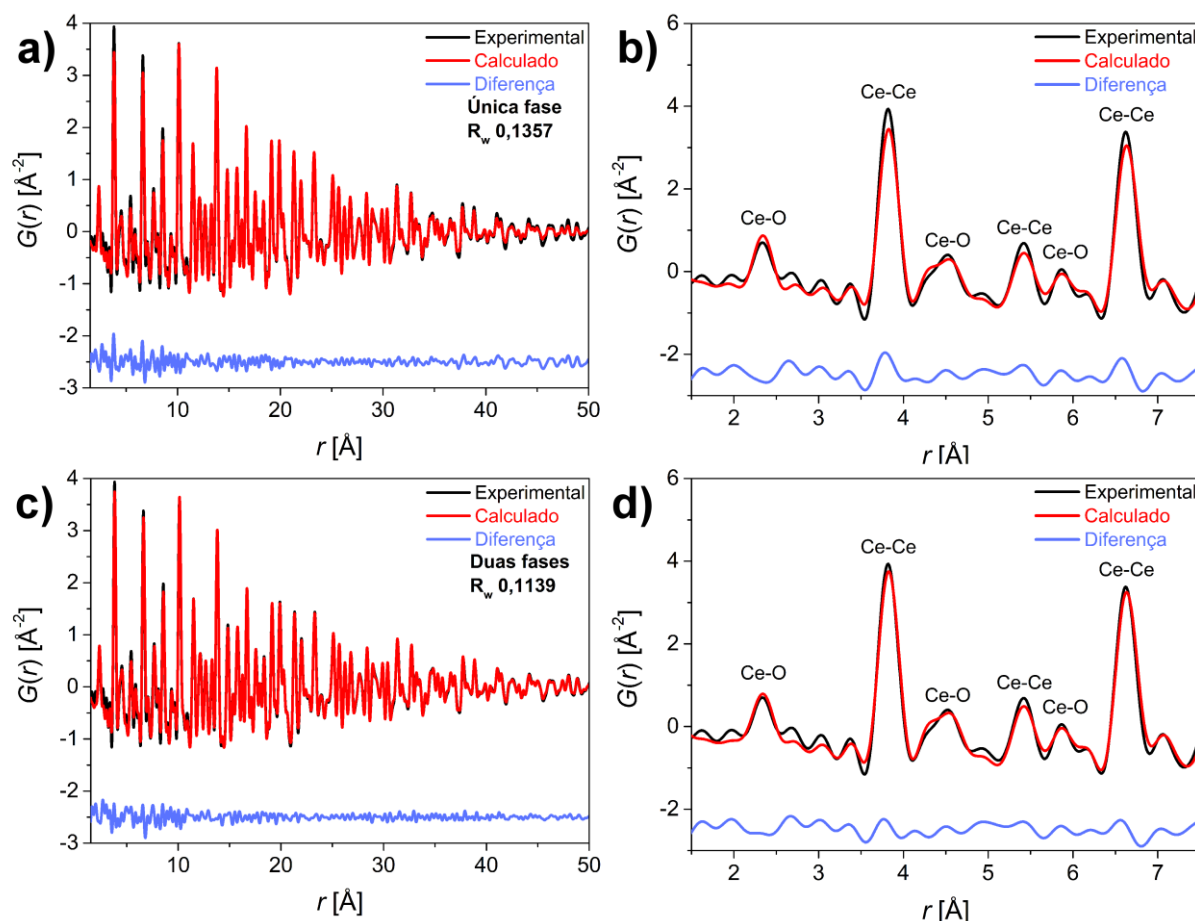
Os resultados da função de estrutura de espalhamento total $S(Q)$ e função de estrutura reduzida $F(Q)$ estão mostrados até Q de $18,1 \text{ \AA}^{-1}$, que corresponde ao valor de Q_{max} empregado para posterior obtenção da função $G(r)$. Em $S(Q)$ e $F(Q)$, verifica-se a presença das mesmas reflexões exibidas em $I(Q)$, porém com intensidades distintas. Em $F(Q)$ é mais notável o aumento das intensidades das reflexões em valores altos de Q ($>10 \text{ \AA}^{-1}$) em comparação ao observado em $I(Q)$ e $S(Q)$, devido ao fato de $F(Q)$ corresponder à função de espalhamento total normalizada em termos do vetor de espalhamento Q . Dessa forma, os resultados de $I(Q)$, $S(Q)$ e $F(Q)$ fornecem informações similares às aquelas obtidas previamente por DRX.

Assim, a obtenção da função $G(r)$ (PDF) das nanoesferas do tipo gema-casa de CeO_2 permitiu uma melhor elucidação estrutural do material. A PDF experimental ($G(r)$) foi modelada na faixa de r de 1,5 a $50 \text{ \AA}$ usando os dados da ficha cristalográfica ICSD n°. 72155 (WOŁCYRZ; KEPINSKI, 1992), conforme apresentado na **Figura 16**. Para o estudo, os seguintes parâmetros foram ajustados: parâmetro de rede a , dois parâmetros de deslocamento atômico isotrópico u (um para o oxigênio e outro para o cério), fator de correlação atômica quadrática δ_2 , que corrige os efeitos de movimento, e diâmetro de partícula esférica (spd , do inglês *spherical particle diameter*).

Como ilustrado na Figura 16a,b, a modelagem dos dados utilizando uma única fase de CeO_2 permitiu constatar que o material consiste na fase cúbica de CeO_2 , já que o modelo se ajuste de forma satisfatória ao dado experimental, vide valor baixo de R_w de 0,1357 (**Tabela 3**). Porém, o ajuste resultou em desvios significantes e sistemáticos na intensidade dos picos da PDF em especial em valores baixos e altos de r .

De maneira a resolver tal problema, foram utilizadas duas fases idênticas de CeO_2 com os mesmos parâmetros para a modelagem, com exceção do fator de escala e spd . Assim, foi possível obter uma melhora nos desvios das intensidades dos picos, conforme mostrado na Figura 16c,d. Essa melhora é clara observando-se também o residual ponderado (R_w) para os dois modelos, onde há redução de R_w de 0,1357 para 0,1139. A **Tabela 3** apresenta os resultados das modelagens para os dois casos. Para o refinamento com duas fases, os parâmetros de spd se ajustam em $82 \text{ \AA}$ (fração de 64%) e $23 \text{ \AA}$ (fração de 36%), enquanto o refinamento usando apenas uma fase fornece aproximadamente uma média dessas desses valores (spd de $65 \text{ \AA}$). Esses resultados não significam uma distribuição de tamanho estritamente bimodal, mas sim um indicativo de uma distribuição de tamanho mais ampla dos domínios coerentes dentro da faixa de tamanho obtida.

Figura 16 – Modelagem entre a função $G(r)$ experimental (obtida com $Q_{\text{máx}}$ de $18,1 \text{ \AA}^{-1}$) e calculada das nanoesferas gema-casca de CeO_2 . (a) Modelagem utilizando uma única fase (estrutura cúbica do CeO_2) na faixa entre 1,5 e 50 $\text{\AA}$. (b) Aumento da Figura a, mostrando a região entre 1,5 e 7 $\text{\AA}$. Os desvios entre dados experimentais e modelo ficam evidentes para as primeiras esferas de coordenação do CeO_2 . Os pares atômicos correspondentes estão indicados acima dos picos. (c) Modelagem utilizando duas fases idênticas da estrutura cúbica do CeO_2 com diferentes fatores de escala e spd. (d) Aumento da Figura c, mostrando a região entre 1,5 e 7 $\text{\AA}$. Os pares atômicos correspondentes estão indicados acima dos picos.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

Tabela 3 – Resultados do refinamento das nanoesferas gema-casca de CeO_2 utilizando apenas uma fase cúbica de CeO_2 e duas fases da estrutura cúbica do CeO_2 variando-se o fator de escala e spd.

Parâmetro	Única fase	Duas fases idênticas	
		Fase 1	Fase 2
a (Å)	5,4158		5,4157
Fator de escala	0,1938	0,1440	0,0800
Delta2 (Å ²)	4,24		3,49
u_{Ce} (Å ²)	0,00586		0,00560
u_{O} (Å ²)	0,03489		0,03254
spd (Å)	65	82	23
Fração (%)	100	64	36
R_w	0,1357		0,1139

Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

Ainda, as distâncias das primeiras esferas de coordenação do CeO₂ com estrutura do tipo fluorita podem ser previstas considerando o valor do parâmetro de rede a . Os valores esperados dessas distâncias, de acordo com o valor de a obtido pela modelagem de 5,4157 Å, estão apresentados na **Tabela 4**. Tais valores são consistentes com os picos observados na curva de $G(r)$ de curto alcance (Figura 16). Dessa forma, os picos em 2,34 Å, 4,49 Å e 5,87 Å correspondem às esferas de Ce-O, enquanto os picos em 3,82 Å, 5,42 Å e 6,62 Å são atribuídos às ligações Ce-Ce. Anteriormente, foi demonstrado que o CeO₂ defeituoso, onde existe vacâncias de oxigênio e presença de íons Ce³⁺, possui um parâmetro de rede a com valores muito maiores do que o valor observado para estruturas *bulk* sem defeitos de cerca de 5,4124 Å (HAILSTONE et al., 2009; TSUNEKAWA et al., 1999). Consequentemente, as posições das primeiras esferas de coordenação foram observadas em valores maiores de r que os obtidos nesse trabalho. Desse modo, a presença de grandes quantidades de vacâncias de oxigênio em condições ambiente nas nanoesferas gema-casca de CeO₂ pode ser descartada.

Tabela 4 – Correlação do parâmetro de rede a e as distâncias dos pares atômicos para as primeiras esferas de coordenação. As fórmulas para cálculo das distâncias foram retiradas de (CODURI et al., 2013).

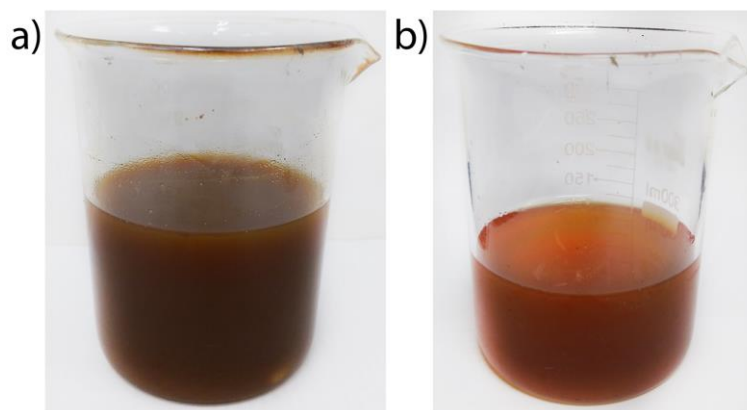
Pares	Distância	r (Å)
1° Ce-O	$a/4\sqrt{3}$	2,3451
1° Ce-Ce	$a\sqrt{2}/2$	3,8294
2° Ce-O	$a/4\sqrt{11}$	4,4905
2° Ce-Ce	a	5,4157
3° Ce-O	$a/4\sqrt{19}$	5,9016

Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

5.1.2 Óxido de grafite e óxido de grafite reoxidado

A reoxidação do GO para obter o Ox-GO foi conduzida pelo método de Hummers modificado com condições mais brandas. Tais condições correspondem à diminuição dos reagentes oxidantes e tempo de cada etapa de síntese em um terço, quando comparados ao protocolo original para sintetizar o GO. Nas etapas finais de síntese do Ox-GO, a adição de água deionizada na mistura causou a eliminação de bolhas de gás, juntamente à diminuição da quantidade de material suspenso. Esse processo pode estar ligado à oxidação parcial do GO na forma de CO₂. Consequentemente, a mistura resultante, ao término da reação de síntese do GO, era composta de uma pasta menos densa que àquela da mistura do GO, conforme mostrado na **Figura 17**.

Figura 17 – Fotografias das misturas após a etapa final de síntese do (a) GO e (b) Ox-GO.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2021.

Assim, as amostras de GO e Ox-GO foram primeiramente caracterizadas por análise elementar a fim de fornecer suas composições químicas. A quantidade de oxigênio foi determinada por meio da subtração das quantidades de carbono e hidrogênio do valor de 100%. A **Tabela 5** apresenta os resultados em massa da análise elementar CHN. Tais resultados indicam que a composição química de ambos os materiais é similar, ou seja, a razão C/O é pouco alterada. As razões C/O para o GO e Ox-GO foram 0,84 e 0,88, respectivamente, sugerindo que a etapa adicional de oxidação não introduziu mais grupos funcionais oxigenados na amostra. Por outro lado, o GO sem modificações obtido no presente estudo já apresentou níveis elevados de oxigênio, tendo uma razão C/O muito menor que outros GOs também obtidos pelo método de Hummers, conforme reportado na literatura. Por exemplo, Nováček e colaboradores (2017) reportaram um GO contendo 56,97% de carbono e apenas 40,94% de oxigênio, ou ainda, o GO mais oxidado produzido por Alkhouzaam e colaboradores (2020) possuía 46,7% de carbono e 50,0% de oxigênio.

Tabela 5 – Composição química em massa obtida por análise elementar CHN do GO e Ox-GO.

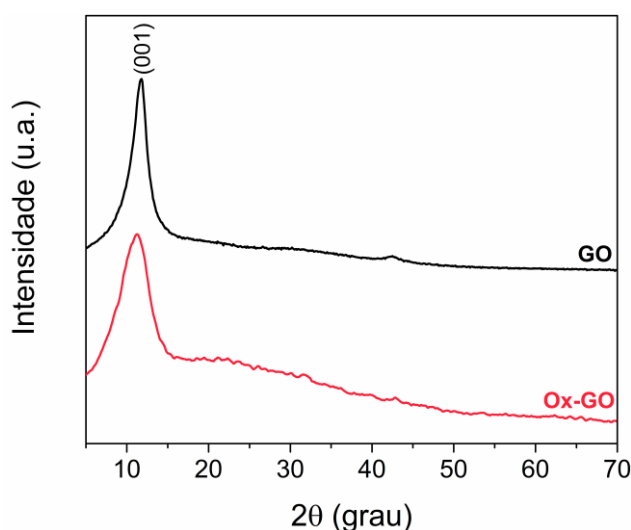
Amostra	C (%)	O (%)	H (%)
GO	45,03 ± 0,67	53,45 ± 0,61	1,52 ± 0,07
Ox-GO	46,17 ± 1,18	52,25 ± 1,11	1,58 ± 0,07

Fonte: adaptado de ZITO et al., 2021.

As análises de DRX de ambos os materiais indicaram as primeiras diferenças entre os dois materiais. Os difratogramas de raios X das amostras estão apresentados na **Figura 18**. O GO apresentou um pico principal em 11,75° (2 θ), que corresponde ao sinal atribuído à distância entre camadas do GO, reflexão (001). O Ox-GO apresentou o mesmo pico relacionado ao

espaçamento entre as camadas, porém tal pico é mais largo e deslocado para um valor de 2θ de 11.14° . O deslocamento para um valor menor de 2θ indica uma maior distância entre as camadas para o Ox-GO. Assim, de acordo com a Lei de Bragg, o GO apresentou uma distância entre camadas de $7,53 \text{ \AA}$ e o Ox-GO de $7,94 \text{ \AA}$. Além disso, o alargamento do pico observado para o Ox-GO pode estar relacionado à presença de diferentes distâncias entre camadas no material, conforme discutido adiante. Cabe ressaltar que apenas uma reflexão é observada devido à falta de ordenamento no empacotamento das camadas e também as posições aleatórios dos grupos oxigenados (IAKUNKOV; TALYZIN, 2020).

Figura 18 – Difratogramas de raios X do GO e Ox-GO, nos quais a reflexão (001) corresponde à distância entre as camadas.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2021.

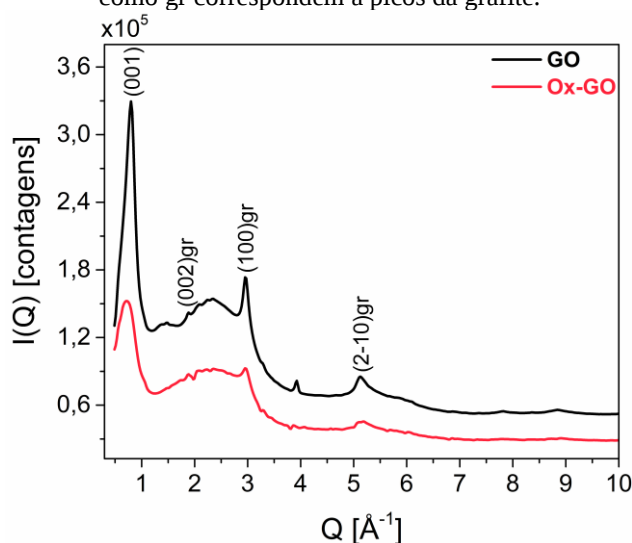
A técnica convencional de DRX fornece informação estrutural de materiais cristalinos, mas não de materiais desordenados. Já a técnica de espalhamento total de raios X também considera espalhamento difuso além das reflexões de Bragg (CHUPAS et al., 2003). Assim, materiais compostos por átomos leves ($Z < 10$), principalmente se forem desordenados, como é o caso do GO, são de difícil caracterização devido ao baixo espalhamento. Entretanto, a técnica de espalhamento total combinada com PDF tem mostrado eficiência para caracterização de tais materiais (MATHIESEN et al., 2019; WOZNICA et al., 2015).

Os resultados experimentais de espalhamento total de raios X ($I(Q)$) do GO e Ox-GO estão mostrados na **Figura 19**. Ambas as amostras apresentaram padrões semelhantes, porém a intensidade geral das reflexões do Ox-GO foi menor que a intensidade das reflexões do GO. Um pico intenso em baixo valor de Q foi observado e corresponde à reflexão (001) do

espaçamento entre camadas, também verificado na análise de DRX. O GO apresentou tal reflexão em $0,80 \text{ \AA}^{-1}$, correspondendo a uma distância de $7,85 \text{ \AA}$. Já o mesmo pico foi evidenciado para o Ox-GO, porém alargado e deslocado para $0,72 \text{ \AA}^{-1}$, correspondendo a uma distância de $8,73 \text{ \AA}$. A diferença entre tais resultados e os valores obtidos da técnica convencional de DRX devem estar relacionados à baixa resolução angular em baixos ângulos nos experimentos de espalhamento total de raios X. Como também observado no padrão de DRX, o alargamento da reflexão (001) no Ox-GO sugere a presença de diferentes distâncias entre camadas no material. Estudos anteriores demonstraram que flutuações no espaçamento entre camadas em carbono desordenados podem causar alargamento do pico (HOUSKA; WARREN, 1954; JURKIEWICZ; PAWLYTA; BURIAN, 2018).

Ainda, os resultados de espalhamento total de raios X também mostraram picos de Bragg relacionados à grafite. Tais reflexões foram observadas em valores de Q de $1,88$, $2,96$ e $5,12 \text{ \AA}^{-1}$, associadas, respectivamente, aos planos (002), (100) e (2-10) da grafite (gr) (estrutura hexagonal, grupo espacial $P6_3/mmc$ (194)) (TRUCANO; CHEN, 1975). Um comportamento similar foi observado previamente ao estudar-se GO por meio da difração de nêutrons, onde reflexões relacionadas à grafite também foram observadas (JOHNSON et al., 2009). As reflexões relacionados à grafite provavelmente decorrem de domínios não oxidados (regiões aromáticas), que permanecem na estrutura do GO (HE et al., 1998), mostrando que mesmo com a etapa adicional de oxidação do GO, o Ox-GO ainda apresentou regiões não oxidadas.

Figura 19 – Resultados $I(Q)$ obtidos dos experimentos de espalhamento total de raios X. As reflexões denotadas como gr correspondem a picos da grafite.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2021.

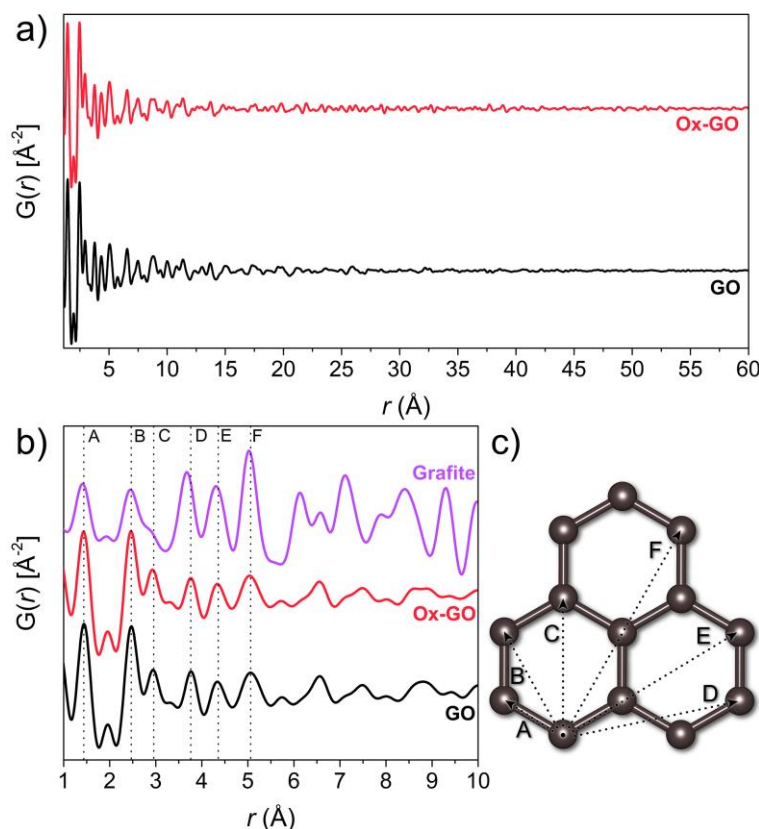
A análise de PDF, obtida a partir dos dados espalhamento total de raios X, fornece as distâncias interatômicas no espaço real. Para obtenção das PDFs do GO e Ox-GO, foi utilizado o parâmetro $Q_{\max}$ de $16,5 \text{ \AA}^{-1}$. As PDFs experimentais do GO e Ox-GO estão exibidos na **Figura 20a**. Ambas as PDFs resultantes foram similares, onde correlações intensas foram observadas na região de baixo r , porém houve a redução das correlações acima de $25 \text{ \AA}$, sugerindo a falta de ordem de longo alcance além dessa faixa, ou seja, os materiais são apenas localmente ordenados.

