

LEANDRO SILVA ROSA ROCHA

Sensores de gás nanoestruturados para CO_(g): coisa “céria”

Leandro Silva Rosa Rocha

Sensores de gás nanoestruturados para CO_(g): coisa “céria”

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título de
Doutor em Ciências, especialidade Cerâmicos.

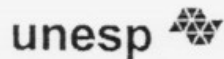
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli
Simões

Co-orientador: Prof. Dr. Miguel Adolfo Ponce

Guaratinguetá/SP
2019

R672s	Rocha, Leandro Silva Rosa Sensores de gás nanoestruturados para CO(g): coisa “céria” / Leandro Silva Rosa Rocha– Guaratinguetá, 2019 121 f. : il. Bibliografia: f. 99-121 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019. Orientador: Prof Dr Alexandre Zirpoli Simões Coorientador: Prof. Dr. Miguel Adolfo Ponce 1. Óxidos de cério 2 Lantânio 3. Monóxido de carbono 4. Materiais nanoestruturados I.Título CDU 620.1(043)
-------	---

Ana Cristina Figueiredo Loureiro
Bibliotecária CRB 8/7094



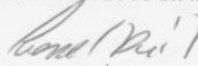
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

LEANDRO SILVA ROSA ROCHA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador / UNESP-FEG


Prof. Dr. MAURÍCIO ANTONIO ALGATTI
UNESP/FEG


Prof. Dr. SERGIO FRANCISCO DOS SANTOS
UNESP/FEG


Prof. Dr. CELSO MANUEL ALDAO
Universidad Nacional de Mar del Plata


Prof. Dr. FRANCISCO MOURA FILHO
UNESP/Campus de Itapira

Março de 2019

DADOS CURRICULARES

LEANDRO SILVA ROSA ROCHA

NASCIMENTO: 16.06.1989 – Goiânia / GO

FILIAÇÃO: Manoel de Araújo Rocha Filho
Lêda Maria e Silva Rocha

FORMAÇÃO ACADÊMICA:

2007/2011	Bacharel em Física Biológica Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE) UNESP/S. J. Rio Preto
2013/2015	Mestre em Ciências, Especialidade Cerâmicos Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG) UNESP/Guaratinguetá
2012/2016	Bacharel em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG) UNESP/Guaratinguetá
2015/2019	Doutor em Ciências, Especialidade Cerâmicos Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG) UNESP/Guaratinguetá

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

RESUMO

Devido à problemática das intoxicações com monóxido de carbono ser responsável pelo maior tipo de envenenamento do século 21, objetivou-se a produção de materiais nanoestruturados a base de céria, pura e dopada com lantânio (La^{3+}), através do método hidrotermal assistido por micro-ondas com posterior deposição na forma de filmes, para caracterização como dispositivos sensores na detecção de atmosfera de CO, por meio da técnica de sonda de duas pontas. O método de síntese empregado foi eficaz na produção de nanopartículas, com dimensões inferiores a 10 nm, apresentando elevada cristalinidade, caracterizada por um ordenamento periódico a curta e longas distâncias, além da ausência de fases secundárias, comprovadas pelas caracterizações realizadas por difratometria de raios-X (DRX), bem como pelas técnicas de espectroscopias Raman, Infravermelho, Ultravioleta-Visível ou ainda por Ressonância Paramagnética de Elétrons. Os filmes depositados apresentaram uma resposta frente ao gás CO extremamente rápida e seletiva, com tempos de resposta em 54, 12, 5.5 e 2 s para as amostras pura e dopadas com lantânio em 4, 8 e 12%, respectivamente. Além da resposta elétrica, os filmes apresentaram ainda uma resposta óptica, com destaque para a amostra com 8%, a qual muda de cor em menos de 1s, a 380 °C sob pressão de 5 mmHg de CO, tornando-se promissores sensores de gás com resposta dupla (óptica e elétrica).

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de cério. Lantânio. Sensores de gases. Monóxido de carbono.

ABSTRACT

Due to the intoxication from carbon monoxide poisoning being responsible for the biggest type of poisoning in the 21st century, this work aimed to develop pure and lanthanum-doped nanostructured ceria-based materials using the microwave assisted hydrothermal (MAH) method with late deposition as films for the characterization as gas sensor devices for CO detection through the two-wire technique. The employed synthesis method proved to be effective in the production of nanoparticles with dimensions below 10 nm, presenting high crystallinity, characterized by a short and long-range order, besides the absence of secondary phases, depicted in the performed characterizations by means of x-rays diffractometry, as well as Raman, FT-IR, UV-Vis and EPR spectroscopies. The as-deposited films showed an extremely rapid and selective response when exposed to CO, with response times of 54, 12, 5.5 and 2 s for pure, 4, 8 and 12% lanthanum-doped samples, respectively. Besides the electrical response, the films showed an optical response, highlighting the sample with 8%, which changes its color in less than 1 s, at 380 °C under a pressure of 5 mmHg of CO, becoming promising dual gas sensors (optical and electric).

KEYWORDS: Cerium dioxide. Lanthanum. Gas sensors. Carbon monoxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Casos de exposição não intencionais ao gás CO, somente nos EUA.....	13
Figura 2 - Sinais mais comuns da intoxicação com CO.....	18
Figura 3 - Diferença entre aquecimento hidrotermal convencional e por micro-ondas.....	21
Figura 4 - Estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita, característica da céria.....	28
Figura 5 - Célula primitiva da estrutura cúbica tipo fluorita demonstrando a substituição dos átomos de cério por lantânio.....	32
Figura 6 - Diagrama ilustrativo do princípio de funcionamento dos sensores de gases condutométricos baseados em óxidos metálicos.....	35
Figura 7 - Representação esquemática da variação de resistência do material sensor quando exposto a uma atmosfera gasosa redutora.....	37
Figura 8 - Esquema de formação da camada de Debye nas partículas de óxidos semicondutores do tipo n. As espécies O ⁻ são liberadas somente a temperaturas maiores do que 520 °C.....	38
Figura 9 - Fluxograma do processo de síntese das nanoestruturas de céria pura e dopada com lantânio através da rota hidrotermal micro-ondas.....	41
Figura 10 - (a) Ilustração da etapa de pesagem dos precursores em balança analítica. (b) Etapa de ajuste de pH com auxílio de pHmetro digital de bancada.....	42
Figura 11 - Autoclave de Teflon [®] com seus componentes: (A) Sistema de encaixe com (I) parafusos; (B) Copo de Teflon [®] o qual é inserido em C, sistema de medida de pressão (D), válvula de escape (E), tampa metálica (F) e local de inserção do (G) termopar.....	43
Figura 12 - Equipamento de micro-ondas adaptado para síntese de materiais eletrocerâmicos.	44
Figura 13 - (a) Solução obtida após processo de centrifuga e lavagem, (b) Estufa utilizada para a secagem da solução e (c) nanopó obtido após secagem.....	44
Figura 14 - Equipamento difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000.....	45
Figura 15 - Procedimentos de obtenção dos filmes sensores além de ilustração da etapa de caracterizações elétricas, realizada em dispositivo para caracterização optoeletrônica de materiais.....	52
Figura 16 - Série de substratos prontos para limpeza e deposição dos filmes sensores.....	52
Figura 17 - Etapa de lavagem dos substratos em banho de ultrassom.....	53

Figura 18 - Dispositivo para caracterização optoeletrônica de materiais utilizado para as medidas elétricas frente a atmosfera de CO.....	54
Figura 19 - Equipamento TOPCOM SM-300 utilizado para a microscopia eletrônica de varredura.....	55
Figura 20 - Equipamento para tomada das medidas elétricas com sonda de duas pontas utilizado na caracterização da resposta sensora dos filmes de céria.....	57
Figura 21 - Difratoogramas de raios-X das amostras de céria pura e dopadas com lantânio, obtidas pela rota HAM em 8 min de síntese a 100 °C.....	60
Figura 22 - Distribuições dos tamanhos de partículas determinados, para os sistemas de céria pura (a), e modificados com 4% (b), 8% (c) e 12% (d) de lantânio.....	63
Figura 23 - Espectros de FT-IR das amostras de céria pura e dopadas, sintetizadas a 100 °C por 8 min.....	65
Figura 24 - Espectros Raman das estruturas de céria pura e modificadas com lantânio, obtidas pelo método HAM.....	68
Figura 25 - Gráficos de Tauc das amostras de céria pura e dopadas com lantânio, obtidas pelo método HAM.....	71
Figura 26 - Espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras de céria pura e dopadas com com lantânio em 4, 8 e 12%.....	73
Figura 27 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras de céria pura (a) e dopadas com (b) 4, (c) 8 e (d) 12% de lantânio obtidas pelo método HAM, com seus respectivos padrões de difração de elétrons em área selecionada (SAED).....	75
Figura 28 - Ilustração do filme de céria depositado em substrato de alumina, com as trilhas interdigitadas de platina (Pt).....	78
Figura 29 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de céria, (a) puro e dopados com lantânio em (b) 4, (c) 8 e (d) 12% além da seção transversal dos filmes (a) e (d).....	79
Figura 30 - Porosidade média dos filmes de céria pura e dopada com lantânio.....	80
Figura 31 - Gráficos de resistência elétrica relativa x temperatura para os filmes de céria (a) pura, e dopada com (b) 4, (c) 8 e (d) 12 % La, frente a atmosfera de monóxido de carbono em 50mmHg.....	82

Figura 32 - Medidas elétricas de resistência em função do tempo, em distintas atmosferas, para os filmes sensores, a base de céria pura (a), e dopada com lantânio em 4 (b), 8 (c) e 12 % (d).....	86
Figura 33 - Caracterização do filme CeO ₂ :8% La com fotodiodo RGB.....	90
Figura 34 - Análise de XPS das espécies C 1s, Ce 3d e O 1s para as amostras pura e modificadas com 8% antes e após exposição ao CO.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos sintomas de intoxicação de acordo com os níveis de COHb no sangue.....	18
Tabela 2 - Verificação das regras de Hume-Rothery para o sistema céria-lantânio.....	33
Tabela 3 - Parâmetros utilizados no cálculo do tamanho de cristalito por Debye-Scherrer, bem como os valores obtidos para d (nm) e microdeformação na rede.....	61
Tabela 4 - Valores de área de superfície específica obtidos pelo método BET.....	64
Tabela 5 - Análise das razões de O 1s de espécies de oxigênio defeituosas e de oxigênio da rede e concentrações relativas de espécies Ce^{3+} na superfície.....	96

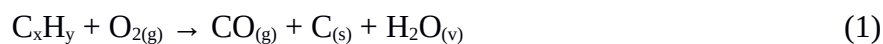
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	INTOXICAÇÕES COM MONÓXIDO DE CARBONO (CO _(g)).....	17
3.2	SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (HAM).....	20
3.3	ÓXIDO DE CÉRIO (CeO ₂) E SUAS APLICAÇÕES.....	27
3.4	MODIFICAÇÃO DA CÉRIA COM LANTÂNIO (La).....	30
3.5	SENSORES DE GASES ÓXIDOS SEMICONDUTORES DO ESTADO SÓLIDO..	34
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	41
4.1	SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (HAM).....	41
4.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOPÓS.....	45
4.2.1	Análise por Difratomia de Raios-X (DRX).....	45
4.2.2	Medidas de área de superfície específica (BET).....	46
4.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	47
4.2.4	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	48
4.2.5	Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	49
4.2.6	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR).....	49
4.2.7	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-MET).....	50
4.3	DEPOSIÇÃO DOS FILMES SENSORES (SCREEN-PRINTING).....	51
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SENSORES.....	55
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV).....	55
4.4.2	Caracterizações elétricas com sonda de duas pontas.....	56
4.4.3	Caracterização óptica dos filmes sensores.....	57
4.4.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	RESULTADOS DA SÍNTESE HIDROTERMAL MICRO-ONDAS.....	59
5.1.1	Difratomia de raios-X (DRX).....	59
5.1.2	Distribuição de tamanho de partículas e área de superfície específica.....	63
5.1.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	65
5.1.4	Espectroscopia de espalhamento Raman.....	68

5.1.5	Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	71
5.1.6	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR).....	73
5.1.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-MET).....	75
5.2	RESULTADOS DOS FILMES SENSORES A BASE DE CÉRIA.....	78
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão por campo.....	78
5.2.2	Caracterizações elétricas com sonda de duas pontas.....	82
5.2.3	Caracterização óptica do filme sensor.....	91
5.2.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).....	92
6	CONCLUSÃO.....	101
	REFERÊNCIAS.....	103
	APÊNDICE A.....	126

1 INTRODUÇÃO

A intoxicação por inalação do gás monóxido de carbono ($\text{CO}_{(g)}$) consiste do tipo mais comum de envenenamento do século 21 (PROCKOP; CHICHKOVA, 2007). As duas formas mais comuns de intoxicação com CO são provenientes da inalação de fumaça de incêndios e gases expelidos de motores, além ainda da utilização de churrasqueiras à carvão em ambientes indevidos, sem ventilação (RAUB, 1980; VARON et al., 1999). Presente em diversos países, como no caso da União Europeia, Ásia, Estados Unidos da América, e até mesmo América do Sul, a intoxicação ocorre em função da inalação do gás, oriundo da reação de combustão incompleta de hidrocarbonetos, a qual também pode ser gerada em fogões ou fornos residenciais, bem como em aquecedores de água ou climatizadores de ambiente (YURTSEVEN et al., 2015), segundo a equação (1), em sua forma generalizada:



Em média, um total de 20.000 casos por ano são reportados, somente nos Estados Unidos da América, relacionados à exposição ao gás CO sendo que quase 90% dos incidentes ocorrem dentro da própria residência da vítima, como observado na Figura 1.

Figura 1 - Casos de exposição não intencionais ao gás CO, somente nos EUA.



Fonte: Próprio autor.

Para se ter idéia, no período de 1999 a 2010, houve um total de 5.149 mortes por intoxicação de CO não-intencional, não relacionadas à incêndios, apenas nos

Estados Unidos da América (EUA), uma média de 430 mortes por ano (XU, 2014). No período de 2005 a 2015, um total de 880 mortes por intoxicação com CO foram relatadas, exclusivamente devido ao uso de equipamentos movidos a motor. Desse total, 773 envolveram o uso de geradores, como fonte alternativa de eletricidade, sendo que em 75% dos relatos, as mortes ocorreram com os indivíduos em sua residência. Em 63% dos incidentes fatais (427 de 677) e 59% das mortes por envenenamento com CO (519 de 880), a presença de sensores de gases na forma de alarmes, no local do incidente, é desconhecida ou não reportada (HNATOV, 2016).

O gás monóxido de carbono reduz o transporte de oxigênio (O_2) aos tecidos de diversas maneiras, combinando-se com a hemoglobina para formar a carboxiemoglobina (COHb) e consequentemente dificultando o transporte de oxigênio às células. Além disso, este se liga à mioglobina e citocromo oxidases, podendo levar ao envenenamento subagudo, agudo, crônico ou oculto. Em função da exposição ao CO, tecidos podem ser permanentemente lesionados quando níveis sanguíneos de carboxiemoglobina (COHb) ultrapassam 20% (SANDILANDS; BATEMAN, 2009).

A COHb é prontamente absorvido sem sofrer alteração pelos pulmões, levando à hipóxia (oxigenação insuficiente das células), associada à danos cardíacos bem como neurológicos em decorrência do stress oxidativo gerado em função da exposição ao gás. Danos ao sistema nervoso central (SNC) como resultado da hipóxia podem levar à insuficiência cardiovascular, além de hipotensão muscular devido à uma afinidade do gás CO com a hemoglobina 200 vezes superior quando comparada ao oxigênio (GOZUBUYUK et al., 2017).

Com relação aos sintomas da exposição ao gás, é importante ressaltar que nem todos os pacientes desenvolvem o mesmo quadro clínico, pois apesar da relação geral entre dose e resposta, existem também fatores específicos do paciente que contribuem para sua elevada variação (RODERIQUE et al., 2015). Portanto, entender a patofisiologia dos vários sinais e sintomas da intoxicação por CO e quais terapias específicas poderiam contra-atacar cada efeito permitiram tratamentos mais individualizados e com melhores resultados. Entretanto, melhor seria garantir a prevenção desses casos. Dessa forma, alternativas de baixo custo para a solução do problema incluem a instalação de mecanismos de corte baseados em sensores de gases (HAMPSON; DUNN, 2015), com o intuito de alertar a presença de compostos tóxicos, evitando contaminações e possíveis mortes.

A tecnologia de sensores corresponde a uma das mais importantes tecnologias-chave do futuro, com um número crescente de aplicações, tanto no setor industrial quanto no privado. Ao se tratar do controle de processos técnicos, monitoramento do ambiente, e automóveis, sensores de gases são os mais utilizados, fazendo com que o desenvolvimento de sensores eletroquímicos do estado sólido mais rápidos e sensíveis, impulsionados por estratégias baseadas na nanociência e nanotecnologia sejam alvo de intensa pesquisa (MADURATIVEERAN; JIN, 2017). Um sensor consiste de um dispositivo que produz uma resposta frente a exposição à algum estímulo, através da geração de um sinal de saída, correspondendo à um alerta através da variação de uma ou mais propriedades do sensor, tais como massa, condutividade elétrica, capacitância, coloração, etc. Portanto, sensores nos permitem monitorar o ambiente a nossa volta, além de utilizar tal informação para diferentes objetivos (KALE; JAFFERSON, 2016; RITTER et al., 2017).

Em um ambiente de laboratório, compostos que necessitam ser detectados, tais como compostos gasosos podem convencionalmente ser medidos por meio de técnicas tais como Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) ou Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectrometria de Massa ou Cromatografia Gasosa. Apesar desses métodos serem precisos e altamente seletivos, permitindo a detecção de um único composto, em uma mistura de gases, em concentrações baixas, sua aplicação é limitada pelo elevado custo, complexidade de instrumentação, e elevado tamanho físico dos equipamentos. Portanto, para aplicações móveis de baixo custo, sensores de gases do estado sólido são comumente utilizados (CHENG et al., 2011).

Dessa forma, fez-se uso da técnica de síntese Hidrotermal Assistida por micro-ondas (HAM), a qual permite a obtenção de materiais altamente cristalinos, com fácil controle de morfologia, em tempos e temperaturas de síntese extremamente reduzidos (8 min / 100 °C) (DEUS et al., 2014) quando comparados à outros métodos, tais como Pechini (KNOBLAUCH; SIMON; SCHMÜCKER, 2017) ou Hidrotermal convencional (MENG et al., 2016a). As nanoestruturas de céria (CeO_2) modificadas com Lantânio (La) obtidas, as quais vem demonstrando crescente destaque em aplicações tecnológicas (DA SILVA et al., 2017; HEIDENREICH et al., 2015; YE et al., 2017), foram depositadas na forma de filmes para caracterização como sensores de gás para $\text{CO}_{(g)}$.

2 OBJETIVOS

Tendo em vista a problemática de envenenamento decorrente da inalação do gás monóxido de carbono ($\text{CO}_{(g)}$) e a possibilidade de contribuição para uma possível solução dessa questão através da utilização de sensores de gases do estado sólido, esse trabalho objetiva sintetizar nanoestruturas de céria puras e modificadas com lantânio ($\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{La}_x\text{O}_2$) em diferentes concentrações ($x = 4, 8, 12 \%$), obtidas através da rota Hidrotermal Assistida por Micro-ondas (HAM), depositá-las na forma de filmes finos pela técnica de *screen-printing* e caracterizá-las frente a tal atmosfera, através da técnica de sonda de duas pontas em dispositivo para caracterização optoeletrônica de materiais, com depósito de patente na Argentina (INPI - ARG) 2015 01 03 953 e no Brasil (INPI - BR) 10 2016 028383 3.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obter as nanoestruturas na forma de pós ultrafinos, com elevada cristalinidade, boa distribuição granulométrica e elevada área de superfície através do processo HAM, variando-se a quantidade de La^{3+} , controlando-se os parâmetros de síntese (temperatura, tempo, taxa de aquecimento e pH) já otimizados para a obtenção de céria e reportados em literatura.
- b) Realizar estudo da influência da adição de modificadores (La^{3+}) nas propriedades estruturais/microestruturais e morfológicas desses nanomateriais através de diversas técnicas de caracterização, tais como Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET), Espectroscopias no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR).
- c) Compreender a propriedade sensora dos filmes frente ao gás $\text{CO}_{(g)}$, em função da alteração na quantidade de íons La^{3+} e consequente influência na criação de defeitos cristalinos por meio de estudos de caracterização avançada, tal como pela técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons ejetados por Raios-X (XPS), a fim de caracterizar o sistema céria lantânio antes e após contato com atmosfera de monóxido de carbono, permitindo a quantificação dos átomos de Ce^{+4} e Ce^{+3} e a correlação com sua dupla resposta sensora.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INTOXICAÇÕES COM MONÓXIDO DE CARBONO (CO_(g))

O monóxido de carbono (CO) é um gás inodoro, incolor, não-irritante e altamente tóxico, responsável por inúmeros casos de envenenamento a cada ano, proveniente da combustão incompleta de hidrocarbonetos, em sua maioria gerados em sistemas de aquecimento com mal funcionamento, ou devido à utilização de equipamentos a combustão em locais com ventilação inadequada, incluindo churrasqueiras ou geradores a gasolina, entre diversos outros dispositivos comumente utilizados no dia a dia (BLEECKER, 2015).

A intoxicação com monóxido de carbono consiste de uma forma de envenenamento potencialmente fatal (YURTSEVEN et al., 2015), pois uma vez inalado, se liga à hemoglobina para formar a carboxiemoglobina (COHb) com uma afinidade 200 vezes superior à do oxigênio, gerando uma redução no transporte de oxigênio, levando conseqüentemente à hipóxia (entrega reduzida de oxigênio às células).

O envenenamento pelo gás CO pode ser agudo (exposição de até 24 h) ou crônico (exposição superior a 24 h, incluindo exposições intermitentes) e a sua intensidade depende de ambos fatores ambientais e humanos, tais como concentração relativa do gás no ar, ventilação ambiente, pressão atmosférica, doença cardiovascular ou cerebral preexistente, taxa metabólica, duração da exposição e função pulmonar, existindo portanto uma ampla gama de sintomas não específicos que podem ser temporários ou permanentes, os quais dificultam o diagnóstico e o tratamento (SYKES; WALKER, 2016). Os sinais físicos mais comuns relacionados à intoxicação por CO caracterizam-se como dores de cabeça, tontura, perda de orientação, náusea e vômitos, respiração pesada e ofegante, perda de consciência e consequentes desmaios, como observado na Figura 2, além de outros efeitos menos perceptíveis tais como aumento da aglomeração de eritrócitos e aumento da viscosidade do sangue (OZTURK et al., 2015), além de sintomas neurológicos e danos cerebrais (PARK et al., 2014).

Figura 2 -Sinais mais comuns da intoxicação com CO.



Fonte: Adaptado de https://www.rvworldstore.co.nz/media/wysiwyg/Blog/carbon_monoxide_poisoning-770x439_c.jpg (2019).

O gás CO é prontamente absorvido pelos pulmões, e em seguida pode ligar-se à hemoglobina (90%) ou raramente (10%) à mioglobina e citocromo Oxidase. Baseado nos níveis de carboxiemoglobina presentes no sangue, pode-se relacionar alguns sintomas, como observado na Tabela 1 (GOZUBUYUK et al., 2017).

Tabela 1 - Classificação dos sintomas de intoxicação de acordo com os níveis de COHb no sangue.

Níveis de carboxiemoglobina (COHb)	Sintomas
10 – 20 %	Náusea, fadiga, taquipneia (aceleração do ritmo respiratório), confusão, tontura
21 – 30 %	Dor de cabeça, dispneia (dificuldade respiratória), angina (dor no peito), deficiência visual, fraqueza muscular, percepção sensorial reduzida
31 – 40 %	Tontura, confusão, náusea e vômito
41 – 50 %	Desmaio, mudanças no estado de consciência, taquicardia e taquipneia
51 – 60 %	Convulsões, coma, acidose severa
> 60 %	Morte

Fonte: Gozubuyuk et al. (2017).

Para se ter ideia da grandiosidade do problema das intoxicações, somente nos Estados Unidos da América são reportadas em torno de 20.000 visitas à departamentos de emergência além de 500 mortes anuais, excluindo-se as mortes devido à inalação de fumaças de incêndio, sendo mais comuns em homens, durante o

inverno e envolvendo aquecedores a gás ou equipamentos para cozimento (RODERIQUE et al., 2015). Casos de envenenamento espalhados por todo o globo podem ser observados, como no caso do estado do Paraná (PR), na região Sul do Brasil, onde ocorrem em média 8 mortes por ano (CORPO DE BOMBEIROS DO PARANÁ, 2017), ou no caso da Argentina que reporta em média 200 mortes por ano (DIA, 2017). O problema torna-se ainda mais impactante em países de baixa renda, devido à dependência em utilizar carvão e combustíveis de biomassa, incluindo madeira, resíduos de colheita e esterco animal como a principal fonte de energia para o cozimento, aquecimento e iluminação doméstica, responsáveis por emitirem poluentes atmosféricos perigosos, tais como matéria particulada, gás CO e outros compostos orgânicos tóxicos (BARTINGTON et al., 2017).

Do ponto de vista da saúde pública, o envenenamento com CO pode ser a causa de mais de 50% dos casos fatais em diversos países industriais (PETELSKA; KOTYŃSKA; FIGASZEWSKI, 2015). Nos casos em que a vítima sobrevive a fase aguda da intoxicação, o cérebro e o coração correspondem aos órgãos mais afetados devido à sua elevada necessidade de oxigênio, fazendo com que até dois terços dos pacientes apresentem quadros mais severos, tais como de leucoencefalopatia, geralmente em torno de 2 a 40 dias (VARRASSI et al., 2017), danos agudos ao miocárdio (LI et al., 2015), entre outros danos ao sistema nervoso central (SNC), através da produção de radicais livres os quais podem levar a oxidação de proteínas e ácidos nucleicos essenciais, gerando danos irreversíveis aos neurônios (VELIOGLU; GÜMÜCS; HÜSMEN, 2013).

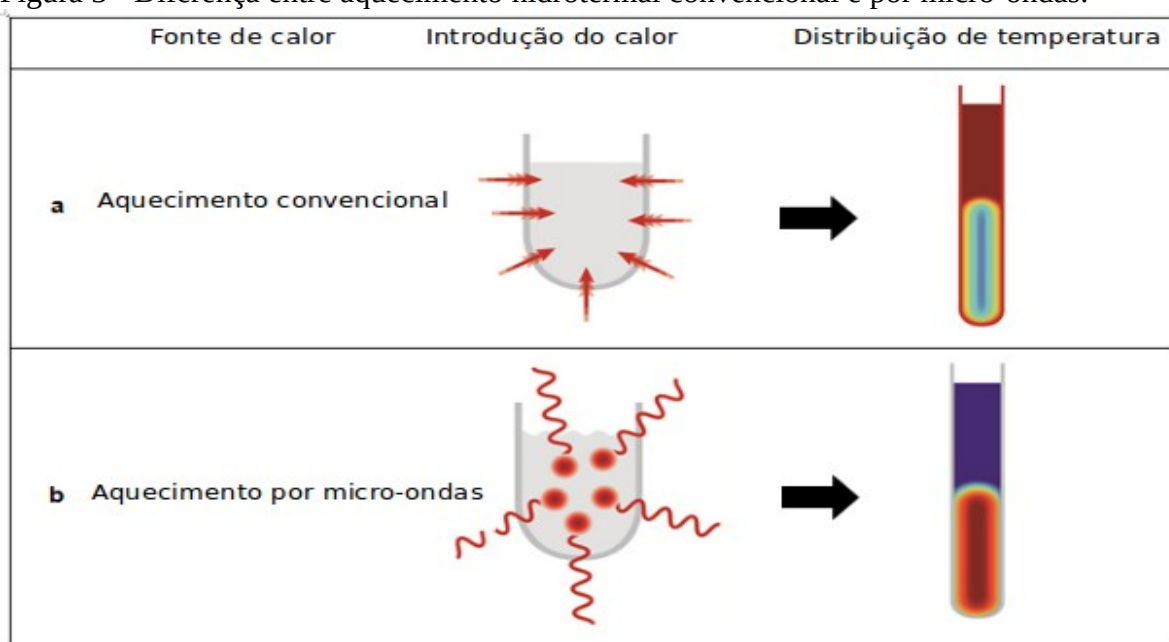
Com relação ao tratamento de envenenamento por CO, o primeiro passo consiste em remover a vítima do ambiente tóxico e aplicar oxigenação para reverter disfunções metabólicas celulares, assegurando-se das funções vitais através de monitoramento cardiopulmonar contínuo. Um tratamento para hipóxia deve ser iniciado e, se necessário, deve-se administrar terapia de oxigênio hiperbárico, para casos em que há perda de consciência ou visão, bem como para níveis de COHb superiores a 25% (ERNST; ZIBRAK, 1998), uma vez que a meia-vida do gás CO é de aproximadamente 5 h em atmosfera ambiente, 1:30 h em ambiente com 100% de oxigênio e 25 min durante tratamento em oxigênio hiperbárico à pressão de 3 atm (BURNEY; WU; NEMIROFF, 1982).

3.2 SÍNTESE HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (HAM)

O efeito do aquecimento por micro-ondas foi descoberto acidentalmente em 1945 por Percy LeBaron Spencer, o qual teve uma barra de chocolate em seu bolso derretida enquanto trabalhava com aplicações de micro-ondas em radares (ZHU; CHEN, 2014). As micro-ondas consistem de uma forma de radiação localizada no espectro eletromagnético entre 300 MHz e 300 GHz, uma região compreendida entre o infravermelho e as ondas de rádio, correspondendo a comprimentos de onda entre 1 cm e 1 m (KOSTAS; BENEROSO; ROBINSON, 2017). Devido a utilização da banda de micro-ondas para telecomunicações, os comprimentos de onda dos equipamentos industriais e residenciais são regulados internacionalmente, a fim de evitar interferências, geralmente utilizando frequências de 2,45 GHz ou 900 MHz e comprimento de onda da ordem de 12,4 cm, enquanto outras faixas são reservadas para aplicações industriais e médicas (KAPPE; STADLER, 2005).

É interessante ressaltar ainda que devido à maior eficiência no aquecimento seletivo, essa é considerada uma técnica mais amigável ao meio ambiente, necessitando de menos energia e menos tempo de processamento (BERNARDO et al., 2017) quando comparada a processos de aquecimento convencional. Além disso, evita certas inconveniências do método hidrotermal convencional, tais como gradiente de temperatura através da solução, condições reacionais não-uniformes além de cinética de cristalização lenta (PHURUANGRAT; THONGTEM; THONGTEM, 2017), como observado na Figura 3. Dessa forma, consegue-se reduzir o custo do processamento envolvido, obtendo materiais de tamanho nanométrico com elevada cristalinidade e pureza (PHURUANGRAT et al., 2016; WANG et al., 2016).

Figura 3 - Diferença entre aquecimento hidrotermal convencional e por micro-ondas.



Fonte: Modificado de https://wiki.anton-paar.com/wp-content/uploads/05_microwave-heat-introduction.jpg (2019).

Em se tratando dos fundamentos por trás do aquecimento com micro-ondas, esse ocorre devido a dois mecanismos principais, os quais, de forma eficaz, induzem um rápido aquecimento quando em contato com moléculas ou íons polares: (i) rotação dipolar ou (ii) condução iônica. As rotações dipolares são caracterizadas por interações que ocorrem quando moléculas polares tentam se realinhar com as rápidas oscilações do vetor campo elétrico das micro-ondas, fenômeno responsável por gerar perdas através da geração de calor por meio da fricção molecular e das perdas dielétricas (AGUILAR-REYNOSA et al., 2017). No caso dos íons, quando presentes em solução, se movem com relação ao campo, e devido às grandes flutuações envolvidas (íons movendo-se em direções alternadas), geram aquecimento local em função do atrito e das colisões. Amostras semicondutoras aquecem-se quando íons ou elétrons em seu interior formam uma corrente, e a energia é perdida na forma de calor devido à impedância do material. Quando uma solução absorvente é colocado dentro de um campo elétrico alternado, a energia é irreversivelmente absorvida, a qual resulta em um rápido aquecimento volumétrico (MOTASEMI; AFZAL, 2013). Por se tratarem de fenômenos mecânico-quânticos da interação da radiação com a matéria,

insolúveis do ponto de vista clássico, tais mecanismos não são completamente compreendidos (SUN; WANG; YUE, 2016).

Essencialmente, o aquecimento por micro-ondas consiste de um processo de aquecimento reverso ao hidrotermal convencional, no qual o calor é transferido para a superfície do material, a partir de uma fonte externa de calor, por condução, convecção ou radiação e é então transferido em direção às regiões mais frias, no volume do material, por condução térmica. Esse mecanismo de aquecimento inverso único oferece muitos benefícios relacionados ao acréscimo da eficiência na transferência de energia e reduções no tempo de processamento para atingir certa temperatura, sendo um processo praticamente instantâneo (RANA; RANA, 2014; SCHMIDT; GONJAL; MORÁN, 2015).