A Figura 20b mostra apenas a região da ordem de curto alcance das PDFs experimentais conjuntamente à PDF simulada da grafite. A simulação da grafite foi realizada utilizando os dados cristalográficos da ficha ICSD nº 76767 (TRUCANO; CHEN, 1975), além de serem aplicados o mesmo $Q_{\max}$ de $16,5 \text{ \AA}^{-1}$ e os valores de Q_{broad} e Q_{damp} obtidos do calibrante LaB_6 , de modo a permitir que a simulação retrate as condições reais das medidas experimentais e seja comparável às PDFs experimentais. As funções $G(r)$ do GO e Ox-GO mostraram picos em $1,44$, $2,47$ e $2,94 \text{ \AA}$, que correspondem às distâncias de ligações mais curtas dentro do anel aromático da grafite, conforme mostrado na Figura 20c. Ainda, foram observados picos em $3,76$, $4,33$ e $5,05 \text{ \AA}$ correspondentes às distâncias entre os átomos nos anéis adjacentes (Figura 20c). Houve deslocamento na posição e mudança de intensidade dos picos denotados como A, B, C, D, E e F nos materiais, quando comparados aos picos da simulação da grafite. A grafite mostrou tais distâncias em $1,41$, $2,45$, $2,87$, $3,67$, $4,30$ e $5,02 \text{ \AA}$. Por um lado, a grafite tem uma estrutura ordenada composta apenas por átomos de carbonos em anéis aromáticos, enquanto o GO e Ox-GO contém grupos funcionais de oxigênio devido à oxidação que também introduz defeitos e desordem na estrutura dos materiais. Assim, o deslocamento dos picos deve resultar dos diferentes tipos de ligação, incluindo ligações C-O e carbonos sp^3 (defeitos) (WOZNICA et al., 2015).

Além disso, tanto o GO quanto o Ox-GO exibiram um pequeno pico em aproximadamente $3,33 \text{ \AA}$, que não foi visível na simulação da grafite, sugerindo que tal pico não é consistente com uma distância entre carbonos na rede hexagonal. Estudos anteriores mostraram que tal pico, em diferentes materiais à base de carbono, está relacionado a um anel de sete membros (FORSE et al., 2015; MATHIESEN et al., 2019). O valor de $3,33 \text{ \AA}$ está de acordo com a faixa de valores observados de distâncias C-C em lados opostos de um anel de sete membros (FORSE et al., 2015; KAWASUMI et al., 2013), evidenciando como a oxidação da grafite altera sua estrutura ordenada. Finalmente, acima de $5 \text{ \AA}$ não foi possível continuar a associação entre a posição dos picos do GO e Ox-GO com os picos da grafite. Esse comportamento mostra que o GO e Ox-GO possuem apenas ordem local, ou seja, a estrutura

mostrada na Figura 20c não se repete regularmente, resultando em uma diminuição do ordenamento dos materiais.

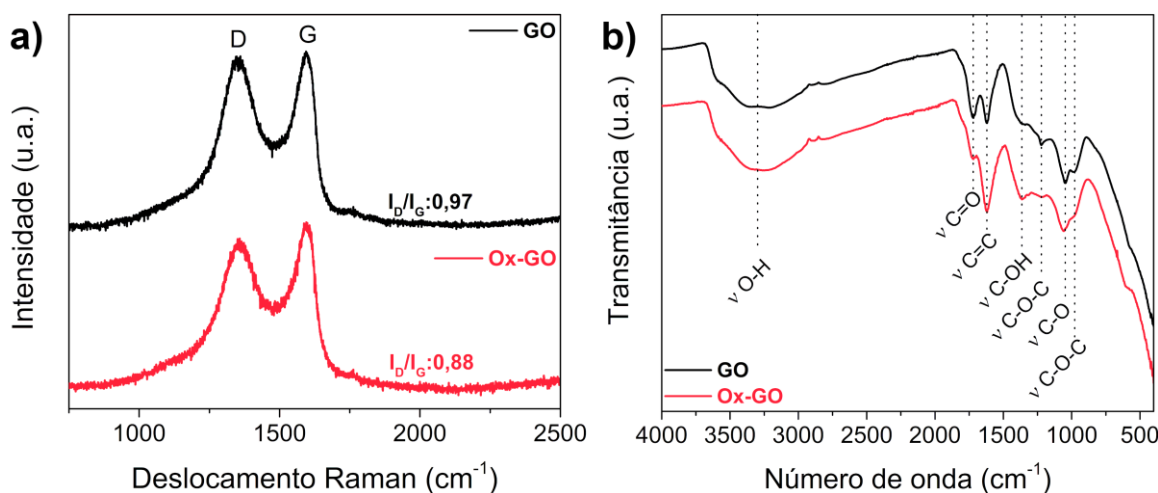
Figura 20 – (a) Experimental PDFs do GO e Ox-GO. (b) PDFs na faixa de ordem de curto alcance com simulação da grafite, utilizando os dados cristalográficos da referência (TRUCANO; CHEN, 1975). (c) Distâncias de ligação entre os átomos de carbono nos anéis aromáticos da grafite para efeitos de comparação.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2021.

A presença de defeitos e desordem nas amostras foi estudada por espectroscopia Raman. Os espectros Raman, apresentados na **Figura 21a**, revelam que o GO e o Ox-GO possuem duas bandas em 1352 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} característicos das bandas D e G de materiais à base de carbono, respectivamente. A banda D está relacionada a defeitos estruturais na estrutura hexagonal (SOFER et al., 2014), que podem ser vacâncias, átomos implantados, presença de carbono com hibridização sp^3 , entre outros (ECKMANN et al., 2012). Já a banda G resulta de modos de vibração da simetria E_{2g} de carbonos sp^2 e está associada à estrutura da grafite (SOME et al., 2013). A razão entre as bandas D e G (I_D/I_G) foi calculada como 0,97 para o GO e de 0,88 para o Ox-GO. A redução da razão I_D/I_G para o Ox-GO pode estar relacionada ao aumento de domínios de carbono com hibridização sp^2 .

Figura 21 – (a) Espectros Raman do GO e Ox-GO. (b) Espectros de ATR-FTIR do GO e Ox-GO.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2021.

O estudo espectroscópico na região do infravermelho foi empregado para avaliar possíveis mudanças nos grupos funcionais de ambos os materiais, uma vez que ambos possuem razões C/O semelhantes. Os espectros de ATR-FTIR estão apresentados na Figura 21b e mostram que o GO e o Ox-GO apresentam similaridades. Ambos os materiais apresentaram uma banda larga na faixa de 3690–2920 cm^{-1} , correspondendo às vibrações de estiramento da ligação O-H de grupos hidroxilas ou de água adsorvida (REBUTTINI et al., 2015). Também foi observada uma banda em 1047 cm^{-1} para o GO e em 1055 cm^{-1} para o Ox-GO, que está associada à vibração de estiramento da ligação C-O em hidroxilas (MERMOUX; CHABRE; ROUSSEAU, 1991; NOVÁČEK et al., 2017). Em ambos os materiais, duas bandas de vibrações de estiramento da ligação C-O em grupos epóxidos são vistas em 1219 e 980 cm^{-1} (CHEN; YAN; BANGAL, 2010; CHO et al., 2018; MERMOUX; CHABRE; ROUSSEAU, 1991).

Diferenças também são observadas após a reoxidação do GO. Ambos os materiais exibiram bandas de vibração em 1720 cm^{-1} , associada às ligações C=O de grupos carboxílicos e cetonas (REBUTTINI et al., 2015), e em 1620 cm^{-1} , correspondente às ligações C=C do esqueleto aromático (FUENTE et al., 2003), porém a intensidade relativa de tais bandas foi distinta nos materiais. O Ox-GO apresentou um aumento na intensidade da banda relacionada à ligação C=C, de acordo com o comportamento observado no espectro Raman. A reoxidação deveria resultar em uma amostra mais oxidada e, de acordo com a literatura (JANKOVSKÝ et al., 2016; NOVÁČEK et al., 2017), uma banda mais intensa da ligação C=O deveria ser observada e não da ligação C=C. Porém, é possível que a reoxidação até mesmo decomponha

grupos carboxílicos e deixe mais carbonos com hibridização sp^2 no Ox-GO. Na literatura, já foi reportada a decomposição de grupos de ácido carboxílico ao se utilizar uma quantidade grande de H_2O_2 durante a síntese do GO (YOO; PARK, 2019). Por fim, o Ox-GO também apresentou uma banda mais intensa que o GO em 1370 cm^{-1} correspondente às vibrações da ligação terciária C-OH (MERMOUX; CHABRE; ROUSSEAU, 1991; SZABÓ et al., 2006). Dessa maneira, tais resultados mostram que a reoxidação do GO causou apenas pequenas alterações nos grupos funcionais.

A técnica de XPS foi empregada para estudar os grupos funcionais presentes nas superfícies dos materiais. Os espectros de XPS do GO e Ox-GO, exibidos na **Figura 22a**, mostraram que ambos os materiais possuem apenas C e O em suas superfícies, sendo obtida uma quantificação relativa atômica de 61,3% de C e 38,7% de O para o GO e de 62,7% de C e 37,3% de O para o Ox-GO. Dessa forma, as razões C/O nas superfícies obtidas pelo XPS foram de 1,58 para o GO e de 1,68 para o Ox-GO, mostrando novamente que ambos os materiais apresentam composições similares.

Os espectros de XPS de alta resolução (XPS-AR) na região do C 1s de ambos os materiais estão mostrados na Figura 22b. Os espectros puderam ser resolvidos em quatro componentes distintas, correspondentes às ligações C=C/C-C em 284,8 eV (PARK et al., 2015), C-O em 287,0 eV (SOFER et al., 2014; YOO; PARK, 2019), O-C=O em 288,7 eV para o GO e 288,8 eV para o Ox-GO (SOFER et al., 2014), e interações $\pi-\pi^*$ em 290,1 eV e 290,6 eV para GO e Ox-GO, respectivamente (JANKOVSKÝ et al., 2016). A quantificação relativa em porcentagem atômica de cada contribuição está ilustrada na **Tabela 6**. É possível verificar que para o Ox-GO houve um aumento do componente C-C/C=C, como esperado pelos resultados de ATR-FTIR e Raman, porém também houve um aumento no componente O-C=O, diferentemente do observado nos espectros de ATR-FTIR. Tal inconsistência provavelmente decorre do fato de que a técnica de XPS fornece apenas informação sobre a superfície do material, enquanto a espectroscopia no infravermelho analisa toda a amostra.

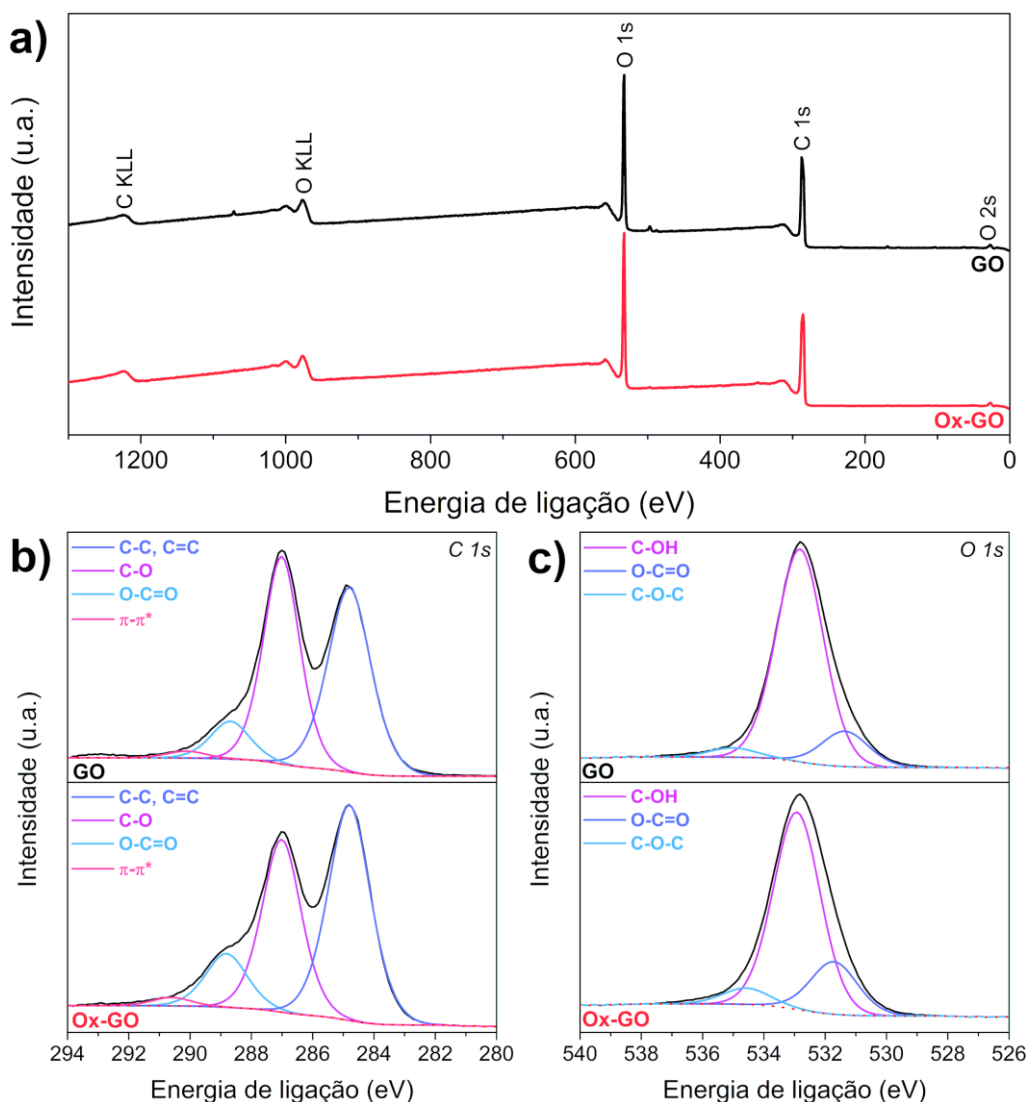
Tabela 6 – Quantificação relativa em porcentagem atômica de cada componente do espectro do C 1s.

Amostra	C-C/C=C	C-O	O-C=O	$\pi-\pi^*$
GO	46,0	43,8	8,6	1,6
Ox-GO	49,4	36,6	12,2	1,8

Fonte: adaptado de ZITO et al., 2021.

A Figura 22c apresenta os espectros de XPS-AR na região do O 1s. O espectro do O 1s do GO pôde ser dividido em três componentes relacionados às ligações O-C=O em 531,3 eV (12,6%), C-OH em 532,8 eV (83,3%), e C-O-C em 534,8 eV (4,1%) (KWAN; NG; HUAN, 2015; PYTLAKOWSKA et al., 2016; SRIDHAR et al., 2015). O espectro do Ox-GO apresentou também três contribuições, porém com quantidades diferentes, correspondentes às ligações O-C=O em 531,7 eV (19,7%), C-OH em 532,9 eV (74,1%), e C-O-C em 534,6 eV (6,2%). Assim, os resultados de XPS confirmam que a etapa de oxidação do GO para obtenção do Ox-GO não aumentou a quantidade de oxigênio na amostra, porém resultou em quantidades distintas dos grupos funcionais na superfície dos materiais.

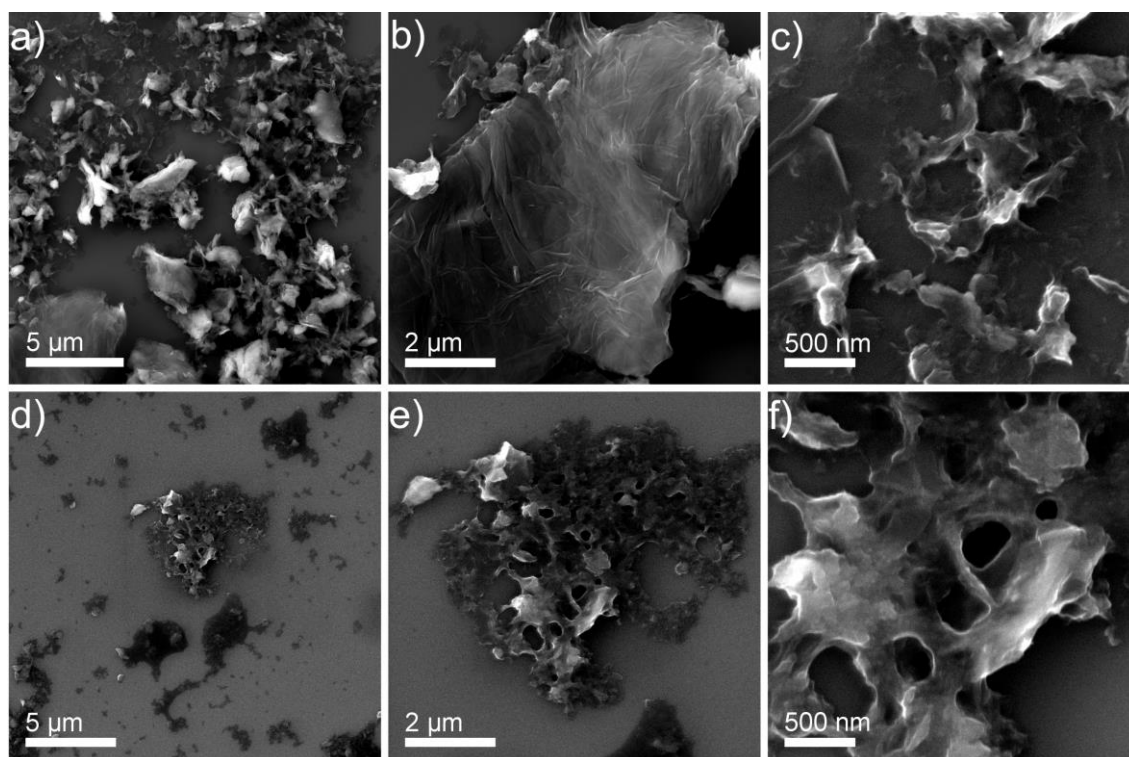
Figura 22 – Caracterização da superfície do GO e Ox-GO por XPS. (a) Espectros de XPS de longo alcance. Espectros de XPS-AR na região do (b) C 1s, e (c) O 1s.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2021.

A morfologia de ambos os materiais foi determinada pelas imagens de MEV apresentadas na **Figura 23**. As imagens de MEV do GO (Figuras 23a-c) mostram o tamanho micrométrico das folhas cujas superfícies são enrugadas. Conforme apresentado nas Figuras 23d-f, o Ox-GO também consiste em folhas de tamanho micrométrico com superfície rugosa, porém partículas com distribuição de tamanhos menores também são visíveis, além das folhas apresentarem muitos buracos, que devem fornecer uma maior porosidade ao Ox-GO quando comparado ao GO. A presença de buracos e tamanho de partículas reduzido podem resultar da remoção de grupos funcionais na forma de CO_2 durante a etapa adicional de oxidação para obtenção do Ox-GO.

Figura 23 – Imagens de MEV em diferentes magnificações do (a-c) GO, e (d-f) Ox-GO.

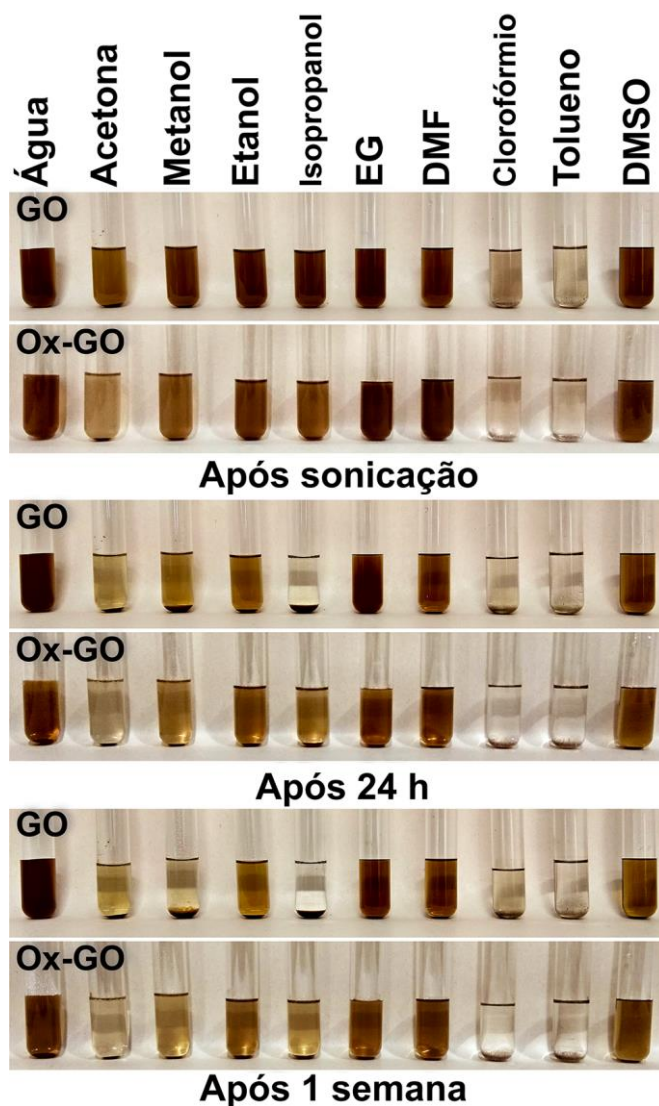


Fonte: adaptado de ZITO et al., 2021.

Para entender como a oxidação do GO afeta seu comportamento químico, estudou-se como o GO e Ox-GO se dispersam em diferentes solventes, incluindo solventes próticos (água, metanol, etanol, isopropanol e etilenoglicol (EG)), aprótico polar (acetona, N-N-dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO)) e apolares (clorofórmio e tolueno). As fotos das dispersões em tais solventes estão mostradas na **Figura 24**. Imediatamente após o uso do ultrassom nas dispersões, foi observado que o GO pôde ser disperso na maioria dos solventes exceto clorofórmio e tolueno, e em um menor grau, acetona. O Ox-GO apresentou um

comportamento similar ao GO, sendo bem disperso nos mesmos solventes, porém as dispersões do Ox-GO apresentaram uma cor marrom ligeiramente mais clara.

Figura 24 – Fotos das dispersões de GO e Ox-GO em diferentes solventes na concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$. As fotos mostram as dispersões imediatamente após ultrasonicação, após 24 h e após uma semana.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2021.

A estabilidade das dispersões foi estudada 24 h e uma semana após a ultrasonicação. As dispersões do GO em água, EG, DMSO e DMF permaneceram estáveis após 24 h e uma precipitação inicial do GO foi observada nas dispersões em acetona, metanol e etanol, sendo observada uma precipitação total em isopropanol. As dispersões se mantiveram constante após uma semana, exceto em metanol que mostrou maior grau de precipitação. Por outro lado, as dispersões do Ox-GO mostraram maior estabilidade a longo prazo. Não foram visíveis diferenças entre as dispersões após 24 h e uma semana. Ainda, menos precipitação foi observada, particularmente nos álcoois. Assim, o Ox-GO apresentou o mesmo comportamento

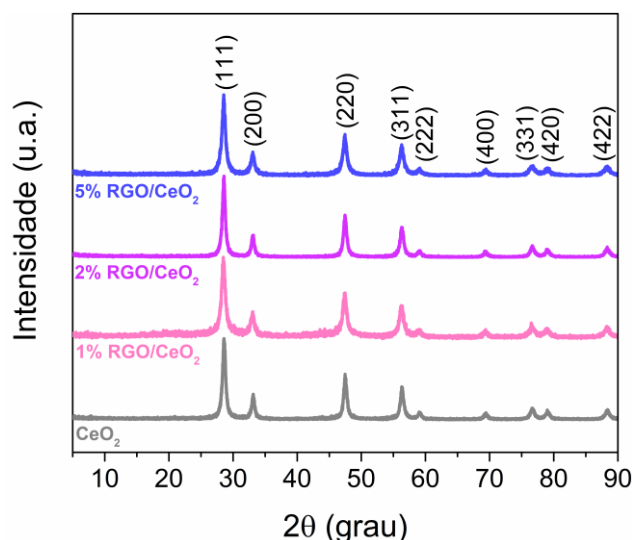
que o GO, sendo bem disperso nos mesmos solventes, porém possuiu maior estabilidade em suas dispersões em um maior número de solventes próticos. Esse comportamento pode estar relacionado ao menor tamanho e menor empilhamento das folhas de Ox-GO. Tal estudo mostra como o Ox-GO pode ser usado em diferentes meios de síntese para preparo de compósitos.