A relativa extensão do aquecimento por micro-ondas em qualquer solução pode ser determinada por um termo chamado de coeficiente de perda ($\tan \delta$) definida pela razão entre o fator de perda dielétrica (ϵ''), relacionado à habilidade da solução em converter a energia eletromagnética armazenada em calor através da relaxação das moléculas polarizadas, e a constante dielétrica (ϵ'), relacionada à habilidade da solução em armazenar a energia eletromagnética através do mecanismo de polarização de cargas vizinhas, caracterizadas como as duas propriedades fundamentais que medem a resposta de um material a um campo elétrico, expressa através da relação $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Componentes presentes na solução com elevado valor de $\tan \delta$ atingem maiores valores de temperatura, se comparados a componentes com menores perdas. Considerando a existência de vários mecanismos de polarização (dipolar, interfacial, iônico e eletrônico), as propriedades dielétricas efetivas podem ser descritas através das equações (2) e (3) (BHATTACHARYA; BASAK, 2016):

$$\epsilon' = \epsilon'_{\text{dipolar}} + \epsilon'_{\text{interfacial}} + \epsilon'_{\text{iônico}} + \epsilon'_{\text{eletrônico}} \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_{\text{dipolar}} + \epsilon''_{\text{interfacial}} + \epsilon''_{\text{iônico}} + \epsilon''_{\text{eletrônico}} + \sigma/(2\pi f) \quad (3)$$

Onde σ corresponde a condutividade do material e f a frequência da radiação, sendo este termo correspondente às perdas por condução e o restante às perdas dielétricas. A profundidade de penetração das radiações de micro-ondas é inversamente proporcional ao fator de perda. Solventes e materiais com altos fatores

de perda possuem baixa profundidade de penetração. No caso da água, que é o solvente mais comumente utilizado, a profundidade de penetração, em temperatura ambiente, é de alguns poucos centímetros, sendo que o fator de perda decresce com a temperatura, ou seja, a absorção de radiação decresce com temperaturas mais elevadas, sendo reportado uma redução de até 72% no fator de perda, com um aumento de temperatura de 22 para 99 °C, e frequência de 2,45 GHz. Dessa forma, a profundidade de penetração da radiação é beneficiada com o acréscimo de temperatura, passando de 1,8 cm para 4,8 cm (HORIKOSHI et al., 2009) em 99 °C, sendo mais que suficiente para transpassar todo o volume de solução utilizado na célula reacional de Teflon[®], do equipamento utilizado neste trabalho, a qual possui em torno de 4,0 cm de diâmetro.

A energia das micro-ondas não é elevada o suficiente para quebrar ligações químicas em geral, uma vez que a energia de um fóton em frequência de 2,45 GHz é de $1,0 \times 10^{-5}$ eV e as energias em 0,3 e 30 GHz, por exemplo, são de $1,2 \times 10^{-6}$ e $1,2 \times 10^{-3}$ eV respectivamente (NUCHTER et al., 2004), sendo mais baixas que as energias envolvidas no movimento Browniano, sendo responsáveis por afetar somente as rotações moleculares (KAPPE, 2004), acelerando ambos processos de nucleação e crescimento (JHUNG et al., 2007).

O trabalho pioneiro em síntese de materiais inorgânicos assistida por micro-ondas foi reportado pela primeira vez em meados da década de 80, no qual esferas de titânia foram preparadas com morfologias bem definidas e estreita distribuição de tamanho de partículas (KOMARNENI; ROY, 1985), entre outros materiais, tais como TiO₂, ZrO₂ e Fe₂O₃ e óxidos ternários tais como BaTiO₃ e KNbO₃ (KOMARNENI; ROY; LI, 1992) revelando uma tecnologia de síntese química rápida extremamente promissora para a obtenção de materiais em minutos, ao invés de horas ou mesmo dias geralmente necessários em métodos convencionais, apresentando um baixo custo energético atrelado a uma alta eficiência na produção de novos materiais com aplicações diversas.

Um dos fatores cruciais para a síntese hidrotermal micro-ondas corresponde aos solventes, os quais desempenham um papel fundamental na síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, uma vez que a polaridade desses compostos influencia diretamente na penetração da radiação na solução e conseqüentemente na eficiência dos processos de nucleação e crescimento (KOMARNENI; ROY; LI, 1992). Quanto

mais polar o solvente, maior sua habilidade em absorver a energia da radiação, levando a um rápido acréscimo de temperatura. A eficiência do aquecimento depende fortemente das propriedades físico-químicas do sistema, uma vez que o uso de solventes com boa absorção resulta em altas taxas de aquecimento. Os solventes utilizados no aquecimento por micro-ondas podem ser classificados com base em seu fator de perda ($\tan \delta$): alta ($> 0,5$), média ($0,1 - 0,5$) e baixa ($< 0,1$) (DALLINGER; KAPPE, 2007).

Entre os solventes comumente utilizados para a preparação de nanoestruturas inorgânicas assistida por micro-ondas, água ($\tan \delta = 0,1$) e álcoois são bons solventes para esse tipo de aquecimento. Entretanto, as propriedades dielétricas dos solventes se alteram com a temperatura (KAPPE, 2004), como por exemplo no caso do etanol que é um bom absorvedor de micro-ondas em temperatura ambiente, com um fator de perda de 0,9 o qual decresce para 0,3 a 100 °C (ROBINSON et al., 2010). Muitos dos solventes orgânicos, tal como o etanol são aquecidos por micro-ondas através do mecanismo de polarização dipolar, e sua habilidade em absorver energia decresce com a temperatura devido à viscosidade do *bulk* e ao atrito molecular reduzidos. Os líquidos iônicos, os quais são aquecidos por mecanismos de condução iônica, apresentam uma capacidade de elevar a absorção de energia com o aumento de temperatura, tal como no caso da 1-Butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato ($C_8H_{15}N_2 F_6P$), que tem um aumento do fator de perda de 0,185 para 1,804, de 20 para 100 °C (BAGHBANZADEH et al., 2011).

Outro fator que auxilia na síntese assistida por micro-ondas consiste da utilização de um sistema reacional fechado, o qual permite elevar a temperatura do sistema a valores maiores que os valores convencionais de ponto de ebulição (P.E) do respectivo solvente em uso. O processo é conhecido como solvothermal quando solventes distintos da água estão presentes, ou hidrotermal quando somente água é utilizada para dissolução dos precursores. Esses processos levam vantagem com relação à solubilidade e reatividade elevadas em condições de temperatura e pressão favorecidas pela radiação de micro-ondas, permitindo a obtenção de materiais inorgânicos nanoestruturados com tempos e temperaturas substancialmente inferiores àsquelas requeridas por métodos tradicionais, tal como a síntese do estado sólido (TANG et al., 2017; WU et al., 2011). Além disso, diferentemente dos métodos de coprecipitação e sol-gel, os quais também permitem obter materiais em temperaturas

consideravelmente baixas, os produtos da síntese hidrotermal são extremamente cristalinos, não necessitando de tratamento térmico posterior (LAUBENDER et al., 2016). É importantíssimo ressaltar que as pressões geradas na célula reacional devem serem estimadas com antecedência, e ainda monitoradas durante o processo de síntese por questões de segurança, pois caso a pressão atinja níveis muito elevados, a célula reacional pode explodir (ROBINSON et al., 2010).

Em se tratando da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM) para a obtenção de óxidos metálicos semicondutores nanoestruturados, considerável esforço tem sido empregado devido às suas interessantes propriedades físicas e químicas, tais como elevada estabilidade química e estrutural, além de ampla possibilidade de aplicações, geralmente partindo-se de um sal metálico solúvel em água, que é adicionado à um agente mineralizador, geralmente alcalino, a fim de elevar o pH do sistema, conseqüentemente, elevando-se a solubilidade da solução quando em temperatura crescente, conforme a tabela de solubilidades da IUPAC (SIEKIERSKI; MIODUSKI; SALOMON, 1983). Nanoestruturas de óxidos metálicos de variadas propriedades e aplicações tem sido produzidos pela rota hidrotermal micro-ondas, com quase 3.500 resultados encontrados na base de dados [ScienceDirect](#) (Março/2019), como por exemplo a nano hematita (Fe_2O_3) obtida com auxílio de dispersante (carboximetilcelulose) e surfactante hidrazina (N_2H_4) com propriedades promissoras para aplicações em catálise (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004) ou os nanofios de céria (CeO_2) aplicados para degradação de alaranjado de metila ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$), utilizado como agente marcador, o qual contém enxofre, apresentando eficiência de 98% em 100 min de tratamento (PHURUANGRAT; THONGTEM; THONGTEM, 2017a), ou mesmo os nanofios de óxido de zinco (ZnO) com tamanho de cristalito, obtido por Debye-Scherrer da ordem de 24 nm e uma transição óptica direta, obtida por UV-Vis, da ordem de 3,17 eV (OCAKOGLU et al., 2015), assim como nanocompósitos de ZnO /grafeno com elevada seletividade e resposta como sensor de gás para NO_2 (KIM et al., 2017b), entre outros diversos exemplos encontrados em literatura (CABELLO; DAVOGLIO; PEREIRA, 2017; KEE et al., 2017; LI et al., 2018; PARADELAS et al., 2017).

Entretanto, em se tratando da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas para a produção de sistemas a base de céria (CeO_2), não são encontrados tantos trabalhos reportados, apresentando menos de 200 resultados na base de dados *ScienceDirect*

com as palavras-chave: “*microwave assisted hydrothermal synthesis*” e “*CeO₂*” (Março/2019). Com o intuito de contribuir com o desenvolvimento e a aplicação de sistemas a base de céria, obtidos pelo processo hidrotermal assistido por micro-ondas, nosso grupo de pesquisa otimizou alguns parâmetros de síntese para a obtenção de céria nanoestruturada com elevada cristalinidade, definindo-se um tempo ideal de síntese de 8 min, sendo responsável por obter partículas com menor aglomeração e distribuição mais homogênea quando comparados aos tempos de 1, 2 e 4 min (DEUS et al., 2014). Fez-se ainda uma otimização dos agentes mineralizadores, de fundamental importância para ajuste da alcalinidade da solução, através de estudo da influência dos agentes mais comumente encontrados em literatura, sendo esses o hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH₄OH). Observou-se que o tratamento em presença de NH₄OH é inefetivo devido à formação excessiva de aglomerados, enquanto que o sistema obtido com KOH demonstrou-se mais eficaz na síntese de céria, produzindo nanoestruturas menos aglomeradas e mais bem dispersas (DEUS et al., 2013). Posteriormente, (DEUS et al., 2015) e colaboradores realizaram um estudo da influência da adição de lantânio nas propriedades fotoluminescentes das amostras de céria obtidas pela rota HAM a 100 °C durante 8 min, observando-se uma alteração significativa nas faixas e intensidades de emissão, devido às distorções nos grupos octaédricos dos átomos de cério [CeO₈] ou lantânio [LaO₈], favorecendo a formação de níveis intermediários de energia dentro do *band gap* do material, responsáveis por influenciarem nos processos de emissão fotoluminescente.

Dessa forma, o presente trabalho partiu de certas condições iniciais já otimizadas e preestabelecidas para a produção de sistemas a base de céria através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, com relação à utilização do agente mineralizador KOH (2M), para ajuste do pH = 10, bem como um tempo de síntese de 8 min, a uma temperatura de 100 °C, atingida com taxa de aquecimento de 10 °/min. Portanto, o intuito desse trabalho consiste em analisar a influência da modificação de nanoestruturas de céria com lantânio na aplicação dessas como sensores de gases para CO.

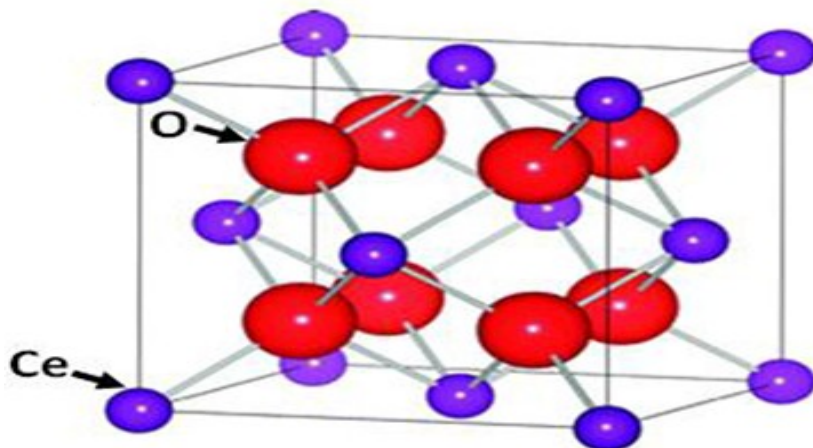
3.3 ÓXIDO DE CÉRIO (CeO₂) E SUAS APLICAÇÕES

O dióxido de cério (CeO₂/céria) é considerado o óxido mais estável dentre os possíveis óxidos formados com o elemento Cério (Ce). Cério é o segundo membro e o elemento mais reativo da série dos lantanídeos. Por ser intrinsecamente eletropositivo, este existe em dois modos de oxidação, Ce³⁺ e Ce⁴⁺. O estado Ce⁴⁺ é considerado eletronicamente mais estável devido à sua estrutura eletrônica [Xe] 4f⁰ ter um estado mais estável do que a configuração [Xe] 4f¹ para o Ce³⁺. O elemento cério tem duas formas de óxido, conhecidos como dióxido de cério (CeO₂), além da estequiometria de sesquióxido (Ce₂O₃), entretanto a estequiometria CeO₂ é comumente chamada de óxido de cério, ou cérria, devido à maior estabilidade termodinâmica quando comparado ao composto Ce₂O₃ (KHARISOV; KHARISSOVA; MÉNDEZ, 2016).

É interessante ressaltar que os elementos lantanídeos, apesar de serem chamados de terras-raras, não são tão raros assim, como no caso particular do elemento cério (Ce) o qual sua abundância na natureza pode ser comparada à de elementos mais comumente encontrados tais como cobre (Cu) e zinco (Zn), geralmente encontrados em conjunto em uma variedade de minerais, tais como a cerianita, monazita, etc. Vale ainda ressaltar que o Brasil é o sétimo maior produtor mineral de terras-raras do mundo, apesar de ser o segundo maior detentor das reservas mundiais, perdendo apenas para a China (CHARALAMPIDES et al., 2015).

O dióxido de cério possui uma estrutura cúbica do tipo fluorita, com grupo espacial Fm-3m, a qual consiste de uma sub-rede cúbica simples de íons oxigênio coordenados octaedralmente e os íons cério coordenados tetraedralmente, como observado na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita, característica da céria.



Fonte: Kharisov; Kharissova; Méndez (2016).

Estudos experimentais baseados na técnica *Density Functional Theory* (DFT), puderam idealizar uma estrutura cristalina com caráter *core/shell* de nanopartículas de céria como sendo formadas por núcleos de dióxido protegidos por camadas de sesquióxido (Ce_2O_3), indicando a presença de íons Ce^{3+} em sua estrutura estequiométrica, a qual explica a excepcional estabilidade das vacâncias de oxigênio presentes na nano céria (GANGOPADHYAY et al., 2014). Ainda com base na teoria de DFT, pode-se prever que as vacâncias de oxigênio criam íons Ce^{3+} , os quais encurtam o *band gap* do material e melhoram a absorção de luz, uma vez que os íons trivalentes são mais fáceis de serem excitados se comparados aos íons tetravalentes sob a mesma fonte de radiação (HUANG et al., 2016).

Por ser um material multifuncional, a céria possui aplicações notáveis em diversos campos, tais como células combustíveis do estado sólido, ou *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)* (SHIMADA; HAGIWARA, 2014; SRIVASTAVA et al., 2014; SUN et al., 2017; YE et al., 2009), as quais são consideradas vantajosas pelo grande potencial em fornecer energia limpa e confiável, uma vez que condutores iônicos baseados em céria possuem grande resistência à deposição de carbono permitindo um transporte eficaz de combustíveis hidrocarbonetos ao anodo (DA SILVA et al., 2017), ou por exemplo em aplicações catalíticas e de fotocatalise (CHANNEI; NAKARUK; PHANICHPHANT, 2017; LIN et al., 2017; LIU et al., 2017a; MAMONTOV et al., 2016; PENG et al., 2018; WILKLOW-MARNELL; JONES, 2017; YOUNIS et al., 2016), devido à tendência em capturar oxigênio decorrente da transição reversível

entre os estados de valência Ce^{3+} e Ce^{4+} , com particular interesse na oxidação do monóxido de carbono.

É importante ressaltar que existem diversos relatos discutindo a influência da morfologia das nanoestruturas na performance de oxidação do CO, e essa tendência também demonstra-se válida no caso de aplicações como sensores de gases. Por exemplo, nanotubos exibem superfícies internas e externas que fornecem sítios ativos para a adsorção dos reagentes, levando à melhor performance catalítica (LU et al., 2016). No entanto, nanofios com baixa área de superfície e elevado diâmetro demonstraram-se extremamente efetivos na oxidação do CO, enquanto nanopartículas, de área de superfície extremamente elevadas, apresentam resposta catalítica inferior (WU; LI; OVERBURY, 2012). Esse comportamento incomum das diversas morfologias é principalmente atribuído às faces cristalinas expostas, uma vez que nanopartículas possuem planos (111) dominantes, enquanto as extremidades dos nanotubos são terminadas por planos (110) e (100), os quais são mais ativos que o plano (111), apresentando portanto propriedades redox superiores para uma atividade catalítica do CO.

Encontra-se ainda potencial para aplicações biomédicas da céria, devido a sua propriedade anti-inflamatória (FOREST et al., 2017; GOLYSHKIN et al., 2016; HASHEM et al., 2015; KOBLYIAK et al., 2017; SEREBROVSKA et al., 2017), sendo um promissor agente anti-obesidade, responsável por reduzir o conteúdo de citocinas (moléculas envolvidas no desencadeamento da resposta imune) pró-inflamatórias além de restaurar o nível de citocinas anti-inflamatórias em ratos (KOBLYIAK et al., 2017). Diversas outras possibilidades, incluindo sua aplicação como material abrasivo (BALAMURUGAN; SAJITH, 2017), supercapacitores (CAO et al., 2017; OJHA et al., 2017), sensoriamento ambiental (UMAR et al., 2015), fotodegradação, produção de hidrogênio solar além de reações foto seletivas (XIE et al., 2017) também podem ser encontradas.

Em se tratando de sistemas de céria com aplicação na área de sensores de gases, em torno de 990 artigos foram encontrados na mesma base de dados ScienceDirect (Março/2019), utilizando-se as palavras-chave: CeO_2 e *gas sensor*. Dentro desse contexto, podem-se citar artigos publicados desde 1988: (i) aplicação de filmes espessos de céria para determinação da composição de misturas de monóxido de carbono e dióxido de carbono CO/CO₂ (MARI; TERZAGHI, 1988), (ii)

desenvolvimento de sensores de dióxido de carbono (CO_2) a base de céria, obtidos pela síntese do estado sólido, com sinterização a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 5h em ar, aplicados no monitoramento da qualidade do ar (MATSUBARA et al., 2000), (iii) sensores de ácido sulfídrico (H_2S) em temperatura ambiente, a base de filmes finos de $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ obtidos por sol-gel (FANG et al., 2000), (iv) filmes espessos de $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2\text{-PdO}_x$ obtidos por sol-gel, aplicados na detecção de CO, apresentando uma temperatura de trabalho entre $120 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ com detecção do gás para concentrações superiores a 40 ppm (KIM et al., 2005), além de (v) nanoestruturas de ZnO-CeO_2 pela rota de co-precipitação, apresentando tempo de resposta de 10 s para atmosfera de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) em temperatura ambiente (FAISAL et al., 2011).

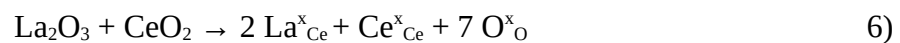
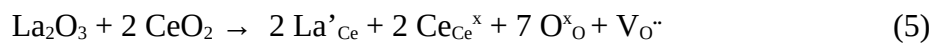
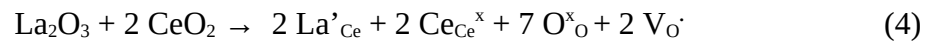
Pesquisadores chineses reportaram nanofibras compostas de SnO_2 dopadas com CeO_2 , em 3, 5, 7 e 10 %, fabricadas pela técnica de *electrospinning*, para detecção de H_2S , apresentando temperatura de trabalho em torno de $370\text{ }^\circ\text{C}$ (QIN et al., 2013). Dessa forma, pesquisadores do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF), lotados na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG), Unesp, Guaratinguetá reportaram a produção de filmes de céria pura, formulados com nanopós obtidos pela rota hidrotermal micro-ondas, a $100\text{ }^\circ\text{C}$, com tempos de síntese de 1, 2, 4 e 8 min, para detecção de atmosfera de monóxido de carbono, com temperatura de trabalho em torno de $380\text{ }^\circ\text{C}$, demonstrando partículas de tamanho nanométrico e uma condução eletrônica dominada por mecanismos de tunelamento (DEUS et al., 2016), reforçando a capacidade de detecção de atmosferas gasosas de materiais nanoestruturados a base de céria.

3.4 MODIFICAÇÃO DA CÉRIA COM LANTÂNIO (La)

Para que algumas características de um material possam ser alteradas, se tornando mais interessantes para certos tipos de aplicações, é muito comum fazer a adição, de forma controlada, de algumas impurezas no material a ser estudado (BAO et al., 2017; KIM; HAN, 2017; LAUBENDER et al., 2016; MURUGAN et al., 2018; YIZHENG et al., 2016).

No caso do óxido de cério, para a formação de vacâncias de oxigênio, é muito comum introduzir átomos de valência distinta, substitucionalmente, em sua estrutura cristalina. Dessa forma, fez-se a modificação do sistema de céria com a introdução de

átomos de lantânio, trivalentes. É importante considerar que devido à configuração eletrônica anômala do elemento Ce, a estrutura do CeO₂ pode conter espécies do tipo Ce(III) e Ce(IV) os quais por sua vez serão substituídos por íons La³⁺, segundo as Equações 4 - 6:

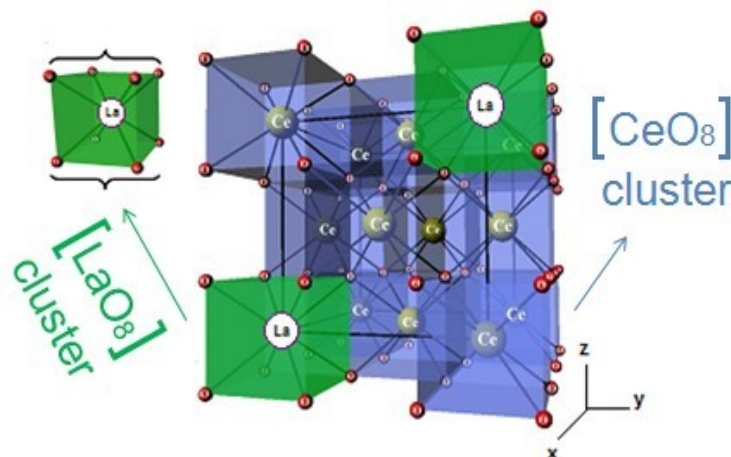


Sendo La'_{Ce} representado pela substituição do íon Ce⁴⁺ por um íon La³⁺, La_{Ce}[×] representando a substituição isovalente, O_O[×] para o íon oxigênio em sua posição de equilíbrio, e V_O[·], V_O^{··} para as vacâncias de oxigênio mono e duplamente ionizadas, segundo a notação de Kröger – Vink (KROGER; VINK, 1954, 1958). Os íons La³⁺, quando adicionados à matriz de CeO₂, substituem os íons Ce⁴⁺, gerando vacâncias de oxigênio para manter o equilíbrio de cargas, as quais são responsáveis por facilitar os mecanismos de transporte de carga e consequentemente melhorar as propriedades desses materiais, sejam elas catalíticas (LIM; CHEONG, 2014) ou sensoras (WANG et al., 2017a). Vale ressaltar que simulações *ab initio* apontam para a possibilidade de criação de ambos os tipos de vacância de oxigênio, mono ou duplamente ionizadas (DAVIES; ROTH, 1991). Em relação à representação da estequiometria do óxido de cério modificado com lantânio (Ce_{1-(3/4)x}La_xO₂), esta foi utilizada em função do elemento La, a ser inserido na rede do CeO₂, possuir estado de oxidação +3, enquanto o Ce, em uma rede cúbica perfeita, apresenta estado +4 (SEO et al., 2016).

O óxido de lantânio (La₂O₃), utilizado nesse trabalho como precursor dos átomos de lantânio no processo de modificação da céria, pode ser encontrado com diversas estruturas cristalinas, tais como hexagonal (h-La₂O₃), com comportamento semicondutor intrínseco tipo-p (MADELUNG; RÖSSLER; SCHULZ, 2000), cúbica (c-La₂O₃), geralmente vista em altas temperaturas, amorfa (a-La₂O₃) ou ainda uma mistura dessas fases, dependendo de certos parâmetros de obtenção e pós-tratamento (WANG et al., 2017c). Para a modificação, esse óxido é primeiramente dissolvido em solução, com auxílio de ácido nítrico (HNO₃, 2M), para dissociação dos íons lantânio

(La^{3+}) os quais serão posteriormente incorporados à matriz cúbica da céria, conforme previsto na Figura 5.

Figura 5 - Célula primitiva da estrutura cúbica tipo fluorita demonstrando a substituição dos átomos de cério por lantânio.



Fonte: Próprio autor.

É importante ressaltar que para realizar uma dopagem, através da introdução de átomos externos à rede da matriz a fim de formar uma solução sólida substitucional livre de impurezas ou fases secundárias, tais como traços de nitratos ou de potássio provenientes dos precursores utilizados, deve-se atentar para as regras de Hume-Rothery, as quais fazem considerações com relação à sua estabilidade levando-se em conta fatores tais como (i) diferença do tamanho atômico dos átomos hospedeiros e modificadores, (ii) eletronegatividade, (iii) estado de valência e (iv) estrutura cristalina (TSAI, 2004). Vale ainda ressaltar que foram encontrados dados reportados em literatura sobre a aplicação das regras de Hume-Rothery para o sistema de céria dopada com lantânio.

Dessa forma, deve-se verificar as condições de diferença de raio iônico a qual deve ser inferior a 15%, além da semelhança na estrutura cristalina, no estado de valência e na eletronegatividade, a fim de satisfazer a formação de uma solução sólida substitucional ilimitada. Nos casos em que uma das condições é insatisfeita, a solubilidade da solução sólida fica limitada, com a possibilidade de inserção de elementos em interstícios, além da formação de fases secundárias (BHADESHIA, 2017; CONSIDINE, 2005; HUME-ROTHERY; HAWORTH; SMALLMAN, 1969;

ZHANG; EVANS; YANG, 2010). Dessa forma, seguem os resultados da verificação das regras de Hume-Rothery, observados na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 - Verificação das regras de Hume-Rothery para o sistema céria-lantânio.

Elemento	La³⁺	Ce⁴⁺
Raio iônico (Å)	1,032	0,87
Estrutura cristalina	hexagonal	cfc
Estado de valência	+3	+4
Eletronegatividade	1,10	1,12

Fonte: Shannon (1976a).

Conforme observado na Tabela 2, a diferença de raio iônico dos elementos La³⁺ e Ce⁴⁺ ultrapassa o limite de 15%, apesar de apresentarem uma elevada proximidade com relação ao estado de valência bem como para a eletronegatividade, o que nos indica uma solubilidade limitada para o sistema de céria modificada com lantânio. De fato, experimentos sugeriram que uma modificação relativamente baixa com lantânio, inferior a 20% em peso molecular, é suficiente para manter o balanço entre a melhoria das propriedades eletrônicas do material em contrapartida às deformações geradas pela dopagem na rede do tipo fluorita (SINGH et al., 2017a).

Um estudo realizado em 2010 reportou os valores de limite de solubilidade de soluções sólidas de céria modificadas com diversos óxidos terras-raras (La, Pr, Sm, Eu, etc), demonstrando um valor de limite de solubilidade de 25% no caso da céria dopada com lantânio, a partir de dados cruzados de análises oriundas de Difratomia de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDX) (ANJANA; JOSEPH; SEBASTIAN, 2010) garantindo que o regime de modificação adotado para esse estudo em particular, de até 12%, não ultrapasse o limite de solubilidade do sistema céria-lantânio conforme mencionado.

3.5 SENSORES DE GASES ÓXIDOS SEMICONDUTORES DO ESTADO SÓLIDO

Sensores de gases baseados em óxidos metálicos semicondutores aplicados para alarmes de gases tóxicos ou explosivos, bem como para o monitoramento da qualidade do ar vem sendo estudados desde a década de 60, por (SEIYAMA et al., 1962). Durante os 50 anos posteriores de pesquisa, diversos esforços foram empregados para um melhor entendimento e desenvolvimento dos sensores de gases baseados em óxidos semicondutores do estado sólido.

Entretanto, alguns aspectos básicos relativos às interações superficiais do gás com o sólido e os mecanismos de condução eletrônica ainda não foram completamente esclarecidos, especialmente para os sensores constituídos de materiais nanoestruturados (HUA et al., 2018), os quais podem apresentar mecanismos de condução baseados em fenômenos distintos, tal como o mecanismo de *hopping*, no qual um portador de carga é transportado por meio de “saltos” quânticos dependentes da temperatura e da concentração de doadores e aceptores, observado em materiais com configurações eletrônicas específicas a base de céria (TULLER; NOWICK, 1977; WUILLOUD et al., 1984).

Devido ao seu longo histórico de aplicações (CHEN et al., 2013; HÜBERT et al., 2011; LEE, 2009; ROCHA et al., 2016), os sensores de gases do estado sólido tem atraído especial atenção no campo de sensoriamento de gases sob condições atmosféricas, devido ao seu baixo custo e flexibilidade da produção, além da simplicidade de uso com uma ampla gama de atmosferas detectáveis (ZHANG et al., 2017).

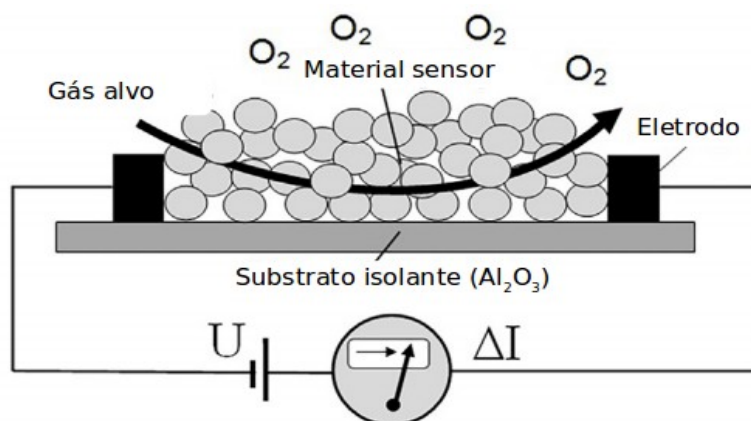
Os sensores de gás existentes operam com princípios de detecção baseados em diferentes tipos de medidas. Para o caso dos sensores condutométricos do estado sólido, pesquisadores demonstraram que a variação elétrica oriunda da interação reversível do gás com a superfície do material é que caracteriza a respostas desses sensores (KOROTCENKOV, 2007). Para avaliar a performance dos sensores de gases, vários indicadores devem ser considerados: (i) sensibilidade, correspondente ao valor mínimo de concentração do gás alvo que permite sua detecção; (ii) seletividade, relacionada a habilidade do gás em identificar uma atmosfera específica dentre uma mistura; (iii) tempo de resposta (t_{resp}), o qual corresponde ao período entre a detecção

do gás e o sinal de alerta; (iv) consumo de energia; (v) reversibilidade, ou seja, a capacidade do material sensor de retornar ao seu “estado fundamental”; (vi) capacidade de adsorção, além de (vii) custo de fabricação (LIU et al., 2012).

Além disso, dispositivos sensores designados ao mercado consumidor devem garantir a estabilidade de sua operação, em outras palavras, esses devem apresentar um sinal estável e reproduzível por certo período de tempo, e existem diversos fatores responsáveis por gerarem instabilidade durante sua operação: (i) erros de design; (ii) mudanças estruturais, tais como variação no tamanho de grão ou na estrutura cristalina; (iii) deslocamentos de fase, geralmente relacionados à segregação de aditivos utilizados como dopantes; (iv) contaminação ocasionado por reações químicas, ou mesmo (v) variações no ambiente ao redor, como por exemplo alteração de umidade. A fim de resolver tais problemas, deve-se utilizar materiais com boa estabilidade térmica e química, como no caso dos materiais a base de céria, além de se otimizar a composição, tamanho de partículas e suas morfologias (KOROTCENKOV; CHO, 2011).

Os sensores de gases baseados em óxidos metálicos semicondutores são aplicados na detecção de atmosferas gasosas através de reações redox entre os gases alvo e a superfície do óxido (BARSAN; WEIMAR, 2012), com um mecanismo de detecção que pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama ilustrativo do princípio de funcionamento dos sensores de gases condutométricos baseados em óxidos metálicos.



Fonte: Adaptado de Korotcenkov; Cho (2017).

Esse processo de detecção envolve duas etapas: (i) reações redox, durante as quais o oxigênio adsorvido (O_{ads}^-) na superfície do material começa a reagir com as moléculas do gás alvo, gerando uma variação eletrônica na superfície do óxido, e então essa variação é (ii) transduzida em uma variação de propriedade elétrica do sensor. A variação pode ser detectada medindo-se alterações na capacitância, na função trabalho, na massa, ou ainda por características ópticas (KANAN et al., 2009).

O mecanismo de funcionamento desses sensores é baseado em mudanças de resistividade do material devido à interação entre os gases e as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície. Em temperaturas usuais de operação, acima de 100 °C, os elétrons podem ser excitados termicamente, e ao invés de passarem da banda de valência para a banda de condução, são rearranjados gerando oxigênio com cargas -1 ou -2, na superfície do material, modificando sua resistividade na camada superficial, como proposto em literatura (DURRANI; AL-KUHAILI; BAKHTIARI, 2008).

O modelo do princípio de transdução está fundamentalmente baseado na reação entre as diferentes espécies de oxigênio adsorvido na superfície do semicondutor e o gás que entra em contato com esta superfície, conforme equações observadas em (DEUS et al., 2016). Em atmosfera ambiente, a camada de óxido adsorve oxigênio, removendo assim elétrons da sua banda de condução, de acordo com a equação 7.



A introdução de uma substância gasosa (R) (agente redutor) inicia a difusão dentro do semicondutor, seguido de reação com oxigênio da superfície, o qual libera os elétrons aprisionados, de acordo com a equação 8.