Por fim, cabe ressaltar que embora o GO e Ox-GO apresentem diferenças em sua estrutura, espaçamento entre as camadas, grupos funcionais, empilhamento e morfologia, o Ox-GO também é uma forma de GO, porém modificado por meio da etapa adicional de oxidação.

5.1.3 Nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO- CeO_2

As nanoesferas de CeO_2 e os nanocompósitos RGO/ CeO_2 , produzidos por uma única etapa pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, foram inicialmente caracterizados por DRX de modo a identificar as fases cristalinas obtidas. Os difratogramas de raios X das nanoesferas puras de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 estão exibidos na **Figura 25**. Todas as reflexões puderam ser atribuídas à fase cúbica de face centrada (tipo fluorita) do CeO_2 , grupo espacial $Fm-3m$ (225) (ficha cristalográfica ICSD n°. 72155). Além de não serem observados picos referentes a fases cristalinas secundárias, também não houve a observação do pico característico do RGO em 2θ de cerca de 25° . Isso acontece em decorrência do baixo espalhamento de elementos leves, associado à pequena quantidade de Ox-GO utilizado para o preparo dos nanocompósitos em relação ao CeO_2 cristalino.

Figura 25 – Difratogramas de raios X das nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 , cujas reflexões estão indexadas à estrutura fluorita do CeO_2 (ICSD: 72155).



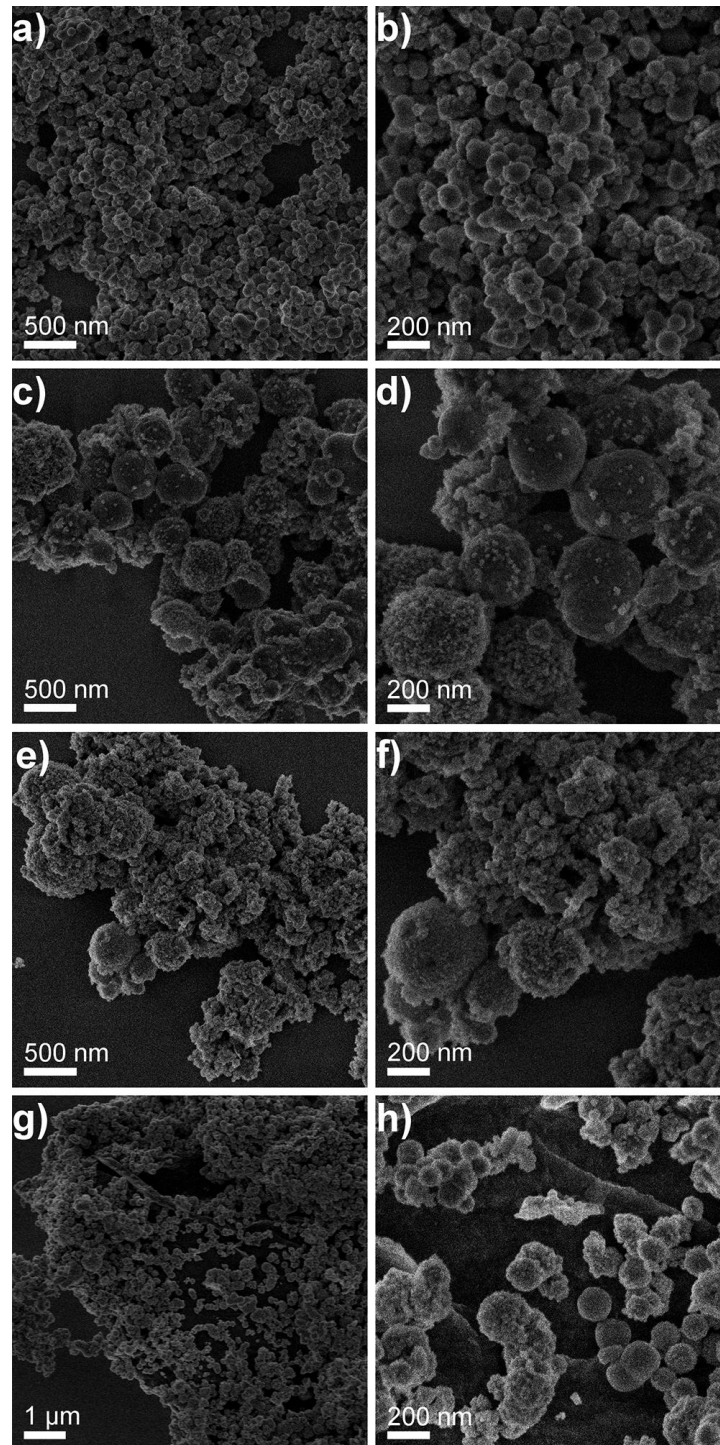
Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

A caracterização morfológica das amostras de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 se deu por meio das imagens de MEV. As **Figuras 26a,b** mostram que a amostra de CeO_2 puro possui uma estrutura esférica com um diâmetro de aproximadamente 100 nm. As imagens de MEV dos nanocompósitos contendo 1 e 2% de RGO estão exibidas nas Figuras 26c,d e Figuras 26e,f respectivamente. É possível observar que o formato esférico nas partículas de CeO_2 foi mantido nos nanocompósitos e nanoesferas de tamanho similar à amostra de CeO_2 puro foram observadas. Porém, nanoesferas maiores de diâmetro de até 450 nm também podem ser observadas em ambas as amostras, sugerindo o aglomeramento de partículas de menor tamanho. Ainda, as imagens de MEV de ambos os nanocompósitos não exibiram folhas de RGO, que pode ser resultado da pequena quantidade empregada.

Já o nanocompósito de maior concentração de RGO (5% RGO/ CeO_2) tem um comportamento diferente, como mostrado nas Figuras 26g,h. Primeiramente, foi verificado que nanoesferas de CeO_2 se encontram ancoradas na superfície de uma folha de RGO, cuja superfície exibe certa rugosidade. Nessa amostra, verifica-se que as nanoesferas são mais homogêneas e apresentam tamanho médio de cerca de 150 nm, mostrando características morfológicas mais similares à amostra de CeO_2 puro. Em todas as quatro amostras, há um indício de que as nanoesferas não são sólidas, mas sim compostas de partículas de menor tamanho, cuja determinação não é possível pela técnica de MEV devido à resolução.

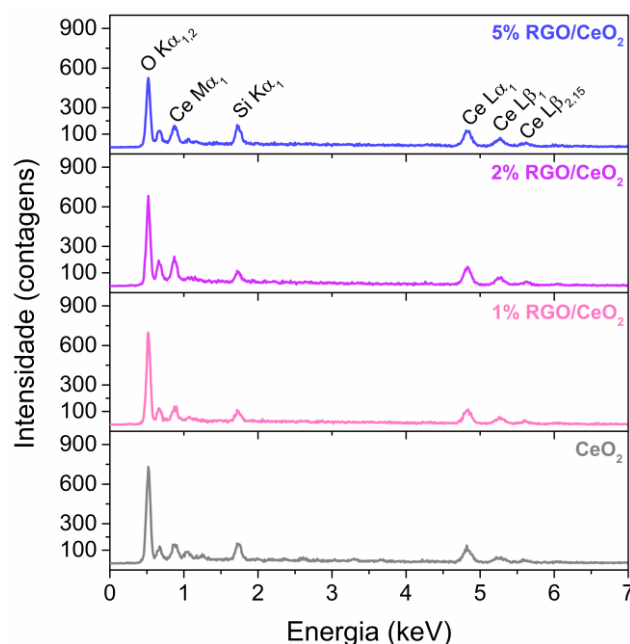
A espectroscopia de EDX foi realizada para caracterização da composição das amostras de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 e os espectros estão mostrados na **Figura 27**. Todos os espectros de EDX mostram sinais de raios X característicos apenas de O, Ce e Si, sendo o último proveniente do substrato para realização da análise. A contribuição do carbono não é visível, uma vez que o carbono é um elemento leve e sua concentração nos nanocompósitos é muito pequena para sobressair os sinais dos outros elementos que compõem as amostras.

Figura 26 – Imagens de MEV em diferentes magnificações das amostras de (a,b) nanoesferas de CeO_2 , (c,d) 1% RGO/ CeO_2 , (e,f) 2% RGO/ CeO_2 , (g,h) 5% RGO/ CeO_2 .



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

Figura 27 – Espectros de EDX das nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 com diferentes concentrações de RGO.



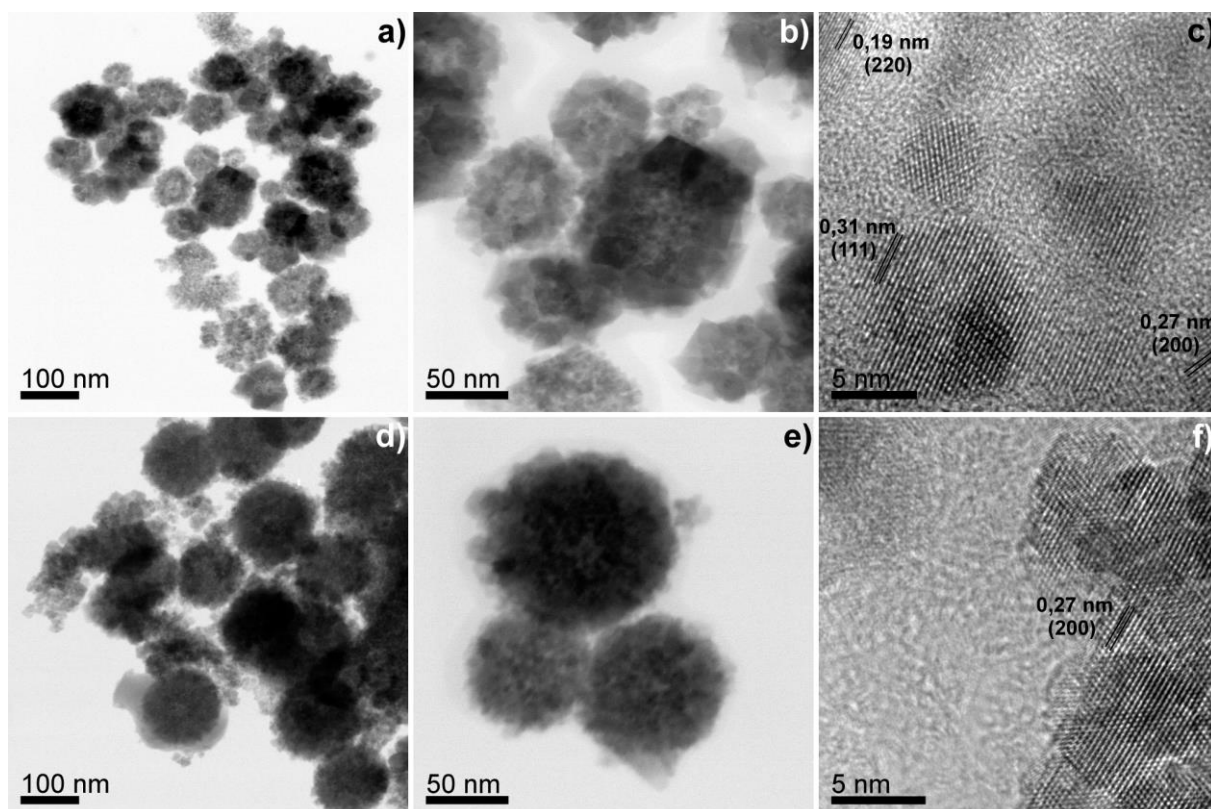
Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

Além da baixa resolução permitida pela técnica de MEV, as imagens exibem partículas em alturas diferentes, que pode resultar em uma mensuração equivocada do tamanho. Com isso, a caracterização pela técnica de MET, cuja resolução é superior àquela do MEV, permitiu melhor identificação de como as nanoesferas de CeO_2 são estruturadas e de seu tamanho. As imagens de MET das nanoesferas de CeO_2 puras estão mostradas nas **Figuras 28a,b**. Foi medido um diâmetro das nanoesferas entre aproximadamente 40 e 110 nm, mostrando que existem nanoesferas de tamanho inferior ao observado nas imagens de MEV. É observado também que cada nanoesfera individual é composta por nanopartículas menores entre 5 e 12 nm e a aglomeração de tais nanopartículas é maior na região exterior das nanoesferas, deixando seu interior com menor densidade de partículas, porém, não a ponto de torná-la uma partícula completamente oca. O arranjo das nanopartículas garante que as nanoesferas de CeO_2 tenham característica porosa. A imagem de MET-AR da amostra pura (Figura 28c) exibe as distâncias entre os planos cristalográficos de 0,31, 0,27 e 0,19 nm, correspondendo aos planos (111), (200) e (220) da fase cúbica de corpo centrado do CeO_2 .

Apenas o nanocompósito com maior concentração de RGO foi estudado por MET. Assim, as Figuras 28d,e mostram as imagens de MET do nanocompósito 5% RGO/ CeO_2 , nas quais observa-se nanoesferas de CeO_2 com diâmetro entre cerca de 75 e 140 nm. De maneira similar à amostra pura, as nanoesferas de CeO_2 no nanocompósito são compostas por

nanopartículas de menor tamanho. Porém, as nanoesferas de CeO_2 são mais densas, sem o interior menos preenchido. Por fim, a imagem de MET-AR na Figura 28f exibe o plano cristalográfico (200) da fase cúbica de CeO_2 , cuja distância entre os planos é de 0,27 nm.

Figura 28 – (a,b) Imagens de MET em diferentes magnificações das nanoesferas de CeO_2 . (c) Imagem de MET-AR do CeO_2 puro. (d,e) Imagens de MET em diferentes magnificações do nanocompósito 5% RGO/ CeO_2 . (f) Imagem de MET-AR do 5% RGO/ CeO_2 .



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

As áreas superficiais específicas das amostras foram determinadas pelo método de BET. Como mostrado na **Tabela 7**, as nanoesferas de CeO_2 não exibiram área superficial tão elevada quanto às nanoesferas do tipo gema-cascas discutidas na seção 5.1.1. Já as áreas superficiais dos nanocompósitos foram pouco alteradas em relação ao CeO_2 puro, sugerindo o recobrimento das folhas de RGO pelas nanoesferas de CeO_2 . Ademais, a maior densidade das nanoesferas na amostra de 5% RGO/ CeO_2 , visualizada nas imagens de MET, não resultou em uma redução da área superficial. Por fim, o nanocompósito 2% RGO/ CeO_2 é uma exceção desse comportamento e apresentou um aumento significativo na área superficial, que pode ser atribuído à presença de nanopartículas de tamanho menor do que as outras amostras.

Tabela 7 – Áreas superficiais específicas calculadas pelo método de BET das nanoesferas de CeO₂ e nanocompósitos RGO/CeO₂.

Amostras	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)
Nanoesferas de CeO ₂	34,3
1% RGO/CeO ₂	37,0
2% RGO/CeO ₂	49,6
5% RGO/CeO ₂	36,5

Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

Como mostrado por DRX, as nanoesferas de CeO₂ e nanocompósitos RGO/CeO₂ exibem caráter altamente cristalino. Dessa maneira, os resultados obtidos nas funções I(Q), S(Q) e F(Q), obtidas por meio da técnica de espalhamento total de raios X, correspondem majoritariamente de picos de difração de Bragg. Apesar de serem visíveis reflexões em valores de Q mais altos que àqueles observados no DRX, as informações coletadas são similares, como discutido na seção 5.1.1 para as nanoesferas ocas de CeO₂. Por isso as funções I(Q), S(Q) e F(Q) para as nanoesferas de CeO₂ e nanocompósitos RGO/CeO₂ não serão apresentadas.

As funções G(r) das nanoesferas e nanocompósitos foram calculadas empregando um Q_{max} de 17,8 Å⁻¹. Todas as PDFs experimentais foram modeladas na faixa de r de 1,5 a 60 Å com os dados cristalográficos da fase cúbica de corpo centrado do CeO₂ (ficha cristalográfica ICSD n° 72155). Os resultados da modelagem estão apresentados na **Tabela 8**, onde mostra que entre os parâmetros ajustados estão o parâmetro de rede a, dois parâmetros de deslocamento atômico anisotrópico u (um para O e outro para Ce), fator de correlação atômica quadrática (delta2), e spd. Como previamente mostrado para as nanoesferas do tipo gema-casca de CeO₂, foram empregadas duas fases idênticas de CeO₂ variando apenas o fator de escala e spd, de modo a abranger a distribuição de tamanho das partículas.

Por meio dos baixos valores do residual ponderado R_w, foi possível averiguar que as funções PDFs experimentais das quatro amostras se adequam à PDF calculada da fase cúbica do CeO₂, além de apresentarem uma distribuição do tamanho de partículas na faixa de aproximadamente 20 a 125 Å. Os resultados dos refinamentos da amostra pura e nanocompósitos não são significativamente diferentes, sugerindo que a presença do RGO não altera a formação dos cristais de CeO₂ nem de seu tamanho, embora as nanopartículas possam se aglomerar em nanoesferas de maior dimensão nos nanocompósitos.

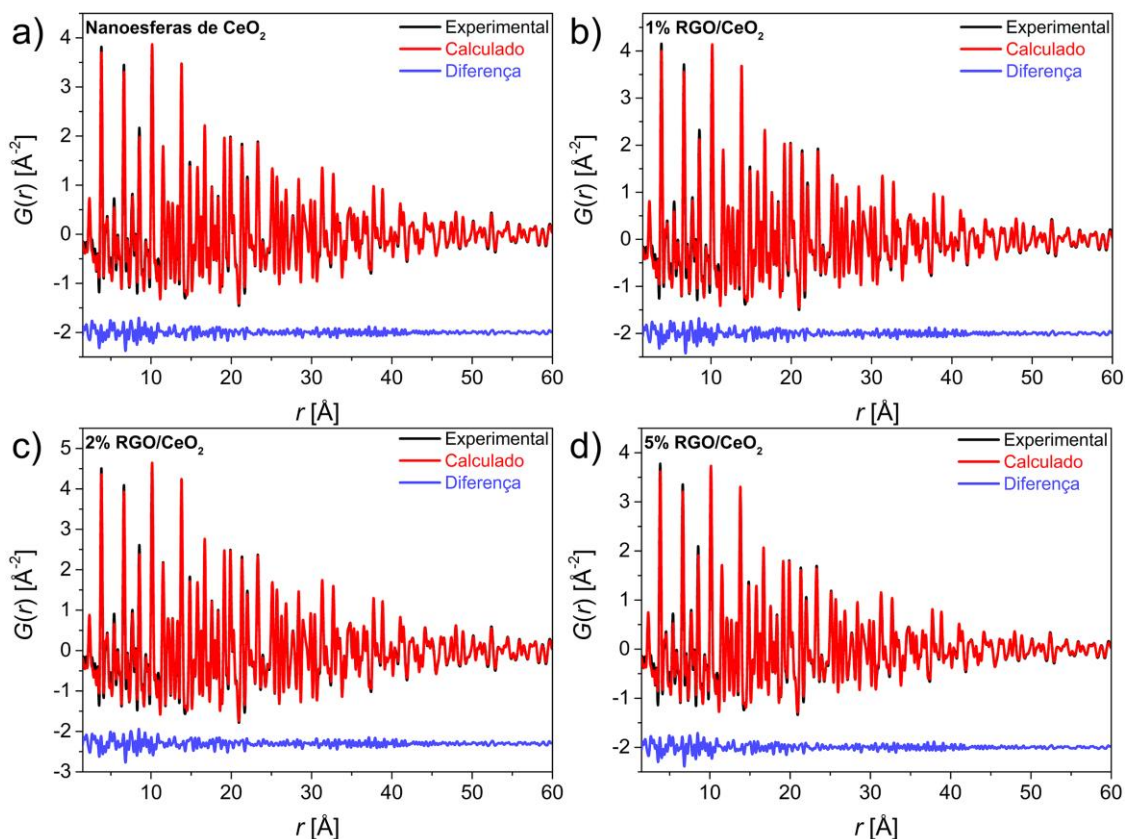
As **Figura 29a-d** mostram as PDFs experimentais, calculadas e as diferenças entre elas para as nanoesferas de CeO₂ e nanocompósitos RGO/CeO₂. A visualização das curvas das funções G(r) permite uma melhor análise de que o modelo se ajusta por toda a faixa de r analisada, não sendo observados desvios sistemáticos.

Tabela 8 – Resultados da modelagem das funções $G(r)$ das nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 , utilizando duas fases da estrutura cúbica do CeO_2 variando-se o fator de escala e spd.

	CeO₂		1% RGO/CeO₂		2% RGO/CeO₂		5% RGO/CeO₂	
Parâmetro	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2
a (Å)	5,4159		5,4197		5,4156		5,4156	
Fator de escala	0,1543	0,0615	0,1574	0,0765	0,1840	0,0626	0,1415	0,0707
Delta2 (Å ²)	3,24		3,35		3,26		3,44	
u_{Ce} (Å ²)	0,00534		0,00539		0,00503		0,00550	
u_{O} (Å ²)	0,2990		0,03057		0,02855		0,03100	
spd (Å)	114	22	111	24	123	22	105	26
Fração (%)	71,5	28,5	67,3	32,7	74,6	25,4	66,7	33,3
R_w	0,0967		0,1001		0,0978		0,1019	

Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

Figura 29 – Modelagem entre a função $G(r)$ experimental (obtida com Q_{max} de $17,8 \text{ Å}^{-1}$) e calculada na região de r entre 1,5 a 60 Å para (a) nanoesferas de CeO_2 , (b) 1% RGO/ CeO_2 , (c) 2% RGO/ CeO_2 , (d) 5% RGO/ CeO_2 . Em todos os casos foram utilizadas duas fases idênticas da fase cúbica do CeO_2 com diferentes fatores de escala e spd.