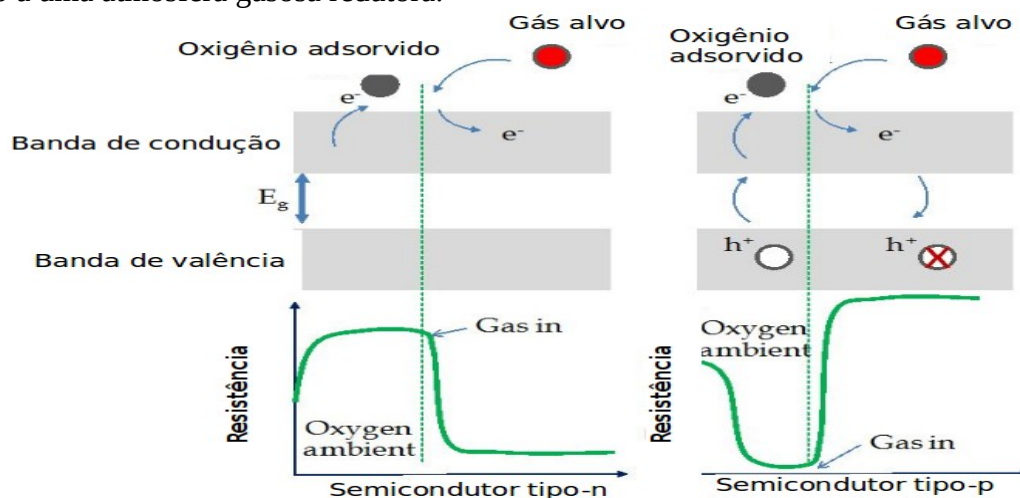


Os elétrons liberados voltam à banda de condução do semicondutor modificando sua condutividade elétrica. Isto é, quando o sensor é aquecido a altas temperaturas, em torno de 400°C, sem a presença de oxigênio, elétrons livres fluem facilmente através das partículas nanométricas de óxido de céria. Em ar limpo, o oxigênio, o qual captura elétrons livres por eletroafinidade, é adsorvido sobre a superfície do CeO_2 formando uma barreira de potencial, a qual restringe o fluxo de

elétrons causando aumento da resistência (CHOOPUN; HONGSITH; WONGRAT, 2012).

Ao ser exposto à atmosfera contendo gases redutores, como no caso de gases combustíveis, ou o próprio monóxido de carbono (CO), a superfície do óxido adsorve estas moléculas causando oxidação. Isto diminui a barreira de potencial permitindo o fluxo de elétrons mais facilmente, diminuindo deste modo a resistência elétrica do sensor, para semicondutores tipo *n*. Para semicondutores tipo *p* é esperado um aumento na resistividade elétrica quando moléculas redutoras se combinam com os íons oxigênio na superfície, como observado na Figura 7.

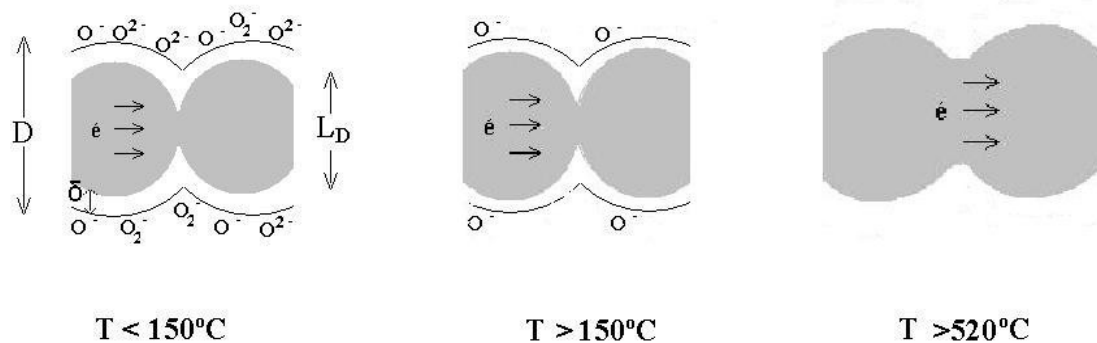
Figura 7 - Representação esquemática da variação de resistência do material sensor quando exposto a uma atmosfera gasosa redutora.



Fonte: Adaptado de Choopun; Hongsith; Wongrat (2012).

A região onde o movimento dos portadores de carga é perturbado pelos centros responsáveis pela adsorção do gás pode ser classicamente expressa por meio de um comprimento de Debye (δ), o qual representa o comprimento em que há variação dos portadores de carga a partir da interface óxido-gás até o volume do material (HUA et al., 2018; RI; HAMANO; NAKAGAWA, 1986; XU et al., 2017), representado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema de formação da camada de Debye nas partículas de óxidos semicondutores do tipo n. As espécies O^- são liberadas somente a temperaturas maiores do que 520 °C.



Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros quantitativos que avaliam a qualidade de um sensor de gás estão listados

nas equações de 9 – 13 (MWAKIKUNGA et al., 2013):

$$\text{sinal do detector} \quad (S): S_{\text{red}} = \frac{R_o}{R} = \frac{G}{G_o} \geq 1 \quad ; \quad S_{\text{ox}} = \frac{R}{R_o} = \frac{G_o}{G} \geq 1 \quad (9)$$

$$\text{sensibilidade} \quad (m): m_{\text{red}}(c) = - \partial R / \partial c = \partial G / \partial c \quad ; \quad m_{\text{ox}}(c) = \partial R / \partial c = - \partial G / \partial c \quad (10)$$

$$\text{tempo de resposta} \quad (t_{\text{resp}}): (t_{90\%(\text{Rgás} - R_o)}) - t_{R_o} \quad (11)$$

$$\text{tempo de recuperação} \quad (t_{\text{rec}}): (t_{10\%(\text{Rgás} - R_o)}) - t_{\text{Rgás}} \quad (12)$$

$$\text{seletividade} \quad (mi): m_{i,j}(c_i, c_j) = S_i / S_j \quad (13)$$

Em sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores, a resistência (R) ou a condutância elétrica (G) são tipicamente medidas como a resposta direta do sensor. A concentração do gás (c) é geralmente especificada como sendo o estímulo do sensor. O sinal (S) do sensor é utilizado para criar uma relação entre a resposta do sensor (R ou G) e a resposta zero (R_o ou G_o) na ausência do estímulo. Para sensores baseados em óxidos semicondutores, tipo- n , são considerados dois casos: (1) gases

redutores, que diminuem a resistência e (2) gases oxidantes, que aumentam a resistência.

A sensibilidade (m) descreve a mudança na resposta do sensor (R ou G) devido a uma mudança específica no estímulo c (concentração de gases). Quanto maior o valor da sensibilidade, mais significativo é a mudança na resposta do sensor (R ou G), iniciado por uma pequena mudança na concentração do gás. Duas medidas são normalmente utilizadas para medir a velocidade de resposta do sensor. O primeiro é chamado tempo de resposta (t_{resp}) que se refere ao tempo necessário para chegar a 90% de uma resposta estável do sensor (patamar), após um aumento gradual do estímulo (gás). Portanto, ele mede o tempo mínimo necessário para uma medida de estímulo. A segunda medida é o tempo de recuperação (t_{rec}) ou tempo de decaimento, que se refere ao tempo que o sensor necessita para a resposta do sensor retomar a zero (R_0) após a remoção do estímulo, ou seja, o tempo que o sensor precisa para recuperar o efeito do estímulo precedente. No caso de um sensor semicondutor óxido metálico, a velocidade da resposta do sensor de gás será determinada pela progressão da interação do gás, que ocorre na superfície do óxido. Assim, quando um estado de equilíbrio na superfície do semicondutor for alcançado, a resposta do sensor atinge o seu valor de equilíbrio. Com isso, a velocidade da resposta do sensor depende muito das reais condições que a medida será executada, tais como a temperatura de operação T , a umidade relativa do ambiente (UR), as concentrações do gás (c) e o estado da mistura dos gases. Os sensores de gás são normalmente sensíveis a mais de um estímulo e geralmente apresentam sensibilidades cruzadas. A seletividade é uma medida para avaliar a especificidade de um sensor, comparando os efeitos de diferentes gases em um sensor. Temos ainda a temperatura de trabalho, a qual relaciona-se à temperatura na qual o material deve ser aquecido para apresentar a maior resposta quando exposto ao gás de interesse (MWAKIKUNGA et al., 2013).

Diversos fatores, tais como as características e a estrutura da camada sensora, afetam as reações envolvidas no mecanismo de sensoriamento, e portanto decide a sensibilidade do óxido metálico como um material sensor. Entretanto, a alta sensibilidade é baseada principalmente na elevada temperatura de trabalho, a qual é geralmente obtida através de um filamento de aquecimento, geralmente de platina (Pt) (HASAN et al., 2016; SHARMA; KHANNA, 2013), necessário para garantir que as reações de adsorção de oxigênio e consequentes reações com o gás alvo possam

acontecer, ou seja, a camada sensora deve ser preaquecida até uma certa temperatura a fim de elevar a probabilidade de adsorção das moléculas de gás, que por sua vez pode consumir íons do material sensor. A medida que os íons são consumidos, a condutividade do filme se altera, realizando a função sensora.

A fim de solucionar o problema relacionado à elevada temperatura de trabalho dos sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores, a qual gera um aumento no custo atrelado ao produto, além de configurações complexas de circuitos, pesquisadores vem introduzindo alternativas para a melhoria da sensibilidade e seletividade, bem como da estabilidade e confiabilidade (KOROTCENKOV; CHO, 2013, 2014). Através da produção de microfilamentos com tecnologia de circuitos integrados em silício (Si) (LEE et al., 2017), bem como a utilização de materiais híbridos, como os nanocompósitos (ABU-HANI et al., 2017), pode-se reduzir a temperatura de trabalho para valores próximos à temperatura ambiente (EVANS et al., 2018; HIEN et al., 2017; KARADUMAN et al., 2017; LIU et al., 2017b).

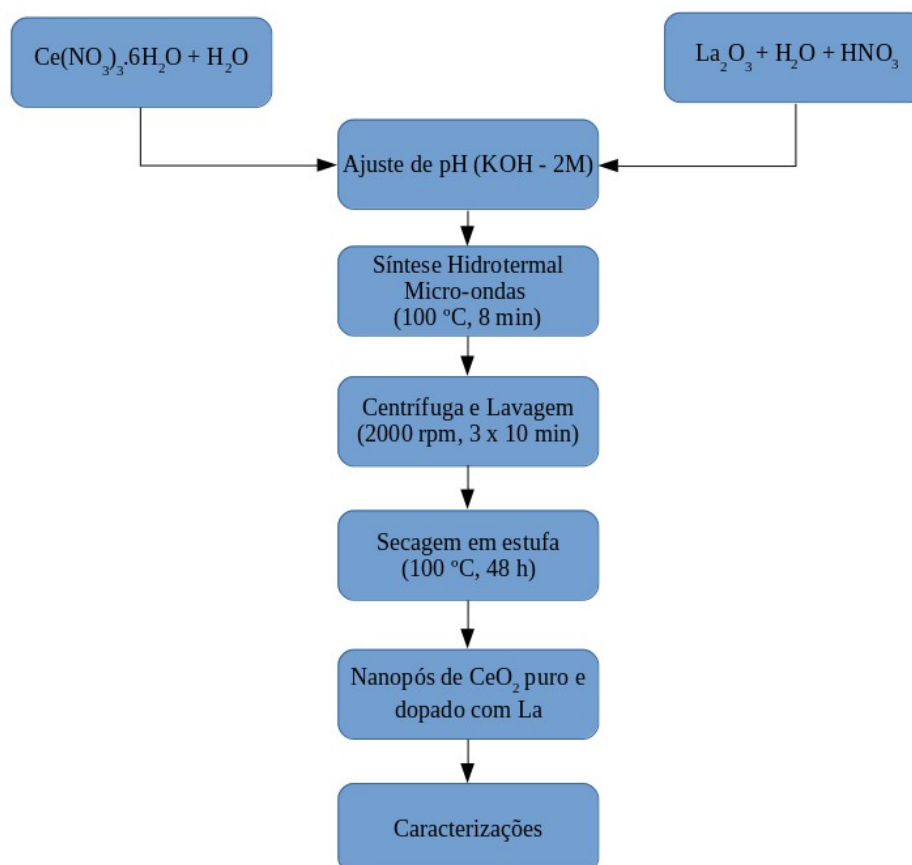
Em se tratando do desenvolvimento de sensores de gases a base de céria dopada com lantânio para detecção de atmosfera de monóxido de carbono, vale ressaltar que apenas 23 resultados foram encontrados na base de dados *ScienceDirect* (Março/2019), utilizando as palavras-chave: “*carbon monoxide gas sensor*” e “*lanthanum-doped CeO₂*”, entretanto nenhum resultado refere-se de fato à obtenção de sistemas de céria pura ou dopada com lantânio para detecção de CO. Dessa forma, esse estudo tem como intuito dar continuidade às melhorias relacionadas ao desenvolvimento e a caracterização de materiais a base de céria (CeO₂) para aplicações em sensoriamento de gás, determinando a influência da adição de modificadores terras-raras, em particular o lantânio, em distintas proporções (4, 8 e 12% em peso molecular) na resposta sensora desse material frente uma atmosfera extremamente perigosa e responsável por inúmeros casos de intoxicações, tal como o monóxido de carbono.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 SÍNTESE HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (HAM)

O fluxograma da Figura 9 demonstra o processo de preparação e obtenção das nanoestruturas de céria dopada com lantânio, realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG), Unesp, Guaratinguetá. É importante ressaltar que os parâmetros utilizados, tais como temperatura e tempo de síntese, bem como valor de pH e agente mineralizador (KOH 2M) foram baseados em estudos já reportados em literatura conforme mencionado na revisão bibliográfica.

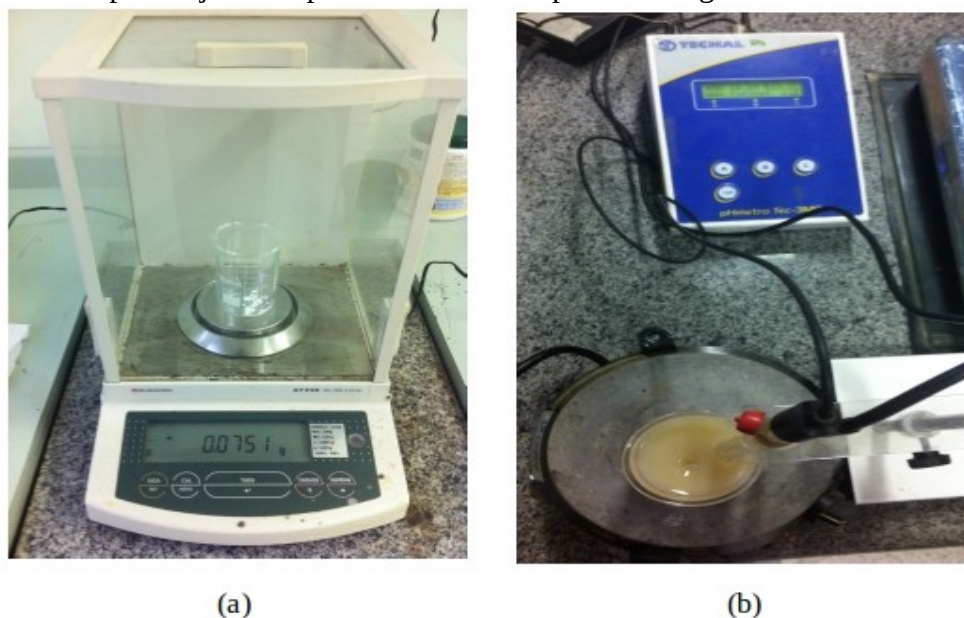
Figura 9 - Fluxograma do processo de síntese das nanoestruturas de céria pura e dopada com lantânio através da rota hidrotermal micro-ondas.



Fonte: Próprio autor.

A preparação das nanoestruturas de céria pura e dopada com lantânio, em 4, 8 e 12 % em peso molecular, iniciou-se com a pesagem minuciosa dos precursores nitrato de cério hexaidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 99%, SigmaAldrich) e do óxido de lantânio (La_2O_3 – 99%, SigmaAldrich) em balança analítica marca Shimadzu, modelo AY220, para obtenção das composições estequiométricas desejadas, como representado na Figura 9 (a). Em seguida, partiu-se para a dissolução do precursor nitrato de cério hexaidratado em meio aquoso, sob agitação magnética e aquecimento a 50°C . Logo após, dissolveu-se óxido de lantânio em meio aquoso, com auxílio de gotas de ácido nítrico (HNO_3), sob agitação magnética e aquecimento a 70°C , adicionando-se essa à primeira solução, de nitrato. Em seguida, completou-se o volume da solução até um valor final de 80 mL, seguido pelo ajuste de pH, por meio da adição de gotas de hidróxido de potássio (KOH - 2 mol/L) até atingir um valor igual a 10, monitoradas com auxílio de pHmetro digital marca Tecnal, modelo Tec-3MP, observado na Figura 10 (b), o qual realiza uma autocalibração antes da tomada de medidas.

Figura 10 - (a) Ilustração da etapa de pesagem dos precursores em balança analítica. (b) Etapa de ajuste de pH com auxílio de pHmetro digital de bancada.



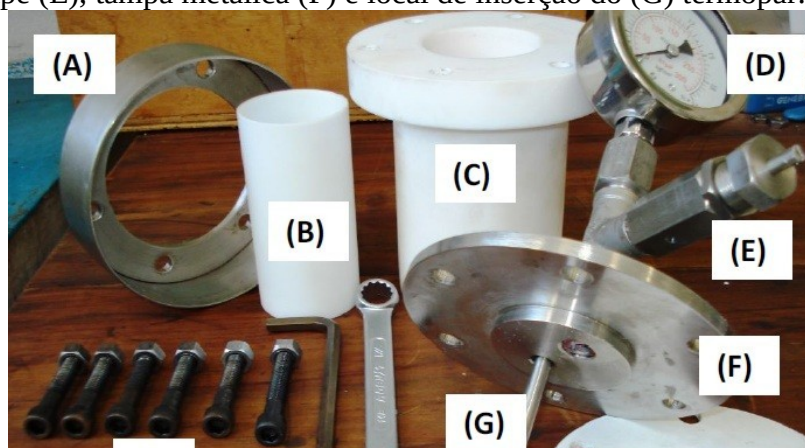
Fonte: Próprio autor.

É interessante ressaltar que devido ao caráter altamente endotérmico das reações envolvidas nos mecanismos de nucleação de nanoestruturas de céria, através da dissolução de precursores e a precipitação de hidróxidos (MENG et al., 2016b),

observa-se que o ajuste de pH torna-se um processo de difícil execução, uma vez que a simples agitação da solução gera condições de potencial instáveis no diafragma do equipamento de medida, ocasionando alterações de pH, tornando-se necessário realizar a medida com a agitação desligada (HUANG; HUANG; CHENG, 1994).

Em seguida, a solução resultante foi despejada em um copo e selada em um autoclave de Teflon[®], inerte à radiação de micro-ondas (BEHREND et al., 2017), com seus componentes mostrados na Figura 11.

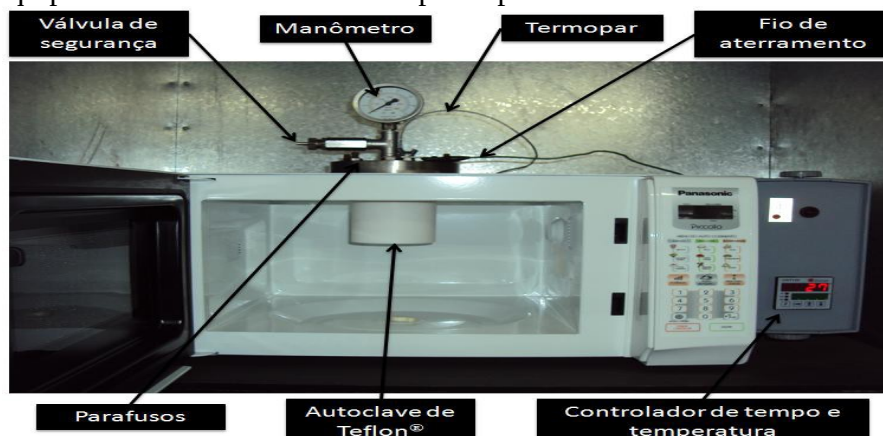
Figura 11 - Autoclave de Teflon[®] com seus componentes: (A) Sistema de encaixe com (I) parafusos; (B) Copo de Teflon[®] o qual é inserido em C, sistema de medida de pressão (D), válvula de escape (E), tampa metálica (F) e local de inserção do (G) termopar.



Fonte: Próprio autor.

Utilizando um forno de micro-ondas (Panasonic NN-ST357WRP - 2,45 GHz, 800 W) adaptado para síntese de materiais cerâmicos, como mostrado na Figura 12, foi empregada a técnica de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM) nas soluções preparadas. O método proporciona resposta rápida de síntese e gradiente térmico quase nulo, o que leva a uma nucleação homogênea. Para a síntese de sistemas de céria pela rota HAM, os parâmetros foram otimizados (DEUS et al., 2013, 2014) em taxa de aquecimento de 10 °C/min, com temperatura de 100 °C e tempo de síntese de 8 minutos, e pH = 10, ajustado com auxílio de hidróxido de potássio (KOH 2M).

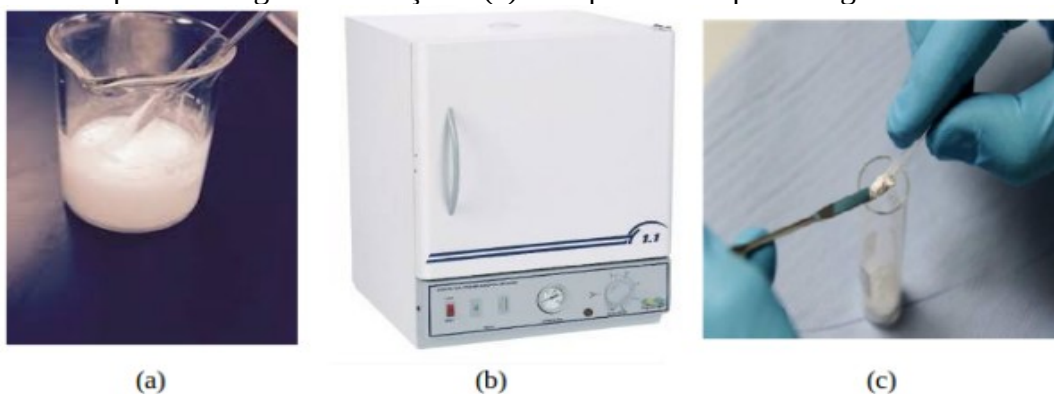
Figura 12 - Equipamento de micro-ondas adaptado para síntese de materiais eletrocerâmicos.



Fonte: Próprio autor.

Com o término da síntese, resfriou-se a autoclave até temperatura em torno de 60 °C. Posteriormente, a solução foi depositada em tubos para centrífuga, os quais foram rotacionados a 2000 rpm, em 3 ciclos de 10 min, com intervalos para lavagem das soluções com água destilada, a fim de eliminar possíveis traços de resíduos da solução, tais como agentes mineralizadores, ou seja traços de nitrato ou ácido nítrico. Em seguida, fez-se a coleta da solução em um béquer o qual foi levado a uma estufa laboratorial (marca Solidsteel, modelo SSA) para secagem por 24h a 100°C, obtendo-se então os nanopós de céria pura e dopada com lantânio, observados na Figura 13. Em seguida, esses foram levados para caracterizações microestruturais e morfológicas, bem como para deposição na forma de filmes e caracterização elétrica como sensor de gás para CO.

Figura 13 - (a) Solução obtida após processo de centrífuga e lavagem, (b) Estufa utilizada para a secagem da solução e (c) nanopó obtido após secagem.



Fonte: Próprio autor.

4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOPÓS

4.2.1 Análise por Difratometria de Raios-X (DRX)

Os raios-X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para ocorrência do fenômeno de difração está relacionada às estruturas cristalinas, as quais apresentam dimensões, das células unitárias, da mesma ordem do comprimento de onda característico dos raios-X. Devido ao espaçamento interplanar d , os raios provenientes da estrutura sofrem interferências, que podem ser destrutivas, ou construtivas (CULLITY, 1979), a qual consiste da lei fundamental da cristalografia de raios-X, conhecida como Lei de Bragg, onde n corresponde aos padrões (primário, secundário, etc) de interferência, d a distancia interplanar, λ o comprimento de onda do feixe incidente e θ o ângulo de Bragg, segundo a equação 14:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (14)$$

A difratometria de raios-X em pó foi utilizada para a identificação das fases formadas no tratamento térmico hidrotermal micro-ondas. A amostra foi compactada, de forma a evitar tensões extremas, no porta-amostras do difratômetro de raios-X (Rigaku RINT 2000, IQ – UNESP, Araraquara), visto na Figura 14, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), monocromatizada por cristal de grafite, com passo de varredura de $0,2^\circ/\text{min}$, de 20 a 80° , sem rotação do ângulo Φ .

Figura 14 - Equipamento difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000.



Fonte: Próprio autor.

O tamanho médio de cristalito (d) foi calculado com base na equação 15, de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (15)$$

Onde k corresponde ao fator de forma, também conhecido como constante de Scherrer, a qual geralmente depende da morfologia e da distribuição do tamanho das partículas, representando a constante de proporcionalidade entre o tamanho aparente dos cristalitos, os quais acarretam um alargamento nos máximos dos padrões de difração de forma inversamente proporcional aos seus tamanhos, e o tamanho “real”, definido como a raiz cúbica do volume do cristal, λ o comprimento de onda da radiação, β o alargamento adicional gerado, em radianos, para o plano de maior intensidade e θ o ângulo de Bragg (LANGFORD; WILSON, 1978; MUNIZ et al., 2016). Vale ressaltar que o parâmetro β foi obtido com auxílio de software de livre acesso QtiPlot (Versão 0.9.8.9 svn 2288 – 02/11/2011)

Além disso, calculou-se ainda um parâmetro de microdeformação, relacionado aos alargamentos dos picos do difratograma, oriundos da modificação da céria com lantânio através da relação de Williamson-Hall (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012).

4.2.2 Medidas de área de superfície específica (BET)

Medidas de área de superfície específica podem ser correlacionadas às propriedades elétricas do material, fornecendo uma estimativa da sensibilidade e da velocidade de resposta dos dispositivos sensores, já que uma elevada superfície específica apresenta mais sítios para adsorção do gás, acarretando em uma melhoria da sensibilidade e da velocidade de resposta (HIEN et al., 2017). Na análise de área superficial pelo método BET, o gás Nitrogênio é o mais utilizado devido à sua elevada interação com muitos sólidos. Como a interação entre fases gasosas e sólidas é relativamente fraca, a superfície é resfriada utilizando N_2 líquido a fim de obter quantidades detectáveis de gás adsorvido (SHAJI; ZACHARIAH, 2017). Quantidades conhecidas de gás N_2 são então liberadas passo a passo dentro da célula reacional. Pressões relativas inferiores à pressão atmosférica são obtidas criando-se condições de

vácuo parcial. Após a pressão de saturação, nenhuma adsorção é observada, independente de qualquer aumento na pressão. Transdutores de pressão altamente precisos monitoram a mudança de pressão devido ao processo de adsorção, e depois de formadas as camadas de adsorção, a amostra é retirada da atmosfera com nitrogênio e aquecida para causar liberação do gás adsorvido, o qual pode ser então quantificado. Os dados coletados são mostrados na forma de uma isoterma BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), a qual plota o volume de gás adsorvido como função da pressão relativa, existindo cinco tipos possíveis de isotermas de adsorção.

Para determinação da área superficial específica e a distribuição de tamanho de partícula dos pós, inicialmente estes foram tratados em um forno convencional (EDGCON – modelo 3P) por 24h a 350°C para perda de toda umidade, utilizando-se quantidade mínima de 0,1g por amostra. Em seguida as amostras foram levadas para análise em equipamento Micromeritics ASAP 2010 (Instituto de Química, UNESP – Araraquara), sob temperatura de 77,35 K em atmosfera de gás nitrogênio (N_2), o qual fornece área superficial de alta qualidade e aferição de porosidade do material, através do método de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier é utilizada na identificação de unidades estruturais encontradas nas substâncias com base nas frequências vibracionais de suas moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção de radiação eletromagnética, resultante dos movimentos de vibração dos átomos constituintes dessa molécula. No caso de sólidos, existe um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um composto. Desta forma, essa técnica caracteriza-se como importante para permitir a identificação de grupos funcionais presentes nas amostras os quais indicariam a presença de possíveis segundas fases que por sua vez poderiam degradar a propriedade elétrica (PICHAT, 2014).

Neste trabalho, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada empregando um espectrômetro modelo Equinox 55 (Bruker, Alemanha) em modo de refletância difusa, operando entre 400 e

4000 cm^{-1} , em temperatura ambiente. Quanto ao preparo das amostras, inicialmente misturou-se uma alíquota de 200 mg de cada pó de céria com 1,5 mg de brometo de potássio (substância opticamente transparente à λ situados na região de infravermelho, KBr). Posteriormente, foi necessário o uso de um pistilo e de um almofariz para desaglomerar e homogeneizar o tamanho das partículas desta pequena quantidade de material, o qual foi mantido em dissecador, a fim de evitar contato com umidade, até sua inserção na cubeta para o ensaio.

4.2.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman consiste em uma das técnicas ópticas mais efetivas no estudo de espectros vibracionais, sendo sensível a mudanças na ordem à média distância da estrutura cristalina, frequentemente utilizada para estudar a introdução de defeitos e/ou fases secundárias nos materiais semicondutores (MILEKHIN et al., 2016).

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

As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker modelo RFS100 (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, SP), utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência de 100 mW. Vale ressaltar que a amostra comercial também fora caracterizada com relação ao seu espectro Raman para fins de

comparação com as amostras obtidas pelo método HAM. Para a região compreendida, foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.2.5 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A quantificação do *band gap* é extremamente importante na indústria dos nanomateriais. Este se refere à diferença de energia entre o nível mais energético da banda de valência e o nível menos energético da banda de condução, no qual elétrons podem sofrer transições após absorverem um mínimo necessário de energia, o qual está intrinsicamente relacionado à condutividade elétrica dos materiais (HOUMAD et al., 2015). A partir do espectro de reflectância difusa das amostras, obtém-se a função de Kubelka-Munk, convertendo o eixo vertical (y) para $F(R_\infty)$. A energia do *band gap* (E_g) para as nanoestruturas de céria é então determinada plotando a função modificada, no eixo Y, com potência 1, para o caso das nanopartículas, em função da energia do fóton ($h\nu$), em elétron-volts (eV), conhecido por gráfico de Tauc (FENG et al., 2015).

Utilizou-se de um espectrômetro, marca Varian, modelo Cary 5G (Instituto de Química – IQ, UNESP, Araraquara), programado em modo de refletância difusa. Utilizaram-se λ situados na faixa de 200 nm a 800 nm, para obtenção dos espectros em triplicata para garantir sua reprodutibilidade. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99 % de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2 %. O preparo da amostra foi similar ao realizado para a caracterização com a técnica de FT-IR. Com a intenção de evitar qualquer suspeita quanto ao comportamento das curvas de UV-Vis, cada amostra passou por três medições no espectrômetro.

4.2.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)

A técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons, também conhecida por espectroscopia de ressonância de spin do elétron, consiste de uma técnica utilizada para estudar espécies químicas paramagnéticas, com elétrons desemparelhados. Como a maioria das técnicas espectroscópicas, espectrômetros EPR

medem a absorção de radiação eletromagnética e um detector sensível à fase converte o sinal da absorção em sua primeira derivada, apresentando-a no eixo Y em função do campo magnético no eixo X, o qual pode ser representado em Gauss (G) ou Tesla (T), sendo que $1\text{ T} = 10.000\text{ G}$ (RAKHMATULLIN et al., 2014).

Elétrons desemparelhados apresentam dois estados energéticos disponíveis, os quais são degenerados, devido à variação de seu momento magnético de spin. Tal degenerescência é deslocada à medida que o campo magnético externo aplicado sobre o material é elevado, absorvendo a energia da radiação quando em frequência de mesma magnitude, sendo essencialmente caracterizada pelo fenômeno da ressonância, observado através da varredura da energia absorvida da radiação incidente em função do campo aplicado. A amostra é submetida a um feixe de irradiação de micro-ondas de campo fixo com frequência variável ou de frequência fixa com campo variável, sendo que diferentes frequências podem ser utilizadas, denotadas como bandas S (3,5 GHz), X (9,25 GHz), K (20 GHz), Q (35 GHz) e W (95 GHz) (WECKHUYSSEN; HEIDLER; SCHOONHEYDT, 2004).

Os espectros de EPR foram gravados com a inserção de alguns miligramas da amostra em pó na cavidade de um espectrômetro Bruker EMX-300 (EMBRAPA, São Carlos – SP), operando em banda X (9 GHz) com potência de micro-ondas de 2 mW, amplitude modulada em 1 G, constante de tempo 2,56 ms, tempo de conversão de 10,24 ms, frequência modulada em 100 kHz, e temperatura ambiente, obtidos com auxílio do software SimFonia, contido no próprio equipamento Bruker.

4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como: (a) possibilidade de observar o que existe no volume dos materiais, pois, os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra; (b) facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de raios X. A parte mais importante do equipamento é chamada de coluna, onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra (LIANG et al., 2017). A imagem é ampliada e observada na tela, permitindo também o registro em câmera digital. Várias lentes associadas permitem o controle da passagem de elétrons pela coluna, cujo vácuo deve

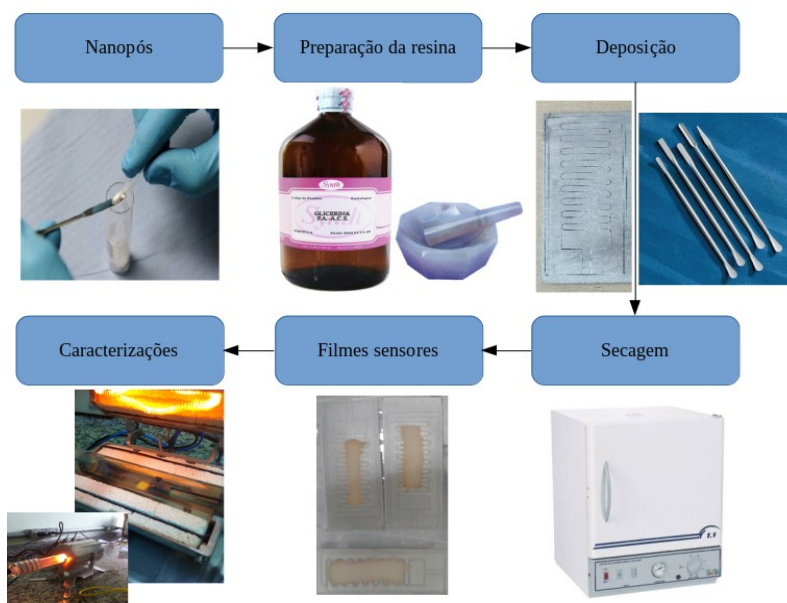
atingir 10^{-5} mbar nas posições mais críticas (canhão e amostra). Nos microscópios mais modernos o vácuo é controlado por um sistema pneumático de válvulas. O equipamento ainda possui: (a) um sistema de geração de alta tensão, que atinge a ordem de 100 a 200 kV nos microscópios tradicionais e acima de 1 MV nos chamados microscópios de alta voltagem; (b) sistemas de alimentação e de controle da corrente nas diversas lentes eletromagnéticas; (c) bobinas de alinhamento. Existe também o mecanismo de contraste (espessura de massa; difração e fase), que gera diferenças nas imagens observadas na tela. A resolução é da ordem de 0,2 nm e permite a observação de detalhes da estrutura cristalina dos materiais obtidos via rota HAM (TAHERI et al., 2016).

Para estimar o tamanho de partículas, foram obtidas micrografias por microscópio eletrônico de transmissão (Instituto de Química IQ, UNESP, Araraquara, marca Philips, modelo CM 200), equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X e com aceleração dos elétrons em até 200 KV, possibilitando a caracterização morfológica e cristalográfica das amostras. A amostra foi dispersa em solução usando banho de ultrassom com posterior imersão da tela de filme de carbono para a observação no microscópio. O uso da técnica de difração de área selecionada (SAED) complementar a caracterização dos pós de céria.

4.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES SENSORES (*SCREEN-PRINTING*)

O processo de deposição dos filmes sensores bem como a etapa de secagem e posteriores caracterizações realizadas podem ser vistos no fluxograma da Figura 15.

Figura 15 - Procedimentos de obtenção dos filmes sensores além de ilustração da etapa de caracterizações elétricas, realizada em dispositivo para caracterização optoeletrônica de materiais.



Fonte: Próprio autor.

Para o processo de deposição dos filmes, fez-se uso de uma técnica de deposição manual, semelhante ao processo de *screen-printing*, em substratos isolantes de alumina (Al_2O_3) com eletrodos interdigitados de Platina (Pt). Vale ressaltar que os substratos tem uma densidade experimental de 96%, produzidos a partir da deposição de uma camada de adesão de 25 nm de Titânio (Ti), seguido da deposição do filme de Pt de 200 nm. Para a definição dos eletrodos interdigitados, observados na Figura 16, os substratos foram submetidos à caixa de micromanipulação a laser, construído no Centro de Tecnologia da Informação “Renato Archer” - CTI, Campinas.

Figura 16 - Série de substratos prontos para limpeza e deposição dos filmes sensores.



Fonte: Próprio autor.

Para a deposição dos filmes sensores, parte-se das etapas de limpeza dos substratos em cuba ultrassônica (marca Eco-Sonics, modelo Q9.5L) durante 20 min, em temperatura ambiente, com auxílio de detergente, álcool etílico e água destilada, separadamente, como visto na Figura 17. Após limpeza, estes foram secados em estufa laboratorial (Solidsteel, SSA85L, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, Guaratinguetá, SP) para posterior deposição dos filmes sensores.

Figura 17 - Etapa de lavagem dos substratos em banho de ultrassom.

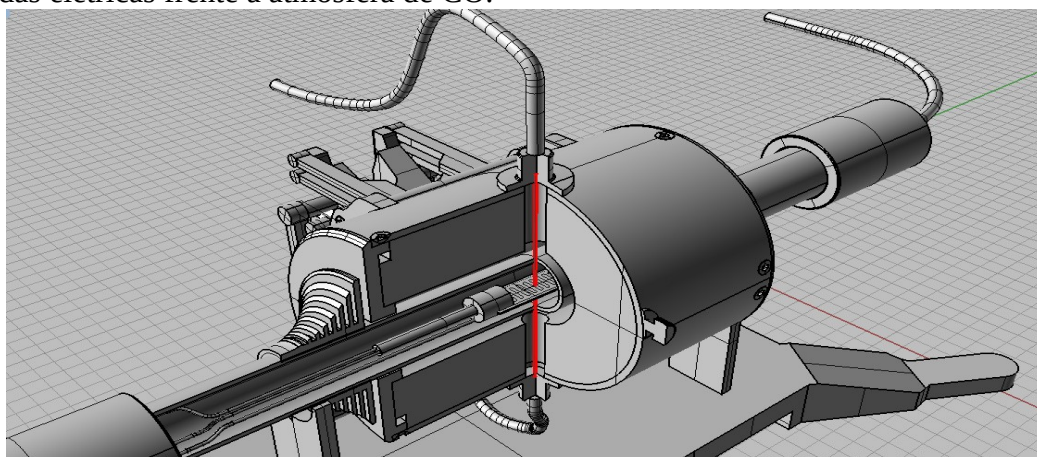


Fonte: Próprio autor.

Com os substratos limpos e secos, parte-se para o processo de deposição, o qual tem início com a dissolução do pó de céria, em glicerol (Glicerina P.A. - A.C.S, Synth), na proporção de 30 mg para uma gota (0,5 mL) de solução, seguida da homogeneização do sistema, com auxílio de almofariz e pistilo de ágá. Posteriormente, realiza-se a deposição desta resina sobre o substrato, com auxílio de microespátula, a fim de garantir que esta caia sobre os sulcos das trilhas interdigitadas. Neste ponto, é importante ressaltar que foi realizado um estudo relacionado à otimização da relação entre solução ligante (glicerol) e material particulado (nanopó), para o processo de deposição de filmes de céria, chegando-se a razão ideal de 30 mg/0,5 mL de solução, responsável pela formação de um filme com melhor aspecto visual, com menor formação de aglomerados e distribuição homogênea por todo o substrato, além de uma melhor aderência ao substrato quando na presença de fluxo gasoso.

Após tal procedimento, realiza-se etapa de secagem em estufa, sob temperatura de 100 °C, durante 48 h, para então serem levados às caracterizações por microscopia eletrônica de varredura, além das medidas elétricas frente a atmosfera de CO_(g). Vale ressaltar que antes das caracterizações elétricas, os filmes são tratados em atmosfera de ar sintético a 380 °C, por 2 h, com taxa de aquecimento de 1 °C/min, a fim de garantir a completa volatilização da solução ligante (glicerina) utilizada na formulação dos filmes, como proposto por (ALDAO et al., 2014), a qual possui ponto de ebulição de 290 °C sob 1 atm (KONG; AROUA; DAUD, 2016), além de eliminar qualquer traço de umidade presente. A temperatura de 380 °C foi selecionada uma vez que corresponde à temperatura de maior resposta elétrica, equivalente à temperatura de trabalho, nesta atmosfera específica, além de caracterizar-se como a temperatura na qual a resposta sensora óptica também fora observada. Sendo assim, tais procedimentos são utilizados para todas as amostras, a fim de manter um padrão de repetibilidade em relação ao tratamento das amostras dopadas. Para a realização das medidas elétricas, foi desenvolvido um *Dispositivo Para Caracterização Optoeletrônica De Materiais*, por pesquisadores da *Universidad Nacional de Mar del Plata* (UNMdP, Mar del Plata – Argentina) em colaboração com pesquisadores do grupo do Prof. Alexandre Zirpoli Simões, da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Departamento de Materiais e Tecnologia (UNESP, Guaratinguetá), o qual encontra-se sob depósito de patentes na Argentina ([AR2015P103953](#)) e Brasil ([BR1020160283833](#)), conforme Figura 18.

Figura 18 - Dispositivo para caracterização optoeletrônica de materiais utilizado para as medidas elétricas frente a atmosfera de CO.



Fonte: Universidade Nacional de Mar del Plata (2018).

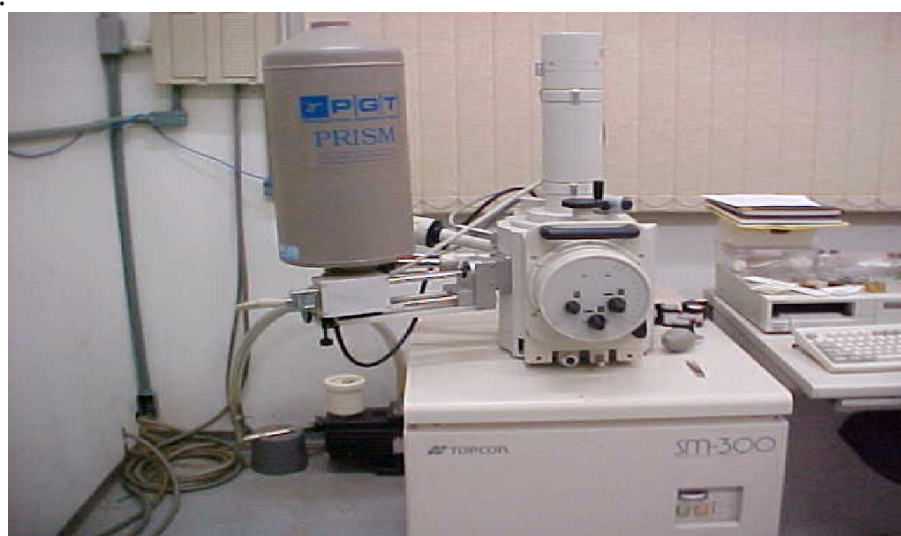
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SENSORES

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-MEV)

Na microscopia por emissão de campo, um fio cristalino de tungstênio com uma extremidade pontiaguda é utilizada como fonte de elétrons. Nestes sistemas, um forte campo elétrico se forma na ponta fazendo com que os elétrons sejam arrastados em direção ao ânodo, existindo três tipos principais, sendo elas as fontes de emissão a frio (1), as quais operam a temperatura ambiente, as fontes de emissão a quente (2), operando em temperaturas mais elevadas, reduzindo a absorção de gases na ponta além de estabilizar a emissão do feixe eletrônico, além das fontes de emissão Schotky (3) (S. AMELINCKX, D. VAN DYCK, J. VAN LANDUYT, 1997).

Para análise dos filmes obtidos através da deposição das nanoestruturas sintetizadas pelo método hidrotermal micro-ondas, bem como para observação do regime de espessura dos filmes através de suas seções transversais, utilizou-se de um Topcom (SM-300), localizado no Instituto de Química (IQ), do Campus da Unesp de Araraquara, visto na Figura 19.

Figura 19 - Equipamento TOPCOM SM-300 utilizado para a microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Próprio autor.

A fim de analisar o tamanho das partículas constituintes do filme, bem como seu nível de porosidade e tamanho médio de poros, o software de livre acesso ImageJ (versão 1.52, 11/08/2018) foi utilizado, com auxílio da função automática *Analyze*. Para tanto, abriu-se cada micrografia com o software, determinou-se a dimensão de uma escala de referência, desenhada sobre a escala já presente na própria imagem, obtida a partir do microscópio, com posterior aplicação da função *Threshold* seguida de *Analyze Particles*.

4.4.2 Caracterizações elétricas com sonda de duas pontas

A fim de estudar o comportamento sensor dos filmes de céria pura e dopada com lantânio, medidas elétricas de resistência em função do tempo e da temperatura foram realizadas, a fim de se encontrar o valor de temperatura de trabalho, bem como permitir a quantificação dos parâmetros tempo de resposta (t_{resp}) e tempo de recuperação (t_{rec}) dos filmes sensores. As técnicas de medidas amplamente conhecidas para determinar propriedades elétricas locais de materiais são as técnicas de sonda de duas pontas e a sonda de quatro pontas, sendo a primeira mais amplamente empregada devido à sua simplicidade de operação e relativo baixo custo quando comparada a técnica de quatro pontas (CABALLO; ACEBRON, 2017).

Tal estudo foi realizado em colaboração na Faculdade de Engenharia da Universidade Nacional de Mar del Plata (UNMdP – Mar del Plata, Argentina), com auxílio de voltímetro digital HP Keysight 3440A, observado na Figura 20, para a medição de resistência em função da variação na temperatura, utilizando-se taxa de aquecimento de 2 °C/min para atmosferas de vácuo, criada com bomba de vácuo LeroySomer (CF29PR 60/4), com pressão de 0.001 mmHg (~ 0,13 Kpa), e CO_(g) com pressão constante de 50 mmHg (~ 6,58 KPa) durante todo o ciclo, realizado em dispositivo para caracterização optoeletrônica de materiais, ilustrado na Figura 18. As medidas eram tomadas com as amostras em estado estacionário, ou seja, sem variação do valor de resistência em função do tempo, com uma amplitude de corrente, fornecida pela fonte, de 1 mA, obtida por corrente contínua (DC). Vale ressaltar que devido ao regime de corrente aplicado, as amostras comportam-se como materiais ôhmicos, e que a contribuição na capacitância total do sistema, em função dos eletrodos pode ser descartada, como reportado em (SCHIPANI et al., 2014). Vale

ainda ressaltar que a fim de minimizar o conteúdo de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície das amostras e garantir que a resposta elétrica possa ser assimilada exclusivamente aos efeitos de exposição ao CO, e minimamente relacionada à desorção de oxigênio ou à presença de umidade, três ciclos de aquecimento até 380 °C, com taxa de aquecimento de 2°/min são realizados antes das tomadas de medidas. Além disso, o controle da concentração de gás durante as medidas sensoras não foi realizado devido à ausência de equipamento disponível para tal controle.

Figura 20 - Equipamento para tomada das medidas elétricas com sonda de duas pontas utilizado na caracterização da resposta sensora dos filmes de céria.



Fonte: Universidade Nacional de Mar del Plata (2018).

4.4.3 Caracterização óptica dos filmes sensores

Durante as caracterizações dos filmes com relação a resposta elétrica como sensor de gás para CO, observou-se que as amostras dopadas, além da variação de resistência em função da exposição à atmosfera de monóxido de carbono, apresentavam também mudança de cor praticamente instantânea em sua superfície, visível à olho nu, quando expostas à tal atmosfera. Dessa forma, para a caracterização de sua resposta sensora óptica, fez-se uso de fotodiodo RGB para observação e determinação das cores adquiridas durante a exposição ao gás CO, sob temperatura de 380 °C e pressão de 50 mmHg. É interessante ressaltar que tal propriedade sensora dual permitiu a deposição de um pedido de patente junto ao INPI Argentina, com número de processo 20170100179.

4.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

Medidas de XPS foram realizadas para a caracterização superficial com espectrômetro *Scienta Omicron ESCA+* equipado com analisador hemisférico EA125 com fonte monocromática de Al K_{α} ($h\nu = 1486.7\text{eV}$), potência de 280W com modo passe constante de energia de 50eV. A análise dos dados foi realizada com auxílio de software CASA XPS (Casa Software Ltd, UK) com o espectro pré-tratado através da subtração de Shirley (MASLAKOV et al., 2018) e a linha base compreendendo todo o espectro, com correção de efeitos de carga a partir do pico C 1s em 285.0eV como referência. A indexação dos picos foi realizada com função Pseudo-Voigt (formas de linha Gaussiana-Lorentziana convolucionadas) com razão constante entre os componentes de espalhamento spin órbita a fim de determinar a área de cada pico correspondente aos sinais das espécies Ce^{3+} Ce^{4+} . Os picos foram indexados em uma série de iterações as quais permitiram a variação de área e largura à meia altura (FWHM) em até 0.1eV, devido à escala nanométrica dos materiais, durante a última iteração (DESHPANDE et al., 2005; HOLGADO; ALVAREZ; MUNUERA, 2000).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

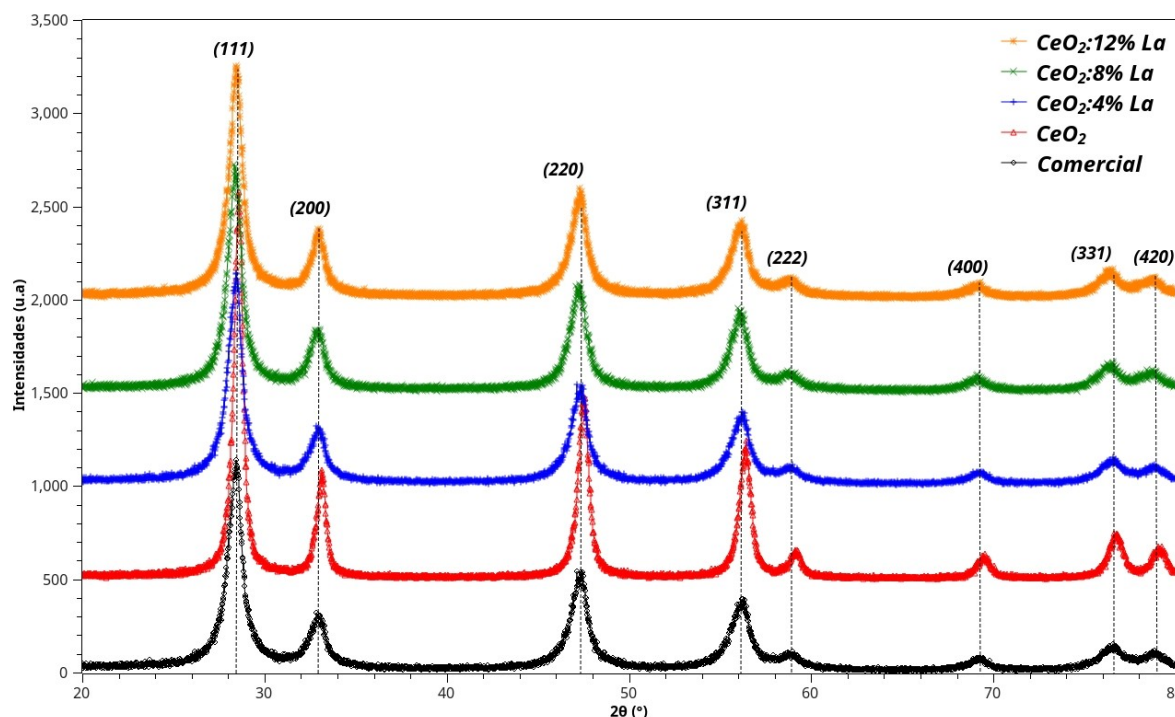
5.1 RESULTADOS DA SÍNTESE HIDROTHERMAL MICRO-ONDAS

A fim de avaliar a produção dos filmes em relação às propriedades sensoras, adquiridas através da utilização de materiais com elevada cristalinidade, livre de fases secundárias, apresentando dimensões nanométricas e morfologias bem definidas, fez-se uso de técnicas de caracterização de materiais, tais como espectroscopia de espalhamento Raman, Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), além da espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR), bem como difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). É importante ressaltar que parâmetros tais como a pureza das fases obtidas, bem como seu ordenamento a curta e longa distâncias, entre outros, são diretamente responsáveis por permitirem a deposição de filmes com resposta sensora rápida e seletiva.

5.1.1 Difratometria de raios-X (DRX)

A Figura 21 apresenta os resultados observados para os difratogramas das amostras de céria pura e modificadas com lantânio, obtidas através da rota hidrotermal assistida por micro-ondas com auxílio de agente mineralizador KOH 2M. Foi avaliada a formação de solução sólida substitucional, a partir da introdução de íons lantânio trivalente, em 4, 8 e 12 % em peso molecular, comparando-se com uma amostra de céria comercial de pureza 99,9% (Sigma-Aldrich).

Figura 21 - Difratogramas de raios-X das amostras de céria pura e dopadas com lantânio, obtidas pela rota HAM em 8 min de síntese a 100 °C.



Fonte: Próprio autor.

Analisando os padrões das amostras, pode-se observar que mesmo com a introdução de lantânio, todos os picos puderam ser indexados aos planos cristalográficos característicos de uma estrutura cúbica do tipo fluorita, típico do CeO_2 , com grupo espacial Fm-3m e parâmetro de rede $a = 5,411 \text{ \AA}$, estando em acordo com a ficha JCPDS (34-394) de sistemas a base de céria (AL-SHAWAFI et al., 2017). É interessante notar que a amostra de céria pura apresenta intensidade dos picos de difração superiores aos do material comercial, fornecido pela Sigma-Aldrich, demonstrando a capacidade do método hidrotermal assistido por micro-ondas em produzir materiais nanoestruturados policristalinos altamente ordenados à longa distância, devido à reduzida largura dos picos, com tempos e temperaturas de síntese extremamente reduzidos.

Os tamanhos de cristalitos (d), foram calculados a partir da equação de Debye-Scherrer $d = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$, sendo que o comprimento de onda (λ) corresponde ao valor de $1,5406 \times 10^{-10} \text{ m}$, β corresponde ao valor da largura a meia altura, em radianos, do pico de maior intensidade do difratograma, correspondente ao plano cristalográfico (111) e θ o ângulo correspondente à posição do plano de maior intensidade. A Tabela

3 lista os valores de cada parâmetro encontrado bem como os tamanhos de cristalito calculados. Vale ressaltar que os valores de β foram obtidos por meio de ajuste com função de Lorentz dos picos referentes à cada amostra, tomando-se o valor referente ao pico de maior intensidade, com auxílio de software de livre acesso QtiPlot (Versão 0.9.8.9 svn 2288, 02/11/2011). Foram calculados também o parâmetro adimensional de microdeformação gerado na rede, para as amostras produzidas pelo método HAM, a partir dos dados de alargamento dos picos, oriundos do deslocamento das células unitárias de suas posições normais devido à introdução de dopantes (BUSHROA et al., 2012; LANGFORD; WILSON, 1978; PERCHIAZZI, 2006; ZHAO; ZHANG, 2008).

Tabela 3 - Parâmetros utilizados no cálculo do tamanho de cristalito por Debye-Scherrer, bem como os valores obtidos para d (nm) e microdeformação na rede.

Amostra	Pura	4% La	8% La	12% La
β (°)	0,5166	0,8474	0,8212	0,7981
2θ (°)	28,56	28,46	28,36	28,44
d (nm)	16,57	10,10	10,42	10,72
Microdeformação causada na rede	0,0089	0,0146	0,0142	0,0137

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar ainda que as amostras obtidas nesse estudo apresentaram cristalinidade mais elevada, em função dos valores de β inferiores, quando comparada as amostras de céria pura e modificadas com 50% de samário (Sm), obtidas pelas rotas hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas, a 130 e 150 °C, com potências de radiação de 800 e 1200 W, além de tamanhos de cristalitos reduzidos (POLYCHRONOPOULOU et al., 2016).

Conforme difratogramas das nanoestruturas de céria dopadas com 3 e 6% de ferro (Fe) em peso molecular, obtidas por (SAHOO et al., 2017), sob tratamento por micro-ondas durante 3 min, estas apresentam planos cristalinos não indexados à estrutura cúbica do tipo fluorita, relacionadas a formação de CeFeO_3 , reforçando a pureza das nanoestruturas obtidas nesse trabalho, as quais não apresentam picos oriundos de fases secundárias.

Em geral, nota-se nos difratogramas um leve alargamento dos picos referentes aos materiais dopados quando comparado ao sistema puro, corroborando com a presença de microtensões e microdeformações intrínsecas à rede cristalina. Se compararmos o tamanho de cristalito das amostras preparadas pela rota hidrotermal micro-ondas, variando de 10 a 16 nm, sob temperatura de síntese de 100 °C, durante 8 min, com aquelas produzidas por outros autores (AHMAD et al., 2016; MERCADELLI et al., 2013), variando de 5 a 20 nm em temperaturas e tempos de síntese superiores, podemos confirmar a eficácia do equipamento utilizado para a produção de óxidos nanoestruturados em tempos e temperaturas de síntese extremamente reduzidos.

Uma clara evidência da completa conversão dos hidróxidos de cério (Ce(OH)_x) à óxidos vem da ausência de picos referentes a quaisquer fases secundárias, em função da utilização de sais de nitrato de céria como agente precursores, os quais são facilmente dissolvidos em poucos mililitros de água, além do fato de que as espécies formadas (Ce^{3+}), oriundas da dissociação do nitrato ceroso ($\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), reagem prontamente com o mineralizador em uma reação altamente endotérmica formando precipitados de coloração esbranquiçada, como observado durante as etapas experimentais. Quando o nitrato ceroso ($\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é usado como precursor, sua dissociação gera a criação de íons nitrato (NO_3^-) os quais unem-se aos íons de potássio (K^+), gerando um subproduto (KNO_3) que circunda os hidróxidos de cério (Ce(OH)_x), formados a partir da união dos íons hidróxido (OH^-) com íons cério (Ce^{3+}), advindos da dissociação do nitrato ceroso, evitando seu crescimento exacerbado (DEUS et al., 2013), sob irradiação de micro-ondas, sendo responsável por garantir a produção de materiais nanométricos.

Durante o processo de síntese, o qual gera um ambiente altamente energético, sob ação das radiações de micro-ondas, o fenômeno de desidratação dos hidróxidos é observado, convertendo-os a óxidos de forma mais rápida, em função do perfil de aquecimento volumétrico ocasionado pelo aquecimento com as micro-ondas, garantindo-se a completa transformação em um produto óxido altamente estável (HIRANO; INAGAKI, 2000).

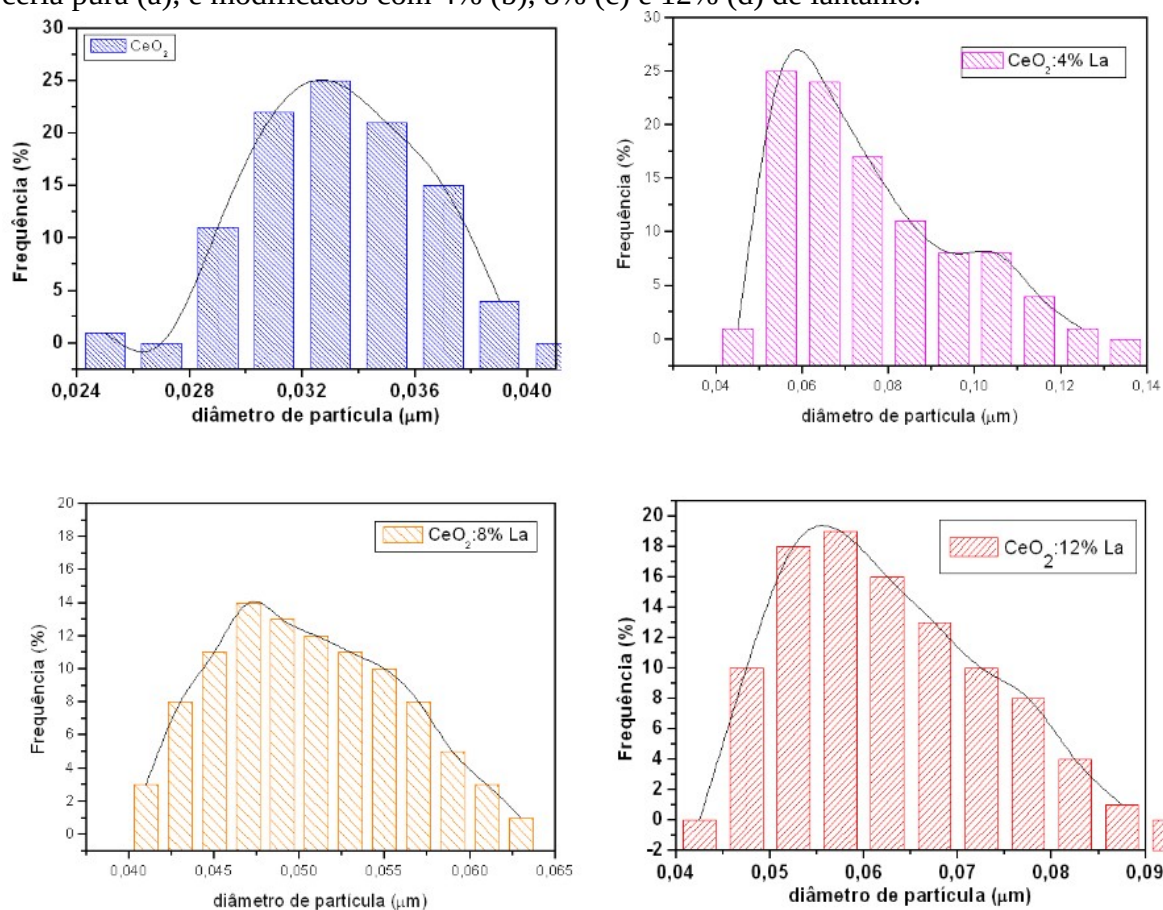
É interessante notar que as amostras dopadas apresentam tamanho de cristalito reduzido, quando comparadas ao sistema puro. Esse fato se deve à utilização de ácido nítrico (HNO_3) durante as etapas experimentais de preparação das soluções

precursoras para a dissociação do óxido de lantânio (La_2O_3), que é então adicionado à solução precursora de nitrato ceroso. Uma vez em solução, os íons nitrato (NO_3^-) do ácido nítrico se dissociam, aumentando as chances de formação de subprodutos, tais como o nitrato de potássio (KNO_3) responsáveis por circundar as partículas de céria nucleadas, retardando seu crescimento sob ação da radiação de micro-ondas (DEUS et al., 2013).

5.1.2 Distribuição de tamanho de partículas e área de superfície específica

Os gráficos de distribuição de tamanho de partículas, das amostras obtidas em rota hidrotermal assistida por micro-ondas estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Distribuições dos tamanhos de partículas determinados, para os sistemas de céria pura (a), e modificados com 4% (b), 8% (c) e 12% (d) de lantânio.



Fonte: Dados obtidos de Micromeritics ASAP - IQ – UNESP – Araraquara (2010).

Nota-se que o sistema da céria pura apresenta maior número de estruturas nanométricas com diâmetro médio em torno de 33 nm, com uma distribuição de tamanhos gaussiana e monomodal, enquanto que a amostra modificada com 12% La apresentou maior número de estruturas com diâmetro médio em torno de 55 nm, com uma distribuição de tamanhos relativamente homogênea. As modificações intermediárias apresentaram maior número de partículas com tamanho médio em torno de 60 nm e 47 nm, para os sistemas de 4 e 8% respectivamente. É interessante notar que devido ao estado trivalente do lantânio, esse possui raio iônico maior que do Ce^{+4} (SHANNON, 1976b), fazendo com que o aumento do tamanho médio das partículas, devido à introdução de La seja esperado.

As áreas de superfície específica (S_{BET}), das amostras de céria pura e dopadas com lantânio, estão listadas na Tabela 4, as quais demonstraram uma relação inversamente proporcional ao aumento da quantidade de dopantes, além de corroborarem com a tendência de aumento de tamanho de partículas.

Tabela 4 - Valores de área de superfície específica obtidos pelo método BET.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)
CeO_2	121,2908
CeO_2 :4% La	102,4500
CeO_2 :8% La	89,4088
CeO_2 :12% La	69,5636

Fonte: Micromeritics ASAP - IQ – UNESP – Araraquara (2010).

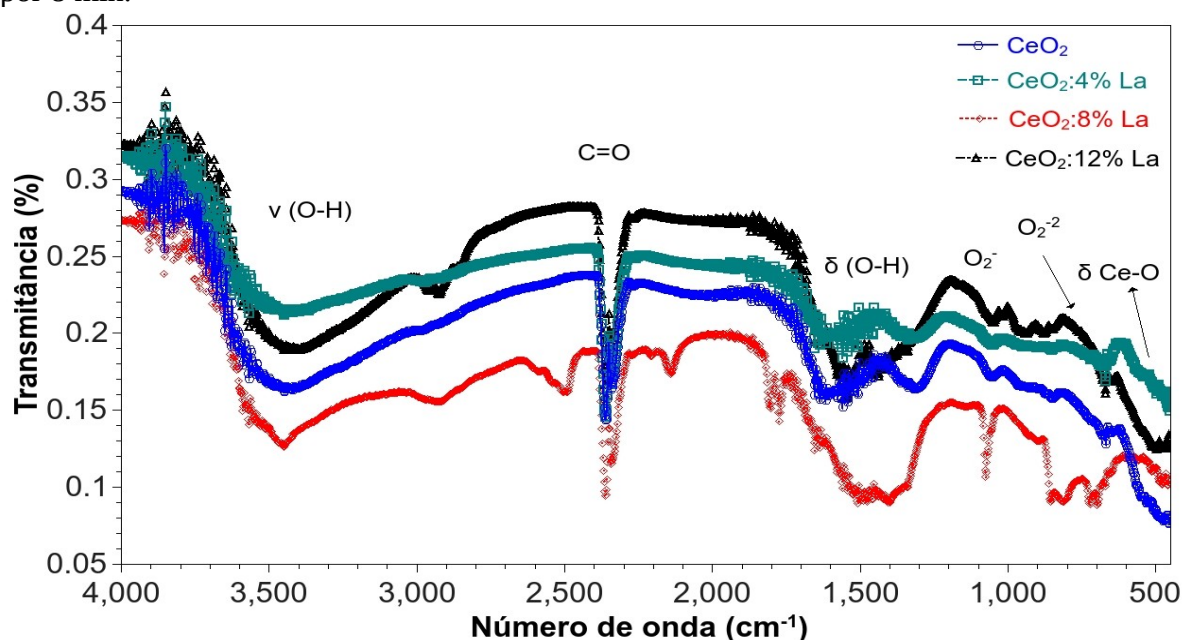
O trabalho de (FRANCISCO et al., 2001) reportou a obtenção de céria pelo método sol-gel, com temperatura de calcinação em 450 °C, durante 16 h em ar sintético, com valor de área de superfície específica de 25 m^2/g , sendo extremamente inferior aos valores obtidos neste trabalho, com a utilização da síntese hidrotermal micro-ondas, indicando sua eficácia na obtenção de nanoestruturas policristalinas com elevada área de superfície. (CORMA et al., 2004) produziu nanoestruturas de céria a partir do método de automontagem (*self-assembly*), partindo de nanocristais comerciais precursores, com posterior calcinação a 500 °C, e obtiveram área de superfície específica de 160 m^2/g , enquanto (PENG et al., 2018) obteve nanofios de céria pura e dopada com platina em distintas proporções, através do método

hidrotermal convencional em temperatura de 130 °C durante 5 h, apresentando um leve aumento na área de superfície específicas a medida que se aumentava a quantidade de dopante, variando entre 97 e 99 m²/g. Em geral, observa-se uma redução significativa na área específica dos materiais nanoparticulados à medida que a dopagem é elevada. Apesar de tal redução, observou-se mais adiante que a propriedade sensora fora melhorada devido à modificação com La, revelando uma importância mais significativa com relação à presença de defeitos no comportamento sensor do que à área de superfície específica propriamente dita. Estes resultados reforçam a capacidade do método hidrotermal micro-ondas de produzir nanoestruturas com elevada área de superfície em baixa temperatura e reduzido tempo de síntese, sem contar na facilidade de obtenção das nanoestruturas, preparadas em apenas poucas etapas de síntese.