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

A espectroscopia Raman permitiu a identificação do RGO em todos os nanocompósitos. Os espectros Raman das nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 estão apresentados na **Figura 30a**. Nos espectros dos nanocompósitos, foram observadas as duas bandas características de materiais à base de carbono, denotadas como bandas D e G, da mesma forma

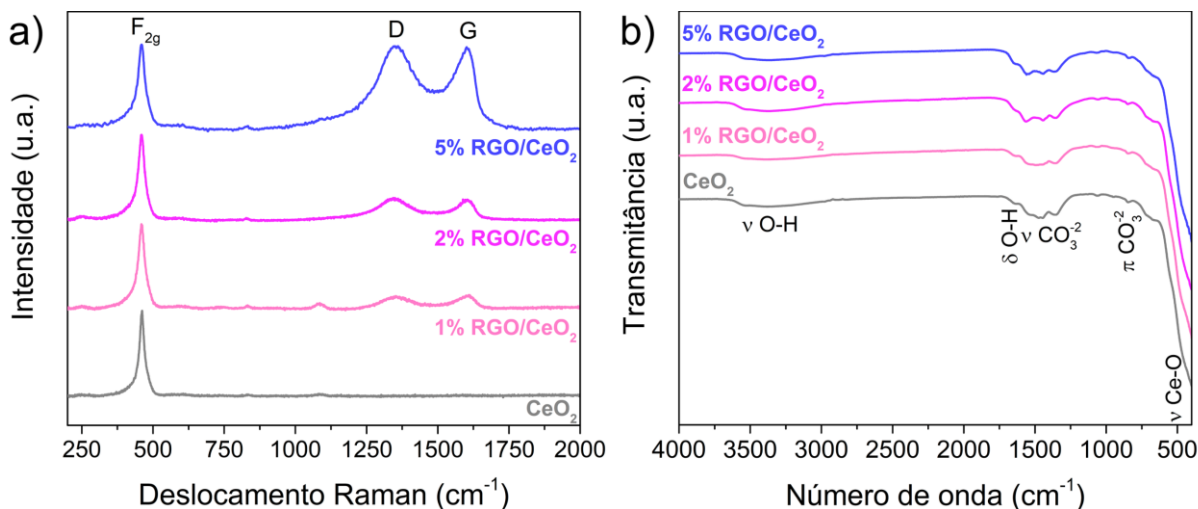
que os espectros Raman do Ox-GO e GO mostrados anteriormente. A banda D foi observada em aproximadamente 1352 cm^{-1} e corresponde aos defeitos na estrutura hexagonal do grafeno, como carbonos com hibridização sp^3 (ECKMANN et al., 2012; SOFER et al., 2014). Ao passo que a banda G foi verificada em cerca de 1605 cm^{-1} e está relacionada aos modos de vibração da simetria E_{2g} de carbonos sp^2 na região grafítica (SOME et al., 2012).

As razões I_D/I_G foram calculadas como 0,97, 1,07 e 1,01 para os nanocompósitos RGO/ CeO_2 contendo 1, 2 e 5% de RGO, respectivamente. Esses valores são maiores do que o valor calculado para o Ox-GO utilizado como precursor na síntese dos materiais. Tal comportamento pode ser atribuído à redução do Ox-GO a RGO durante a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, conforme verificado em outros estudos similares (MENG et al., 2015), onde a radiação micro-ondas se mostrou eficaz para redução rápida do GO (PEI; CHENG, 2012; ZEDAN et al., 2010). Ainda, os espectros Raman de todas as amostras exibiram um pico intenso localizado em 460 cm^{-1} atribuído ao modo F_{2g} da estrutura cúbica do CeO_2 associado ao estiramento da ligação O-Ce-O (SÁNCHEZ ESCRIBANO et al., 2003).

Os grupos funcionais das nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 foram elucidados por ATR-FTIR. Os espectros de ATR-FTIR na Figura 30b mostram que não houve mudanças significativas entre a amostra pura e os nanocompósitos. Todas as amostras mostraram vibrações de estiramento da ligação Ce-O na forma de uma banda intensa na região de $630\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Bandas envolvendo vibrações relacionadas a água foram verificadas em 3370 e 1638 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H de água fisiosorvida e vibrações de dobramento da ligação H-O-H, respectivamente (BOLIS et al., 2001; MOKKELBOST et al., 2004).

Os espectros de ATR-FTIR também indicam a suscetibilidade das amostras em adsorver CO_2 atmosférico pela presença de bandas advindas de espécies de carbonato. De modo similar às nanoesferas ocas do tipo casca-gema (seção 5.1.1), as amostras exibiram bandas em ~ 1543 , 1440 , 1357 e 1060 cm^{-1} correspondentes a vibrações de estiramento de diferentes espécies de CO_3^{2-} na superfície (BINET; DATURI; LAVALLEY, 1999; VAYSSILOV et al., 2011), e uma pequena banda em 847 cm^{-1} proveniente da vibração de dobramento fora do plano do grupo CO_3^{2-} (LI et al., 1989). Entretanto, não foram visíveis bandas de grupos oxigenados residuais do RGO.

Figura 30 – (a) Espectros Raman e (b) espectros de ATR-FTIR das nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 .



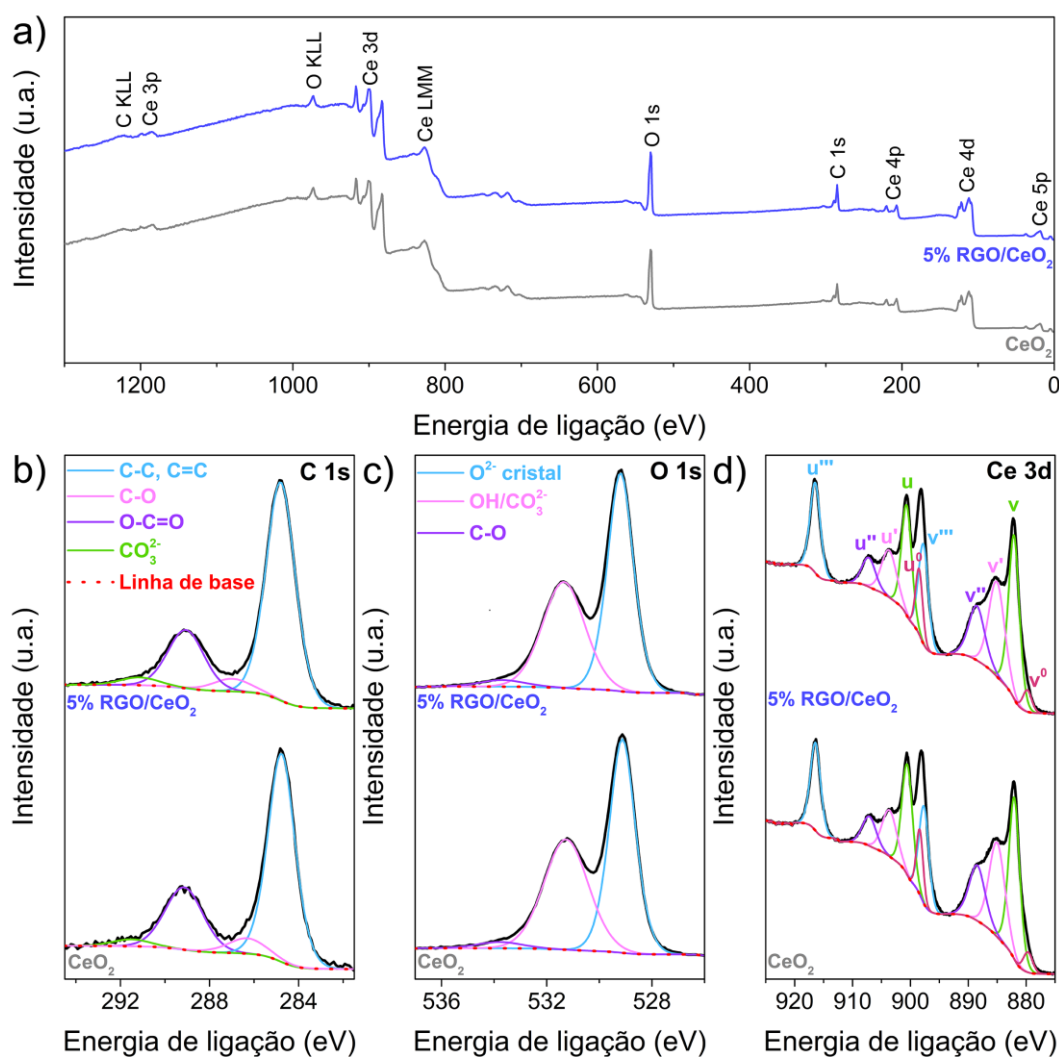
Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

A fim de avaliar a composição química da superfície dos materiais, aplicou-se a técnica de XPS. Como mostrado na **Figura 31a**, os espectros de XPS das nanoesferas de CeO_2 e do nanocompósito 5% RGO/ CeO_2 apresentaram apenas emissões de cério, oxigênio e carbono, indicando a pureza das amostras. A quantificação relativa atômica foi de 24,2% de Ce, 42,7% de O e 33,1% de C para a amostra de CeO_2 pura e de 23,0% de Ce, 41,0% de O e 36,0% de C. Uma vez que se sabe que a fotoemissão proveniente do carbono pode resultar de contaminação atmosférica, é difícil identificar carbono no nanocompósito contendo baixa concentração de RGO.

A Figura 31b mostra os espectros de XPS-AR na região do C 1s das nanoesferas de CeO_2 e nanocompósito 5% RGO/ CeO_2 . Ambos os espectros puderam ser ajustados em quatro componentes correspondentes às ligações C-C/C=C em 284,8 eV, C-O em 286,3 eV para o CeO_2 e em 286,9 eV para 5% RGO/ CeO_2 , O=C-O em 289,1 eV e espécies relacionadas ao carbonato em 291,5 eV para CeO_2 puro e em 291,1 eV para o nanocompósito (MOULDER et al., 1992; SOFER et al., 2014). Com exceção do componente relacionado ao carbonato, tais contribuições são típicas de carbono oriundo de contaminação pela exposição ao ar (“Thermo Scientific XPS Simplified”, 2018?). Contudo, esses mesmos componentes foram previamente reportados como contribuições de materiais derivados de grafeno (PARK et al., 2015; SOFER et al., 2014). Dessa maneira, a determinação ambígua do espectro na região do C 1s confirma que a técnica de XPS não é suficiente para identificação e quantificação de RGO na amostra de 5% RGO/ CeO_2 , diferentemente da espectroscopia Raman.

Os espectros de XPS-AR do nível O 1s, mostrados na Figura 31c, sugerem a existência de três tipos diferentes de espécies de oxigênio. A espécie de O^{2-} da rede cristalina do CeO_2 foi observada em 529,1 eV (CeO_2) e 529,2 eV (5% RGO/ CeO_2), já espécies como hidroxilas ou carbonatos adsorvidos na superfície dos materiais foram exibidos em 531,3 eV (ABI-AAD et al., 1993; MOULDER et al., 1992) e, por fim, oxigênio ligado a carbono pôde ser visto no componente em 533,7 eV (CeO_2) e 533,8 eV (5% RGO/ CeO_2) (JOUNG et al., 2011).

Figura 31 – Caracterização da superfície das nanoesferas de CeO_2 e nanocompósito 5% RGO/ CeO_2 por meio da técnica de XPS. (a) Espectros de XPS de varredura. Espectros de XPS-AR dos níveis (b) C 1s, (c) O 1s, e (d) Ce 3d.



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

A Figura 31d apresenta os espectros de XPS-AR do nível 3d do Ce, nos quais cinco dubletos se originam dos componentes Ce 3d_{5/2} (denotado por v) e Ce 3d_{3/2} (denotado como u). A existência de cinco dubletos indicam a presença dos estados de oxidação Ce³⁺ e Ce⁴⁺ nas

superfícies de ambas as amostras. Os dubletos v e u em 882,1 eV e 900,6 eV, v'' e u'' em 888,5 eV e 907,1 eV, e v''' e u''' em 897,7 eV e 916,4 eV correspondem ao Ce^{4+} . Já os dubletos nomeados como v_0 e u_0 em 879,7 eV e 898,4 eV e v' e u' em 885,0 eV e 903,6 eV são atribuídos ao Ce^{3+} (ABI-AAD et al., 1993).

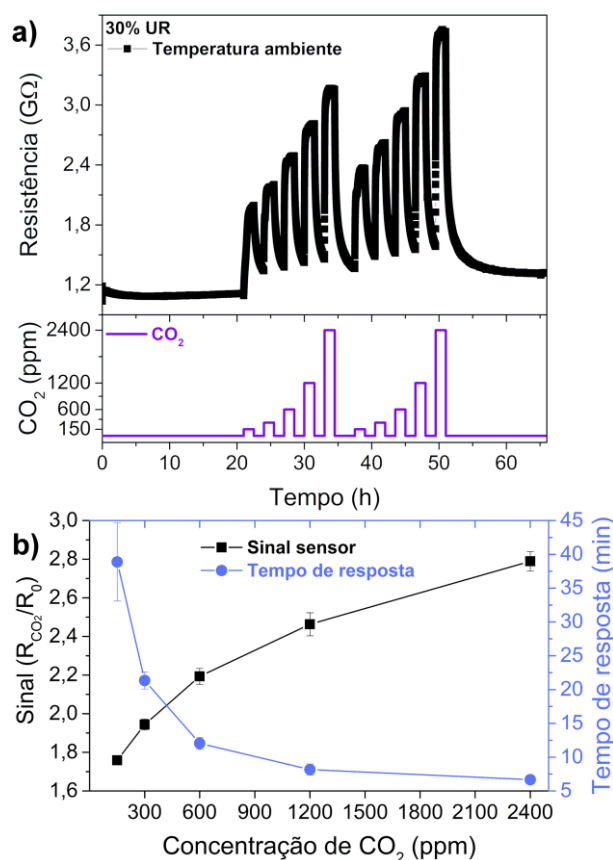
5.2 Desempenho como sensores químico-resistivos

5.2.1 Nanoesferas do tipo gema-casca de CeO_2 como sensor de CO_2

O primeiro estudo para avaliar o desempenho como sensor de CO_2 das nanoesferas gema-casca de CeO_2 foi conduzido a temperatura ambiente e em condições de UR de 30% (**Figura 32**). Conforme apresentado na Figura 32a, a variação da resistência foi monitorada expondo o sensor a pulsos de CO_2 no intervalo de concentração de 150 a 2400 ppm. Foi possível observar que o sensor apresenta uma alta variação de resistência após os pulsos de CO_2 , porém o sinal não retorna ao valor inicial de resistência entre os pulsos de CO_2 .

A Figura 32b apresenta o sinal e tempo de resposta em função da concentração de CO_2 . O sinal do sensor varia de 1,76 a 2,79 para o intervalo de concentração de 150 a 2400 ppm de CO_2 , ao passo que o tempo de resposta diminui de 38,87 para 6,67 minutos para a mesma faixa de concentração. Dessa forma, é mostrado que em condições de temperatura ambiente o sensor responde ao CO_2 , porém devido à irreversibilidade da resistência, o uso do sensor em tais condições é limitada e, portanto, não desejável para aplicações reais.

Figura 32 – Desempenho sensor de CO₂ das nanoesferas do tipo gema-casca a temperatura ambiente e 30% UR. (a) Variação da resistência do sensor durante pulsos de CO₂ no intervalo de concentração de 150 a 2400 ppm. (b) Sinal e tempo de resposta do sensor em função da concentração de CO₂.



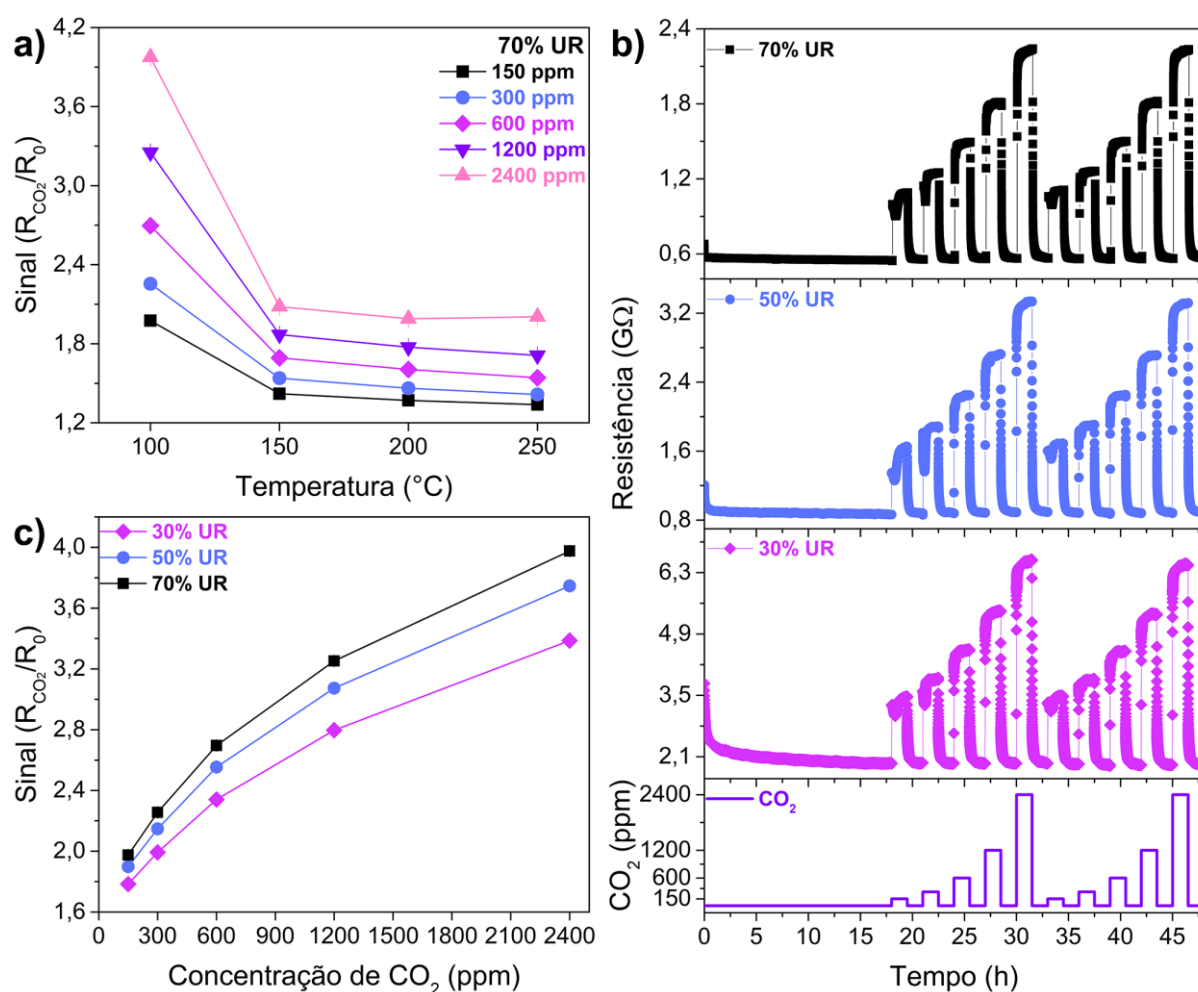
Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

Assim, de forma a superar a desvantagem da irreversibilidade do sinal, o desempenho sensor foi estudado aplicando-se aquecimento na faixa de temperatura de 100 a 250 °C. A **Figura 33a** mostra a variação do sinal para as diferentes concentrações de CO₂ a 70% de UR em função da temperatura. O maior sinal é observado a 100 °C para todas as concentrações de CO₂, sendo que o sinal diminui bruscamente ao aumentar-se a temperatura acima de 100 °C. Como exemplo, o sinal para 2400 ppm de CO₂ a 100 °C é quase 2 vezes maior que os sinais obtidos a temperaturas maiores. Ainda, a variação da resistência após os pulsos de CO₂ a 100 °C e em diversas condições de UR (30 a 70%), exibida na Figura 33b, confirma que o aquecimento a apenas 100 °C é suficiente para alcançar a reversibilidade da resistência do sensor após os pulsos ao gás analito, que não é possível a temperatura ambiente.

Após determinada a temperatura ótima de operação de 100 °C, estudou-se o efeito da umidade no desempenho sensor variando-se a UR de 30 a 70%. Como mostrado na Figura 33b, a resistência elétrica do material diminui ao aumentar o nível de umidade, que pode ser explicada tanto pela doação de elétrons da água adsorvida no semicondutor (BOYLE; JONES,

1977), ou interação de água com as espécies de oxigênio ionosorvidas que libera elétrons para o semicondutor (CHEN; LU, 2005). Embora a resistência do material diminua com o aumento da UR, a qualidade das medidas permanece inalterada em termos de estabilidade da linha de base, habilidade de se alcançar uma resposta estável e reversibilidade para a resistência inicial após cada pulso de CO₂.

Figura 33 – Desempenho como sensor de CO₂ das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO₂. (a) Variação do sinal para a faixa de concentração de 150 a 2400 ppm de CO₂ em função da temperatura em UR de 70%. (b) Variações da resistência do sensor durante os pulsos de CO₂ no intervalo de concentração de 150 a 2400 ppm em diferentes condições de umidade (UR de 30 a 70%). (c) Variação do sinal em função da concentração de CO₂ a 100 °C e em UR de 30 a 70%.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

Os tempos de resposta e recuperação para cada concentração de CO₂ nas três UR estudadas estão apresentados na **Tabela 9**. Como pode ser observado, o aumento da UR não alterou significativamente os tempos de resposta e recuperação, correspondendo a um comportamento incomum para sensores químico-resistivos (TIAN et al., 2016), porém

vantajoso para aplicações práticas de um sensor. Além disso observa-se que os tempos de resposta e recuperação tendem a diminuir ao aumentar a concentração de CO₂ em todas as condições de UR, chegando a valores pequenos de tempos de resposta e recuperação de aproximadamente 2 min e 4 min, respectivamente, para 2400 ppm de CO₂.

Os valores do sinal das nanoesferas de CeO₂ a 100 °C em diferentes UR em função da concentração de CO₂ estão apresentados na Figura 33c. Foi observado um pequeno aumento do sinal com o aumento da UR de 30 para 70%. Esse comportamento sugere o efeito positivo da umidade no desempenho como sensor de CO₂ das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO₂, evidenciando a potencial aplicação do sensor em condições reais de umidade. Na melhor condição de UR de 70%, o sinal varia de 1,98 a 3,98 para o intervalo de concentração de 150 a 2400 ppm.

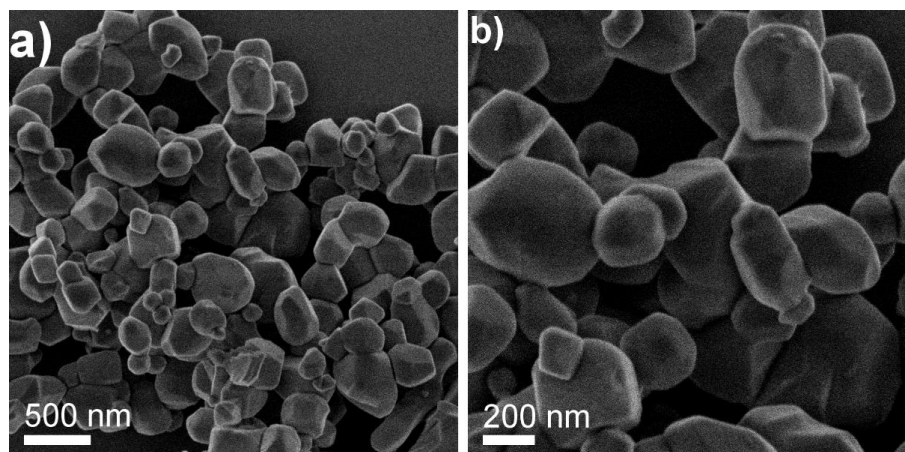
Tabela 9 – Tempos de resposta e de recuperação do sensor à base de nanoesferas do tipo gema-casca de CeO₂ para a faixa de concentração de CO₂ de 150 a 2400 ppm a 100 °C e em UR de 30 a 70%.