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 23 representa os espectros de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de céria pura e dopadas, obtidas através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, a 100 °C por 8 min.

Figura 23 - Espectros de FT-IR das amostras de céria pura e dopadas, sintetizadas a 100 °C por 8 min.



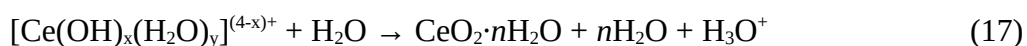
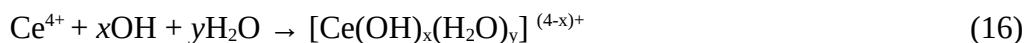
Fonte: Próprio autor.

Nota-se um comportamento semelhante para todas as amostras, com bandas fortes e intensas em torno de 3500, 2300, 1500 e 1050 cm^{-1} , além de dois outros modos abaixo de 1000 cm^{-1} . As bandas intensas em 3500 e 1500 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento ν (O-H) e deflexão δ (O-H) de grupamentos hidroxila, respectivamente, geralmente oriundos de partículas de água residual as quais são absorvidas da atmosfera ambiente durante a etapa de preparação das amostras para tal caracterização, sendo comum nesse tipo de estudo uma vez que também estão presentes em amostras de céria preparadas por outras rotas de síntese, tais como combustão em solução (ARASU et al., 2017), co-precipitação em temperatura ambiente (DIACONEASA et al., 2015), ou até mesmo pelo método hidrotermal convencional (MENG et al., 2016a). A banda observada em torno de 2300 cm^{-1} pode ser atribuída à adsorção de grupos carbonílicos (C=O), também oriundos da preparação das amostras para tal caracterização em atmosfera ambiente (JOHNSON JEYAKUMAR et al., 2016).

Pode-se afirmar que a presença desses grupos é comumente encontrada em caracterizações por Espectroscopia de Infravermelho, uma vez que devido ao método de preparação do material para tal caracterização, torna-se difícil protegê-lo da

umidade e dos outros compostos presentes na atmosfera ambiente, podendo também ser encontrados em outros materiais, tal como no ZnO preparado por distintas rotas (SONG et al., 2012; UMAR et al., 2009). Uma banda mais larga em torno de 1050 cm^{-1} e outra banda em torno de 750 cm^{-1} foram observadas em todas as amostras, as quais podem ser atribuídas à espécies do tipo superóxidos (O_2^-), ou ainda do tipo peróxidos (O_2^{2-}) (LI et al., 1990), formadas após admissão de moléculas de oxigênio à céria, parcialmente reduzida devido a presença de defeitos estruturais induzidos pela modificação com lantânio. Vale ressaltar que processos de calcinação são comumente utilizados para garantir a completa eliminação desses compostos anteriormente à etapa de caracterização das propriedades elétricas (MORENO et al., 2017).

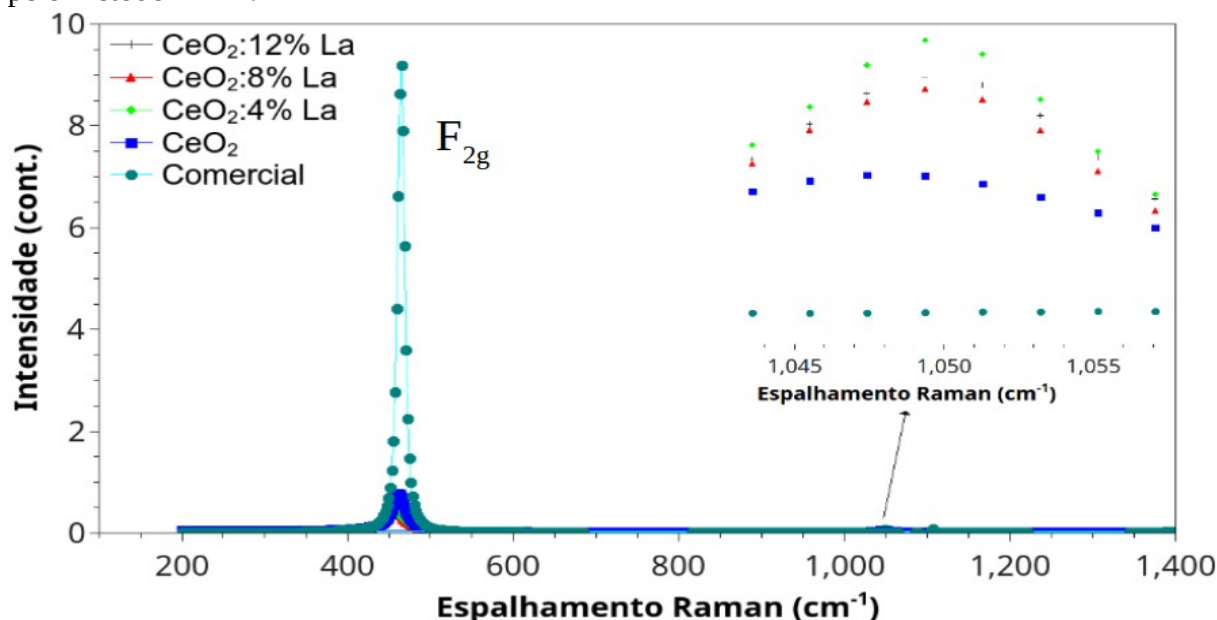
O espectro também exibe um evento abaixo de 500 cm^{-1} , devido ao modo δ (Ce-O), especificamente atribuído à modos de estiramento e deflexão, sendo característicos dos *clusters* octaédrais $[\text{CeO}_6]$ da rede cristalina do tipo fluorita (ABBAS et al., 2017), os quais corroboram com a formação da estrutura cúbica do tipo fluorita, característica da céria. Dessa forma, há indícios de que os nanocristais de céria foram de fato formados durante a síntese HAM. A conversão dos precursores em produto final, sem deixar traços de quaisquer impurezas, em função das condições de reação únicas oferecidas pelo método empregado, essenciais para uma perfeita nucleação e crescimento subsequente das nanoestruturas de CeO_2 , através da hidrólise dos precursores, seguida da interação dos íons cério com grupos hidroxílicos, formando hidróxidos hidratados, os quais são posteriormente desprotonados e convertidos a óxidos, é vista nas equações 16 – 17, propostas por (HIRANO; INAGAKI, 2000). Vale a pena ainda ressaltar a ausência de grupos nitratos, oriundos do material precursor utilizado na síntese (nitrato de cério hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), corroborando com a conversão completa das espécies presentes na solução ao óxido de interesse, conforme observado pelos resultados de DRX.



5.1.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

A estrutura fluorita apresenta o mesmo grupo espacial da estrutura sal de gema, $Fm-3m$, com 4 átomos por célula unitária. Dessa forma, apresenta 9 possíveis eventos no espectro fonônico, com dois conjuntos de eventos ópticos, sendo um com simetria apropriada para gerar um espalhamento de primeira ordem, e o outro com simetria apropriada para absorver a luz em primeira ordem. Portanto, essa estrutura apresenta apenas um espalhamento de primeira ordem (F_{2g}) no espectro Raman (PRESS, 1950), o qual consiste de um modo triplamente degenerado (três conjuntos de autovalores que satisfazem uma autofunção), em torno de 460 cm^{-1} , relacionado ao estiramento simétrico das ligações de cério-oxigênio. Dessa forma, a Figura 24 confirma a formação de céria pura e modificada, com estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita e simetria $Fm-3m$, através do espectro Raman, corroborando com a conversão completa dos óxidos de interesse assim como observado por resultados de DRX e FT-IR.

Figura 24 - Espectros Raman das estruturas de céria pura e modificadas com lantânio, obtidas pelo método HAM.



Fonte: Próprio autor.

Estruturas cúbicas do tipo fluorita, como no caso da céria, consistem de três redes cúbicas de face centrada interpenetrantes, deslocadas umas das outras ao longo da diagonal do cubo (vide Figuras 4 e 5), apresentando o modo de espalhamento

supracitado, atribuído ao modo de estiramento simétrico das ligações de Ce-O, presentes nos *clusters* de $[\text{CeO}_8]$ (JIMÉNEZ et al., 2009), sendo extremamente sensível a qualquer desordem na sub-rede do oxigênio, coordenado tetraedralmente, resultado de situações de não-estequiometria induzidas pela modificação com lantânio (BABITHA et al., 2015).

Nota-se um comportamento semelhante dentre as amostras apresentadas, com uma intensidade mais elevada observada nos espalhamentos de primeira ordem do modo F_{2g} , em torno de 465 cm^{-1} , relativo ao modo de *breathing* dos átomos de O em torno de cada cátion, sendo mais notável para a amostra comercial, indicando um elevado grau de ordenamento local, o qual pode ser estendido como um indicativo do ordenamento completo, também a longa distância, para materiais cristalinos (LEKGOATHI; KOCK, 2016). Apesar da menor intensidade, as amostras obtidas pelo método HAM também apresentam o modo de espalhamento de primeira ordem (F_{2g}), confirmando seu ordenamento completo a curta distância, através do espectro Raman, e à longa distância devido ao caráter cristalino, produzindo padrões de difração de raios-X (HILL et al., 2008).

Observa-se também um leve deslocamento da posição central do modo de espalhamento primário das amostras de céria dopada, em relação à pura, em função da variação no tamanho de cristalito, observado pelos valores obtidos através da equação de Deby-Scherrer, o qual é responsável pela variação nos tempos de relaxamento dos fónons da rede cristalina, (CUI et al., 2015; SPANIER et al., 2001), como consequência da geração de desordem local, em função da adição de modificadores da rede cristalina com estados de valência e raio iônico diferentes da matriz, indicando desse modo a formação de uma solução sólida substitucional entre cério e lantânio.

É importante ressaltar que o processo de polarização ao qual a amostra é submetida, através da irradiação de um laser, está profundamente relacionada ao tipo de resposta apresentada pelo material, uma vez que amostras de céria irradiadas com laser de argônio (Ar^+) apresentam apenas um evento de espalhamento de primeira ordem, relacionado ao modo F_{2g} , enquanto amostras irradiadas por laser com comprimento de ondas na faixa do ultravioleta (UV) apresentam também um evento de espalhamento de segunda ordem, relacionado ao modo F_{2g} , como reportado por (JIMÉNEZ et al., 2009).

Utilizando-se do laser de ítrio-alumínio dopado com neodímio (Nd-YAG), com comprimento de onda de 1065 nm, empregado neste trabalho, observou-se também uma pequena contribuição relacionada a um espalhamento de segunda ordem, referente ao modo de simetria F_{2g} , estando em acordo com o trabalho reportado por (ZAMIRI et al., 2015), o qual também menciona o uso de laser de Nd-YAG (1064 nm), ou mesmo por (WEBER; HASS; MCBRIDE, 1993), o qual observou espalhamentos de segunda ordem, mesmo utilizando de laser de argônio (Ar - 488 nm). Modos de espalhamento de segunda ordem são geralmente relacionados à presença de vacâncias de oxigênio extrínsecas, produzidas na rede de céria após adição de lantânio, responsáveis por melhorar a taxa de difusão de oxigênios no *bulk* através da formação de espécies monoionizadas superóxidas (O_2^-) relacionadas à defeitos de um elétron, os quais induzem a adsorção de espécies de oxigênio da atmosfera ambiente (WU et al., 2010). Em adição, o acréscimo na intensidade dos modos de segunda ordem, acompanhando o aumento na porcentagem de dopantes reflete o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio monoionizadas (PU et al., 2007).

É interessante notar que a amostra comercial apresenta apenas um modo de espalhamento de primeira ordem, sem presença de modos secundários, indicando a ausência de defeitos no ordenamento à curta distância, como vacâncias de oxigênio mono ou duplamente ionizadas. Já as amostras sintetizadas pelo método HAM apresentam níveis crescentes de defeitos à medida que a dopagem é aumentada. Tal comportamento representa um indicativo de que as amostras sintetizadas por método HAM apresentam ordenamento à longa distância maior, especialmente para a amostra pura na direção dos planos (111), quando comparada à amostra comercial, conforme observado por resultados de DRX, apesar de um menor ordenamento à curta distância como observado por espectroscopia Raman.

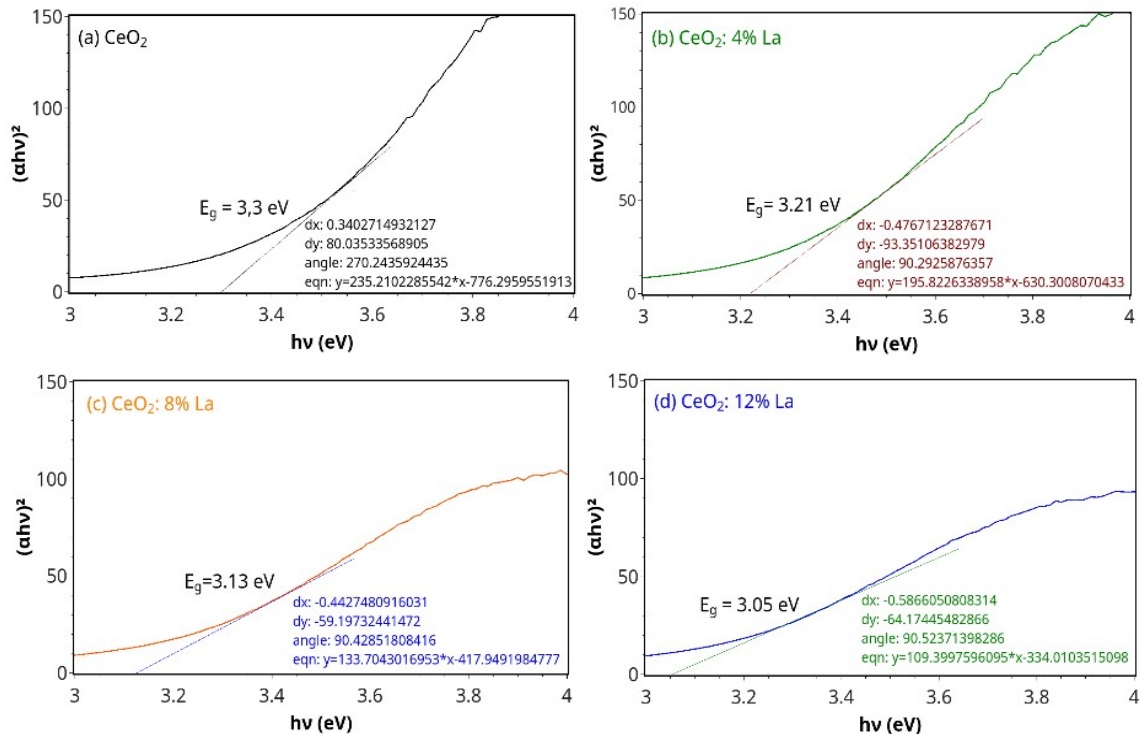
A rápida organização estrutural das estruturas de céria processadas pela rota HAM podem ser relacionadas ao processo de aquecimento com perfil volumétrico, o qual acontece do interior para o exterior. A energia das micro-ondas é transformada em calor através da interação entre moléculas e átomos com o campo eletromagnético, resultando em um aquecimento com baixo gradiente de temperatura, gerando uma cristalização rápida, efetiva e homogênea, formando estruturas com elevado ordenamento local como discutido acima.

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

A Figura 25 ilustra a dependência espectral da absorbância das amostras de céria obtidas pelo método HAM, plotadas de acordo com o gráfico de Tauc. O *band gap* energético da transição indireta permitida está relacionado à absorbância e à energia do fóton pela equação 18 (TAUC, 1968; TAUC; MENTH, 1972).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (18)$$

Figura 25 - Gráficos de Tauc das amostras de céria pura e dopadas com lantânio, obtidas pelo método HAM.



Fonte: Próprio autor.

Onde α corresponde à absorbância, h à constante de Planck, ν a frequência, E_{gap} o *band gap* óptico, A o parâmetro de cauda de banda (*band-tail parameter*) (HASSANIEN; AKL, 2015) e n a natureza da transição ($n = 2$: transição permitida entre níveis energéticos intermediários) (DAVIS; MOTT, 1970).

Em estruturas de céria estruturalmente ordenadas, as medidas de absorbância sugerem uma estrutura de *band gap* não uniforme, com a presença de estados

localizados, sendo que a alteração nos valores de energia do *band gap* óptico podem ser correlacionadas à inserção de defeitos estruturais, os quais introduzem níveis energéticos intermediários, facilitando mecanismos de excitação eletrônica. A substituição do Ce por La apresenta um efeito significativo no coeficiente de absorção, responsável por gerar alterações com relação à energia necessária à realização dos eventos de transição eletrônica presentes, em função da baixa superposição dos orbitais 4f, característicos dos elementos lantanídeos na céria dopada com lantânio (RUIZ-TREJO, 2013), ocasionando na formação de caudas como observadas na Figura 25. Tal comportamento indica que as amostras apresentam certa ordem estrutural, de acordo com os espectros Raman.

Os valores de *band gap* estimados ficaram entre 3,3 eV e 3,05 eV, com a amostra de maior quantidade de dopagem correspondendo ao valor de menor *band gap*, como reportado em literatura (VANGELISTA et al., 2017). A medida que o conteúdo de lantânio aumenta, o *gap* óptico das amostras apresenta um decaimento, com um valor inicial de 3,3 eV para a amostra pura, estando em acordo com valores reportados para a céria (PRABAHARAN et al., 2016). O deslocamento para menores valores de *band gap* é afetado pela produção de Ce^{3+} e defeitos de oxigênio, e seu estreitamento pode ser atribuído à redução da céria ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) em função dos defeitos gerados pela modificação da rede cristalina (ANSARI et al., 2014).

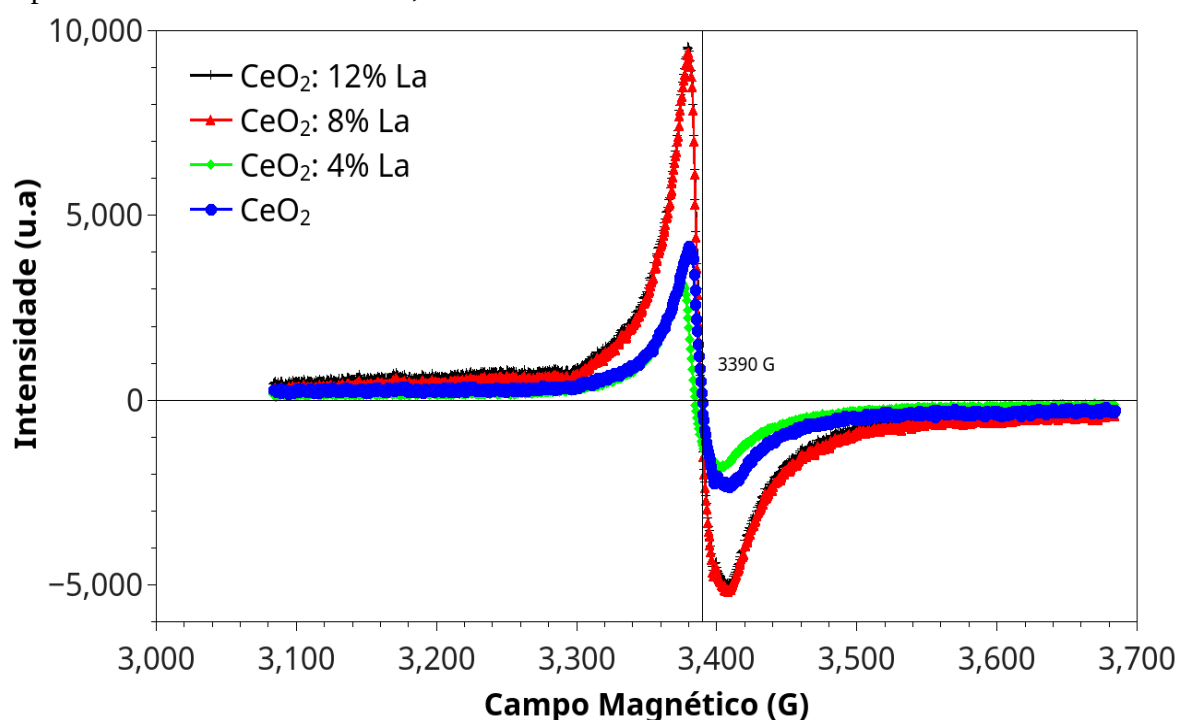
As bandas de energia da céria podem ser divididas em duas partes: abaixo do nível de Fermi (E_f), mais densamente povoadas, e aquelas acima do nível de Fermi, sendo relacionadas aos estados 2p dos átomos de oxigênio e aos estados eletrônicos 5d do Ce, respectivamente, os quais definem a magnitude do *band gap* (distância entre máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução), observados por simulação com a técnica de Teoria de Densidades Funcionais (DFT) (AHUJA; SHARMA; ARORA, 2016). Vale ressaltar que valores em torno de 6 eV são correspondentes à uma transição direta entre banda de valência e banda de condução, enquanto que os valores observados experimentalmente, em torno de 3 eV, são relacionados à transições entre os níveis 2p do O e níveis 4f do Ce, estando de acordo com valores previstos por simulações teóricas (HAY et al., 2006). Filmes finos de CeO_2 obtidos pela rota física de RF-sputtering também apresentaram valores de *band gap* variando entre 3,11 e 3,22 eV, com potências de deposição variando entre 100 e 150 W, e pressões entre 5 e 30 mTorr (CHATURVEDIA et al., 2017).

Nanoestruturas de céria dopadas com cobre (Cu) em peso molecular variando de 0,5 a 2%, obtidas pela técnica de precipitação auxiliada por impregnação, também apresentaram valores de *band gap* decrescentes, com o acréscimo da quantidade de dopantes, variando entre 3,2 e 2,8 eV (CHANNEI et al., 2017), reforçando o influência da dopagem na alteração das propriedades do material, principalmente vinculadas à existência de Ce^{3+} , além de vacâncias de oxigênio (NIU, 2017).

5.1.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)

A técnica de EPR é frequentemente utilizada para estudar centros paramagnéticos em vários óxidos metálicos, os quais podem incluir defeitos superficiais, radicais orgânicos ou inorgânicos, cátions metálicos ou *clusters* complexos (MURPHY, 2008). Dessa forma, a Figura 26 ilustra os resultados obtidos para as amostras de céria pura e dopadas com lantânio, sintetizadas pelo método HAM.

Figura 26 - Espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras de céria pura e dopadas com com lantânio em 4, 8 e 12%.



Fonte: Próprio autor.

Nota-se um comportamento similar para todas as amostras, o qual corresponde à apenas um evento de absorção, plotados como sua primeira derivada, com picos centrados em um campo magnético em torno de 3390 G. Este resultado pode ser relacionado à presença de espécies paramagnéticas, em função da configuração Ce^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^1 5d^0$), centralizada em torno de 3440 G, como reportado por (RATNASAMY et al., 2004) e (ARAUJO et al., 2012), a qual é típica de amostras contendo elétrons desemparelhados, tais como no caso do Ce(III) .

Em função do deslocamento da posição central do pico de absorção, observa-se um deslocamento do fator-g, o qual deve ser obtido por meio de simulações, com base em parâmetros fornecidos pelo software utilizado para produção de tais resultados (SimFonia), indicando que a modificação com íons La^{3+} gera modificações nos sítios do cério (ZHAO et al., 2008). Especificamente, La^{3+} próximo do Ce^{4+} coordenado com O_2^- , formando uma ligação Ce-O-La deve ser responsável pela mudança nas características eletrônicas. De acordo com os resultados dos íons trivalente Y^{3+} e La^{3+} incorporados à rede de Ce-Zr-O, novos centros paramagnéticos no espectro EPR foram formados pela dopagem com íons externos (FROLOVA et al., 2005; VIDMAR et al., 1997) sendo relacionados à forte interação entre os íons La^{3+} e Ce^{3+} com transferência parcial da densidade de elétrons desemparelhados, a qual induz mudanças no fator-g. Portanto, modificações nas características eletrônicas são consideradas uma razão para o deslocamento do fator-g, com a consequente criação de vacâncias de oxigênio, a fim de garantir o equilíbrio de cargas, devido a presença de íons La^{3+} , que facilitam a geração de vacâncias no ambiente de cátions do tipo Ce^{4+} .

Resultados de céria dopada com érbio (Er^{3+}) apresentaram respostas bem semelhantes com relação ao espectro de EPR, com valores deslocados do pico de absorção, indicando a consistência com a consideração de que uma maior concentração de íons terras-raras necessita de mais vacâncias para a compensação de cargas, as quais distorcem a simetria cúbica local, o que significa que as condições de preparação tem forte impacto na distribuição de vacâncias e nas propriedades do material em questão (RAKHMATULLIN et al., 2014). Amostras de nanofolhas de CeO_2 dopadas com 5% em peso molecular de ferro (Fe) obtidas pelo método solvotermal a 180 °C por 28 h também apresentaram um comportamento semelhante, confirmando a presença de elementos Ce^{3+} na rede da céria. Considerando que o

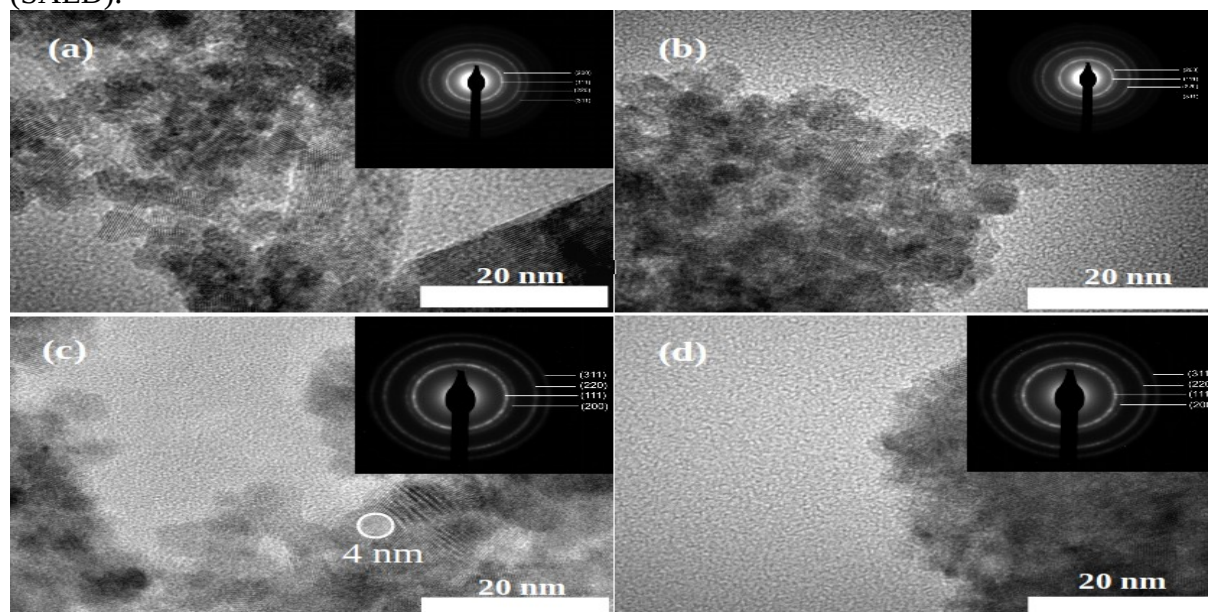
acoplamento elétrico das espécies tipo superóxidas (O_2^-) na superfície do material é alterado pela dopagem com íons extrínsecos, como no caso do La^{3+} , maior quantidade de sítios ativos ao oxigênio são esperados na amostra com maior quantidade de modificadores (WANG et al., 2017b).

O padrão de pico simétrico observado no caso das amostras de céria é característico de um sistema isotrópico com estrutura cristalina cúbica, consistente com a alta simetria observada nos resultados de raios-X. O sinal observado para as amostras de céria pura e dopada é característico de uma estrutura de banda hiperfina, típica de materiais com spin total (S) = $\frac{1}{2}$, com certa quantidade de defeitos (WECKHUYSEN; HEIDLER; SCHOONHEYDT, 2004) criados devido a substituição da céria com íons lantânio em 4, 8 e 12% em peso molecular, responsáveis por reduzir o Ce^{4+} à Ce^{3+} , sendo estas espécies mais energeticamente favoráveis devido à defeitos estruturais (RAKHMATULLIN; PAVLOV; SEMASHKO, 2016). A detecção de Ce^{3+} em materiais a base de CeO_2 foi discutida em diversas publicações (ABI-AAD et al., 1995; OLIVA et al., 1996; TOBY et al., 2001) e relaciona-se principalmente com a linha do fator $g = 2$ (OLIVA et al., 1996), característica dos sítios cúbicos da estrutura tipo fluorita. A presença de acoplamento spin-órbita é indicada quando um deslocamento do valor 2 é observado (BIERIG; WEBER; WARSHAW, 1964).

5.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-MET)

As micrografias das amostras nanoestruturadas, observadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução, podem ser vistas na Figura 27.

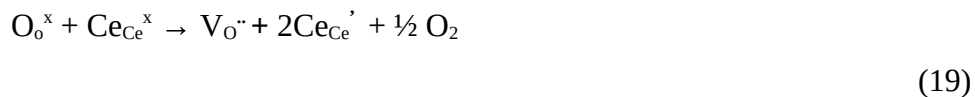
Figura 27 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras de cérta pura (a) e dopadas com (b) 4, (c) 8 e (d) 12% de lantânio obtidas pelo método HAM, com seus respectivos padrões de difração de elétrons em área selecionada (SAED).



Fonte: Próprio autor.

Observa-se uma característica em comum para todas as amostras, relacionadas ao tamanho das nanoestruturas obtidas, as quais apresentam diâmetro em torno de 4 nm, (vide Figura 27c) podendo ser classificadas como *quantum dots* (QD's) ou pontos quânticos, como reportado em (COEY et al., 2016), o qual demonstrou melhoria nas propriedades magnéticas de nanopartículas de cérta, em torno de 4 nm de diâmetro, dopadas com lantânio.

Tal como o Ce^{4+} , o La^{3+} possui uma configuração $4f^0$, sendo que sua substituição na cérta estequiométrica geraria a criação de buracos no topo da banda do oxigênio 2p. Entretanto, o CeO_2 é conhecido por suas vacâncias de oxigênio, e a adição de lantânio aumenta ambas as quantidades, de vacâncias de oxigênio e íons peróxidos (O_2^{2-}) que ocorrem naturalmente em sua superfície, uma vez que a interação dos átomos de cério, localizados em suas posições normais na estrutura cristalina, com átomos de oxigênio, gera a produção de vacâncias de oxigênio e a consequente redução da cérta de Ce^{4+} para Ce^{3+} , segundo a equação 19 (KEATING; SCANLON; WATSON, 2014):



Onde $\text{O}_\text{o}^\times$ e $\text{Ce}_{\text{Ce}}^\times$ representam os átomos de oxigênio e cério em suas respectivas posições normais, $\text{V}_\text{o}^{\cdot\cdot}$ uma vacância de oxigênio com carga efetiva +2 e Ce_{Ce}' um íon Ce(III) na posição do íon Ce(IV), com carga efetiva -1. Segundo o mesmo estudo de (KEATING; SCANLON; WATSON, 2014), materiais a base de céria dopada com La^{3+} , simulados por DFT, apresentam como mecanismo preferencial de compensação de cargas a formação de íons peróxidos (O_2^{-2}) em sua superfície, oriundos da formação de vacâncias de oxigênio com carga efetiva +2 no *bulk*, relacionados à formação do tradicional *cluster* de defeitos [$2 \text{La}_{\text{Ce}}'' - \text{V}_\text{o}^{\cdot\cdot}$], quando submetidos à formação de solução sólida.

Como a técnica de formação de imagens em microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é baseada no princípio de Huygens (FULTZ; HOWE, 2002), pode-se pensar nos elétrons como centros de dispersão do feixe incidente, e inferir que elementos com menor densidade eletrônica, como no caso do Ce^{4+} , dificultariam menos a passagem do feixe, facilitando sua observação nas micrografias enquanto elementos com maior número de elétrons, como no caso do Ce^{3+} apresentam mais centros para a dispersão do feixe, apresentando um aspecto mais escuro com relação às partículas observadas. Dessa forma, pode-se correlacionar o contraste observado dessas com relação à maior ou menor densidade de elementos Ce(III) reduzidos, em função da adição de elementos dopantes ou modificadores (MEYER et al., 2011). É interessante observar que a amostra dopada com 8% La apresenta um contraste menos intenso, indicando uma menor aglomeração além de possível maior concentração de elementos Ce(III), confirmando o comportamento observado pelos resultados de EPR, apesar de ser difícil se concluir com clareza em função da presença de aglomerados visíveis nas micrografias, os quais dificultam a identificação das morfologias das estruturas sintetizadas.

As estruturas observadas, com diâmetros em torno de 4 nm, formando aglomerados em torno de 20 nm, condizem com os tamanhos de cristalitos (d) observados na Tabela 3, responsáveis por gerarem alargamento dos picos de difração e consequente aumento nos valores de d, conforme reportado nos trabalhos de (LEHNEN; SCHLÄFER; MATHUR, 2014; RAMASAMY; VIJAYALAKSHMI,

2016). Em função da rápida organização adquirida durante o tratamento hidrotermal micro-ondas, é possível obter materiais nanoestruturados em tempos e temperaturas de síntese extremamente reduzidos, a partir de um perfil de aquecimento volumétrico, que gera baixo gradiente de temperatura, cristalização relativamente homogênea e pouco crescimento das partículas, como observado. Nota-se ainda a presença das franjas cristalinas orientadas em distintas direções, com espaçamento extremamente reduzidos, reforçando o caráter altamente policristalino das amostras estudadas, como observado também em (HASSAN et al., 2016), o qual é corroborado pelos padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED).