Concentração de CO ₂ (ppm)	Tempo de resposta (min)			Tempo de recuperação (min)		
	30% UR	50% UR	70% UR	30% UR	50% UR	70% UR
150	34 ± 4	36 ± 7	34 ± 4	10,7 ± 0,7	10,7 ± 0,9	10,3 ± 0,6
300	17 ± 1	17 ± 2	17 ± 1	9,4 ± 0,2	9,2 ± 0,1	9,12 ± 0,04
600	5,7 ± 0,8	5 ± 3	4 ± 2	7,7 ± 0,2	7,5 ± 0,1	7,45 ± 0,04
1200	4,33 ± 0,08	2,9 ± 1,5	4,2 ± 0,1	6,00 ± 0,08	5,75 ± 0,08	5,79 ± 0,04
2400	2,54 ± 0,04	2,54 ± 0,04	2,54 ± 0,04	4,34 ± 0,09	4,17 ± 0,08	4,08 ± 0,04

Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

Para estudar se a origem do excelente desempenho sensor das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO₂ refere-se ao material da camada sensora (CeO₂) ou da configuração morfológica do sensor, estudou-se as propriedades sensoras frente ao CO₂ de uma amostra comercial de CeO₂. Conforme ilustrado nas imagens de MEV em **Figura 34a,b**, o pó de CeO₂ comercial difere significativamente das nanoesferas do tipo gema-casca, sendo composto por nanopartículas não homogêneas de superfície lisa, cujos tamanhos variam de 140 a 550 nm.

Figura 34 – (a,b) Imagens de MEV de nanopartículas de CeO_2 comercial em diferentes magnificações.



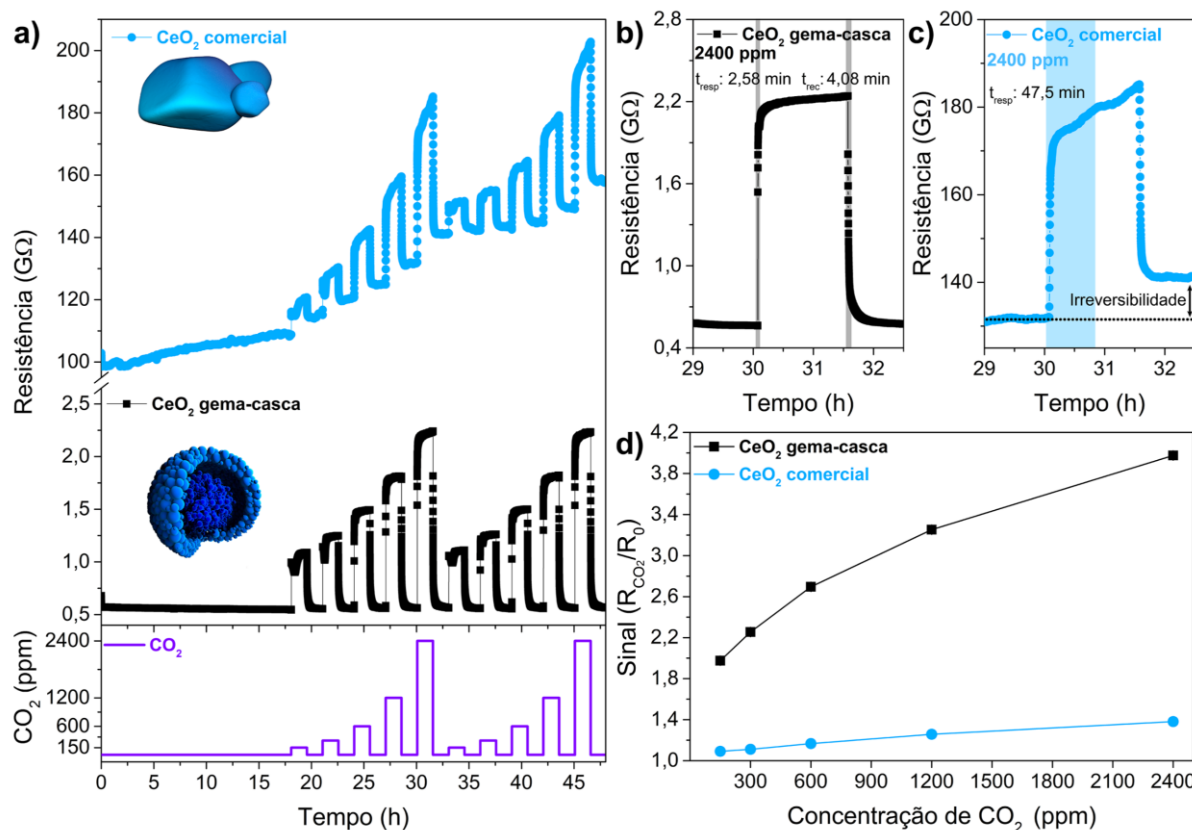
Fonte: ZITO et al., 2020.

A **Figura 35** apresenta a comparação entre as propriedades sensitivas ao CO_2 das nanopartículas do tipo gema-casca e do pó comercial de CeO_2 nas melhores condições de desempenho definidas anteriormente, ou seja, $100\text{ }^\circ\text{C}$ e 70% de UR. Ambos os sensores apresentam comportamento distintos (**Figura 35a**). Por um lado, o sensor à base das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO_2 apresenta uma linha de base estável com reversibilidade do sinal; por outro lado, o sensor à base das partículas comerciais exibe um desvio na resistência de linha de base, que permanece aumentando no decorrer das medidas, além de uma baixa reversibilidade do sinal após os pulsos de CO_2 , ou seja, a resistência não retorna completamente para o valor de resistência inicial.

Além disso, as nanoesferas do tipo gema-casca apresentam respostas mais rápidas que as nanopartículas comerciais. Conforme ilustrado nas **Figura 35b,c**, empregando-se a maior concentração de CO_2 analisada, ou seja, 2400 ppm, as nanoesferas do tipo gema-casca apresentam uma resposta quase 20 vezes mais rápida que as nanopartículas comerciais, além de exibirem um tempo de recuperação de 4,08 min, que se mostra vantajoso comparado à irreversibilidade do sinal apresentado pelo sensor à base de nanopartículas comerciais de CeO_2 .

Por fim, comparando-se os sinais obtidos para ambos os sensores, foi possível confirmar a sensibilidade superior das nanoesferas do tipo gema-casca, como mostrado na **Figura 35d**. Os sinais para as nanoesferas gema-casca são de 1,9 a 2,9 vezes superiores que os sinais obtidos para o pó comercial de CeO_2 para o intervalo de concentração de CO_2 de 150 a 2400 ppm.

Figura 35 – Comparação do desempenho como sensor de CO_2 de nanoesferas do tipo gema-casca e nanopartículas comerciais de CeO_2 a 100°C e UR de 70%. (a) Variação da resistência dos sensores após exposição ao CO_2 o intervalo de concentração de 150–2400 ppm. (b) Tempos de resposta e recuperação para 2400 ppm de CO_2 das nanoesferas gema-casca de CeO_2 . (c) Tempo de resposta e irreversibilidade para 2400 ppm de CO_2 das partículas comerciais de CeO_2 . (d) Sinal de ambos os sensores em função da concentração de CO_2 .



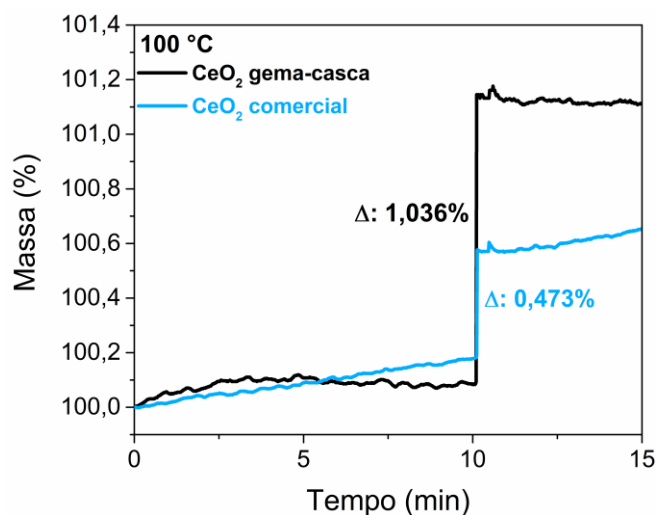
Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

Dessa forma, é possível inferir que a maior estabilidade, resposta e recuperação mais rápidas e reversibilidade do sinal do sensor à base das nanoesferas do tipo gema-casca de CeO_2 se devem à sua estrutura oca e porosa. Esse tipo de estrutura permite a difusão eficaz e rápida dos gases através de todo o material, até mesmo através da parte interior das nanoesferas. Com isso, não apenas o gás analito (CO_2) se difunde efetivamente pelo filme sensor, mas também o gás de arraste (ar sintético), aumentando a recuperação do sinal após cada exposição ao CO_2 . Por outro lado, as nanopartículas comerciais de CeO_2 são maiores, mais densas e impermeáveis, resultando em uma pobre difusão do gás através do filme do sensor (LEE, 2009). Como consequência, o CeO_2 comercial apresenta tempos longos de resposta e uma dessorção ineficiente do CO_2 , como sugerido pela irreversibilidade do sensor. Essa recuperação parcial do sinal também promove o desvio observado na linha de base entre os pulsos de CO_2 , que pode ser atribuído à permanência do CO_2 adsorvido na superfície do sensor (FENNELL et al., 2016; KOROTCENKOV; CHO, 2011).

A área superficial específica e capacidade de adsorção de CO₂ de ambos os materiais sensores foram estudadas de modo a melhor entender suas diferenças no desempenho como sensor. A área superficial específica calculada pelo método de BET das nanoesferas gema-casca de CeO₂ foi determinada como 85 m² g⁻¹, que corresponde a um valor quase 16 vezes superior à área superficial das nanopartículas comerciais de CeO₂ (5,4 m² g⁻¹).

O teste de adsorção de CO₂ foi conduzido a 100 °C, correspondente à temperatura ótima de operação do sensor, conforme ilustrado na **Figura 36**. O ganho de massa após exposição ao CO₂ revela uma maior interação do CO₂ com as nanoesferas gema-casca de CeO₂ que com as nanopartículas comerciais. As nanoesferas gema-casca tem uma capacidade de adsorção de CO₂ de 10,36 mg g⁻¹, enquanto as nanopartículas comerciais adsorvem apenas 4,73 mg g⁻¹. Essa melhora na capacidade adsortiva de CO₂ deve estar atrelada à maior área superficial e porosidade nas nanoesferas gema-casca, que aumentam a difusão dos gases através das nanopartículas, confirmando a hipótese de que as propriedades sensitivas superiores estão relacionadas diretamente à morfologia do material sensor.

Figura 36 – Curvas TG de adsorção de CO₂ das nanoesferas gema-casca de CeO₂ e nanopartículas comerciais de CeO₂ a 100 °C.



Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

Uma das possíveis explicações da sensibilidade ao CO₂ é a formação de espécies relacionadas ao carbonato na superfície do material, que altera a resistência do sensor. A análise TG revela que a morfologia do tipo gema-casca do CeO₂ tem um número de sítio ativos superior para adsorção de CO₂, que provavelmente resulta em uma maior probabilidade de formação de espécies relacionadas ao carbonato. De fato, diversas vibrações relacionadas ao carbonato são

observadas no espectro de ATR-FTIR das nanoesferas gema-casca recém-sintetizadas, indicando uma suscetibilidade do material em interagir com CO₂. Portanto, a formação de espécies relacionadas ao carbonato pode ser favorecida durante a exposição ao CO₂. Entretanto, a determinação exata do tipo das espécies de carbonato que são formadas ou alteradas durante as exposições ao CO₂ somente pode ser conduzida por estudos *in situ*, que está além do escopo desse estudo.

A **Tabela 10** apresenta a comparação entre as propriedades do sensor desenvolvido com àquelas dos sensores reportados na literatura. Conforme apresentado na Tabela 10, o sensor à base das nanoesferas de CeO₂ do tipo gema-casca mostra-se vantajoso frente aos sensores já reportados, pois além de apresentar uma sensibilidade ao CO₂ comparável aos outros sensores, não requer altas temperaturas de operação e também funciona em presença de alta umidade, atendendo aos requisitos necessários para aplicações reais.

Tabela 10 – Comparação entre as propriedades de diferentes sensores químico-resistivos para detecção de CO₂.

Material sensor	Temperatura (°C)	UR (%)	Concentração (ppm)	Sinal*	Ref.
CuO/CuFe ₂ O ₄	250	Seco	5.000	1,40	(CHAPELLE et al., 2014)
Nd ₂ O ₂ CO ₃	350	50	1.000	4,0	(DJERDJ et al., 2009)
SnO ₂	240	14	2.000	1,24	(WANG et al., 2016a)
La ₂ O ₂ CO ₃	325	50	3.000	7,08	(CHEN et al., 2014)
La ₂ O ₂ CO ₃	320	Seco	2.500	1,56	(DING et al., 2017b)
LaOCl-SnO ₂	300	Seco	1.000	3,70	(XIONG et al., 2017)
1%Ag-CuO-BaTiO ₃	120	Seco	700	1,40	(JOSHI et al., 2017b)
Nanoesferas CeO ₂ gema-casca	100	70	2.400	3,98	Esse estudo

*Sinal pode ser R_0/R_{CO_2} ou R_{CO_2}/R_0 .

Fonte: adaptado de ZITO et al., 2020.

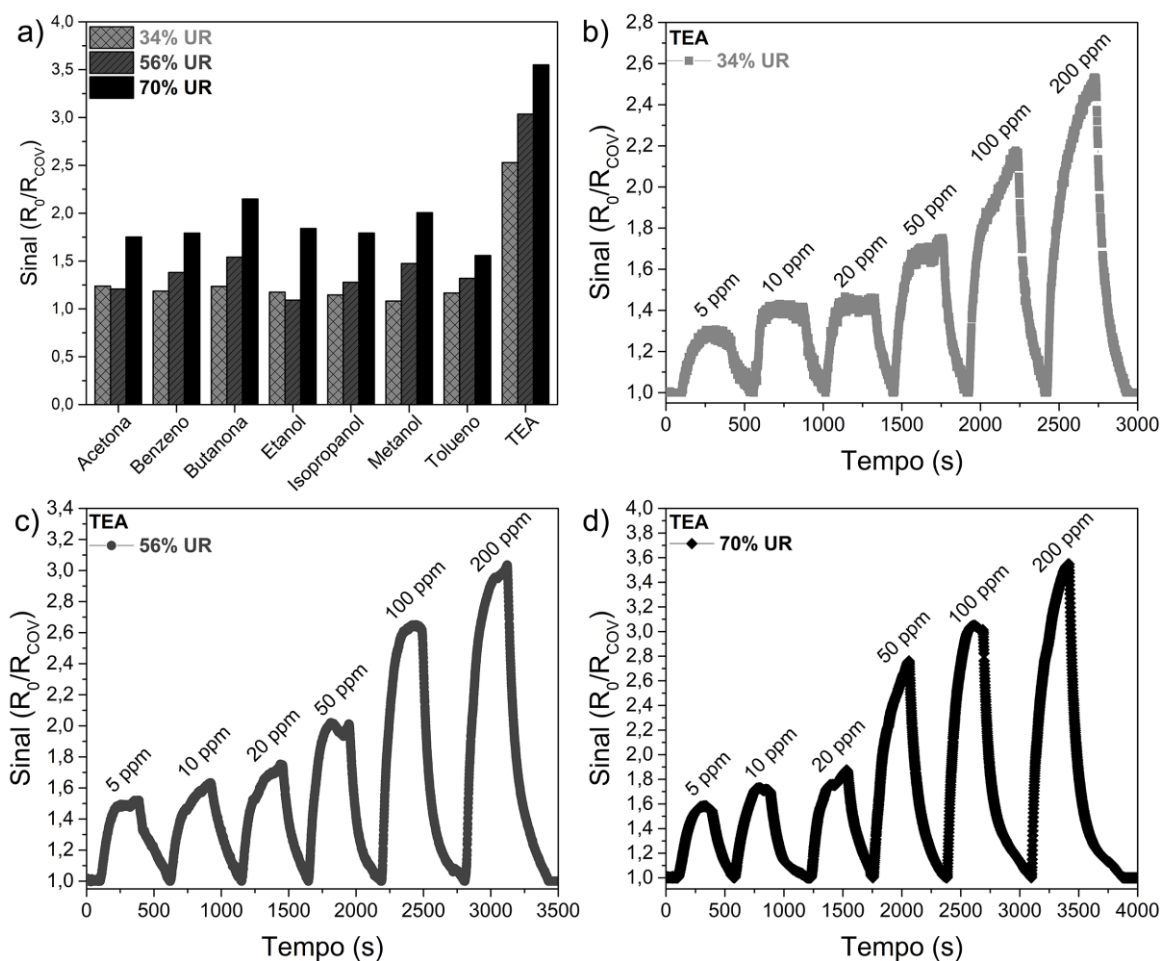
5.2.2 Nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO- CeO_2 para detecção de COVs

Inicialmente, foram estudadas as propriedades das nanoesferas de CeO_2 puras como sensor de COVs, de modo a avaliar as melhores condições de operação dos sensores. O primeiro teste conduzido correspondeu à avaliação da seletividade do sensor por meio da exposição a 200 ppm de diferentes COVs a temperatura ambiente e em UR de 34, 56 e 70%, como exibido na **Figura 37a**. Nas três condições de UR empregadas, pode-se observar que o sensor exibe maior sinal para TEA do que para acetona, benzeno, butanona, etanol, isopropanol, metanol e tolueno. Os sinais para TEA chegam a ser mais de duas vezes superiores que os obtidos para alguns dos outros COVs, sugerindo uma boa seletividade do material para TEA. Além disso, constata-se que o sinal para TEA apresenta uma tendência de aumentar com o aumento da UR. Os sinais para 200 ppm de TEA foram de aproximadamente 2,53; 3,03 e 3,55 quando operação se deu em UR de 34, 56 e 70%, respectivamente.

Após determinado o COV de maior sensibilidade, analisou-se a variação dos sinais do sensor após exposição à TEA no intervalo de concentração entre 5 e 200 ppm nas diferentes condições de UR (Figura 37b-d). Inicialmente, observa-se o aumento da variação do sinal do sensor com o aumento da concentração de TEA em todas as condições de UR, além de uma ótima capacidade de recuperação do sensor para toda a faixa de concentração de TEA estudada, ou seja, o sinal retorna para condição anterior à exposição ao COV. Ademais, é notável que há um aumento do sinal do sensor quando há o aumento da UR, demonstrando que a umidade desempenha um papel benéfico nas propriedades de detecção de TEA.

Tais resultados sugerem que as nanoesferas de CeO_2 puras correspondem a um material sensor com vantagens para identificação de TEA em condições ambiente. Além de exibir uma sensibilidade satisfatória, considerando-se as condições de operação, também mostra capacidade de recuperação e seletividade. Pode-se inferir que a resposta do sensor se deva ao material sensor (CeO_2) que tem alta afinidade pelas moléculas de TEA, como será discutido adiante, mas, ainda, a morfologia das nanoesferas de CeO_2 , constituídas por nanopartículas menores, deve auxiliar na alta sensibilidade à TEA por permitir alta difusão de gases e fornecer sítios para adsorção de TEA.

Figura 37 – Desempenho como sensor das nanoesferas de CeO_2 puras a temperatura ambiente. (a) Sinal para 200 ppm de diferentes COVs em UR de 34, 56 e 70%. (b–d) Variação do sinal do sensor mediante à exposição a diferentes concentrações de TEA (5–200 ppm) em UR de (b) 34%, (c) 56%, e (d) 70%.



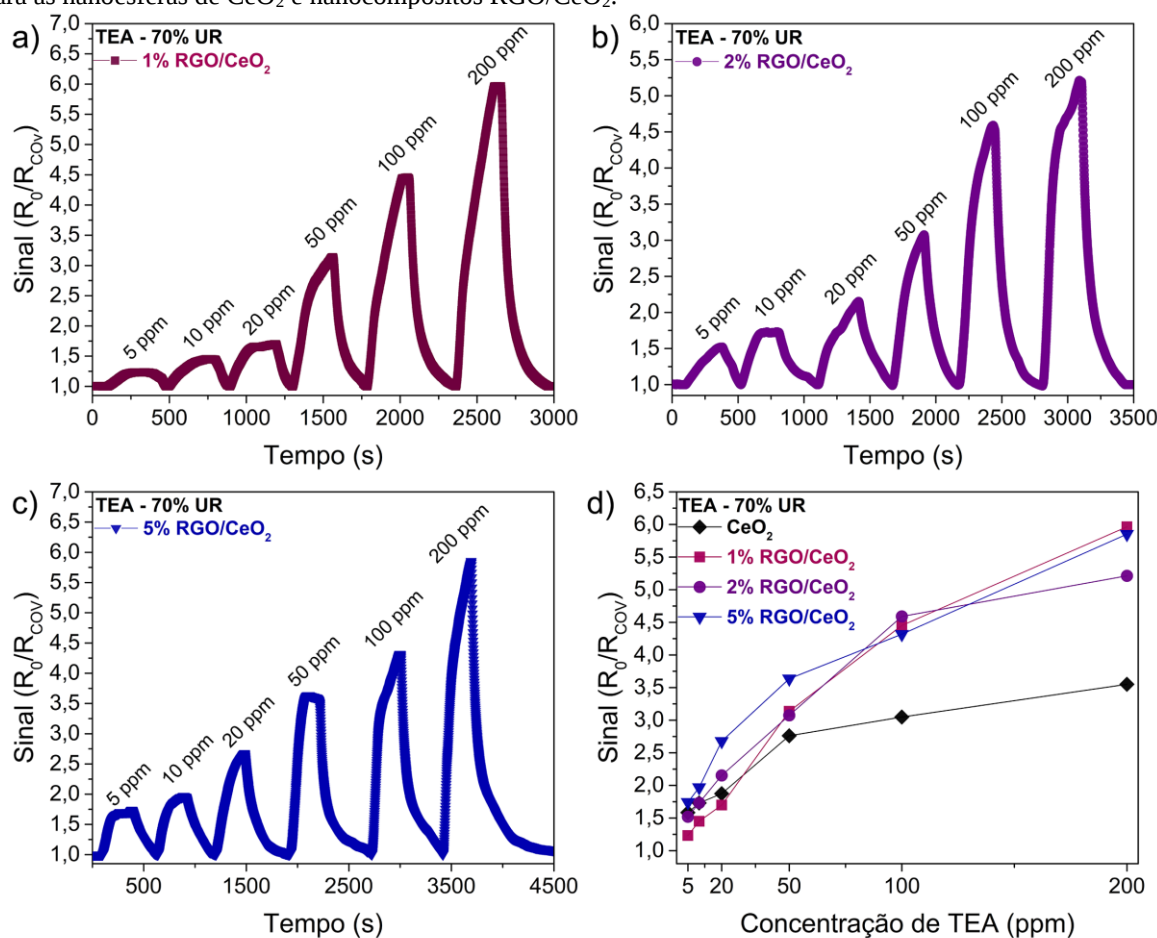
Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

Dessa forma, levou-se à cabo os estudos para os nanocompósitos RGO/CeO_2 a fim de verificar se o RGO desempenha papel de aprimorar o desempenho do CeO_2 . As **Figura 38a-c** mostram as variações dos sinais dos nanocompósitos RGO/CeO_2 após exposição à TEA na faixa de concentração de 5 a 200 ppm na melhor condição de UR de 70% a temperatura ambiente. De maneira similar ao comportamento do CeO_2 puro, todos sensores à base dos nanocompósitos têm um aumento da alteração do sinal conforme há o aumento da concentração de TEA, além de demonstrarem excelente capacidade de recuperação. Os sinais para a menor concentração de TEA (5 ppm) foram de 1,23; 1,52 e 1,74, enquanto para 200 ppm foram de 5,96; 5,21 e 5,85 para os nanocompósitos contendo 1, 2 e 5% de RGO, respectivamente.

A comparação dos sinais para TEA em função da concentração dos sensores baseados nos nanocompósitos RGO/CeO_2 e nanoesferas de CeO_2 puras está mostrada na Figura 38d. É evidente que os nanocompósitos apresentam sinal para TEA superior à amostra pura,

principalmente para concentrações maiores que 20 ppm. Para 100 ppm de TEA, os nanocompósitos com diferentes concentrações de RGO exibem uma resposta similar entre si. Tais sinais são em média 46% maiores que o sinal apresentado pelo CeO_2 puro, confirmando que a modificação com RGO garante um aumento da sensibilidade para TEA.

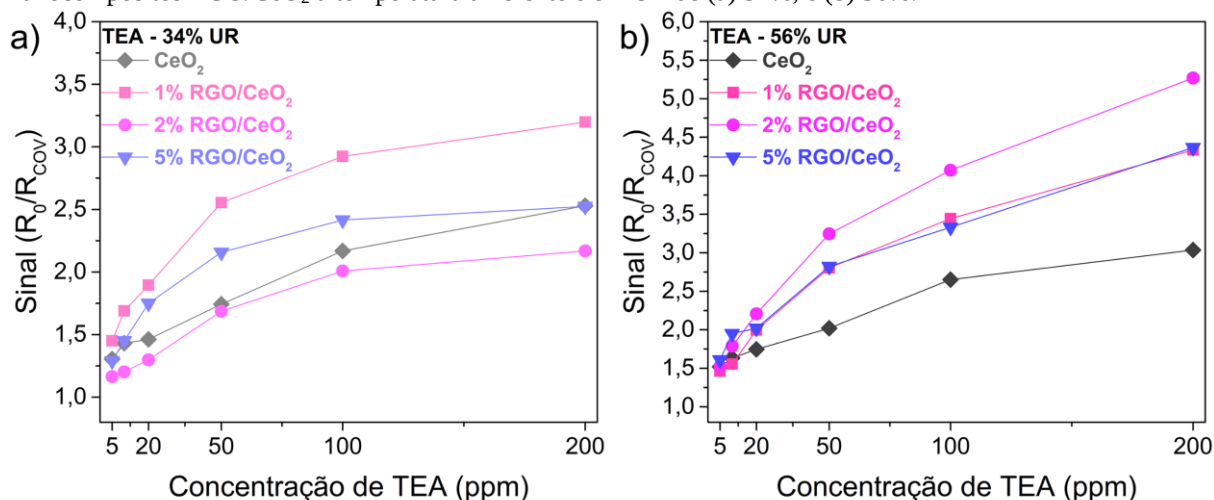
Figura 38 – Estudo do desempenho como sensor de TEA a temperatura ambiente em 70% de UR. (a–c) Variação do sinal mediante à exposição a diferentes concentrações de TEA (5–200 ppm) para os nanocompósitos (a) 1% RGO/ CeO_2 , (b) 2% RGO/ CeO_2 e (c) 5% RGO/ CeO_2 . (d) Variação do sinal em função da concentração de TEA para as nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 .



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

O desempenho como sensor de TEA dos nanocompósitos RGO/ CeO_2 também foi comparado ao das nanoesferas de CeO_2 puras em condições de UR mais brandas. Como mostrado na **Figura 39a**, em UR de 34%, os nanocompósitos 1% RGO/ CeO_2 e 5% RGO/ CeO_2 exibem sinais para TEA superiores aos obtidos para o sensor à base nas nanoesferas de CeO_2 . O maior sinal foi observado para o nanocompósito 1% RGO/ CeO_2 , cuja variação foi de 1,45 a 3,20 para a faixa de concentração de TEA de 5 a 200 ppm. Em tais condições de UR, apenas o nanocompósito 2% RGO/ CeO_2 exibe um desempenho inferior ao do CeO_2 puro.

Figura 39 – Variação do sinal em função da concentração de TEA (5–200 ppm) para as nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 a temperatura ambiente e em UR de (a) 34%, e (b) 56%.



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

Já em UR de 56% (Figura 39b), os sinais para os sensores baseados em todas as composições dos nanocompósitos foram maiores que aqueles para o CeO_2 . Quando comparados os sinais para 200 ppm de TEA, observa-se uma melhora significativa do material após modificação com RGO. Os sinais para o CeO_2 puro, 1% RGO/ CeO_2 , 2% RGO/ CeO_2 e 5% RGO/ CeO_2 foram de 3,03; 4,33; 5,27 e 4,36, respectivamente. De forma geral, fica claro que os nanocompósitos correspondem a sensores mais eficientes para identificação mais sensível de TEA.

Os tempos de resposta e de recuperação dos quatro sensores foram calculados para 100 ppm de TEA em todas as condições de UR avaliadas. Com os valores exibidos na **Tabela 11**, é possível inferir que a formação dos nanocompósitos RGO/ CeO_2 não levaram necessariamente a uma redução dos tempos de resposta e de recuperação comparados ao CeO_2 puro. Contudo, os tempos de resposta e recuperação para todos os sensores são relativamente curtos, principalmente para sensores operados a temperatura ambiente e em presença de umidade. Ainda, os sensores exibem uma tendência de terem tempos de recuperação mais longos do que tempos de resposta. Tal comportamento deve estar relacionado à forte interação entre a superfície do material sensor e as moléculas de TEA, além da operação a temperatura ambiente que minimiza o processo de dessorção das moléculas da superfície de óxidos, dificultando a limpeza do sensor. Por fim, não é possível fazer uma correlação direta do impacto da UR nos tempos de resposta e recuperação.

Tabela 11 – Tempos de resposta e recuperação para 100 ppm de TEA para as nanoesferas de CeO₂ e nanocompósitos RGO/CeO₂ a temperatura ambiente em diferentes condições de UR.

Sensor	Tempo de resposta (s)			Tempo de recuperação (s)		
	34% UR	56% UR	70% UR	30% UR	50% UR	70% UR
CeO ₂	166	83	88	158	238	351
1% RGO/CeO ₂	93	88	129	399	218	247
2% RGO/CeO ₂	73	100	104	80	324	253
5% RGO/CeO ₂	66	63	78	257	424	377

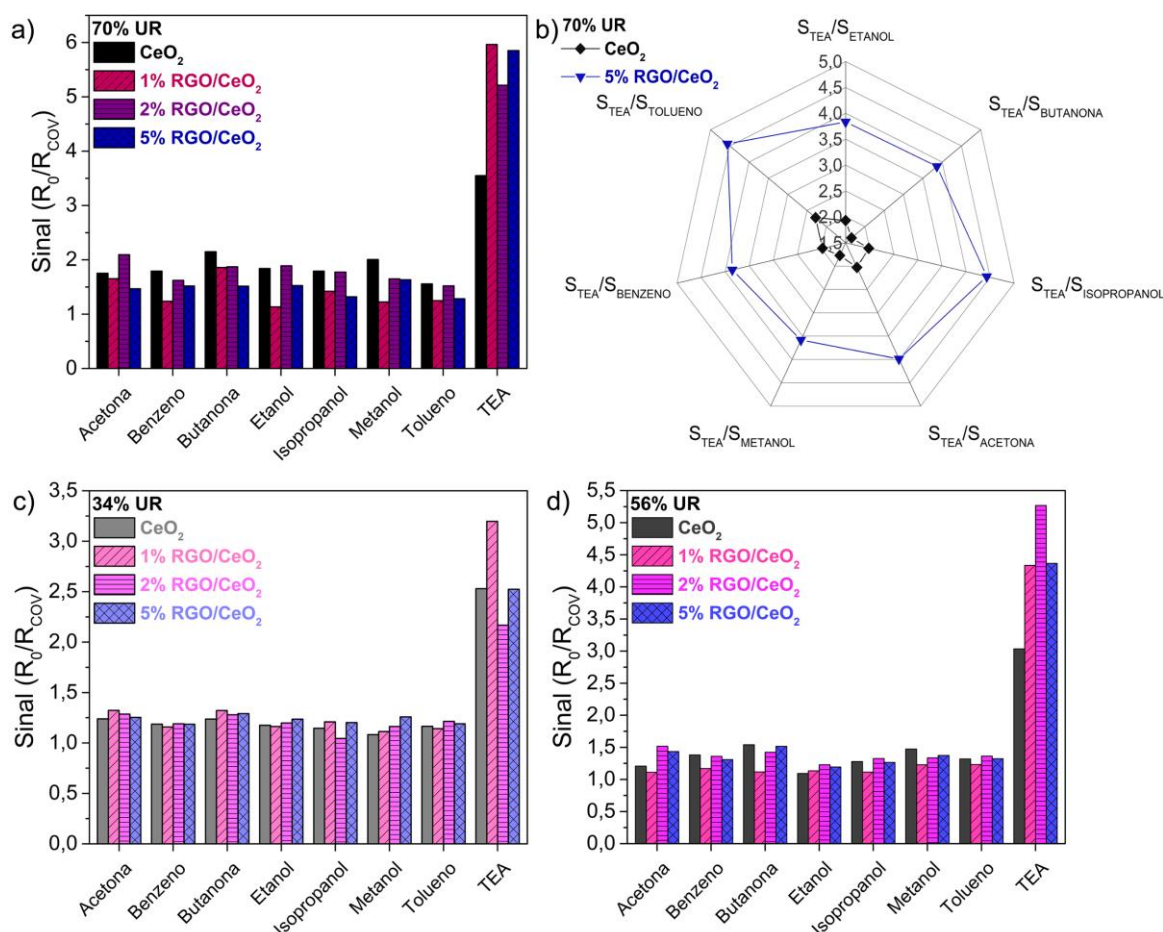
Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

A seletividade dos sensores frente a outros COVs foi o último parâmetro a ser avaliado. A **Figura 40a** mostra os sinais dos sensores frente a 200 ppm dos diferentes COVs em UR de 70%. Os nanocompósitos RGO/CeO₂ exibem comportamento similar ao CeO₂ puro, sendo o maior sinal observado para TEA, enquanto o sinal para os demais COVs permanece abaixo de 2,5. As razões entre o sinal obtido para TEA e os sinais para os outros COVs (S_{TEA}/S_{COV}) em 70% de UR estão mostradas na Figura 40b para o sensor de CeO₂ puro e o nanocompósito com maior concentração de RGO (5% RGO/CeO₂). Tal forma de interpretação permite a avaliação da seletividade dos sensores propriamente dita. Enquanto as razões S_{TEA}/S_{COV} para o CeO₂ permanecem sempre abaixo de 2,5, as razões para 5% RGO/CeO₂ estão sempre acima de 3,5, mostrando, assim, que há um aumento expressivo da seletividade ao formar tal nanocompósito.

Os sinais dos sensores para 200 ppm dos COVs em menores UR (34 e 56%) estão mostrados nas Figuras 40c,d. Como uma tendência geral, as nanoesferas de CeO₂ e nanocompósitos RGO/CeO₂ exibem um aumento de sensibilidade para todos os COVs com o aumento da UR de 34 para 56%. A sensibilidade para TEA ainda é muito maior que para os demais COVs e também aumenta com o aumento da UR. Tais resultados comprovam que os sensores desenvolvidos são mais sensíveis e seletivos a TEA a temperatura ambiente independentemente da condição de umidade.

A maior sensibilidade para TEA para todos os sensores deve estar relacionada à estrutura da molécula de TEA. Diferente dos demais COVs, a TEA possui um átomo de N com uma alta densidade eletrônica, pois além do par de elétrons livres, existem três grupos etila que agem como doadores eletrônicos. Assim, existe uma forte interação eletrônica entre o átomo de N e os cátions de Ce (Ce⁴⁺ e Ce³⁺), facilitando a adsorção das moléculas de TEA na superfície do material e, assim, favorecendo o sinal (SUI et al., 2015b).

Figura 40 – Estudo da seletividade das nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 . (a) Sinal dos sensores para 200 ppm de diferentes COVs em UR de 70%. (b) Razão entre o sinal para TEA e os sinais para os demais COVs ($S_{\text{TEA}}/S_{\text{COV}}$) em UR de 70% para o CeO_2 puro e 5% RGO/ CeO_2 . (c) Sinal dos sensores para 200 ppm de diferentes COVs em UR de 34%. (d) Sinal para 200 ppm de diferentes COVs em UR de 56%.



Fonte: elaboração da autora desse trabalho.

A **Tabela 12** apresenta resultados de sensores químico-resistivos à base de diferentes materiais para detecção de TEA reportados na literatura. Pode ser observado, que todos os sensores desenvolvidos nesse trabalho apresentam uma sensibilidade próxima a alguns dos sensores reportados previamente, porém os nanocompósitos se destacam com seus maiores sinais, e, ainda, têm a vantagem de uma operação a temperatura ambiente, além da alta condição de umidade. Alguns parâmetros como tempos de resposta e recuperação são superiores aos de outros materiais, porém tais sensores requerem o uso de temperatura. Assim, os materiais estudados nesse estudo podem contribuir para o desenvolvimento de novos sensores para operação sem necessidade de elementos de aquecimento, além da possibilidade da operação em condições reais de umidade.

Tabela 12 – Comparação entre as propriedades sensitivas frente à TEA de diferentes sensores químico-resistivos reportados na literatura.

Material sensor	Temperatura (°C)	UR (%)	Conc. de TEA (ppm)	Sinal*	Tempo de resposta (s)	Tempo de recuperação (s)	Ref.
CuO	260	30-42	100	4,5	-	-	(GENG et al., 2020)
ZnO/ZnCo ₂ O ₄	220	26	100	5,12	8	65	(LI et al., 2019a)
ZnO/ZnCo ₂ O ₄	220	45	100	4,0	-	-	(LI et al., 2019a)
Co ₃ O ₄ @MnO ₂	250	-	100	9,13	93	92	(LIANG et al., 2020)
SnS ₂	180	75	50	3,32	-	-	(XU et al., 2021)
TiO ₂	290	40	100	4,9	2	23	(YANG et al., 2014)
V ₂ O ₅	370	-	100	7,2	~20	96	(WU et al., 2013)
ZnO	40	30	50	2,5	10	21	(SONG et al., 2017)
CuO	230	Seco	100	5,6	30	256	(WU et al., 2017)
CeO ₂				3,05	88	351	
1% RGO/CeO ₂	23,7	70	100	4,45	129	247	Esse estudo
2% RGO/CeO ₂				4,59	104	253	
5% RGO/CeO ₂				4,32	78	377	

* Sinal pode ser S_0/S_{COV} ou S_{COV}/S_0 , dependendo do estudo.

Os dados não apresentados na tabela não foram reportados no trabalho citado.

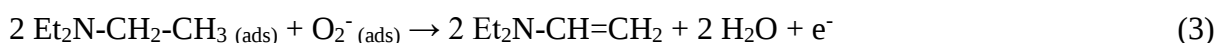
Para primeiramente explicar o mecanismo sensor, deve-se levar em consideração que a operação dos sensores a temperatura ambiente altera a formação das espécies de oxigênio na superfície do óxido sensor. Embora o O₂ seja um forte aceptor de elétrons, adsorvendo na superfície do óxido e reduzindo a diferentes espécies, certos estudos atribuem que as espécies mais reativas como O⁻ e O²⁻ se formem apenas em temperaturas acima de 150 °C (KIM; LEE, 2014). Dessa forma, neste estudo, é esperado que a espécie responsável pelas reações de superfície seja do tipo O₂⁻ (GURLO, 2006), que se formam por meio da **Equação 2**.



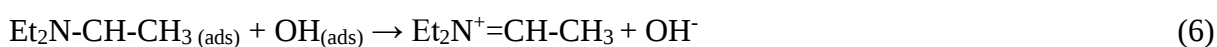
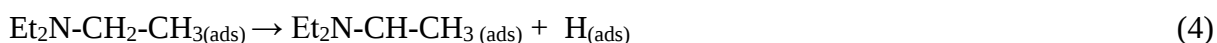
O segundo ponto que deve ser mencionado é relacionado à maior sensibilidade frente a TEA em decorrência de sua estrutura molecular. Para que as reações na superfície ocorram, as moléculas do COV analito devem primeiramente adsorver na superfície do material sensor. Assim, é esperado que as moléculas de TEA sejam mais adsorvidas na superfície do CeO₂ do que os outros COVs analisados devido à forte interação entre o átomo de N e os cátions de Ce. Com o favorecimento da adsorção das moléculas de TEA, há o favorecimento da reação na superfície para sinalização do composto.

De acordo com a maior parte dos trabalhos reportados na literatura, a variação da resistência do sensor após exposição à TEA pode ser atribuída à oxidação catalítica total das moléculas TEA pelas espécies existentes na superfície, resultando em água, CO₂ e NO₂ ou N₂ (HAO et al., 2020; TIAN et al., 2021). Tal mecanismo, entretanto, parece equivocado pela operação do sensor a temperatura ambiente que não deve fornecer energia suficiente para oxidação total.

Assim, uma oxidação parcial da molécula de TEA com liberação de elétrons de volta para a banda de condução do material tem sido proposta, conforme **Equação 3** (LIU et al., 2016b).



Essa reação ocorre em diferentes etapas reacionais. Primeiramente, ocorre a dissociação da ligação C-H após a adsorção da molécula de TEA, formando radicais de hidrogênio e de amina, segundo a **Equação 4** (SUI et al., 2015b). Em seguida, grupos hidroxila se formam por meio da combinação entre as espécies de oxigênio com o hidrogênio proveniente da dissociação da molécula de TEA, liberando um elétron (**Equação 5**) (SUI et al., 2015a). Então, o Et₂N-CH-CH₃, formado anteriormente, pode transferir elétrons para os grupos OH, produzindo suas espécies iônicas, como mostrado na **Equação 6** (SUI et al., 2015a).



Na sequência, Et₂N⁺=CH-CH₃ perde H⁺ para produzir Et₂N-CH=CH₂ (**Equação 7**). Por fim, OH⁻ combina-se com H⁺ para formar água (**Equação 8**) (XU et al., 2012).



A somatória dessas reações resulta na equação 3. Uma vez que todas as medidas foram conduzidas em presença de umidade e não em ar seco, existe a interação entre os cátions da superfície do CeO_2 (atuando como sítios de ácido de Lewis) com moléculas de água, após adsorvidas, que doam elétrons para o OxMS. Tal interação pode ser dissociativa, podendo gerar grupos hidroxila na superfície (HENRICH; COX, 1993). Esse comportamento é comum para superfícies policristalinas, onde grupos hidroxilas são comumente encontrados (HENRICH; COX, 1993). Dessa maneira, a reação 6 seria favorecida, aumentando a taxa de formação da espécie parcialmente oxidada.

Cabe ressaltar que para as moléculas de água adsorverem na superfície do OxMS, pode haver interação nos sítios já preenchidos pelas espécies de oxigênio, nesse caso O_2^- . Assim, pode-se inferir que em condições de maior UR, maior a quantidade de grupos hidroxila na superfície do CeO_2 . Com isso, mais sítios ativos seriam criados em condições de maior UR, explicando o aumento do sinal para TEA com o aumento da UR.

Até o presente momento, não foram reportados estudos *in situ* para identificação dos produtos da reação entre TEA e os sensores, como por exemplo por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (ZHOU et al., 2019). Recentemente, um mecanismo baseado na transferência de carga também tem sido considerado como responsável pela variação da resistência dos sensores. Neste modelo, quando a espécie do COV/gás analito adsorve na superfície do material sensor, uma quantidade pequena de elétrons pode ser transferida do ou para o analito, sem que ocorram alterações na superfície. Devido à essa transferência eletrônica, ocorre a alteração da resistência do sensor (SHARMA; ROUT, 2021). Esse mecanismo poderia ser considerado o responsável pela sinalização de TEA, uma vez que o composto possui alta reatividade para adsorver na superfície dos OxMS. Contudo, estudos *in situ* espectroscópicos são necessários para elucidação do mecanismo de reação do sensor.

Já os nanocompósitos RGO/ CeO_2 apresentam ainda uma maior sensibilidade que deve estar relacionada à transferência de carga entre CeO_2 e RGO. Segundo cálculos teóricos, o RGO transfere elétrons para o CeO_2 devido à menor função trabalho do RGO (XU et al., 2014), de maneira a igualar o nível de Fermi. Com isso, o sensor tem sua condutividade aumentada (LI et al., 2019b), além da possibilidade dos elétrons acumulados no CeO_2 de favorecer a formação de mais espécies de oxigênio ionosorvidas na superfície, aumentando, assim, a quantidade de sítios ativos para reação com o analito.

6 CONCLUSÕES

Nanoesferas ocas de CeO_2 do tipo gema-casca foram sintetizadas em tempos curtos por meio de uma síntese solvotérmica assistida por micro-ondas. As caracterizações morfológicas e estruturais das nanoesferas do tipo gema-casca confirmaram a estrutura do tipo oca, onde há um espaço vazio no interior da nanoesfera, sendo que a nanoesfera é composta por nanopartículas de tamanho inferior, conferindo ao material permeabilidade. Quando aplicadas como sensor de CO_2 , as nanoesferas do tipo gema-casca exibiram uma baixa temperatura de operação de $100\text{ }^\circ\text{C}$ em condições úmidas (UR entre 30 e 70%). Quando comparado o desempenho como sensor de CeO_2 das nanoesferas ocas gema-casca ao de nanopartículas comerciais de CeO_2 , foi verificado que o sensor à base as nanoesferas ocas chega a ser até duas vezes mais sensível ao CO_2 , mais estável, mais rápido, além de ter maior reversibilidade que o sensor à base de nanopartículas comerciais operado nas mesmas condições. Ainda, as medidas por TG da capacidade de adsorção de CO_2 evidenciaram que as nanoesferas ocas tem o dobro da capacidade de adsorção do que as nanopartículas comerciais. Com isso, a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados de forma oca com uma área superficial elevada e casca porosa demonstrou ser uma alternativa suficiente para o desenvolvimento de sensores de CO_2 sensíveis com baixa temperatura de operação para aplicações reais.