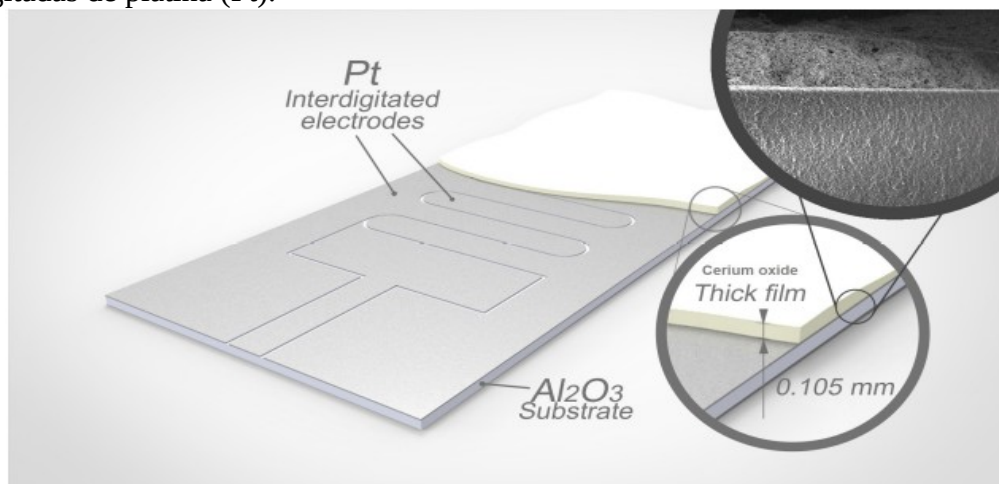
5.2 RESULTADOS DOS FILMES SENSORES A BASE DE CÉRIA

Com base nos resultados observados para os pós nanoestruturados, relacionados a sua elevada cristalinidade com ordenamento periódico a curta e longa distância, ausência de impurezas ou fases secundárias, as quais poderiam influenciar negativamente na resposta sensora, além da presença de defeitos responsáveis por auxiliarem nos mecanismos de condução dos materiais sintetizados, pôde-se concluir que estes apresentavam características promissoras para a produção de filmes sensores, os quais foram posteriormente utilizados como filmes sensores e caracterizados com relação à sua resposta frente a exposição ao gás CO.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão por campo

A Figura 28 representa uma ilustração do filme de céria pura, depositado sobre o substrato isolante de alumina (Al_2O_3), com as trilhas interdigitadas de platina (Pt), com um detalhe no canto superior direito demonstrando sua micrografia de seção transversal.

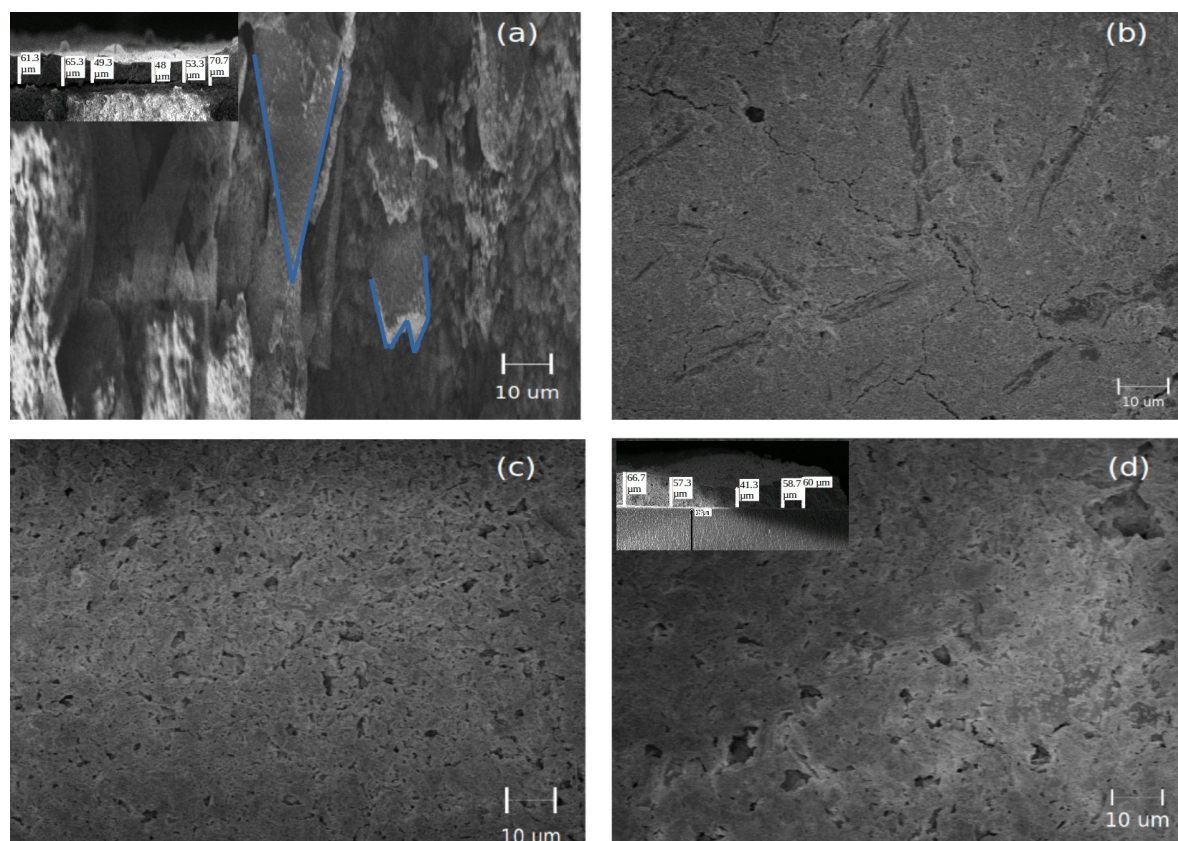
Figura 28 - Ilustração do filme de céria depositado em substrato de alumina, com as trilhas interdigitadas de platina (Pt).



Fonte: INTEMA, CONICET - UNMdP, Mar del Plata, Argentina (2018).

Após os processos de deposição e secagem dos filmes, a 100 °C em estufa convencional durante 48h, estes foram submetidos à análise por MEV, obtendo-se as micrografias observadas na Figura 29, a fim de examinar o tamanho real das estruturas formadas após a etapa de deposição, bem como sua morfologia adquirida. A fim de se conhecer o regime de espessura apresentado pelos sensores obtidos, uma análise de suas seções transversais para os filmes de menor e maior dopagem (puro e dopado com 12% La) foi realizada, demonstrando um valor médio, para o filme puro, em torno de 58 μm e para o filme com maior dopagem em torno de 56 μm . Dessa forma, pode-se constatar que os filmes sensores, fabricados a partir da técnica de *screen-printing*, com deposição feita de forma manual, apresentam espessuras da ordem de 50 μm .

Figura 29 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de céria, (a) puro e dopados com lantânio em (b) 4, (c) 8 e (d) 12% além da seção transversal dos filmes (a) e (d).



Fonte: Próprio autor.

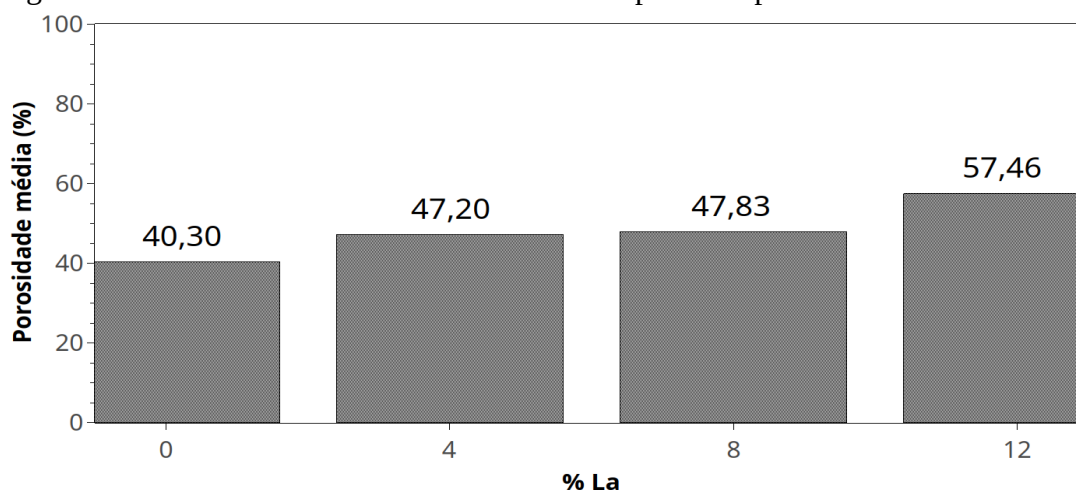
A partir das micrografias, pode-se observar aglomerações de partículas com tamanhos da ordem de 10 μm , ou superiores, em função da presença de interações fracas do tipo Van der Waals dentre as partículas sintetizadas pelo método HAM (HARTLEY; PARFITT; POLLACK, 1985), em adição à utilização de solução ligante, a base de glicerol (Glicerina P.A. - A.C.S.). Esta solução ligante é utilizada com o intuito de auxiliar no processo de deposição a fim de garantir uma boa aderência do filme ao substrato, o qual pode ser completamente degradado quando exposto ao fluxo de gás, impossibilitando as medidas sensoras. Desta forma, tal solução é responsável por unir grupos de partículas em conformações maiores atingindo dimensões micrométricas, como as estruturas obtidas por (SINGH; KUMAR; CHOWDHURY, 2017), através da rota de co-precipitação, com posterior calcinação a 1350 $^{\circ}\text{C}$ por 2h, apresentando estruturas com comprimentos em torno de 2 μm e morfologia distinta tipo trapézóide.

Filmes de céria dopados com Érbio (Er) e Itérbio (Yb) preparados pela técnica de *screen-printing*, depositados em substratos do tipo *fluorine-doped tin oxide* (FTO), com auxílio de soluções ligantes de terpinol e etanol, posteriormente calcinados a 450 °C por 30 min também apresentaram aglomerados micrométricos, além de uma morfologia arredondada, confirmando a influência de soluções ligantes na formação de aglomerados durante o processo de deposição de filmes (HAN et al., 2017).

O estudo de (CHEN et al., 2014) apresentou filmes de céria depositados por *screen-printing*, sobre substratos de alumina com eletrodos de Pt, com auxílio de solução de terpineol e etilcelulose, a partir de estruturas obtidas pelas técnicas de spray-pirólise e precipitação. Tais filmes apresentaram diferença na distribuição de tamanho das partículas, passando de uma boa dispersão para estruturas isoladas em ilhas, indicando a influência do processamento dos materiais sobre sua morfologia durante a etapa de tratamento térmico dos filmes.

Realizou-se uma análise das micrografias, com auxílio de software de livre acesso ImageJ, para obtenção da estimativa dos valores de porosidade média (%), bem como do tamanho médio de poros, para os filmes de céria pura e dopadas com La, a qual pode ser observada na Figura 30.

Figura 30 - Porosidade média dos filmes de céria pura e dopada com lantânio.



Fonte: Próprio autor.

Conforme a análise, os filmes apresentam valores de porosidade aproximados, variando de 40 a 58%. Considerando o caso da aplicação em sensoriamento ambiental, a porosidade torna-se uma característica vantajosa, uma vez que facilita com que o gás de interesse consiga se difundir em meio ao filme, amplificando a geração da consequente resposta elétrica esperada. Já em relação aos valores de tamanho médio de poros, o filme de céria puro apresentou um valor em torno de 2,21 μm , enquanto o filme com 4% La apresentou um valor de 4,7 μm , o filme com 8% La um tamanho médio de 6,2 μm e o filme com 12% La, um tamanho médio em torno de 5,5 μm .

Dessa forma, pode-se observar que a adição de lantânio tem influência direta na morfologia das partículas constituintes dos filmes obtidos pela técnica de *screen-printing*, uma vez que a Figura 29 (a) apresenta estruturas com morfologia trapezoidal e tamanhos micrométricos, quando comparadas às imagens das amostras dopadas, indicando a fundamental importância do controle minucioso dos parâmetros relacionados à etapa de deposição dos filmes, a fim de garantir a repetibilidade e a confiabilidade dos resultados para as medidas sensoras.

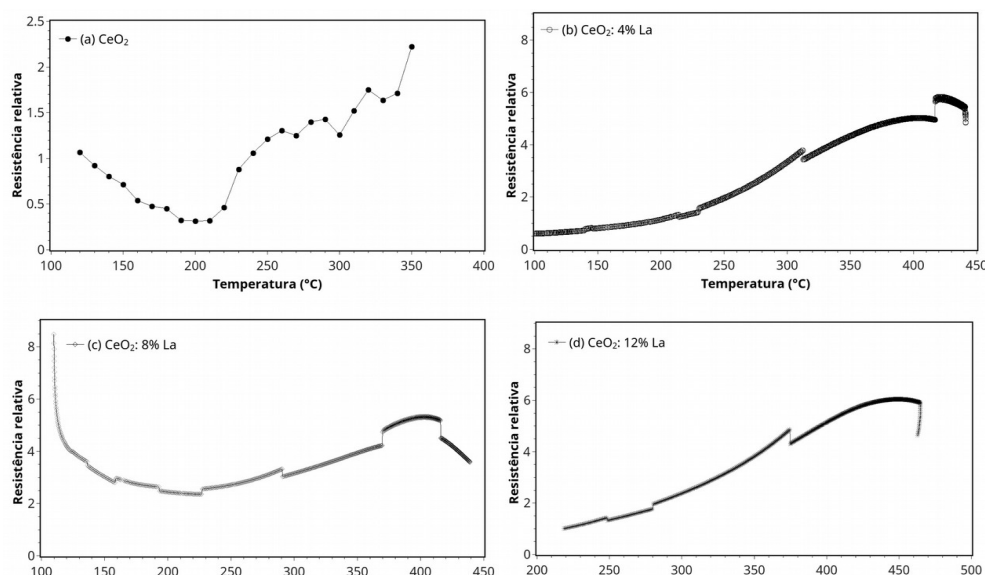
5.2.2 Caracterizações elétricas com sonda de duas pontas

As medidas elétricas com sonda de duas pontas foram realizadas com auxílio da unidade de medidas Agilent 3440 A acoplado em um dispositivo para caracterização

optoeletrônica de materiais, o qual encontra-se com depósito de patente na Argentina ([AR2015P103953](#)) e no Brasil ([BR1020160283833](#)). Tal dispositivo permite a caracterização de materiais frente a distintas atmosferas gasosas em uma ampla faixa de temperaturas, na presença de radiação de distintos comprimentos de onda. Os equipamentos encontram-se localizado na Faculdade de Engenharia da Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Mar del Plata, Argentina. É interessante ressaltar que um protótipo similar também foi desenvolvido a fim de permitir que as caracterizações sejam realizadas no Departamento de Materiais e Tecnologia, da Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, UNESP, o qual está em fase final de instalação e acoplamento aos acessórios necessários para tomada das medidas, tais como a unidade de medidas do tipo SMU Keithley 2410, multímetros para tomada de temperatura, além de um impedancímetro desenvolvido pelos pesquisadores e colaboradores da Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Mar del Plata, Argentina, para medidas elétricas de impedância (Módulo, Fase, Z' , Z''), com sondas de duas pontas.

Primeiramente, para de se determinar a temperatura de trabalho dos materiais sensores desenvolvidos, fez-se uma varredura de suas respostas elétricas frente a variação na temperatura, para as atmosferas de vácuo e monóxido de carbono (CO), gerando os gráficos de resistência relativa em atmosfera de vácuo (R_{vac}) em função da resistência em atmosfera de CO (R_{CO}), através da seguinte relação (R_{vac}/R_{CO}) da Figura 31.

Figura 31 - Gráficos de resistência elétrica relativa x temperatura para os filmes de céria (a) pura, e dopada com (b) 4, (c) 8 e (d) 12 % La, frente a atmosfera de monóxido de carbono em 50mmHg.



Fonte: Próprio autor.

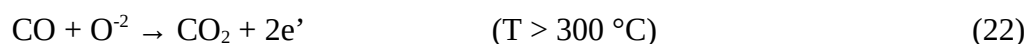
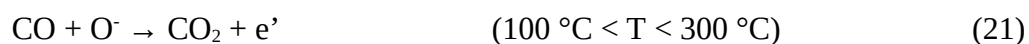
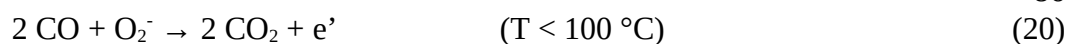
Nota-se que a amostra de céria pura apresenta uma temperatura de trabalho em torno de 350 °C, sendo determinada como o valor de temperatura no qual o material sensor apresenta a maior resposta frente ao gás CO. Vale ressaltar que quanto menor for a temperatura de trabalho do sensor, mais vantajoso será pois seu custo de operação pode ser reduzindo, necessitando-se de menor consumo de energia para seu funcionamento (ZHANG et al., 2016).

Observa-se um valor de resistência relativa próximo a 2,5, a 350 °C, com uma pressão de gás em 50 mmHg, apresentando uma temperatura de trabalho reduzida, quando comparada ao trabalho reportado por (DURRANI; AL-KUHAILI; BAKHTIARI, 2008), o qual demonstrou a caracterização de filmes de CeO₂ obtidos por deposição de vapor físico com feixe de elétrons, com posterior calcinação a 500 °C por 2 h, como dispositivos sensores de CO, apresentando uma temperatura de trabalho em torno de 390 °C, ou seja superior à temperatura do material obtido pela rota hidrotermal micro-ondas. Filmes de céria obtidos com partículas sintetizadas pelo método de precipitação, depositados pela técnica de *screen-printing*, calcinados a 500 °C por 5h e então sinterizados a 800, 950, 1030 e 1100 °C por 2h foram reportados por (IZU et al., 2009), apresentando temperaturas de trabalho superiores a 450 °C. Um estudo feito por (AL-KUHAILI; DURRANI; BAKHTIARI, 2008) obteve filmes

mistos de $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$, depositados por co-evaporação e calcinados em ar a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h, os quais apresentaram uma temperatura de trabalho em torno de $380\text{ }^\circ\text{C}$, para uma concentração de 10.000 ppm de CO, com queda da resposta para temperaturas superiores à $400\text{ }^\circ\text{C}$, devido ao acréscimo nos valores de resistência elétrica relativa à atmosfera de CO, em função da difusão de oxigênios adsorvidos na superfície, para dentro do *bulk* do material, induzindo a aniquilação de vacâncias e a consequente redução na condutividade.

Ao observar a resistência elétrica das amostras de céria dopadas com lantânio, nota-se um comportamento similar se comparado à amostra de céria pura, uma vez que estas apresentam uma resistência relativa crescente, para valores de temperatura superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Outro fator comum encontra-se no valor de temperatura de trabalho, para os sistemas modificados com lantânio, os quais apresentam uma resposta máxima em temperaturas entre $400 - 450\text{ }^\circ\text{C}$, estando próxima dos valores de temperatura encontrados em literatura para sensores de céria aplicados na detecção de atmosfera de CO, com valores variando entre $300 - 500\text{ }^\circ\text{C}$, com um limite de detecção de 500 ppm, reportado por (DURRANI; AL-KUHAILI; BAKHTIARI, 2008), ou mesmo os filmes feitos por pontos quânticos de céria, com dimensões inferiores a 10 nm, apresentando um limite de detecção de 100 ppm com temperatura de trabalho de $400\text{ }^\circ\text{C}$ (IZU et al., 2012).

Uma resposta interessante foi observada para a amostra dopada com 8% de lantânio, uma vez que essa demonstra uma resistência relativa ($R_{\text{vac}}/R_{\text{CO}}$) elevada, superior a 8, para temperaturas próximas de $100\text{ }^\circ\text{C}$, com uma posterior queda na resistência para temperaturas entre $150 - 250\text{ }^\circ\text{C}$, seguida de um aumento, atingindo um segundo máximo em torno de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Considerando a razão entre as resistências apresentada acima, nota-se que um valor elevado é oriundo de uma redução no valor de resistência medido, quando exposto ao CO (R_{CO}), estando de acordo com o comportamento esperado para materiais semicondutores tipo-n em atmosfera redutora, como no caso do monóxido de carbono, o qual é responsável por interagir com as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do sensor, gerando dióxido de carbono (CO_2) e liberando elétrons os quais retornam ao *bulk* do material semicondutor, elevando sua condutividade, segundo as equações 20 – 22 propostas por (GONG et al., 2006).



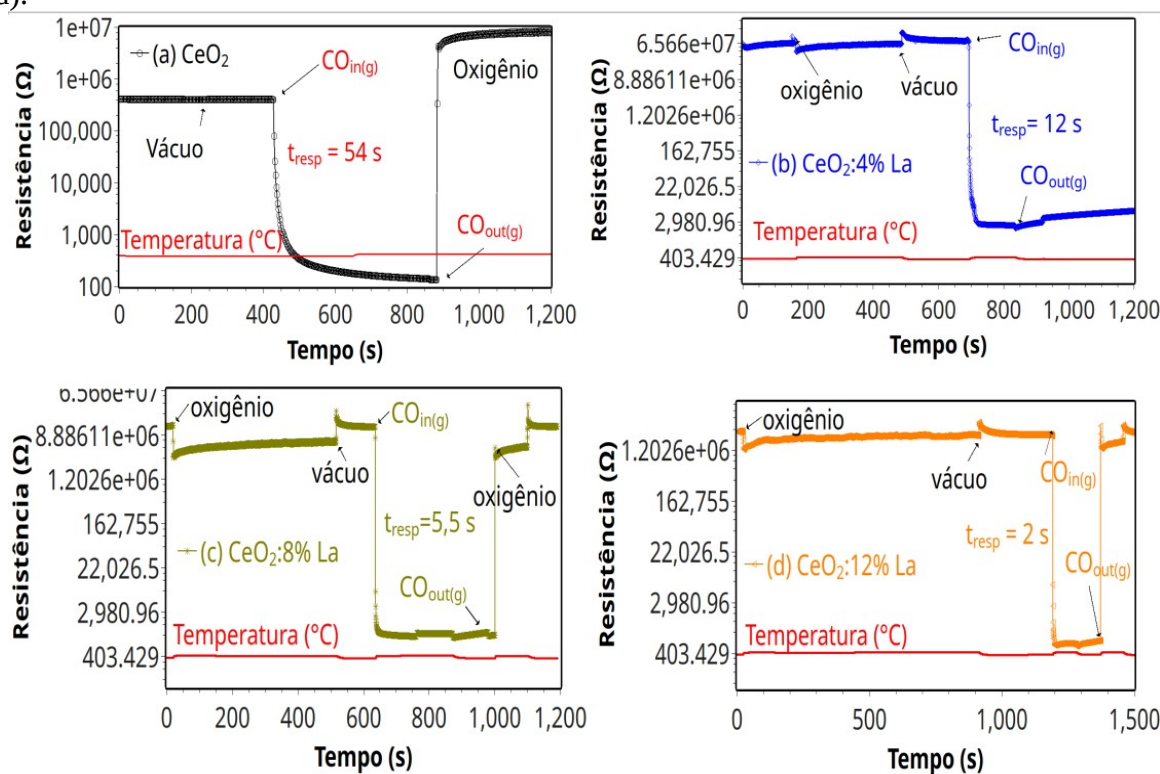
Em geral, existe um valor de temperatura ótimo no qual o sensor apresenta sua maior resposta elétrica à um certo gás de interesse, sendo tal temperatura dependente do tipo de gases, além do mecanismo de dissociação e consequente adsorção do gás em uma superfície particular do material sensor (NAGARAJU et al., 2016). Em função do comportamento similar observado para as amostras dopadas, em comparação ao material puro, pode-se concluir que a modificação da céria com lantânio não alterou, de forma significativa, a temperatura de trabalho dos dispositivos sensores, os quais apresentaram uma resposta crescente com a temperatura, diferenciando-se apenas para a amostra dopada com 8%, com um primeiro máximo em torno de 100 °C.

Um estudo realizado por (PARK; MACKENZIE, 1996) indicou que as propriedades sensoras dependem mais fortemente da porosidade dos filmes do que de sua espessura e tamanho de partículas, o que justifica a elevada resistência elétrica dos filmes produzidos, os quais apresentam uma porosidade média em torno de 30%, como estimado para o filme com 8% La. Outro fator de crucial importância que vêm chamando a atenção dos pesquisadores está relacionada à morfologia que é adquirida pelas partículas, responsáveis por induzirem a criação de certas faces cristalinas do material sensor as quais apresentam maior facilidade de interação com o gás alvo (MAKINOSE et al., 2016).

Após a determinação da temperatura de trabalho dos materiais sensores a base de céria, pura e dopada com lantânio, estabelecida em 400 °C, em função da maior resposta relativa obtida, além da presença do efeito da mudança de cor na superfície dos filmes sensores, fez-se um estudo da resposta elétrica desses filmes em função do tempo, a fim de permitir a quantificação do parâmetro relacionado ao tempo de resposta (t_{resp}) desses dispositivos, de fundamental importância na avaliação da qualidade dos materiais sensores, ilustrada na Figura 32.

Com base nos gráficos da Figura 32, é possível observar a resposta elétrica dos filmes a base de céria devido a exposição em distintas atmosferas, em função do tempo. Vale ressaltar que o intervalo de tempo de exposição de cada filme às distintas atmosferas é ditado pelo comportamento intrínseco do material, uma vez que cada sistema chega à saturação da resposta em distintos períodos, o que justifica sua não padronização.

Figura 32 - Medidas elétricas de resistência em função do tempo, em distintas atmosferas, para os filmes sensores, a base de céria pura (a), e dopada com lantânio em 4 (b), 8 (c) e 12 % (d).



Fonte: Próprio autor.

É interessante observar que a resposta do material puro, observado na Figura 32 (a), não apresenta uma boa seletividade ao gás monóxido de carbono em relação ao gás oxigênio, uma vez que a ordem de grandeza de suas respectivas respostas apresenta magnitudes próximas. Outro fator crucial está vinculado ao tempo de resposta do material sensor, determinado em 54 s para o caso do sistema puro, quando exposto a 50 mmHg sob temperatura de 400 $^{\circ}\text{C}$. Em outras palavras, pode-se dizer que um dispositivo comercial preparado com esse material levaria 54 s para atingir

90% do valor de saturação de sua resposta, gerando um sinal de alerta à presença desse gás na atmosfera, dando tempo suficiente para que uma evacuação fosse realizada, a fim de evitar intoxicações.

Ao observar a propriedade do material modificado com 4% de lantânio, nota-se que a ordem de grandeza da resposta elétrica quando exposto à atmosfera de oxigênio é praticamente desprezível, se comparada à resposta observada para uma atmosfera de CO, o que torna o material dopado extremamente seletivo para o gás monóxido de carbono. Outro fator importante relaciona-se ao tempo de resposta do material sensor, o qual foi reduzido de 54 para 12 s, nesse caso específico. Vale ainda ressaltar que o valor de resistência observado para $t = 0$ s, é superior se comparado ao apresentado para a amostra pura, indicando que a dopagem com íons La^{3+} apresenta influência direta em sua propriedade elétrica, deixando-o mais resistivo. Uma vez que os estados energéticos do Ce 5d presentes no *band-gap* são doadores, os íons La^{3+} adicionados substituem os íons Ce^{4+} , se comportando como estados aceptores, os quais compensam parcialmente os estados doadores, devido à presença de vacâncias de oxigênio, as quais também se comportam como doadoras. Em consequência, resistividade aumenta.

Em se tratando da amostra dopada com 8% La, nota-se que o valor de resistência para $t = 0$ s é inferior, se comparado ao valor observado para a amostra com 4% La, indicando a existência de um certo limite de dopagem com relação a melhoria na seletividade do material para a atmosfera de CO. Vale ressaltar que essa amostra, de 8% La, também apresenta uma elevada seletividade para a atmosfera de CO, uma vez que apresenta grande diferença na magnitude da resposta elétrica quando comparada ao oxigênio. Seu tempo de resposta foi melhorado, em relação aos valores anteriores, decaindo de 12 para 5,5 s, indicando a efetividade da modificação da céria com lantânio na melhoria das propriedades sensoras desse material.

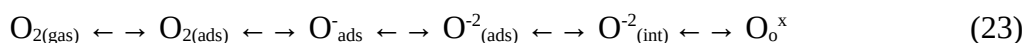
Com relação a resposta do material com 12% La, nota-se uma pequena queda com relação ao valor de resistência elétrica para $t = 0$ s, indicando que a amostra com essa quantidade de dopantes é mais condutora, ou menos resistiva, que as amostras com 4 e 8%, apesar de ainda apresentar uma maior resistência em $t = 0$ s, se comparada à amostra pura, garantindo dessa forma uma elevada seletividade para a atmosfera de CO. Nota-se ainda uma melhora significativa com relação ao tempo de resposta desse filme, gerando um sinal de alerta praticamente instantâneo, em função

da exposição ao gás, o qual levaria apenas 2 s ser acionado, garantindo tempo suficiente para evitar quaisquer tipos de envenenamento decorrentes da inalação dessa atmosfera extremamente nociva aos seres humanos.

Vale a pena ressaltar a melhora da propriedade sensora em função da modificação com lantânio, apesar das amostras nanoparticuladas apresentarem menor área de superfície específica medida pelo método BET, conforme a dopagem com La aumenta, o que demonstra o caráter mais significativo da presença de defeitos como vacâncias de oxigênio na propriedade sensora, em comparação à área de superfície específica.

O trabalho reportado por (MICHEL; MARTÍNEZ-PRECIADO, 2014) apresentou a formação de estruturas de céria obtidas pelo método hidrotermal micro-ondas, com posterior calcinação entre 170 e 600 °C em ar sintético, por 5 h, caracterizadas quanto à exposição ao CO, as quais demonstraram valores de tempo de resposta em torno de 9 s, reforçando a qualidade dos materiais sensores produzidos no presente trabalho, bem como a influência positiva da dopagem favorecendo a aplicação na detecção de uma atmosfera nociva e perigosa.

É sabido que a interação do oxigênio com a superfície das partículas produz a transferência de elétrons do *bulk* para a superfície, movendo também a diferença de energia entre o nível de Fermi e o estado 4f no *band gap* ($E_{4f} - E_f$). Com esse processo, a densidade de portadores decresce e, como consequência, a resistência da amostra eleva-se. Em um trabalho posterior, foi proposto que em temperaturas elevadas, superiores a 200 °C, o oxigênio adsorvido na superfície (espécies carregadas tais como peróxidos ou superóxidos) pode se difundir ao *bulk* do material, aniquilando vacâncias e portanto reduzindo a concentração de portadores de carga (DEUS et al., 2016). Inversamente, se o oxigênio se difunde em direção à superfície, vacâncias são formadas, segundo a equação 23 proposta por (BATZILL, 2006)



Onde $O_{2(gas)}$ refere-se ao oxigênio do ambiente, $O_{2(ads)}$ à molécula de oxigênio adsorvida na superfície das partículas, O_{ads}^- e $O_{(ads)}^{-2}$ às moléculas adsorvidas e ionizadas, $O_{(int)}^{-2}$ ao oxigênio intersticial e O_o^x ao oxigênio incorporado à rede. Se a superfície do material sensor é tratada com um reagente redutor, como no caso do CO, oxigênios

intersticiais migram à superfície gerando vacâncias de oxigênio ($V_{O^{\cdot\cdot}}$), segundo a equação 24:



Portanto, após tratamento com CO a 400 °C, um aumento nas vacâncias de oxigênio pode ser esperado. Neste ponto, é necessário ressaltar que antes de realizar as medidas elétricas, as amostras estavam previamente inseridas em atmosfera de ar, devido ao seu armazenamento em condições ambiente, e provavelmente apresentavam uma grande quantidade de oxigênio adsorvido em sua superfície. Portanto, certos processos podem ser levados em consideração quando as amostras são expostas ao gás CO:

1) Adsorção de CO: A adsorção de CO em uma superfície limpa produz uma diminuição na condutividade da amostra uma vez que níveis aceptores rasos são gerados.

2) Reações com CO: Em temperaturas superiores a 180 °C, o monóxido de carbono reage com o oxigênio na superfície da céria segundo as equações 20 – 22.

Entretanto, como ressaltado na metodologia, a fim de minimizar o conteúdo de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície das amostras, três ciclos de aquecimento até 380 °C, com taxa de aquecimento de 2°/min eram realizados antes das tomadas de medidas. Portanto, a resposta elétrica pode ser assimilada exclusivamente aos efeitos de exposição ao CO, e minimamente relacionada à desorção de oxigênio ou à presença de umidade, uma vez que as caracterizações foram feitas em sistema fechado sob temperaturas superiores a 100 °C.

Baseados na evidência da formação de pontos quânticos, obtidos através da síntese hidrotermal micro-ondas, com dimensões em torno de 4 nm, como observadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução, além dos resultados apresentados com relação ao predomínio de correntes de tunelamento reportadas no estudo supracitado, bem como proposto por (TULLER; NOWICK, 1977) e (WUILLLOUD et al., 1984), os quais reportaram a evidência de estados energéticos 4f localizados, decorrentes da configuração eletrônica de materiais a base de céria, responsáveis por gerarem mecanismos de condução baseados na teoria de *hopping* de pequenos pólarons, pode-se inferir que os sistemas obtidos neste trabalho apresentam

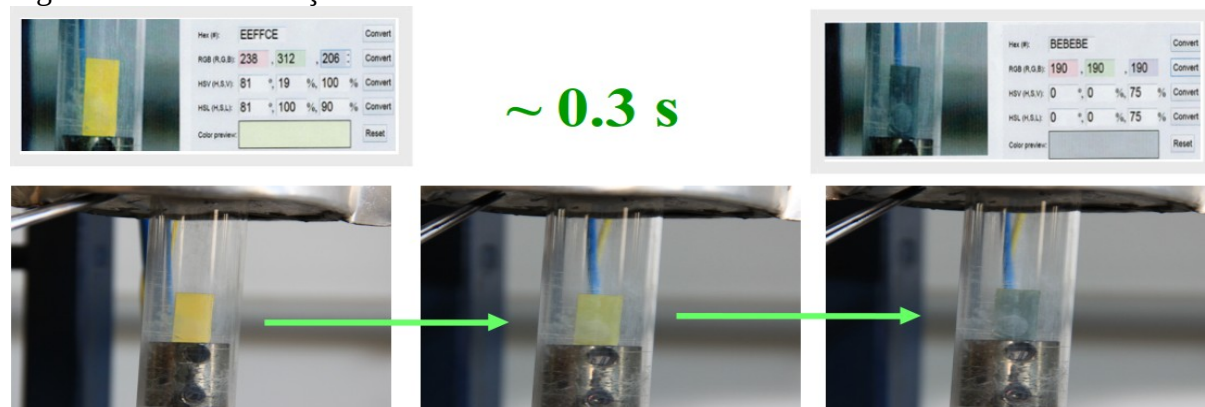
tais características relacionadas à condução elétrica baseada exclusivamente no fenômeno de *hopping*, uma vez que o livre caminho médio dos elétrons, no caso da céria é de aproximadamente 1,2 nm (DELLA MEA *et al.*, 2017).