Antes da produção dos nanocompósitos RGO/ CeO_2 , foi realizada uma modificação do GO por meio de sua reoxidação em condições mais brandas para obtenção do Ox-GO. Tal processo de reoxidação preservou a razão C/O entre GO e Ox-GO, não levando a um aumento da quantidade de grupos oxigenados no Ox-GO, porém resultou em um aumento da distância entre camadas, reduziu o tamanho das folhas juntamente a inserção de buracos. Embora existam diferenças morfológicas significantes e pequenas diferenças estruturais, ambos os materiais puderam ser caracterizados como GO, apesar da etapa de reoxidação.

Os nanocompósitos RGO/ CeO_2 , cuja morfologia do CeO_2 é de nanoesferas, foram produzidos em uma única etapa pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, onde a redução a RGO ocorre simultaneamente à formação dos cristais de CeO_2 . A presença de diferentes quantidades de RGO (1, 2 e 5%) na produção dos nanocompósitos não alterou a cristalinidade do CeO_2 , nem a distribuição de tamanhos das nanopartículas que compõem as nanoesferas maiores. As nanoesferas de CeO_2 e nanocompósitos RGO/ CeO_2 foram estudados como sensores de COVs a temperatura ambiente e em UR entre 34 e 70%. Foi constatado que até mesmo o sensor à base de nanoesferas puras de CeO_2 exibiu alta sensibilidade e seletividade para TEA, que tendiam a aumentar com o aumento das condições de UR. Por outro lado, os

nanocompósitos RGO/CeO₂ com as diferentes composições exibiram uma maior sensibilidade a TEA, quando comparados ao CeO₂ puro. Além disso, o nanocompósito com maior concentração de RGO exibiu uma melhora significativa na seletividade para TEA frente aos demais COVs na melhor condição de operação de 70% de UR. O maior sinal observado para TEA foi atribuído à forte interação eletrônica entre a molécula e o material sensor em decorrência de sua estrutura molecular. Já a melhora do desempenho como sensor de TEA dos nanocompósitos RGO/CeO₂ pôde ser relacionada à transferência eletrônica do RGO para o CeO₂.

Dessa forma, foi demonstrado nesse trabalho duas diferentes abordagens para fabricação de sensores químico-resistivos para detecção de CO₂ e TEA. A primeira consistiu no controle morfológico da estrutura do material sensor e a segunda na formação de nanocompósitos com RGO. Em ambos os casos, os sensores desenvolvidos exibiram desempenho satisfatório comparado aos reportados na literatura, demonstrando vantagens em termos da não necessidade de elevadas temperatura e possibilidade de operação em condições úmidas. Assim, esse estudo apresentou potenciais vias para desenvolvimento de sensores a serem empregados em aplicações e condições reais de monitoramento de gases ou COVs.

Apesar do objetivo alcançado, alguns pontos desse trabalho poderiam ser mais bem explorados em trabalhos futuros. Assim, tem-se as seguintes propostas. (i) Estudos utilizando as técnicas de DRIFTS ou infravermelho *in situ* das nanoesferas ocas de CeO₂ durante exposições a vapor d'água e CO₂, concomitantemente à realização das medidas elétricas. Tais estudos favoreceriam a identificação das espécies de carbonato responsáveis pelo mecanismo sensor. (ii) Uso também da técnica de DRIFTS *in situ* para identificação das espécies químicas e processos químicos que ocorrem na superfície dos sensores à base de nanocompósitos de RGO/CeO₂ durante a detecção de TEA em presença de vapor d'água. Tal estudo ajudaria a elucidar quais espécies são formadas após reação entre TEA e superfície do sensor, fornecendo informações sobre o mecanismo sensor.

REFERÊNCIAS

ABI-AAD, E. et al. Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 6, p. 793–797, 1993.

ALGHAZZAWI, W. et al. Rapid microwave-assisted hydrothermal green synthesis of rGO/NiO nanocomposite for glucose detection in diabetes. **Synthetic Metals**, v. 267, p. 116401, 2020.

ALKHOUZAAM, A. et al. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23997–24007, 2020.

ANDRE, R. S. et al. Hybrid nanomaterials designed for volatile organic compounds sensors: A review. **Materials & Design**, v. 156, p. 154–166, 2018.

ANDREESCU, D.; MATIJEVIĆ, E.; GOIA, D. V. Formation of uniform colloidal ceria in polyol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 291, n. 1–3, p. 93–100, 2006.

ANVISA. **Resolução nº 9 de 16 janeiro de 2003**. 2003.

ASHIOTIS, G. et al. The fast azimuthal integration Python library: PyFAI. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, p. 510–519, 2015.

ASIF, A.; ZEESHAN, M.; JAHANZAIB, M. Indoor temperature, relative humidity and CO₂ levels assessment in academic buildings with different heating, ventilation and air-conditioning systems. **Building and Environment**, v. 133, p. 83–90, 2018.

BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.

BARI, M. A. et al. Source apportionment of indoor and outdoor volatile organic compounds at homes in Edmonton, Canada. **Building and Environment**, v. 90, p. 114–124, 2015.

BECHE, E. et al. An XPS investigation of (La₂O₃)_{1-x} (CeO₂)_{2x} (ZrO₂)₂ compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 8, p. 1045–1050, ago. 2012.

BI, H. et al. Morphology-controlled synthesis of CeO₂ nanocrystals and their facet-dependent gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 330, p. 129374, 2021.

BINET, C.; DATURI, M.; LAVALLEY, J.-C. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 207–225, 1999.

BOLIS, V. et al. Microcalorimetric and IR-spectroscopic study of the room temperature adsorption of CO₂ on pure and sulphated t-ZrO₂. **Thermochimica Acta**, v. 379, n. 1–2, p. 147–161, 2001.

BOYLE, J. F.; JONES, K. A. The effects of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of a SnO₂ gas sensor. **Journal of Electronic Materials**, v. 6, n. 6, p. 717–733, 1977.

BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 1859.

- BRUDERER, T. et al. On-line analysis of exhaled breath. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 19, p. 10803–10828, 2019.
- CASSET, A.; DE BLAY, F. Effets sur la santé des composés organiques volatils de l'habitat. **Revue des Maladies Respiratoires**, v. 25, n. 4, p. 475–485, 2008.
- CETESB. **Gases do Efeito Estufa**. [2000?] Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/proclima/gases-do-efeito-estufa/>>. Acesso em: 18 ago. 2021.
- CHAPELLE, A. et al. Improved semiconducting CuO/CuFe₂O₄ nanostructured thin films for CO₂ gas sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 204, p. 407–413, 2014.
- CHEN, G. et al. Lanthanum dioxide carbonate La₂O₂CO₃ nanorods as a sensing material for chemoresistive CO₂ gas sensor. **Electrochimica Acta**, v. 127, p. 355–361, 2014.
- CHEN, K.; SONG, S.; XUE, D. Beyond graphene: materials chemistry toward high performance inorganic functional materials. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 6, p. 2441–2453, 2015.
- CHEN, W.; YAN, L.; BANGAL, P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1146–1152, 2010.
- CHEN, Z.; LU, C. Humidity sensors: A review of materials and mechanisms. **Sensor Letters**, v. 3, n. 4, p. 274–295, 2005.
- CHO, J. Y. et al. Fabrication of high-quality or highly porous graphene sheets from exfoliated graphene oxide via reactions in alkaline solutions. **Carbon**, v. 138, p. 219–226, 2018.
- CHOI, S.-J. et al. Selective detection of acetone and hydrogen sulfide for the diagnosis of diabetes and halitosis using SnO₂ nanofibers functionalized with reduced graphene oxide nanosheets. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 4, p. 2588–97, 2014.
- CHOI, S.-J. J. et al. Selective diagnosis of diabetes using Pt-functionalized WO₃ hemitube networks as a sensing layer of acetone in exhaled breath. **Analytical chemistry**, v. 85, n. 3, p. 1792–6, 2013.
- CHOI, Y. M. et al. Characterization of O₂–CeO₂ interactions using in situ Raman spectroscopy and first-principle calculations. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 9, p. 1957–1963, 2006.
- CHRISTIANSEN, T. L.; COOPER, S. R.; JENSEN, K. M. Ø. There's no place like real-space: elucidating size-dependent atomic structure of nanomaterials using pair distribution function analysis. **Nanoscale Advances**, v. 2, n. 6, p. 2234–2254, 2020.
- CHUPAS, P. J. et al. Rapid-acquisition pair distribution function (RA-PDF) analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, n. 6, p. 1342–1347, 2003.
- CIAIS, P. et al. Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Ed.). . **Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. p. 465–570.
- CODURI, M. et al. In situ pair distribution function study on lanthanum doped ceria. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 22, p. 8495, 2013.

CORE WRITING TEAM, R. K. P. AND L. A. M. **IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** Geneva: IPCC, 2015.

DE LACY COSTELLO, B. et al. A review of the volatiles from the healthy human body. **Journal of Breath Research**, v. 8, n. 1, p. 014001, 2014.

DENCHAK, M. **Greenhouse Effect 101**, 2019. Disponível em: <<https://www.nrdc.org/stories/greenhouse-effect-101>>. Acesso em: 18 ago. 2021.

DÍAZ-HERRERA, P. R. et al. Theoretical comparison between post-combustion carbon capture technology and the use of blue and green H₂ in existing natural gas combined cycles as CO₂ mitigation strategies: A study under the context of mexican clean energy regulation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 2, p. 2729–2754, 2021.

DIDEYKIN, A. et al. Monolayer graphene from graphite oxide. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 2, p. 105–108, 2011.

DING, C. et al. Ordered Large-Pore Mesoporous Cr₂O₃ with Ultrathin Framework for Formaldehyde Sensing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 21, p. 18170–18177, 2017a.

DING, D. et al. Facile synthesis of La₂O₂CO₃ nanoparticle films and its CO₂ sensing properties and mechanisms. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 725–733, 2017b.

DJERDJ, I. et al. Neodymium dioxide carbonate as a sensing layer for chemoresistive CO₂ sensing. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 22, p. 5375–5381, 2009.

DLUGOKENCKY, E.; TANS, P. **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. [2021?]. Disponível em: <gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. Acesso em: 18 ago. 2021.

ECKMANN, A. et al. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 3925–3930, 2012.

EDA, G. et al. Partially oxidized graphene as a precursor to graphene. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 30, p. 11217, 2011.

ELISEV, A. et al. An X-ray structural investigation of lanthanum, cerium and samarium hexaboride single-crystals. **Kristallografiya**, v. 31, p. 803–805, 1986.

FARROW, C. L. et al. PDFfit2 and PDFgui: Computer programs for studying nanostructure in crystals. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 19, n. 33, p. 335219, 2007.

FENNELL, J. F. et al. Nanowire chemical/biological sensors: Status and a roadmap for the future. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 55, n. 4, p. 1266–1281, 2016.

FINNY, A. S.; OTHMAN, A.; ANDREESCU, S. Cerium oxide nanoparticles for chemical and biological sensors: Properties, sensing designs, and applications. In: **Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 259–277.

FORSE, A. C. et al. New insights into the structure of nanoporous carbons from NMR, Raman, and pair distribution function analysis. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 19, p. 6848–6857, 2015.

FUENTE, E. et al. Infrared spectroscopy of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 26, p. 6350–6359, 2003.

- GANDU, B. et al. Gas phase bio-filter for the removal of triethylamine (TEA) from air: Microbial diversity analysis with reference to design parameters. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 155–160, 2013.
- GASSENSMITH, J. J. et al. A Metal–organic framework-based material for electrochemical sensing of carbon dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 23, p. 8277–8282, 2014.
- GENG, W. et al. The self-assembly of octahedral Cu_xO and its triethylamine-sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 312, p. 128014, 2020.
- GHOSH, S. et al. $\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ charge transfer interface toward highly selective H_2S sensing at a low operating temperature of 30 °C. **ACS Sensors**, v. 2, n. 12, p. 1831–1838, 2017.
- GOLDSMITH, J. A.; ROSS, S. D. Factors affecting the infra-red spectra of some planar anions with D_{3h} symmetry—III. The spectra of rare-earth carbonates and their thermal decomposition products. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 23, n. 6, p. 1909–1915, 1967.
- GU, F. et al. Atomically dispersed Pt(II) on WO_3 for highly selective sensing and catalytic oxidation of triethylamine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 256, p. 117809, 2019.
- GUPTA CHATTERJEE, S. et al. Graphene–metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, n. 2, p. 1170–1181, 2015.
- GURLO, A. Interplay between O_2 and SnO_2 : Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 10, p. 2041–2052, 2006.
- HAILSTONE, R. K. et al. A Study of lattice expansion in CeO_2 nanoparticles by transmission electron microscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 34, p. 15155–15159, 2009.
- HAN, Y. et al. Sonochemical synthesis of hierarchical WO_3 flower-like spheres for highly efficient triethylamine detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 306, p. 127536, 2020.
- HANH, N. H. et al. VOC gas sensor based on hollow cubic assembled nanocrystal Zn_2SnO_4 for breath analysis. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 302, p. 111834, 2020.
- HANH, N. H. et al. A comparative study on the VOCs gas sensing properties of Zn_2SnO_4 nanoparticles, hollow cubes, and hollow octahedra towards exhaled breath analysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 343, p. 130147, 2021.
- HAO, P. et al. rGO-wrapped porous LaFeO_3 microspheres for high-performance triethylamine gas sensors. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9363–9369, 2020.
- HASSAN, J. J. et al. A high-sensitivity room-temperature hydrogen gas sensor based on oblique and vertical ZnO nanorod arrays. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, p. 360–367, 2013.
- HE, H. et al. A new structural model for graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 287, n. 1–2, p. 53–56, 1998.
- HEALTH CANADA. **Indoor Air Quality in Office Buildings: A Technical Guide**, 2007. Disponível em: <https://web.archive.org/web/20090207142918/http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/air/office_building-immeubles_bureaux/organic-organiques-eng.php>. Acesso em 01 set. 2021.

HENRICH, V. E.; COX, P. A. Fundamentals of gas-surface interactions on metal oxides. **Applied Surface Science**, v. 72, n. 4, p. 277–284, 1993.

HOUSKA, C. R.; WARREN, B. E. X-Ray study of the graphitization of carbon black. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 12, p. 1503–1509, 1954.

HU, J. et al. Highly sensitive and ultra-fast gas sensor based on CeO₂-loaded In₂O₃ hollow spheres for ppb-level hydrogen detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 124–135, 2018a.

HU, J. et al. Light-assisted recovery for a highly-sensitive NO₂ sensor based on RGO-CeO₂ hybrids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 270, p. 119–129, 2018b.

HU, K. et al. Understanding hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels: From reaction products to hydrogel properties. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 6, p. 1756–1768, 2016.

HUANG, B. et al. A low temperature and highly sensitive ethanol sensor based on Au modified In₂O₃ nanofibers by coaxial electrospinning. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 40, p. 10935–10943, 2018.

HUANG, Q. et al. Width-tunable graphene nanoribbons on a SiC substrate with a controlled step height. **Advanced Materials**, v. 25, n. 8, p. 1144–1148, 2013.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.

IAKUNKOV, A.; TALYZIN, A. V. Swelling properties of graphite oxides and graphene oxide multilayered materials. **Nanoscale**, v. 12, n. 41, p. 21060–21093, 2020.

IZU, N. et al. Gas response, response time and selectivity of a resistive CO sensor based on two connected CeO₂ thick films with various particle sizes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 136, n. 2, p. 364–370, 2009.

JAKHAR, R.; YAP, J. E.; JOSHI, R. Microwave reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 170, p. 277–293, 2020.

JANKOVSKÝ, O. et al. A new member of the graphene family: Graphene acid. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 48, p. 17416–17424, 2016.

JANOŠ, P. et al. Nanocrystalline cerium oxide prepared from a carbonate precursor and its ability to breakdown biologically relevant organophosphates. **Environmental Science: Nano**, v. 4, n. 6, p. 1283–1293, 2017.

JIANG, D. et al. Xylene gas sensor based on α -MoO₃/ α -Fe₂O₃ heterostructure with high response and low operating temperature. **RSC Adv.**, v. 5, n. 49, p. 39442–39448, 2015.

JIANG, X. et al. Novel p-n heterojunction-type rGO/CeO₂ bilayer membrane for room-temperature nitrogen dioxide detection. **Materials Letters**, v. 186, p. 49–52, 2017.

JIANG, X. et al. Facile morphology control of 3D porous CeO₂ for CO oxidation. **RSC Advances**, v. 8, n. 38, p. 21658–21663, 2018.

JIN, M. et al. Facile physical route to highly crystalline graphene. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 18, p. 3496–3501, 2011.

JOHNSON, J. A. et al. A neutron diffraction study of nano-crystalline graphite oxide. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2239–2243, 2009.

JOSHI, S. et al. Modulating interleaved ZnO assembly with CuO nanoleaves for multifunctional performance: perdurable CO₂ gas sensor and visible light catalyst. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 11, p. 1848–1861, 2017a.

JOSHI, S. et al. Efficient heterostructures of Ag@CuO/BaTiO₃ for low-temperature CO₂ gas detection: assessing the role of nanointerfaces during sensing by operando DRIFTS technique. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 32, p. 27014–27026, 16 ago. 2017b.

JOUNG, D. et al. Anchoring ceria nanoparticles on reduced graphene oxide and their electronic transport properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 50, p. 24494–24500, 2011.

JU, D. et al. High triethylamine-sensing properties of NiO/SnO₂ hollow sphere P–N heterojunction sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 215, p. 39–44, 2015.

JUHÁŠ, P. et al. PDFgetX3: A rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 560–566, 2013.

JURKIEWICZ, K.; PAWLYTA, M.; BURIAN, A. Structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes. **C**, v. 4, n. 4, p. 68, 2018.

KAMIMURA, Y.; SHIMOMURA, M.; ENDO, A. Simple template-free synthesis of high surface area mesoporous ceria and its new use as a potential adsorbent for carbon dioxide capture. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 436, p. 52–62, 2014.

KANAPARTHI, S.; SINGH, S. G. Chemiresistive sensor based on zinc oxide nanoflakes for CO₂ detection. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 2, p. 700–706, 2019.

KAUR, N.; SINGH, M.; COMINI, E. One-dimensional nanostructured oxide chemoresistive sensors. **Langmuir**, v. 36, n. 23, p. 6326–6344, 2020.

KAWASUMI, K. et al. A grossly warped nanographene and the consequences of multiple odd-membered-ring defects. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 9, p. 739–744, 2013.

KESSELMEIER, J.; STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 33, p. 23–88, 1999.

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

KHORRAMDEL, H. et al. Synthesis and characterization of graphene acid membrane with ultrafast and selective water transport channels. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 497–504, 2019.

KIM, H.-J.; LEE, J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, p. 607–627, 2014.

KIM, H. R. et al. The role of NiO doping in reducing the impact of humidity on the performance of SnO₂-based gas sensors: Synthesis strategies, and phenomenological and spectroscopic studies. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 23, p. 4456–4463, 2011.

- KIM, H. W. et al. Microwave-assisted synthesis of graphene–SnO₂ nanocomposites and their applications in gas sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 37, p. 31667–31682, 2017.
- KIM, S.; CHOI, K.; PARK, S. Solvothermal reduction of graphene oxide in dimethylformamide. **Solid State Sciences**, v. 61, p. 40–43, 2016.
- KINDERMANN, G. et al. Global cost estimates of reducing carbon emissions through avoided deforestation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 30, p. 10302–10307, 2008.
- KONIOS, D. et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 108–112, 2014.
- KOROTCENKOV, G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 1, p. 209–232, 2005.
- KOROTCENKOV, G. **Handbook of Gas Sensor Materials**. New York, NY: Springer New York, 2013.
- KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 156, n. 2, p. 527–538, 2011.
- KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 188, p. 709–728, 2013.
- KURIAN, M. Cerium oxide based materials for water treatment – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104439, 2020.
- KUSWANDI, B. et al. A novel on-package sticker sensor based on methyl red for real-time monitoring of broiler chicken cut freshness. **Packaging Technology and Science**, v. 27, n. 1, p. 69–81, 2014.
- KUZENKOVA, A. S. et al. New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction. **Carbon**, v. 158, p. 291–302, 2020.
- KWAN, Y. C. G.; NG, G. M.; HUAN, C. H. A. Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum. **Thin Solid Films**, v. 590, p. 40–48, 2015.
- LAOTHAWORNKITKUL, J. et al. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. **New Phytologist**, v. 183, n. 1, p. 27–51, 2009.
- LEE, J.-H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 140, n. 1, p. 319–336, 2009.
- LEE, J. E. et al. ZnO–CuO core-hollow cube nanostructures for highly sensitive acetone gas sensors at the ppb level. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 31, p. 35688–35697, 2020.
- LEE, Y. et al. Raman analysis of mode softening in nanoparticle CeO_{2-δ} and Au-CeO_{2-δ} during CO Oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 33, p. 12952–12955, 2011.

LERMANTOV, S. A.; VELIKOKHAT'KO, T. N.; ZAVORIN, S. L. Triethylamine as an effective catalyst for the reaction of CO₂ with epichlorohydrin. **Russian Chemical Bulletin**, v. 47, n. 7, p. 1405–1406, 1998.

LI, C. et al. Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. Part 1.—Formation of carbonate species on dehydroxylated CeO₂, at room temperature. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 85, n. 4, p. 929, 1989.

LI, H. et al. The advances of ceria nanoparticles for biomedical applications in orthopaedics. **International Journal of Nanomedicine**, v. Volume 15, p. 7199–7214, set. 2020a.

LI, P. et al. Band-gap-tunable CeO₂ nanoparticles for room-temperature NH₃ gas sensors. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 19232–19240, 2020b.

LI, P. et al. Effect of annealing atmosphere with different oxygen concentration on CO gas sensing performances for CeO₂ nanoparticles. **Materials Letters**, v. 284, p. 129000, 2021.

LI, R. et al. Fabrication of porous SnO₂ nanowires gas sensors with enhanced sensitivity. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 252, p. 79–85, 2017a.

LI, W. et al. High-sensitivity, high-selectivity, and fast-recovery-speed triethylamine sensor based on ZnO micropylamids prepared by molten salt growth method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 2930–2936, 2017b.

LI, Y. et al. Synthesis of porous nanosheets-assembled ZnO/ZnCo₂O₄ hierarchical structure for TEA detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 287, p. 199–208, 2019a.

LI, Z. et al. Hydrothermally synthesized CeO₂ nanowires for H₂S sensing at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 647–653, 2016.

LI, Z. et al. Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature. **Materials Horizons**, v. 6, n. 3, p. 470–506, 2019b.