Vale ressaltar ainda que além da resposta elétrica apresentada pelos filmes sensores dopados, quando expostos a atmosfera de CO, pôde-se observar ainda uma propriedade interessante, relacionada à mudança de cor em sua superfície, em função da exposição ao gás, gerando portanto uma resposta sensora *dual*, baseada na produção de estímulos elétricos e ópticos, nunca antes reportado em literatura. É importante notar que a amostra de céria pura não apresenta alteração de cor de forma geral, enquanto a amostra dopada com 8% La apresentou a melhor resposta óptica, iniciando o processo de alteração de cor por volta dos 250 °C, além de uma resposta praticamente imediata (< 1s) quando em temperatura de 380 °C e pressão mínima de 5 mmHg.

5.2.3 Caracterização óptica do filme sensor

Conforme mencionado, o filme sensor a base de céria dopada com 8% de lantânio apresentou a resposta óptica mais efetiva, com uma variação de cor praticamente instantânea para temperaturas em torno de 380 °C. Dessa forma, fez-se um ensaio com fotodiodo RGB a fim de comprovar a propriedade sensora *dual*, por meio da observação do fenômeno de mudança de cor durante exposição ao gás CO. É interessante ressaltar que esse material encontra-se com depósito de patente na Argentina (INPI 20170100179), em processo de extensão junto ao INPI Brasil. A caracterização pode ser observada na Figura 33, por meio de fotografia tirada da resposta fornecida pelo fotodiodo RGB com relação às cores observadas na superfície da amostra de CeO₂:8%La quando exposta ao gás CO, em torno de 400 °C.

Figura 33 - Caracterização do filme CeO₂:8% La com fotodiodo RGB.



Fonte: Universidad Nacional de Mar del Plata (2018).

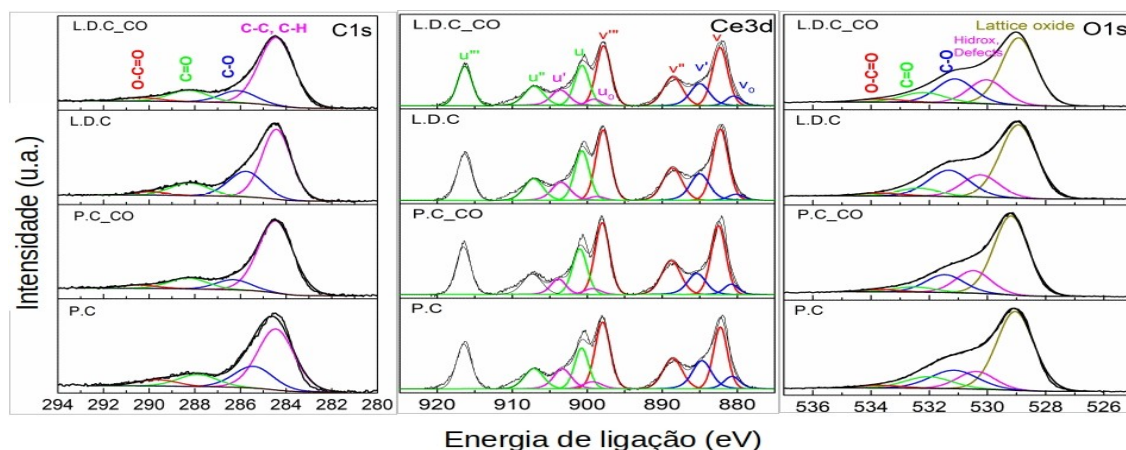
Tal comportamento é relacionado à influência dos clusters octaédricos do tipo [CeO₈] ou [LaO₈], gerados sob rápido aquecimento em presença de radiação de micro-ondas, levando à vibração das partículas carregadas, que por sua vez distorcem a simetria dos clusters, favorecendo a formação de níveis energéticos intermediários dentro do *band gap* do material. Tais níveis energéticos são interpostos entre os níveis compostos de estados 2p do oxigênio, localizados próximos à banda de valência (BV) e estados 5d do cério, próximos a banda de condução (BC). Durante a exposição ao gás CO, alguns elétrons são promovidos dos estados 2p à níveis intermediários, tal como o estado 4f do Ce por meio da absorção de energia, resultando na formação de elétrons (e⁻) armadilhados em buracos (h⁺). O processo de emissão de ftons (hν) ocorre quando elétrons localizados em níveis energéticos superiores decaem a níveis energéticos inferiores, vazios, como no caso do estado 2p do O. Consequentemente, o mecanismo proposto para mudança de cor é baseado nos processos de distorção dos clusters octaédricos após exposição ao CO, além da formação de defeitos superficiais causados pela modificação na morfologia dos pós (RICCARDI et al., 2009).

5.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X

A fim de realizar uma análise aprofundada, espectros dos níveis internos referentes às espécies C1s e O1s foram avaliados, além das espécies Ce3d, uma vez que a fonte de excitação utilizada não apresenta fotoemissão intensa para os níveis Ce 4f (PFAU; SCHIERBAUM, 1994). Para tanto, a espectroscopia de fotoelétrons

ressonantes utilizando energias próximas de 120eV seria necessária (ALLEN, 1985; MATSUMOTO et al., 1994) a fim de elucidar a concentração relativa de estados de oxidação $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ao longo da superfície do filme.

Figura 34 – Análise de XPS das espécies C 1s, Ce 3d e O 1s para as amostras pura e modificadas com 8% antes e após exposição ao CO.



Fonte: Próprio autor.

O espectro C1s não apresentou diferenças significativas entre as amostras pura e dopada, apresentando picos relativos às espécies C-C e C-H ($\sim 284,5\text{eV}$), C-O ($\sim 286\text{eV}$), C=O ($\sim 288\text{eV}$) e O-C=O ($\sim 290\text{eV}$). As intensidades relativas das espécies do tipo C-O foram reduzidas após exposição ao CO devido à elevada reatividade superficial das amostras à base de céria.

O espectro O1s apresentou uma leve diferença na forma dos picos, indicando que o oxigênio ligado ao carbono pode provavelmente ser relacionado à espécies do tipo carbonatos e dióxido de carbono ($\sim 531 - 533\text{eV}$) além de hidróxidos e defeitos superficiais ($\sim 530\text{eV}$) e do oxigênio ligado à rede ($\sim 529\text{eV}$). Pode-se observar que os “ombros” de elevada energia sofreram deslocamento devido à modificação com lantânio além da exposição ao CO. Praline et al. (PRALINE et al., 1980) atribuiu estas características à grupos hidroxila ao invés de oxigênio adsorvido. Laachir et al. (LAACHIR et al., 1991) atribuiu estes picos à emissões de espécies hidroxila e carbonatos. Para nossas amostras, a emissão C1s não aumentou com a adição de lantânio, ou com a exposição ao CO, podendo portanto inferir que os “ombros” pouco provavelmente são oriundos de espécies do tipo carbonato, uma vez que estas foram

eliminadas após tratamento em 380°C por 2h.

A razão dos picos O1s relacionada à defeitos estruturais e os picos da rede cristalina encontram-se listados na Tabela 5. Torna-se evidente que espécies de oxigênio defeituosas da amostra dopada aumentaram aproximadamente 8% em comparação à amostra pura, antes e após exposição ao CO, devido à modificação estrutural com La(III).

O sistema CeO₂ puro apresenta uma redução das espécies Ce(IV) → Ce(III) como resultado da formação de vacâncias de oxigênio, as quais liberam elétrons, transferidos aos seus cátions Ce(IV) vizinhos, conforme Equações 25 – 26 (SINGH et al., 2017b):



É evidente que o espectro Ce3d possui certa complexidade, devido à presença de estados de oxidação mistos Ce³⁺ e Ce⁴⁺, como evidenciado pelos multipletes spin órbita dando origem à 10 picos distintos. Os espectros foram ajustados utilizando múltiplos perfis Gaussianos. A largura à meia altura (FWHM) variou entre 2.2 – 3.0eV com uma precisão na posição dos picos de ±0.1eV. Os picos indexados denotados como v e u referem-se à um conjunto de multipletes relacionados ao acoplamento spin órbita 3d_{5/2} e 3d_{3/2}, respectivamente. Os dubletes foram separados por 18,5-18,6eV. Os picos nomeados v₀, v', u₀, e u' referem-se ao Ce no estado de oxidação +3 (MULLINS; OVERBURY; HUNTLEY, 1998; REDDY et al., 2002), enquanto v, v'', v''', u, u'' e u''' ao Ce⁴⁺.

Particularmente, v, v'', and v''' podem ser atribuídos ao CeO₂, enquanto v e v'' são provavelmente oriundos de uma mistura de configurações Ce 3d⁹4f² – O 2p⁴ e Ce 3d⁹4f¹ – O 2p⁵, enquanto v''' é um estado final puro Ce 3d⁹4f⁰ – O 2p⁶. O pico próximo a 916eV (u''') é um indicador claro de espécies Ce(IV) uma vez que não apresenta superposição com nenhuma das linhas Ce(III), correspondendo ao estado final das espécies Ce⁴⁺ com configuração Ce3d_{3/2} (ELOIRDI et al., 2018). Entretanto, não se pode determinar uma dependência linear entre a concentração de espécies Ce⁴⁺ e as

intensidades de u''' (ROMEO et al., 1993). Por outro lado, v_0 and v' são resultado da mistura de configurações $Ce\ 3d^9 4f^2 - O\ 2p^4$ e $Ce\ 3d^9 4f^1 - O\ 2p^5$ esm estruturas do tipo Ce_2O_3 (BÊCHE et al., 2008; XU et al., 2015). As espécies u podem ser explicadas da mesma maneira, levando-se em consideração o nível $Ce 3d_{3/2}$. Estes picos adicionais resultam dos estados chamados “shake-down”, onde elétrons são transferidos dos níveis $O\ 2p$ à um estado excitado $Ce\ 4f$ (GUNNARSSON; SCHÖNHAMMER, 1983; KOTANI; JO; PARLEBAS, 1988).

A partir das áreas relativas das componentes pertencentes aos estados de oxidação ($Area_{Ce^{3+}}$ e $Area_{Ce^{4+}}$), a concentração relativa de espécies Ce^{3+} (Tabela 5) foi estimada conforme Equação 27:

$$\%Ce^{3+} = [Area_{Ce^{3+}} / (Area_{Ce^{3+}} + Area_{Ce^{4+}})] \times 100\% \quad (27)$$

Tabela 5 – Análise das razões de $O\ 1s$ de espécies de oxigênio defeituosas e de oxigênio da rede e concentrações relativas de espécies Ce^{3+} na superfície.

Amostra	$O_{vacância}$	O_{rede}	$O_{vac.}/O_{rede}$	Ce^{3+}
	<i>Area</i>	<i>Area</i>	<i>Ratio</i>	<i>%</i>
CeO_2	20423	91066	0.22	23.88
$CeO_2:8\%La$	34045	112214	0.30	18.58
$CeO_2:8\%La_CO$	35127	96534	0.36	20.42

Fonte: Próprio autor.

Como mostrado, um aumento de aproximadamente 8% na proporção de espécies de oxigênio defeituosas como consequência da modificação com lantânio foi observada, provavelmente relacionada à criação de vacâncias de oxigênio. Este resultado pode ser visto como se a amostra pura apresentasse 22% de sítios de oxigênio vacantes na sua estrutura contra 30% para a amostra dopada. O decréscimo de mais de 5% no conteúdo de espécies Ce^{3+} na superfície é consistente com o aumento do número de vacâncias de oxigênio paramagnéticas, no bulk, detectadas pela espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR).

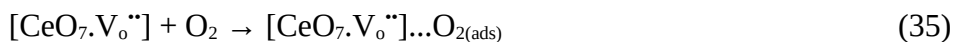
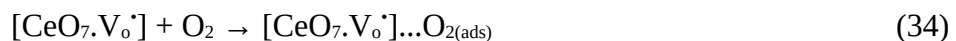
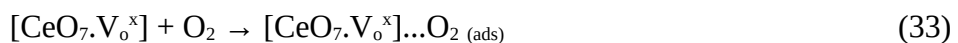
Devemos considerar o equilíbrio entre os clusters $[CeO_8]$ ordenados e desordenados, com sua ressonância sendo representada conforme a Equação 28:



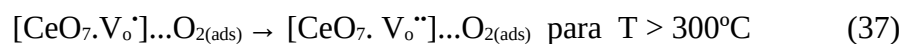
Então, podemos considerar a geração intrínseca dos seguintes clusters, conforme Equações 29 – 32:



Em atmosfera de ar, a interação das espécies de oxigênio pode ser considerada conforme Equações 33 – 35:

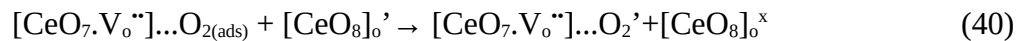
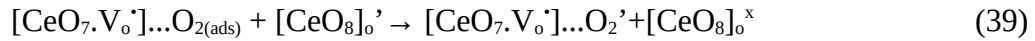
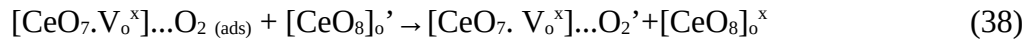


Devemos também considerar que diferentes espécies de oxigênio podem ser formadas, dependendo da temperatura de trabalho (BARSAN; WEIMAR, 2012). Para os clusters de CeO_2 , podemos rescrever conforme Equações 36 - 37:



As equações 36 e 37 representam as espécies de oxigênio ionizadas adsorvidas na superfície; pode-se também representar a transferência de um elétron do Ce^{3+} ao oxigênio adsorvido na superfície. Tal transferência pode diminuir o número de

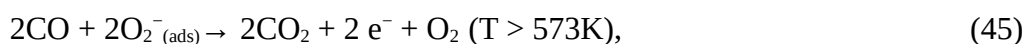
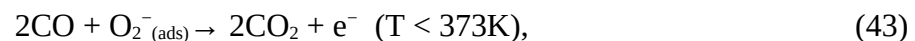
elétrons nos estados 4f, reduzindo portanto a condução elétrica por *hopping*, representado pelas Equações 38 – 40.



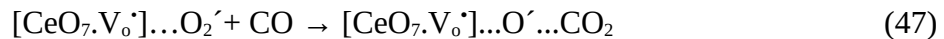
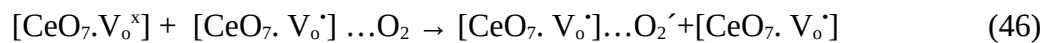
Após exposição ao CO, pode-se assumir que part das espécies Ce^{4+} disponíveis na amostra dopada com lantânio reagiram na superfície, uma vez que a quantidade de espécies Ce(III) aumentou em quase 2%, além do acréscimo de quase 6% em espécies de oxigênio defeituosas, do tipo vacâncias (V_o). Uma vez que a exposição ao CO em 380°C elevou a quantidade de sítios de oxigênio vacantes para ambos os casos, a interação do gás com a superfície do filme das amostras pura e dopada podem ser estabelecidas através da reação com espécies de oxigênio adsorvidas, representadas pelas Equações 41 – 42, geralmente utilizadas para explicar a reação de semicondutores com o gás monóxido de carbono (DURRANI; AL-KUHAILI; BAKHTIARI, 2008; KIM; ROTHSCHILD; TULLER, 2013).



Em temperaturas superiores a 180°C, o CO reage com espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do CeO_2 de acordo com as Equações 43 – 45.

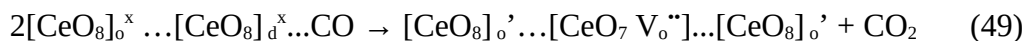


Quando as amostras são previamente expostas à atmosfera rica em oxigênio e posteriormente ao monóxido de carbono, podemos ter as seguintes reações conforme Equações 46 – 48.



onde os elétrons situados nas espécies de oxigênio ionizadas na superfície retornam ao bulk, reduzem o cluster de $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{o}^{\cdot}]$ para $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{o}^{\times}]$, e aumenta a condução elétrica.

Entretanto, se a amostra foi previamente exposta ao vácuo, então podemos considerar a reação entre CO e clusters de oxigênio conforme Equação 49.



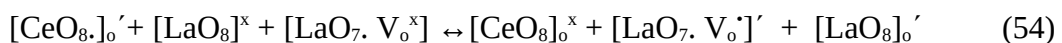
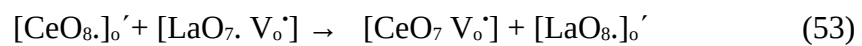
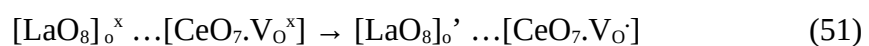
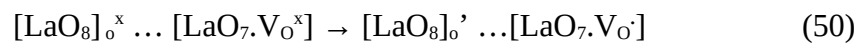
A partir das equações representadas, pode-se observar que ao interagir com o gás monóxido de carbono, dois elétrons são disponibilizados para os estados 4f, elevando o número de espécies Ce^{3+} ($[\text{CeO}_8]_\text{o}'$) no lado direito da equação. O cluster proposto $[\text{CeO}_8]_\text{o}' \dots [\text{CeO}_7.\text{V}_\text{o}^{\cdot}] \dots [\text{CeO}_8]_\text{o}'$ foi sugerido em estudos usando a técnica de espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PALS) (INABA; TAGAWA, 1996; SACHDEVA et al., 2005).

A exposição ao monóxido de carbono causou acréscimo de quase 2% na quantidade de espécies Ce(III) na superfície. Vale notar que a amostra pura praticamente não apresenta mudança de cor, enquanto o filme dopado com 8% de lantânio apresentou mudança quase instantânea ($\sim 0,3\text{s}$) e reversível (ROCHA et al., 2018). Considerando a presença de elétrons 4f localizados que adquiriram energia através da exposição ao CO em altas temperaturas, dentro de uma simetria cúbica com tamanho médio de cristalito superior a 10nm, o transporte elétrico pode ser facilmente atribuído ao processo de *hopping* no qual elétrons saltam de um átomo para outro (KAO, 2004a). A interação de elétrons e fônons na rede pode levar à um auto aprisionamento, no qual elétrons polarizam seus átomos vizinhos e caem em poços de

potencial auto induzidos, devido ao campo de polarização gerado pelos elétrons em movimento através da rede. Esta combinação pode ser considerada como uma quase-partícula geralmente referenciada como polaron (FRÖHLICH, 1954; FRÖHLICH; PELZER; ZIENAU, 1950).

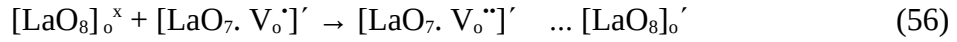
O processo de luminescência visível à olho nu reportado (ROCHA et al., 2018) corresponde ao decaimento dos átomos ou moléculas excitadas (ou a aniquilação de excitons através de recombinação) pela reemissão da energia adsorvida na forma de luz (KAO, 2004b). Portanto, os seguintes aspectos estruturais da amostra pura pode ser levada em consideração: A presença de espécies Ce^{4+} é representada usando $[\text{CeO}_8]^x$, $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{o}^x]$, e $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{o}^\cdot]$ para clusters neutros e paramagnéticos, e $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{o}^-]$ para clusters não paramagnéticos. A presença de espécies Ce^{3+} é representada pelo cluster $[\text{CeO}_8]_\text{o}'$, enquanto a formação de um cluster com duas vacâncias paramagnéticas, também responsável pelo efeito paramagnético, pode ser representado por $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{o}^\cdot - \text{LaO}_7.\text{V}_\text{o}^\cdot]$.

Para a amostra dopada, temos também que considerar a presença de lantânio, o qual forma clusters de defeitos complexos representado segundo as Equações 50 – 54.

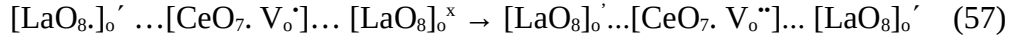


Usando os resultados prévios considerando a espectroscopia de aniquilação de pósitrons (SACHDEVA et al., 2005), estas podem ser rescritas conforme Equações 55 – 56.





Podemos também considerar a formação de uma vacância de oxigênio duplamente ionizada durante este processo, sem gerar variação de resistência elétrica conforme a Equação 57.



A equação 57 representa o aumento no sinal da espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) após modificação com lantânio, acompanhada do aumento no número de clusters defectivos e de um decréscimo no número de espécies Ce^{3+} . Com a introdução dos níveis quase-Fermi (estados 4f) para elétrons auto aprisionados ou buracos, estados de defeitos no gap proibido de energia podem atuar como armadilhas de elétrons ou buracos, dependendo de seus estados de ocupação, sendo estes classificados como rasos ou profundos. Os estados de elétrons envolvidos no processo decrescem quando há acréscimo de energia, levando-os dos níveis quase-Fermi até a banda de condução, no caso dos elétrons, ou com um decréscimo em energia dos níveis quase-Fermi até o topo da banda de valência, no caso dos buracos.

Portadores livres caindo em um destes estados serão então reemitidos, com alta probabilidade, de volta à sua banda originária. A temperatura para estabelecer o degrau de ocupação determina se um sítio de armadilhamento, chamado *trap*, atua como um nível raso ou profundo. No caso de temperaturas elevadas, como neste estudo em particular, estados de aprisionamento profundos podem tornar-se estatisticamente rasos, formando clusters de defeitos extremamente complexos.

6 CONCLUSÃO

Os resultados de difratometria de raios-X (DRX) confirmam que os pós de céria dopada exibem comportamento similar ao material puro, os quais puderam ser indexados de forma fiel à estrutura cúbica do tipo fluorita, característica da céria (grupo espacial Fm-3m), com constante de rede $a = 5,411 \text{ \AA}$. Além disso, os resultados oriundos das técnicas de espectroscopias, bem como de microscopia garantiram a qualidade dos materiais nanoestruturados, com relação à sua cristalinidade, ausência de fases secundárias, tamanho de partícula reduzido e elevada área de superfície, para a produção de filmes sensores com elevada qualidade.

Os filmes dopados apresentaram um rápido decréscimo na resistência após exposição em atmosfera de monóxido de carbono, indicando a presença de rápidas reações superficiais, corroboradas pelo curto tempo de resposta apresentados. Em função da exposição, a difusão de oxigênio da rede à superfície deixa vacâncias de oxigênio para trás, responsáveis por produzirem um aumento na condutividade da amostra como consequência de uma ocupação mais elevada dos níveis energéticos 4f, preenchidos no caso do Ce^{3+} .

A resposta sensora dos filmes origina-se de defeitos intrínsecos bem como devido à transferência de carga após certo grau de desordem estrutural induzida pela modificação com La. A propriedade *dual* é originária da contribuição de diferentes níveis energéticos intermediários ao *band gap*, associados à elétrons promovidos dos estados O 2p à estados energéticos intermediários, através da absorção de energia, além de uma fácil conversão entre $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ devido ao elétron itinerante 4f, favorecendo o processo de emissão de fótons através do decaimento energético, gerando como consequência alteração em sua cor superficial de forma relativamente rápida. A partir dos resultados observados com relação à propriedade elétrica dos filmes sensores, pode-se concluir que a dopagem da céria com íons La^{3+} mostra-se efetiva na melhoria de sua propriedade sensora, através da redução no tempo de resposta, bem como no aumento da seletividade, através da criação de vacâncias de oxigênio, as quais auxiliam no transporte de cargas, inicialmente baseado no modelo de barreiras tipo Schottky. Conforme o estudo de (DEUS et al., 2016), filmes a base de céria obtida pela rota HAM, com temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de síntese de 8 min, depositados sobre substratos idênticos aos utilizados no presente trabalho,

apresentam uma condução elétrica dominada por correntes de tunelamento, atingindo valores de até 90%, para uma temperatura de 400 °C.

Pode-se portanto concluir que o método de síntese empregado foi efetivo na produção de nanoestruturas as quais puderam ser empregadas de forma eficaz como materiais sensores para detecção de atmosfera de monóxido de carbono, com rápida resposta além de boa seletividade.

REFERÊNCIAS

ABBAS, F. et al. ROS mediated malignancy cure performance of morphological, optical, and electrically tuned Sn doped CeO₂ nanostructures. **AIP Advances**, New York v. 7, n. 9, 2017.

ABI-AAD, E. et al. Transition-metal ion dimers formed in CeO₂: an EPR study. **Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions**, Cambridge, v. 91, n. 1, p. 99–104, 1995.

ABU-HANI, A. F. S. et al. Design, fabrication, and characterization of low-power gas sensors based on organic-inorganic nano-composite. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, Amsterdam, v. 42, p. 284–292, 2017.

AGUILAR-REYNOSA, A. et al. Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: an overview. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 136, p. 50–65, 2017.

AHMAD, N. et al. Microwave-assisted synthesis of ZnO doped CeO₂ nanoparticles as potential scaffold for highly sensitive nitroaniline chemical sensor. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 10, p. 11562–11567, 2016.

AHUJA, G.; SHARMA, S.; ARORA, G. Investigation of electronic structure of CeO₂: first principles calculations. **International Journal of Chemical Sciences**, Delhi, v. 14, n. 4, p. 1907–1917, 2016.

AL-KUHAILI, M. F.; DURRANI, S. M. A.; BAKHTIARI, I. A. Carbon monoxide gas-sensing properties of CeO₂-ZnO thin films. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 255, n. 5, p. 3033–3039, 2008.

AL-SHAWAFI, W. M. et al. Size controlled ultrafine CeO₂ nanoparticles produced by the microwave assisted route and their antimicrobial activity. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, London, v. 28, n. 11, 2017.

ALDAO, C. M. et al. Conductivity in SnO₂ polycrystalline thick film gas sensors: tunneling electron transport and oxygen diffusion. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 193, p. 428–433, 2014.

ALLEN, J. W. Valence fluctuations in narrow band oxides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 47–48, p. 168–174, 1985.

ANJANA, P. S.; JOSEPH, T.; SEBASTIAN, M. T. Microwave dielectric properties of (1-x)CeO₂-xRe₂O₃ (RE=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 490, p. 208–213, 2010.

ANSARI, S. A. et al. Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. **RSC Advances**, London, v. 4, n. 32, p. 16782–16791, 2014.

ARASU, M. V. et al. Green chemical approach towards the synthesis of CeO₂ doped with seashell and its bacterial applications intermediated with fruit extracts. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, Lausanne, v. 173, n. May, p. 50–60, 2017.

ARAUJO, V. D. et al. CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. **CrystEngComm**, London, v. 14, n. 3, p. 1150, 2012.

BABITHA, K. K. et al. Structural characterization and optical studies of CeO₂ nanoparticles synthesized by chemical precipitation. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, New Delhi, v. 53, p. 596–603, set. 2015.

BAGHBANZADEH, M. et al. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 50, n. 48, p. 11312–11359, 25 nov. 2011.

BALAMURUGAN, S.; SAJITH, V. Experimental investigation on the stability and abrasive action of cerium oxide nanoparticles dispersed diesel. **Energy**, Oxford, v. 131, n. Supplement C, p. 113–124, 2017.

BAO, H. et al. Fe-doped CeO₂ solid solutions: Substituting-site doping versus interstitial-site doping, bulk doping versus surface doping. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 414, n. Supplement C, p. 131–139, 2017.

BARSAN, N.; WEIMAR, U. Fundamentals of metal oxide gas sensors. In: INTERNATIONAL MEETING ON CHEMICAL SENSORS, 14., 2012, Nuremberg. **Proceedings of The 14th International Meeting on Chemical Sensors** Local: Universitat Bayeruth, p. 618–621, 2012.

BARTINGTON, S. E. et al. Patterns of domestic exposure to carbon monoxide and particulate matter in households using biomass fuel in Janakpur, Nepal. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 38–45, 2017.

BATZILL, M. Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂. **Sensors**, v. 6, n. 10, p. 1345–1366, 2006.

BÊCHE, E. et al. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_yO_z). **Surface and Interface Analysis**, v. 40, p. 264–267, 2008.

BEHREND, R. et al. Investigations on container materials in high temperature microwave applications. **Energy Procedia**, v. 120, p. 417–423, 2017.

BERNARDO, M. S. et al. Ga-doped ZnO self-assembled nanostructures obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: Effect on morphology and optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 920–927, 2017.

BHADESHIA, H. K. D. H. **Solid solutions:** the Hume-Rothery rules. Disponível em: <<https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2004/titanium/hume.rothery.html>>. Acesso em: 5 out. 2017.

BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, v. 97, p. 306–338, 2016.

BIERIG, R. W.; WEBER, M. J.; WARSHAW, S. I. Paramagnetic resonance and relaxation of trivalent rare-earth ions in calcium fluoride. II. Spin-lattice relaxation. **Physical Review**, New York, v. 134, n. 6A, p. A1504--A1516, 1964.

BLEECKER, M. L. Carbon monoxide intoxication. In: LOTTI, M.; BLEECKER, M. L. (ed). **Occupational neurology: handbook of clinical neurology**. Elsevier, Amsterdam, 2015. v. 131, cap. 12, p. 191–203.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BURNEY, R. E.; WU, S. C.; NEMIROFF, M. J. Mass carbon monoxide poisoning: Clinical effects and results of treatment in 184 victims. **Annals of Emergency Medicine**, Saint Louis, v. 11, n. 8, p. 394–399, 1982.

BUSHROA, A. R. et al. Approximation of crystallite size and microstrain via XRD line broadening analysis in TiSiN thin films. **Vacuum**, London, v. 86, n. 8, p. 1107–1112, 2012.

CABALLO, A. T.; ACEBRON, L. A. **Implementation of the two probe method: A technique in measuring electrical properties**. Disponível em: <http://local.lsu.edu.ph/institutional_research_office/publications/vol.14no.3/5.html>. Acesso em: 9 out. 2017.

CABELLO, G.; DAVOGLIO, R. A.; PEREIRA, E. C. Microwave-assisted synthesis of anatase-TiO₂ nanoparticles with catalytic activity in oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 794, n. Supplement C, p. 36–42, 2017.

CAO, Y. et al. Novel 3D porous graphene decorated with Co₃O₄/CeO₂ for high performance supercapacitor power cell. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 35, n. 10, p. 995–1001, 2017.

CHANNEI, D. et al. Photocatalytic activity of Cu-doped cerium dioxide nanoparticles. **Key Engineering Materials**, Switzerland, v. 751, p. 801–806, 2017.

CHANNEI, D.; NAKARUK, A.; PHANICHPHANT, S. Influence of graphene oxide on photocatalytic enhancement of cerium dioxide. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 209, n. Supplement C, p. 43–47, 2017.

CHARALAMPIDES, G. et al. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. **Procedia Economics and Finance**, Amsterdam, v. 24, n. 15, p. 126–135, 2015.

CHATURVEDIA, L. et al. Characteristics of nanocrystalline CeO_2 thin films deposited on different substrates at room temperature. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, New Delhi, v. 55, n. September, p. 630–637, 2017.

CHEN, C. Y. et al. Preparation of a porous ceria coating for a resistive oxygen sensor. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 204, p. 31–41, 2014.

CHEN, X. et al. Nanowire-based gas sensors. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 177, p. 178–195, 2013.

CHENG, Z. X. et al. Mesoporous In_2O_3 : Effect of material structure on the gas sensing. **Journal of Nanomaterials**, London, v. 2011, p. 1–6, 2011.

CHOOPUN, S.; HONGSITH, N.; WONGRAT, E. Metal-oxide nanowires for gas sensors. In: PENG, X. (Ed.). **Nanowires: recent advances**. IntechOpen, London, 2012. p. 4–24.

COEY, M. et al. Collective magnetic response of CeO_2 nanoparticles. **Nature Physics**, London, v. 12, p. 1–7, 2016.

CONSIDINE, G. D. Hume-Rothery rules. In: **Van Nostrand's Scientific Encyclopedia**. John Wiley & Sons, Inc., 2005.

CORMA, A. et al. Hierarchically mesostructured doped CeO_2 with potential for solar-cell use. **Nature Materials**, London, v. 3, n. 6, p. 394–397, 2004.

CORPO DE BOMBEIROS DO PARANÁ. **Aquecedores a Gás**. Disponível em: <<http://www.bombeiros.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=153>>. Acesso em: 8 mar. 2018.

CUI, J. et al. Raman and fluorescence spectroscopy of CeO_2 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , and Tb_4O_7 . **Journal of Spectroscopy**, Montreal, v. 2015, p. 1–8, 2015.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Essex: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC., 1979. v. 20, 696 p.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical reviews**, Washington, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.

DA SILVA, A. A. A. et al. Effect of the type of ceria dopant on the performance of Ni/CeO_2 SOFC anode for ethanol internal reforming. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 206, p. 626–641, 2017.

DALLINGER, D.; KAPPE, C. O. Microwave-assisted synthesis in water as solvent. **Chemical Reviews**, Washington, v. 107, n. 6, p. 2563–2591, 2007.

DAVIES, P. K.; ROTH, R. S. Chemistry of electronic ceramic materials. In: International Conference on the Chemistry of Electronic Ceramic Materials, 1990, Jacskon, WY. **Proceedings of the International Conference on the Chemistry of**

Electronic Ceramic Materials: National Institute of Standards and Technology, 1991, 540 p.

DAVIS, E. A.; MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **The Philosophical Magazine:** a journal of theoretical experimental and applied physics, London, v. 22, n. 179, p. 903–922, 1970.

DELLA MEA, G. B. et al. Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide (CeO_{2-x} , $0 < x < 0,5$) nanoparticles. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 422, p. 1102–1112, 2017.