LIANG, Q.; HSIE, S. A.; WONG, C. P. Low-temperature solid-state microwave reduction of graphene oxide for transparent electrically conductive coatings on flexible polydimethylsiloxane (PDMS). **ChemPhysChem**, v. 13, n. 16, p. 3700–3706, 2012.

LIANG, Y. et al. Controllable preparation of faceted Co₃O₄ nanocrystals@MnO₂ nanowires shish-kebab structures with enhanced triethylamine sensing performance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 304, p. 127358, 2020.

LIGOR, T. et al. Preliminary study of volatile organic compounds from breath and stomach tissue by means of solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Breath Research**, v. 1, n. 1, p. 016001, 2007.

LIN, Y.-J. et al. Control strategies for flexible operation of power plant with CO₂ capture plant. **AIChE Journal**, v. 58, n. 9, p. 2697–2704, 2012.

LIU, B. et al. Synthesis and enhanced gas-sensing properties of ultralong NiO nanowires assembled with NiO nanocrystals. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 156, n. 1, p. 251–262, 2011.

LIU, C. et al. Facile synthesis and the enhanced sensing properties of Pt-loaded α -Fe₂O₃ porous nanospheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 252, p. 1153–1162, 2017.

- LIU, C. et al. A high-performance flexible gas sensor based on self-assembled PANI-CeO₂ nanocomposite thin film for trace-level NH₃ detection at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 261, p. 587–597, 2018.
- LIU, J.-S. et al. Absorbent cotton derived mesoporous CeO₂ hollow tubule for enhanced detection of p-xylene at low energy consumption. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 873, p. 159774, 2021.
- LIU, J. et al. Enhanced gas sensing properties of SnO₂ hollow spheres decorated with CeO₂ nanoparticles heterostructure composite materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 10, p. 6669–6677, 2016a.
- LIU, S.-R. et al. Light irradiation enhanced triethylamine gas sensing materials based on ZnO/ZnFe 2O₄ composites. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 236, p. 350–357, 2016b.
- LIU, Y.; XIAO, S.; DU, K. Chemiresistive gas sensors based on hollow heterojunction: A review. **Advanced Materials Interfaces**, v. 8, n. 12, p. 2002122, 2021.
- LYU, L. et al. A novel CeO₂ hollow-shell sensor constructed for high sensitivity of acetone gas detection. **Applied Surface Science**, v. 571, p. 151337, 2022.
- MA, N. et al. Effect of water vapor on Pd-Loaded SnO₂ nanoparticles gas sensor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 10, p. 5863–5869, 2015.
- MA, X.; SONG, H.; GUAN, C. Interfacial oxidation–dehydration induced formation of porous SnO₂ hollow nanospheres and their gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, p. 196–204, 2013.
- MAJHI, S. M. et al. Reduced graphene oxide (rGO)-loaded metal-oxide nanofiber gas sensors: An overview. **Sensors**, v. 21, n. 4, p. 1352, 2021.
- MAJUMDER, D.; ROY, S. Development of low-ppm CO sensors using pristine CeO₂ nanospheres with high surface area. **ACS Omega**, v. 3, n. 4, p. 4433–4440, 2018.
- MANAHAN, S. E. Os poluentes atmosféricos Orgânicos. In: **Química Ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. p. 370–400.
- MANCINI, A.; MALAVASI, L. Recent advances in the application of total scattering methods to functional materials. **Chemical Communications**, v. 51, n. 93, p. 16592–16604, 2015.
- MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.
- MATHIESEN, J. K. et al. Following the in-plane disorder of sodiated hard carbon through operando total scattering. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 19, p. 11709–11717, 2019.
- MATTEVI, C. et al. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 16, p. 2577–2583, 2009.
- MEI, X.; MENG, X.; WU, F. Hydrothermal method for the production of reduced graphene oxide. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 68, p. 81–86, 2015.

- MENG, H. et al. Cu₂O nanorods modified by reduced graphene oxide for NH₃ sensing at room temperature. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 3, p. 1174–1181, 2015.
- MERMOUX, M.; CHABRE, Y.; ROUSSEAU, A. FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide. **Carbon**, 1991.
- MIRZAEI, A. et al. Resistive-based gas sensors for detection of benzene, toluene and xylene (BTX) gases: a review. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 16, p. 4342–4370, 2018.
- MIRZAEI, A.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15119–15141, 2016.
- MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 237, p. 749–775, 2016.
- MODENES-JUNIOR, M. A. et al. Ethanol detection using composite based on reduced graphene oxide and CuO hierarchical structure under wet atmosphere. **Materials Science and Engineering: B**, v. 248, p. 114385, 2019.
- MOHRI, S.; KANAUCHI, M. Isolation of Lactic Acid Bacteria Eliminating Trimethylamine (TMA) for Application to Fishery Processing. **Methods in Molecular Biology**, v. 1887, p. 109–117, 2019.
- MOKKELBOST, T. et al. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 25, p. 5489–5494, 2004.
- MOO, J. G. S. et al. Graphene oxides prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's Methods: Dramatic influences on heavy-metal-ion adsorption. **ChemPhysChem**, v. 15, n. 14, p. 2922–2929, 2014.
- MOULDER, J. F. et al. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS**. [s.l.] Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- NAMIEŚNIK, J. et al. Indoor air quality (IAQ), pollutants, their sources and concentration levels. **Building and Environment**, v. 27, n. 3, p. 339–356, 1992.
- NOGUEIRA, A. E. et al. CuO decoration controls Nb₂O₅ photocatalyst selectivity in CO₂ reduction. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 8, p. 7629–7636, 2020.
- NOVÁČEK, M. et al. Tuning of graphene oxide composition by multiple oxidations for carbon dioxide storage and capture of toxic metals. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 6, p. 2739–2748, 2017.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- OJWANG, D. O.; GRINS, J.; SVENSSON, G. The adsorption kinetics of CO₂ on copper hexacyanoferrate studied by thermogravimetric analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 272, p. 70–78, 2018.
- ORLITA, M. et al. Approaching the dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene. **Physical review letters**, v. 101, n. 26, p. 267601, 2008.

OSHA. **Indoor air quality in commercial and institutional buildings**, 2011. Disponível em: <<https://www.osha.gov/sites/default/files/publications/3430indoor-air-quality-sm.pdf>>. Acesso em 15 de ago. 2021.

OSHA. **Triethylamine**. [2021?]. Disponível em: <<https://www.osha.gov/chemicaldata/165>>. Acesso em: 9 jun. 2021.

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, 2017.

PAREDES, J. I. et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 24, n. 19, p. 10560–4, 2008.

PARK, S.-H. et al. Spray-assisted deep-frying process for the in situ spherical assembly of graphene for energy-storage devices. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 2, p. 457–465, 2015.

PARK, S. et al. Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. **Nature Communications**, v. 3, n. 1, p. 638, 2012.

PAVASE, T. R. et al. Recent advances of conjugated polymer (CP) nanocomposite-based chemical sensors and their applications in food spoilage detection: A comprehensive review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 1113–1138, 2018.

PEDROSA, M. et al. Hummers' and Brodie's graphene oxides as photocatalysts for phenol degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 567, p. 243–255, 2020.

PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.

PERFECTO, T. M. et al. Flexible room-temperature volatile organic compound sensors based on reduced graphene oxide- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ nano-needles. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 11, p. 2822–2829, 2018.

PERFECTO, T. M.; ZITO, C. A.; VOLANTI, D. P. Room-temperature volatile organic compounds sensing based on $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, hexagonal- WO_3 , and their reduced graphene oxide composites. **RSC Advances**, v. 6, n. 107, 2016.

PERFECTO, T. M.; ZITO, C. A.; VOLANTI, D. P. Effect of NiS nanosheets on the butanone sensing performance of ZnO hollow spheres under humidity conditions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 334, p. 129684, 2021.

PERMENTIER, K. et al. Carbon dioxide poisoning: a literature review of an often forgotten cause of intoxication in the emergency department. **International Journal of Emergency Medicine**, v. 10, n. 1, p. 14, 2017.

PETKOV, V. et al. Atomic pair distribution functions analysis of disordered low-Z materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 22, p. 8544, 2013.

PINEAU, N. J. et al. Y-doped ZnO films for acetic acid sensing down to ppb at high humidity. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 327, p. 128843, 2021.

PLAZA, M. G. et al. Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO_2 capture. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 2, p. 601–606, 2008.

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

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

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

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

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

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

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

REBBER, M.; WILLA, C.; KOZIEJ, D. Organic–inorganic hybrids for CO₂ sensing, separation and conversion. **Nanoscale Horizons**, 2020.

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

REDDY, M. S. B. et al. CeO₂ nano-hexagons decorated rGO/CNT heterostructure for high-performance LPG sensing. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 3, p. 402, 2020.

RITCHIE, H.; ROSER, M. **CO₂ and Greenhouse Gas Emissions**, 2017. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>>. Acesso em: 18 ago. 2021.

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

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

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

SÁ, B. S. et al. Porous ZnSnO₃ nanocubes as a triethylamine sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 338, p. 129869, 2021.

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

SCHILLING, C. et al. Raman spectra of polycrystalline CeO₂: A density functional theory study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 38, p. 20834–20849, 2017.

SCIRE, S.; PALMISANO, L. Cerium and cerium oxide: A brief introduction. In: **Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 1–12.

SEETHA, M. et al. Synthesis of indium oxide cubic crystals by modified hydrothermal route for application in room temperature flexible ethanol sensors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, n. 1, p. 47–54, 2012.

SHARMA, A.; ROUT, C. S. Advances in understanding the gas sensing mechanisms by in situ and operando spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 34, p. 18175–18207, 2021.

SHIN, J. et al. Thin-wall assembled SnO₂ fibers functionalized by catalytic Pt nanoparticles and their superior exhaled-breath-sensing properties for the diagnosis of diabetes. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 19, p. 2357–2367, 2013.

SIMENHOFF, M. L. et al. Biochemical profile of uremic breath. **New England Journal of Medicine**, v. 297, n. 3, p. 132–135, 1977.

SOFER, Z. et al. Neutron diffraction as a precise and reliable method for obtaining structural properties of bulk quantities of graphene. **Nanoscale**, v. 6, n. 21, p. 13082–13089, 2014.

SOME, S. et al. Can commonly used hydrazine produce n-type graphene? **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 25, p. 7665–7670, 2012.

SOME, S. et al. High-quality reduced graphene oxide by a dual-function chemical reduction and healing process. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 1929, 2013.

SONG, H. et al. Polyhedral α -Fe₂O₃ crystals@RGO nanocomposites: Synthesis, characterization, and application in gas sensing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 191–200, 2018.

SONG, X. et al. Highly sensitive gold-decorated zinc oxide nanorods sensor for triethylamine working at near room temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 499, p. 67–75, 2017.

SRIDHAR, V. et al. Hydroquinone as a single precursor for concurrent reduction and growth of carbon nanotubes on graphene oxide. **RSC Advances**, v. 5, n. 84, p. 68270–68275, 2015.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.

SUBBIAH, D. K. et al. Nano ceria as xylene sensor – Role of cerium precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 753, p. 771–780, 2018.

SUI, L. et al. An ultrasensitive and ultrasensitive TEA sensor based on α -MoO₃ hierarchical nanostructures and the sensing mechanism. **CrystEngComm**, v. 17, n. 34, p. 6493–6503, 2015a.

SUI, L. et al. Construction of three-dimensional flower-like α -MoO₃ with hierarchical structure for highly selective triethylamine sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 208, p. 406–414, 2015b.

SZABÓ, T. et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chemistry of Materials**, 2006.

TANVIR, N. B. et al. Investigation of CO₂ reaction with copper oxide nanoparticles for room temperature gas sensing. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 14, p. 5294–5302, 2016.

TANVIR, N. B. et al. Zinc peroxide combustion promoter in preparation of CuO layers for conductometric CO₂ sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 1027–1034, 2018.

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

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

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

TIAN, W. et al. WO₃ nanoflakes coupled with hexagonal boron nitride nanosheets for triethylamine sensing. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 6, p. 6316–6327, 2021.

TOMER, V. K. et al. Highly sensitive and selective volatile organic amine (VOA) sensors using mesoporous WO₃–SnO₂ nanohybrids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 229, p. 321–330, 2016.

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

TSUNEKAWA, S. et al. Structural study on monosize CeO_{2-x} nano-particles. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 1, p. 141–147, 1999.

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

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

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

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

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

- VAYSSILOV, G. N. et al. Reassignment of the vibrational spectra of carbonates, formates, and related surface species on ceria: A combined density functional and infrared spectroscopy investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 47, p. 23435–23454, 2011.
- VESSALLI, B. A. et al. ZnO nanorods/graphene oxide sheets prepared by chemical bath deposition for volatile organic compounds detection. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 996–1003, 2017.
- WALKER, J. M.; AKBAR, S. A.; MORRIS, P. A. Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 286, p. 624–640, 2019.
- WANG, C. et al. Detection of methanol with fast response by monodispersed indium tungsten oxide ellipsoidal nanospheres. **ACS Sensors**, v. 2, n. 5, p. 648–654, 2017.
- WANG, D. et al. Template-free synthesis and gas sensing properties of hierarchical hollow ZnO microspheres. **CrystEngComm**, v. 15, n. 37, p. 7438, 2013.
- WANG, D. et al. CO₂-sensing properties and mechanism of nano-SnO₂ thick-film sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 227, p. 73–84, 2016a.
- WANG, D. et al. Bimetallic PtCu nanocrystal sensitization WO₃ hollow spheres for highly efficient 3-hydroxy-2-butanone biomarker detection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 16, p. 18904–18912, 2020.
- WANG, D. K. W.; AUSTIN, C. C. Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 4, p. 1089–1098, 2006.
- WANG, J. et al. Enhanced NH₃ gas-sensing performance of silica modified CeO₂ nanostructure based sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 862–870, 2018a.
- WANG, L. et al. Enhanced sensitivity and stability of room-temperature NH₃ sensors using core-shell CeO₂ nanoparticles@cross-linked PANI with p–n heterojunctions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 16, p. 14131–14140, 2014.
- WANG, L. et al. Ethanol gas detection using a yolk-shell (core-shell) α -Fe₂O₃ nanospheres as sensing material. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 23, p. 13098–13104, 2015.
- WANG, S.; ANG, H. M.; TADE, M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. **Environment International**, v. 33, n. 5, p. 694–705, 2007.
- WANG, X.-Y.; NARITA, A.; MÜLLEN, K. Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. **Nature Reviews Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 0100, 2018.
- WANG, X. et al. Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10983–11060, 2016b.
- WANG, X. et al. Synthesis of 4-methylimidazole-2-carboxylic acid. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 2619–2622, 2018b.
- WANG, Y. et al. Room temperature H₂S gas sensing properties of In₂O₃ micro/nanostructured porous thin film and hydrolyzation-induced enhanced sensing mechanism. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 228, p. 74–84, 2016c.

- WEBER, W. H.; HASS, K. C.; MCBRIDE, J. R. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**, v. 48, n. 1, p. 178–185, 1993.
- WOŁCYRZ, M.; KEPINSKI, L. Rietveld refinement of the structure of CeOCl formed in Pd/CeO₂ catalyst: Notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La₂O₃ in LaPdO system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 99, n. 2, p. 409–413, 1992.
- WOZNICA, N. et al. The atomic scale structure of graphene powder studied by neutron and X-ray diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, n. 5, p. 1429–1436, 2015.
- WU, J. et al. Ultra-efficient room-temperature H₂S gas sensor based on NiCo₂O₄/r-GO nanocomposites. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 26, p. 10501–10508, 2019.
- WU, M. et al. Construction of monodisperse vanadium pentoxide hollow spheres via a facile route and triethylamine sensing property. **CrystEngComm**, v. 15, n. 46, p. 10123, 2013.
- WU, Y.-P. et al. Temperature-controlled synthesis of porous CuO particles with different morphologies for highly sensitive detection of triethylamine. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 4, p. 2158–2165, 2017.
- WU, Z. et al. Probing defect sites on CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes by raman spectroscopy and O₂ adsorption. **Langmuir**, v. 26, n. 21, p. 16595–16606, 2010.
- XIA, Y. et al. 3D Architected graphene/metal oxide hybrids for gas sensors: A review. **Sensors**, v. 18, n. 5, p. 1456, 2018.
- XIE, A. et al. Template-free synthesis of core-shell CeO₂ nanospheres. **RSC Advances**, v. 4, n. 22, p. 11357, 2014.
- XIONG, Y. et al. Effective CO₂ detection based on LaOCl-doped SnO₂ nanofibers: Insight into the role of oxygen in carrier gas. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 241, p. 725–734, 2017.
- XU, L. et al. A cataluminescence gas sensor for triethylamine based on nanosized LaF₃-CeO₂. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 169, p. 261–266, 2012.
- XU, L. et al. Interfacial interactions of semiconductor with graphene and reduced graphene oxide: CeO₂ as a case study. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 22, p. 20350–20357, 2014.
- XU, Q. et al. Near room-temperature triethylamine sensor constructed with CuO/ZnO P-N heterostructural nanorods directly on flat electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 225, p. 16–23, 2016a.
- XU, S. et al. Reduced graphene oxide-based ordered macroporous films on a curved surface: general fabrication and application in gas sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 3428–3437, 2016b.
- XU, X. et al. Transformation synthesis of heterostructured SnS₂/ZnS microspheres for ultrafast triethylamine detection. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 868, p. 159286, 2021.
- YADAV, A. A. et al. Highly sensitive CO₂ sensor based on microrods-like La₂O₃ thin film electrode. **RSC Advances**, v. 6, n. 108, p. 106074–106080, 2016.

- YAN, C. et al. Improved NO₂ sensing properties at low temperature using reduced graphene oxide nanosheet-In₂O₃ heterojunction nanofibers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 741, p. 908–917, 2018.
- YANG, H. et al. A novel sensor for fast detection of triethylamine based on rutile TiO₂ nanorod arrays. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 205, p. 322–328, 2014.
- YANG, Z. et al. Mesoporous CeO₂ hollow spheres prepared by ostwald ripening and their environmental applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 21, p. 3354–3359, 2010.
- YOO, M. J.; PARK, H. B. Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method. **Carbon**, v. 141, p. 515–522, 2019.
- YOU, L. et al. Ultrasensitive and low operating temperature NO₂ gas sensor using nanosheets assembled hierarchical WO₃ hollow microspheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 173, p. 426–432, 2012.
- YU, Y. et al. Odor fingerprinting of *Listeria monocytogenes* recognized by SPME–GC–MS and E-nose. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 61, n. 5, p. 367–372, 2015.
- YUAN, K. et al. Fabrication of a micro-electromechanical system-based acetone gas sensor using CeO₂ nanodot-decorated WO₃ nanowires. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 12, p. 14095–14104, 2020.
- YUAN, S. et al. Porous cerium dioxide hollow spheres and their photocatalytic performance. **RSC Adv.**, v. 4, n. 107, p. 62255–62261, 2014.
- ZAPPA, D. et al. “Metal oxide -based heterostructures for gas sensors”- A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1039, p. 1–23, 2018.
- ZEDAN, A. F. et al. Ligand-controlled microwave synthesis of cubic and hexagonal CdSe nanocrystals supported on graphene. photoluminescence quenching by graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 47, p. 19920–19927, 2010.
- ZHANG, B. et al. Room temperature NO₂ gas sensor based on porous Co₃O₄ slices/reduced graphene oxide hybrid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 263, p. 387–399, 2018a.
- ZHANG, D. et al. Room-temperature high-performance acetone gas sensor based on hydrothermal synthesized SnO₂-reduced graphene oxide hybrid composite. **RSC Adv.**, v. 5, n. 4, p. 3016–3022, 2015.
- ZHANG, J. et al. Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 9, p. 6313–6329, 2017a.
- ZHANG, L. et al. Facet-engineered CeO₂/graphene composites for enhanced NO₂ gas-sensing. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 28, p. 6973–6981, 2017b.
- ZHANG, L. et al. Oxygen vacancy enhanced gas-sensing performance of CeO₂/graphene heterostructure at room temperature. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 16, p. 9821–9829, 2018b.
- ZHANG, L. et al. Stability and sensing enhancement by nanocubic CeO₂ with {100} polar facets on graphene for NO₂ at room temperature. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 4, p. 4722–4731, 2020a.

- ZHANG, P. et al. Ultrathin CeO₂ nanosheets as bifunctional sensing materials for humidity and formaldehyde detection. **Rare Metals**, v. 40, n. 6, p. 1614–1621, 2021.
- ZHANG, Q. et al. Facile design and hydrothermal synthesis of In₂O₃ nanocube polycrystals with superior triethylamine sensing properties. **ACS Omega**, v. 5, n. 20, p. 11466–11472, 2020b.
- ZHANG, R. et al. The synthesis and fast ethanol sensing properties of core–shell SnO₂@ZnO composite nanospheres using carbon spheres as templates. **New J. Chem.**, v. 40, n. 8, p. 6796–6802, 2016a.
- ZHANG, R. et al. Fast and real-time acetone gas sensor using hybrid ZnFe₂O₄/ZnO hollow spheres. **RSC Adv.**, v. 6, n. 71, p. 66738–66744, 2016b.
- ZHAO, J. et al. A room temperature sub-ppm NO₂ gas sensor based on WO₃ hollow spheres. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 13, p. 5064–5070, 2020.
- ZHOU, L. et al. Template-free construction of tin oxide porous hollow microspheres for room-temperature gas sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 21, p. 25111–25120, 2021.
- ZHOU, T. et al. Hollow ZnSnO₃ cubes with controllable shells enabling highly efficient chemical sensing detection of formaldehyde vapors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 16, p. 14525–14533, 2017a.
- ZHOU, X. et al. Cementing mesoporous ZnO with silica for controllable and switchable gas sensing selectivity. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 19, p. 8112–8120, 2019.
- ZHOU, Y. et al. Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2950–2956, 2009.
- ZHOU, Y. et al. Study on gas sensing of reduced graphene oxide/ZnO thin film at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 870–880, 2017b.
- ZHU, Z. et al. Cr doped WO₃ nanofibers enriched with surface oxygen vacancies for highly sensitive detection of the 3-hydroxy-2-butanone biomarker. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 43, p. 21419–21427, 2018.
- ZHU, Z. et al. Multichannel pathway-enriched mesoporous NiO nanocuboids for the highly sensitive and selective detection of 3-hydroxy-2-butanone biomarkers. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 17, p. 10456–10463, 2019.
- ZITO, C. A. et al. Effective reduced graphene oxide sheets/hierarchical flower-like NiO composites for methanol sensing under high humidity. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 8638–8645, 2018.
- ZITO, C. A. et al. Low-temperature carbon dioxide gas sensor based on yolk–shell ceria nanospheres. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 15, p. 17745–17751, 2020.
- ZITO, C. A. et al. Reoxidation of graphene oxide: Impact on the structure, chemical composition, morphology and dye adsorption properties. **Applied Surface Science**, v. 567, p. 150774, 2021.
- ZITO, C. A.; PERFECTO, T. M.; VOLANTI, D. P. Impact of reduced graphene oxide on the ethanol sensing performance of hollow SnO₂ nanoparticles under humid atmosphere. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 244, p. 466–474, 2017.