DESHPANDE, S. et al. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. **Applied Physics Letters**, New York, v. 87, n. 13, p. 1–3, 2005.

DEUS, R. C. et al. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO_2 nanospheres by the microwave-hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 550, p. 245–251, 2013.

DEUS, R. C. et al. Effect of soaking time on the photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles. **Ceramics International**, Oxford, v. 40, n. 1 PART A, p. 1–9, 2014.

DEUS, R. C. et al. Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 70, 2015.

DEUS, R. C. et al. Electrical behavior of cerium dioxide films exposed to different gases atmospheres. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, p. 15023–15029, 2016.

DIA, E. **El monóxido de carbono causa 200 muertes por año**. Disponível em: <<http://www.eldia.com/nota/2017-5-9-1-50-8-el-monoxido-de-carbono-causa-200-muertes-por-ano-la-ciudad>>. Acesso em: 28 set. 2017.

DIACONEASA, Z. et al. Cerium oxide nanoparticles and its cytotoxicity human lung cancer cells. **Romanian Biotechnological Letters**, Bucharest, v. 20, n. 4, 2015.

DURRANI, S. M. A.; AL-KUHAILI, M. F.; BAKHTIARI, I. A. Carbon monoxide gas-sensing properties of electron-beam deposited cerium oxide thin films. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 134, n. 2, p. 934–939, 2008.

ELOIRDI, R. et al. X-ray photoelectron spectroscopy study of the reduction and oxidation of uranium and cerium single oxide compared to (U-Ce) mixed oxide films. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 457, p. 566–571, jun. 2018.

ERNST, A.; ZIBRAK, J. D. Carbon monoxide poisoning. **The New England Journal of Medicine**, Boston, v. 339, n. 22, p. 1603–1608, 1998.

EVANS, G. P. et al. Room temperature vanadium dioxide–carbon nanotube gas sensors made via continuous hydrothermal flow synthesis. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 255, p. 1119–1129, 2018.

FAISAL, M. et al. Role of ZnO-CeO₂ nanostructures as a photo-catalyst and chemi-sensor. **Journal of Materials Science and Technology**, Amsterdam, v. 27, n. 7, p. 594–600, 2011.

FANG, G. et al. Room temperature H₂S sensing properties and mechanism of CeO₂–SnO₂ sol–gel thin films. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 66, n. 1, p. 46–48, 2000.

FENG, Y. et al. Can Tauc plot extrapolation be used for direct-band-gap semiconductor nanocrystals? **Journal of Applied Physics**, New York, v. 117, n. 12, 2015.

FOREST, V. et al. Impact of cerium oxide nanoparticles shape on their in vitro cellular toxicity. **Toxicology in Vitro**, Oxford, v. 38, n. Supplement C, p. 136–141, 2017.

FRANCISCO, M. S. P. et al. Activity and characterization by XPS, HR-TEM, Raman spectroscopy, and bet surface area of CuO/CeO₂-TiO₂ catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 105, n. 43, p. 10515–10522, 2001.

FRÖHLICH, H. Electrons in lattice fields. **Advances in Physics**, London, v. 3, n. 11, p. 325–361, 1954.

FRÖHLICH, H.; PELZER, H.; ZIENAU, S. Properties of slow electrons in polar materials. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, London, v. 41, n. 314, p. 221–242, 1950.

FROLOVA, E. V et al. Properties of Ce–Zr–La–O nano-system with ruthenium modified surface. **Progress in Solid State Chemistry**, New York, v. 33, n. 2, p. 317–325, 2005.

FULTZ, B.; HOWE, J. M. High-Resolution TEM Imaging. In: **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002. p. 521–596.

GANGOPADHYAY, S. et al. Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 584, n. Supplement C, p. 199–208, 2014.

GOLYSHKIN, D. et al. Nanocrystalline cerium dioxide efficacy for prophylaxis of erosive and ulcerative lesions in the gastric mucosa of rats induced by stress. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, Paris, v. 84, n. Supplement C, p. 1383–1392, 2016.

GONG, H. et al. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 115, n. 1, p. 247–251, 2006.

GOZUBUYUK, A. A. et al. Epidemiology, pathophysiology, clinical evaluation, and treatment of carbon monoxide poisoning in child, infant, and fetus. **Northern Clinics of Istanbul**, Istanbul, v. 4, n. 1, p. 100–107, 2017.

GUNNARSSON, O.; SCHÖNHAMMER, K. Electron spectroscopies for Ce compounds in the impurity model. **Physical Review B**, New York, v. 28, n. 8, p. 4315–4341, 1983.

HAMPSON, N. B.; DUNN, S. L. Carbon monoxide poisoning from portable electrical generators. **Journal of Emergency Medicine**, New York, v. 49, n. 2, p. 125–129, 2015.

HAN, G. et al. Novel upconversion Er, Yb-CeO₂ hollow spheres as scattering layer materials for efficient dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 160, n. September 2016, p. 54–59, 2017.

HARTLEY, P. A.; PARFITT, G. D.; POLLACK, L. B. The role of the van der Waals force in the agglomeration of powders containing submicron particles. **Powder Technology**, Lausanne, v. 42, n. 1, p. 35–46, 1985.

HASAN, M. N. et al. Simulation of low power heater for gas sensing application. **Procedia Computer Science**, Amsterdam, v. 92, p. 213–221, 2016.

HASHEM, R. M. et al. Cerium oxide nanoparticles alleviate oxidative stress and decreases Nrf-2/HO-1 in D-GALN/LPS induced hepatotoxicity. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, Paris, v. 73, n. Supplement C, p. 80–86, 2015.

HASSAN, M. S. et al. The influence of synthesis method on size and toxicity of CeO₂ quantum dots: Potential in the environmental remediation. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 1, p. 576–582, 2016.

HASSANIEN, A. S.; AKL, A. A. Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S_{50-x}Se_x thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 648, n. August, p. 280–290, 2015.

HAY, P. J. et al. Theoretical study of CeO₂ and Ce₂O₃ using a screened hybrid density functional. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 125, n. 3, p. 34712, 2006.

HEIDENREICH, M. et al. Expansion behaviour of (Gd, Pr)-substituted CeO₂ in dependence on temperature and oxygen partial pressure. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 283, n. Supplement C, p. 56–67, 2015.

HIEN, H. T. et al. Elaboration of Pd-nanoparticle decorated polyaniline films for room temperature NH₃ gas sensors. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 249, p. 348–356, 2017.

HILL, D. H. et al. The relationship between local order, long range order, and sub-band-gap defects in hafnium oxide and hafnium silicate films. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 103, n. 9, p. 9–13, 2008.

HIRANO, M.; INAGAKI, M. Preparation of monodispersed cerium(iv) oxide particles by thermal hydrolysis: influence of the presence of urea and Gd doping on their morphology and growth. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 10, n. 2, p. 473–477, 2000.

HNATOV, M. V. **Incidents, Deaths, and In-Depth Investigations Associated with Non-Fire Carbon Monoxide 2005-2015**. Bethesda, MD: Disponível em: <<https://www.cpsc.gov/generators-and-oedt-fatalities-2005-2015>>. Acesso em: 10 mar 2018.

HOLGADO, J. P.; ALVAREZ, R.; MUNUERA, G. Study of CeO₂ XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO₂. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 161, n. 3, p. 301–315, 2000.

HORIKOSHI, S. et al. Microwave frequency effects on the photoactivity of TiO₂: dielectric properties and the degradation of 4-chlorophenol, bisphenol-A and methylene blue. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 470, n. 4–6, p. 304–307, 2009.

HOUMAD, M. et al. Optical conductivity enhancement and band gap opening with silicon doped graphene. **Carbon**, New York, v. 94, p. 1021–1027, 2015.

HUA, Z. et al. A theoretical investigation of the power-law response of metal oxide semiconductor gas sensors I: Schottky barrier control. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 255, p. 1911–1919, 2018.

HUANG, C.I.; HUANG, H. J.; CHENG, K. L. Effect of stirring on pH measurements. In: YEN, T. F.; GILBERT, R. D.; FENDLER, J. H. (ed). **Advances in the Applications of Membrane-Mimetic Chemistry**. Boston, MA: Springer US, 1994. p. 227–240.

HUANG, Y. et al. Experimental and first-principles DFT study on oxygen vacancies on cerium dioxide and its effect on enhanced photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 41, n. 19, p. 7919–7926, 2016.

HÜBERT, T. et al. Hydrogen sensors: a review. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 157, n. 2, p. 329–352, 2011.

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

INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, Amsterdam, n. 83, p. 1–16, 1996.

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**, Lausanne, v. 136, n. 2, p. 364–370, 2009.

IZU, N. et al. Effects of noble metal addition on response of ceria thick film CO sensors. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 171–172, p. 350–353, 2012.

JHUNG, S. H. et al. Microwave effect in the fast synthesis of microporous materials: which stage between nucleation and crystal growth is accelerated by microwave irradiation? **Chemistry**, Weinheim, v. 13, n. 16, p. 4410–4417, 2007.

JIMÉNEZ, C. et al. Raman study of CeO₂ texture as a buffer layer in the CeO₂/La₂Zr₂O₇/Ni architecture for coated conductors. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 63, n. 4, p. 401–6, 2009.

JOHNSON JEYAKUMAR, S. et al. A facile route to synthesis of hexagonal shaped CeO₂ nanoparticles. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, London, v. 28, n. 4, p. 1–6, 2016.

KALE, G. M.; JAFFERSON, J. M. Solid-state gas sensors: design and fabrication. In: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. Elsevier, Amsterdam, 2016.

KANAN, S. M. et al. Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection. **Sensors**, Basel, v. 9, n. 10, p. 8158–8196, 2009.

KAO, K. C. Electrical conduction and photoconduction. In:____. **Dielectric Phenomena in Solids**. San Diego: Academic Press, 2004a. p. 381–514.

KAO, K. C. Optical and electro-optic processes. In:____. **Dielectric Phenomena in Solids**. San Diego: Academic Press, 2004b. p. 115–212.

KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 43, n. 46, p. 6250–6284, 2004.

KAPPE, C. O.; STADLER, A. Introduction: microwave synthesis in perspective. In:____. **Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 1–7.

KARADUMAN, I. et al. Room-temperature ammonia gas sensor based on reduced graphene oxide nanocomposites decorated by Ag, Au and Pt nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 722, p. 569–578, 2017.

KEATING, P. R. L.; SCANLON, D. O.; WATSON, G. W. The nature of oxygen states on the surfaces of CeO₂ and La-doped CeO₂. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 608, p. 239–243, 2014.

KEE, L. H. et al. Optical characterization of zinc selenide/graphene oxide composite synthesized via microwave-assisted hydrothermal method. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, Munchen, v. 144, n. Supplement C, p. 49–53, 2017.

KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V.; MÉNDEZ, U. O. Microwave hydrothermal and solvothermal processing of materials and compounds. In: CAO, W. (ed.). **The development and application of microwave heating**. IntechOpen, 2012, cap. 5.

KIM, C. W. et al. A selective morphosynthetic approach for single crystalline hematite through morphology evolution via microwave assisted hydrothermal synthesis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 53, p. 341–347, 2017a.

KIM, H. W. et al. Synthesis of zinc oxide semiconductors-graphene nanocomposites by microwave irradiation for application to gas sensors. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 249, n. Supplement C, p. 590–601, 2017b.

KIM, I. J. et al. Sensitivity enhancement for CO gas detection using a SnO₂–CeO₂–PdO_x system. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 107, n. 2, p. 825–830, 2005.

KIM, I.; ROTHSCILD, A.; TULLER, H. L. Advances and new directions in gas-sensing devices, **Acta Materialia**, Oxford, v. 61, p. 974–1000, 2013.

KIM, K.; HAN, J. W. Mechanistic study for enhanced CO oxidation activity on (Mn,Fe) co-doped CeO₂(111). **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 293, n. Supplement C, p. 82–88, 2017.

KNOBLAUCH, N.; SIMON, H.; SCHMÜCKER, M. Chemically induced volume change of CeO_{2-δ} and nonstoichiometric phases. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 301, p. 43–52, 2017.

KOBYLIAK, N. et al. Cerium dioxide nanoparticles possess anti-inflammatory properties in the conditions of the obesity-associated NAFLD in rats. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, Paris, v. 90, n. Supplement C, p. 608–614, 2017.

KOMARNENI, S.; ROY, R. Titania gel spheres by a new sol-gel process. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 3, n. 4, p. 165–167, 1985.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 63, p. 533–555, 2016.

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

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**, Lausanne, v. 156, n. 2, p. 527–538, 2011.

KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters: Part 1. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey). **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 188, p. 709–728, 2013.

KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Engineering approaches to improvement of conductometric gas sensor parameters. Part 2: Decrease of dissipated (consumable) power and improvement stability and reliability. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 198, p. 316–341, 2014.

KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 244, p. 182–210, 2017.

KOSTAS, E. T.; BENEROSO, D.; ROBINSON, J. P. The application of microwave heating in bioenergy: A review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 77, n. November 2016, p. 12–27, 2017.

KOTANI, A.; JO, T.; PARLEBAS, J. C. Many-body effects in core-level spectroscopy of rare-earth compounds. **Advances in Physics**, London, v. 37, n. 1, p. 37–85, 1988.

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

KRÖGER, F.; VINK, H. Physico-chemical properties of diatomic crystals in relation to the incorporation of foreign atoms with deviating valency. **Physica**, Amsterdam, v. 3, n. 7–12, p. 950–964, 1954.

LAACHIR, A. et al. Reduction of CeO₂ by hydrogen. Magnetic susceptibility and Fourier-transform infrared, ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy measurements. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, Cambridge, v. 87, n. 10, p. 1601–1609, 1991.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.

LAUBENDER, E. et al. Ceria-zirconia mixed oxide prepared through a microwave-assisted synthesis for CO₂ sensing in low power work function sensors. **Materials Today: proceedings**, Amsterdam, v. 3, n. 2, p. 429–433, 2016.

LEE, J. et al. Low power consumption solid electrochemical-type micro CO₂ gas sensor. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 248, p. 957–960, 2017.

LEE, J. H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 140, n. 1, p. 319–336, 2009.

LEHNEN, T.; SCHLÄFER, J.; MATHUR, S. Rapid microwave synthesis of CeO₂ quantum dots. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, Leipzig, v. 640, n. 5, p. 819–825, 2014.

LEKGOATHI, M. D. S.; KOCK, L. D. Effect of short and long range order on crystal structure interpretation: Raman and powder X-ray diffraction of LiPF₆. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 153, n. Supplement C, p. 651–654, 2016.

LI, C. et al. Oxygen exchange reactions over cerium oxide: an FT-IR study. **Journal of Catalysis**, New York, v. 123, n. 2, p. 436–442, 1990.

LI, J. et al. Correlations among copeptin, ischemia-modified albumin, and the extent of myocardial injury in patients with acute carbon monoxide poisoning. **Genetics and Molecular Research**, Ribeirão Preto, v. 14, n. 3, p. 10384–10389, 2015.

LI, Q. et al. Microwave-assisted synthesis of the sandwich-like porous Al₂O₃/RGO nanosheets anchoring NiO nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 427, n. Part A, p. 354–362, 2018.

LIANG, C. et al. Transmission electron microscopy analysis of some transition metal compounds for energy storage and conversion. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 90, p. 62–79, 2017.

LIM, W. F.; CHEONG, K. Y. Oxygen vacancy formation and annihilation in lanthanum cerium oxide as a metal reactive oxide on 4H-silicon carbide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 16, n. 15, p. 7015–7022, 2014.

LIN, B. et al. Effect of ceria morphology on the catalytic activity of Co/CeO₂ catalyst for ammonia synthesis. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 101, n. Supplement C, p. 15–19, 2017.

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

LIU, Z. et al. Catalytic decomposition of N_2O over NiO-CeO_2 mixed oxide catalyst. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 293, n. Supplement C, p. 56–60, 2017a.

LIU, Z. et al. Facial development of high performance room temperature NO_2 gas sensors based on ZnO nanowalls decorated RGO nanosheets. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 423, p. 721–727, 2017b.

LU, X. et al. Synthesis and characterization of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ nanotube arrays and enhanced photocatalytic oxidative desulfurization performance. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 661, n. Supplement C, p. 363–371, 2016.

MADELUNG, O.; RÖSSLER, U.; SCHULZ, M. (eds.). La_2O_3 : crystal structure, physical properties. In: Werheit, H.; Kuck, S. **Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2000. p. 1–3.

MADURAIVEERAN, G.; JIN, W. Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 13, p. 10–23, 2017.

MAKINOSE, Y. et al. Facet control of ceria nanocrystals synthesized by an oleate-modified hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 27, n. 1, p. 64–71, 2016.

MAMONTOV, G. V et al. Ethanol dehydrogenation over $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst: Role of Ag-CeO_2 interface. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 528, n. Supplement C, p. 161–167, 2016.

MARI, C. M.; TERZAGHI, G. Solid-state oxygen meter equipped with CeO_{2-x} thick-film electrode: determination of composition of CO/CO_2 gas mixtures. **Sensors and Actuators**, Lausanne, v. 15, n. 1, p. 19–24, 1988.

MASLAKOV, K. I. et al. XPS study of ion irradiated and unirradiated CeO_2 bulk and thin film samples. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 448, p. 154–162, 2018.

MATSUBARA, S. et al. Practical capacitive type CO_2 sensor using $\text{CeO}_2/\text{BaCO}_3/\text{CuO}$ ceramics. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 65, n. 1, p. 128–132, 2000.

MATSUMOTO, M. et al. Resonant photoemission study of CeO_2 . **Physical Review B**, New York, v. 50, n. 16, p. 11340–11346, 1994.

MENG, F. et al. Hydrothermal synthesis and mechanism of triangular prism-like monocrystalline CeO_2 nanotubes via a facile template-free hydrothermal route. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 4, p. 4700–4708, 2016a.

MENG, L.-Y. et al. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, Amsterdam, v. 1–2, p. 63–83, 2016b.

MERCADELLI, E. et al. Synthesis of CeO₂ nano-aggregates of complex morphology. **Ceramics International**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 629–634, 2013.

MEYER, J. C. et al. Experimental analysis of charge redistribution due to chemical bonding by high-resolution transmission electron microscopy. **Nature Materials**, London, v. 10, p. 209, 2011.

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

MILEKHIN, A. G. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy of semiconductor nanostructures. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, Amsterdam, v. 75, p. 210–222, 2016.

MORENO, O. P. et al. CeO₂ nanoparticles growth by chemical bath and its thermal annealing treatment in air atmosphere. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, Munchen, v. 148, p. 142–150, 2017.

MOTASEMI, F.; AFZAL, M. T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 28, p. 317–330, 2013.

MOTE, V.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, Lausanne, v. 6, n. 1, p. 6, 2012.

MULLINS, D.; OVERBURY, S.; HUNTLEY, D. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. **Surface Science**, Amsterdam, v. 409, n. 2, p. 307–319, 1998.

MUNIZ, F. T. L. et al. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A: foundations and advances**, Chester, v. 72, n. 3, p. 385–390, 2016.

MURPHY, D. M. EPR (electron paramagnetic resonance) spectroscopy of polycrystalline oxide systems. In: JACKSON, S. D.; HARGREAVES, J. S. J. (ed). **Metal oxide catalysis**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. cap. 1, p. 1–50.

MURUGAN, R. et al. Pure and alkaline metal ion (Mg, Ca, Sr, Ba) doped cerium oxide nanostructures for photo degradation of methylene blue. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 97, n. Supplement C, p. 319–325, 2018.

MWAKIKUNGA, B. W. et al. A classification and ranking system on the H₂ gas sensing capabilities of nanomaterials based on proposed coefficients of sensor performance and sensor efficiency equations. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 184, p. 170–178, 2013.

NAGARAJU, P. et al. Structural, morphological, optical and gas sensing properties of nanocrystalline ceria thin films. **Materials Today: proceedings**, Amsterdam, v. 3, n. 10, p. 4009–4018, 2016.

NIU, X. F. Hydrothermal synthesis and optical properties of ellipsoid-like CeO_2 nanostructures with rugged surface and many pores. **Journal of Nano Research**, Zurich, v. 48, p. 95–103, 2017.

NUCHTER, M. et al. Microwave assisted synthesis - a critical technology overview. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 6, n. 3, p. 128–141, 2004.

OCAKOGLU, K. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. **Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, Amsterdam, v. 148, n. Supplement C, p. 362–368, 2015.

OJHA, G. P. et al. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide decorated with CeO_2 -doped MnO_2 nanorods for supercapacitor applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 494, n. Supplement C, p. 338–344, 2017.

OLIVA, C. et al. Electron paramagnetic resonance spectra of CeO_2 catalyst for CO oxidation. **Journal of Materials Science**, London, v. 31, n. 23, p. 6333–6338, 1996.

OZTURK, B. et al. Acute carbon monoxide poisoning alters hemorheological parameters in human. **Clinical Hemorheology and Microcirculation**, Amsterdam, v. 61, n. 4, p. 591–597, 2015.

PARADELAS, S. M. V et al. Effects of microwave-assisted hydrothermal treatment and of use of capping reagent on the photophysical properties of SrMoO_4 phosphors. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 192, n. Supplement C, p. 818–826, 2017.

PARK, E. J. et al. Pathophysiology of brain injuries in acute carbon monoxide poisoning: A novel hypothesis. **Medical Hypotheses**, Amsterdam, v. 83, n. 2, p. 186–189, 2014.

PARK, S.-S.; MACKENZIE, J. D. Thickness and microstructure effects on alcohol sensing of tin oxide thin films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 274, n. 1, p. 154–159, 1996.

PENG, R. et al. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/ CeO_2 catalysts. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 220, n. Supplement C, p. 462–470, 2018.

PERCHIAZZI, N. Crystal structure determination and Rietveld refinement of roasite and mcguinnessite. **Zeitschrift fur Kristallographie, Supplement**, Berlin, v. 2, n. 23, p. 505–510, 2006.

PETELSKA, A. D.; KOTYŃSKA, J.; FIGASZEWSKI, Z. A. The effect of fatal carbon monoxide poisoning on the equilibria between cell membranes and the

electrolyte solution. **The Journal of Membrane Biology**, New York, v. 248, n. 1, p. 157–161, 2015.

PFAU, A.; SCHIERBAUM, K. D. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO_2 surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. **Surface Science**, Amsterdam, v. 321, n. 1, p. 71–80, 1994.

PHURUANGRAT, A. et al. Synthesis of cubic CuFe_2O_4 nanoparticles by microwave-hydrothermal method and their magnetic properties. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 167, p. 65–68, 2016.

PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of CeO_2 nanowires for using as a photocatalytic material. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 196, p. 61–63, 2017.

PICHAT, P. Representative examples of infrared spectroscopy uses in semiconductor photocatalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 224, p. 251–257, 2014.

POLYCHRONOPOULOU, K. et al. Rapid microwave assisted sol-gel synthesis of CeO_2 and $\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_2$ nanoparticle catalysts for CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 428, p. 41–55, 2016.

PRABAHARAN, D. M. D. M. et al. Structural, optical, morphological and dielectric properties of cerium oxide nanoparticles. **Materials Research**, São Carlos, v. 19, n. 2, p. 478–482, 2016.

PRALINE, G. et al. X-Ray photoelectron study of the reaction of oxygen with cerium. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Amsterdam, v. 21, n. 1, p. 17–30, 1980.

PRESS, D. C. Raman spectrum of fluorspar and its temperature variation. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A**, Bangalore, v. 31, n. 1, p. 56–59, 1950.

PROCKOP, L. D.; CHICHKOVA, R. I. Carbon monoxide intoxication: An updated review. **Journal of the Neurological Sciences**, Amsterdam, v. 262, n. 1–2, p. 122–130, 2007.

PU, Z.-Y. et al. Study of oxygen vacancies in $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ solid solution by in situ X-ray diffraction and in situ Raman spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 50, p. 18695–18702, 2007.

QIN, W. et al. Highly enhanced gas sensing properties of porous $\text{SnO}_2\text{--CeO}_2$ composite nanofibers prepared by electrospinning. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, v. 185, n. Supplement C, p. 231–237, 2013.

RAKHMATULLIN, R. M. et al. EPR, optical, and dielectric spectroscopy of Er-doped cerium dioxide nanoparticles. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, Berlin, v. 251, n. 8, p. 1545–1551, 2014.

RAKHMATULLIN, R. M.; PAVLOV, V. V.; SEMASHKO, V. V. EPR study of nanocrystalline CeO₂ exhibiting ferromagnetism at room temperature. **Physica Status Solidi (B)**, Berlin, v. 253, n. 3, p. 499–503, 2016.

RAMASAMY, V.; VIJAYALAKSHMI, G. Synthesis and characterization of ceria quantum dots using effective surfactants. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Amsterdam, v. 42, p. 334–343, 2016.

RANA, K. K.; RANA, S. Microwave reactors: A brief review on its fundamental aspects and applications. **OALib**, Wuhan, v. 01, n. 06, p. 1–20, 2014.

RATNASAMY, P. et al. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO–CeO₂–ZrO₂ system. **Journal of Catalysis**, New York, v. 221, n. 2, p. 455–465, 2004.

RAUB, J. **Environmental health criteria 213: carbon monoxide** (second edition)US Environmental Protection Agency. Geneva: Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/42180/1/WHO_EHC_213.pdf>. Acesso em 15 nov. 2018.

REDDY, B. M. et al. Surface Characterization of CeO₂/SiO₂ and V₂O₅/CeO₂/SiO₂ catalysts by Raman, XPS, and other Techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 106, n. 42, p. 10964–10972, 2002.

RI, S.; HAMANO, K.; NAKAGAWA, Z. Debye length and gas sensor mechanism of undoped and Sm₂O₃-doped ZnO ceramics. **Journal of the Ceramic Association, Japan**, Osaka, v. 94, n. 1088, p. 419–424, 1986.

RICCARDI, C. S. et al. Preparation of CeO₂ by a simple microwave-hydrothermal method. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 180, n. 2–3, p. 288–291, 2009.

RITTER, T. et al. Solid state mixed-potential sensors as direct conversion sensors for automotive catalysts. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 255, n. 2, p. 3025–3032, 2017.

ROBINSON, J. et al. Understanding microwave heating effects in single mode type cavities-theory and experiment. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 12, n. 18, p. 4750–4758, 2010.

ROCHA, L. S. R. et al. Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, p. 4539–4545, 2016.

ROCHA, L. S. R. et al. Novel gas sensor with dual response under CO(g) exposure: Optical and electrical stimuli. **Physica B: condensed matter**, Amsterdam, v. 536, p. 280–288, 2018.

RODERIQUE, J. D. et al. A modern literature review of carbon monoxide poisoning theories, therapies, and potential targets for therapy advancement. **Toxicology**, Limerick, v. 334, p. 45–58, 2015.

ROMEO, M. et al. XPS study of the reduction of cerium dioxide. **Surface and Interface Analysis**, London, v. 20, p. 508–512, 1993.

RUIZ-TREJO, E. The optical band gap of Gd-doped CeO₂ thin films as function of temperature and composition. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 74, n. 4, p. 605–610, 2013.

S. AMELINCKX,; D. VAN DYCK,; J. VAN LANDUYT,; G. VAN T. **Handbook of microscopy**: applications in materials science, solid-state physics and chemistry methods. 1. ed. New Jersey: Wiley, 2008. 507 p.

SACHDEVA, A. et al. Positron annihilation spectroscopic studies on Nd-doped ceria. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 178, n. 6, p. 2062–2066, 2005.

SAHOO, T. R. et al. Pure and Fe-doped CeO₂ nanoparticles obtained by microwave assisted combustion synthesis: Physico-chemical properties ruling their catalytic activity towards CO oxidation and soot combustion. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 211, p. 31–45, 2017.

SANDILANDS, E. A.; BATEMAN, D. N. Carbon monoxide. **Medicine**, London, v. 44, n. 3, p. 151–152, 2009.

SCHIPANI, F. et al. Study of the oxygen vacancies changes in SnO₂ polycrystalline thick films using impedance and photoemission spectroscopies. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 116, n. 19, 2014.

SCHMIDT, R.; GONJAL, J. P.; MORÁN, E. Microwaves: microwave assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles. In: KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V.; MENDES, U. O (ed). **CRC concise encyclopedia of nanotechnology**. CRC Press Taylor & Francis Group, 2015, cap. 46, p. 561–572.

SEIYAMA, T. et al. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 34, n. 11, p. 1502–1503, 1962.

SEO, J. et al. Role of the oxidation state of cerium on the ceria surfaces for silicate adsorption. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 389, p. 311–315, 2016.

SEREBROVSKA, Z. et al. Anti-inflammatory and antioxidant effect of cerium dioxide nanoparticles immobilized on the surface of silica nanoparticles in rat experimental pneumonia. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, Paris, v. 92, n. Supplement C, p. 69–77, 2017.

SHAJI, A.; ZACHARIAH, A. K. Surface area analysis of nanomaterials: thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization. In:

THOMAS, S.; THOMAS, R.; ZACHARIAH, A. K.; MISHRA, R. K. **Micro and nano technologies**. Elsevier, 2017. p. 197–231.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, Chester, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976a.

SHARMA, R. P.; KHANNA, P. K. Lead free packaging of Pt micro-heater for high temperature gas sensors. **Fuel**, London, v. 112, p. 550–556, 2013.

SHIMADA, H.; HAGIWARA, A. Reduction in ohmic contact resistance at interface between Gd-doped CeO₂ interlayer and Sc₂O₃-stabilized ZrO₂ electrolyte in SOFCs to improve performance. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 258, n. Supplement C, p. 38–44, 2014.

SIEKIERSKI, S.; MIODUSKI, T.; SALOMON, M. **Scandium, Yttrium, Lanthanum, and Lanthanide Nitrates**. 1 ed. Pergamon Press, 1983, 490 p.

SINGH, K. et al. Effect of rare-earth doping in CeO₂ matrix: Correlations with structure, catalytic and visible light photocatalytic properties. **Ceramics International**, Oxford, v. 43, n. 18, p. 17041–17047, 2017a.

SINGH, K. et al. Effect of rare-earth doping in CeO₂ matrix: Correlations with structure, catalytic and visible light photocatalytic properties. **Ceramics International**, Oxford, v. 43, n. 18, p. 17041–17047, 2017b.

SINGH, K.; KUMAR, R.; CHOWDHURY, A. Synergistic effects of ultrasonication and ethanol washing in controlling the stoichiometry, phase-purity and morphology of rare-earth doped ceria nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 36, p. 182–190, 2017.

SONG, L. et al. Controllable synthesis of hexagonal, bullet-like ZnO microstructures and nanorod arrays and their photocatalytic property. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 51, n. 13, p. 4922–4926, 2012.

SPANIER, J. E. et al. Size-dependent properties of CeO_(2-y) nanoparticles as studied by Raman scattering. **Physical Review B**, New York, v. 64, n. 24, p. 245407, 2001.

SRIVASTAVA, M. et al. Enhanced ionic conductivity of co-doped ceria solid solutions and applications in IT-SOFCs. **Ceramics International**, Oxford, v. 40, n. 7, Part B, p. 10901–10906, 2014.

SUN, H. et al. Interfacial effects on electrical conductivity in ultrafine-grained Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} electrolytes fabricated by a two-step sintering process. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, n. 16, p. 11823–11829, 2017.

SUN, J.; WANG, W.; YUE, Q. Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. **Materials**, Basel, v. 9, p. 231, 2016.

SYKES, O. T.; WALKER, E. The neurotoxicology of carbon monoxide: Historical perspective and review. **Cortex**, Varese, v. 74, p. 440–448, 2016.

TAHERI, M. L. et al. Current status and future directions for in situ transmission electron microscopy. **Ultramicroscopy**, Amsterdam, v. 170, p. 86–95, 2016.

TANG, C. et al. Solid state preparation of NiO-CeO₂ catalyst for NO reduction. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 281, n. Part 3, p. 575–582, 2017.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968.

TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 8–10, n. C, p. 569–585, 1972.

TOBY, B. H. et al. *EXPGUI*, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.

TSAI, A.-P. A test of Hume-Rothery rules for stable quasicrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 334, n. Supplement C, p. 317–322, 2004.

TULLER, H. L.; NOWICK, A. S. Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Amsterdam, v. 38, n. 8, p. 859–867, 1977.

UMAR, A. et al. Highly-sensitive cholesterol biosensor based on well-crystallized flower-shaped ZnO nanostructures. **Talanta**, London, v. 78, n. 1, p. 284–289, 2009.

UMAR, A. et al. Growth and properties of well-crystalline cerium oxide (CeO₂) nanoflakes for environmental and sensor applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 454, n. Supplement C, p. 61–68, 2015.

VANGELISTA, S. et al. Structural, chemical and optical properties of cerium dioxide film prepared by atomic layer deposition on TiN and Si substrates. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 636, n. 31, p. 78–84, 2017.

VARON, J. et al. Carbon monoxide poisoning: A review for clinicians. **Journal of Emergency Medicine**, New York, v. 17, n. 1, p. 87–93, 1999.

VARRASSI, M. et al. Advanced neuroimaging of carbon monoxide poisoning. **The Neuroradiology Journal**, Thousand Oaks, v. 30, n. 5, p. 461–469, 2017.

VAZQUEZ, A. et al. Influence of precursor and power irradiation on the microwave-assisted synthesis of ZnS nanoparticles. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, London, v. 39, n. 2, p. 109–115, 2009.

VELIOGLU, M.; GÜMÜCS, T.; HÜSMEN, G. Cerebellar lesions in the acute setting of carbon monoxide poisoning. **Emergency Radiology**, Baltimore, v. 20, n. 3, p. 255–257, 2013.

VIDMAR, P. et al. Effects of trivalent dopants on the redox properties of $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ mixed oxide. **Journal of Catalysis**, New York, v. 171, n. 1, p. 160–168, 1997.

VINODHINI, J. et al. Effect of microwave power irradiation on TiO_2 nano-structures and binder free paste screen printed dye sensitized solar cells. **Ceramics International**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 4667–4673, 2019.

WANG, J. et al. Enhanced NH_3 gas-sensing performance of silica modified CeO_2 nanostructure based sensors. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, 2017a.

WANG, L. et al. Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of one-dimensional MoO_3 nanobelts. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 164, p. 623–626, 2016.

WANG, W. et al. Fe doped CeO_2 nanosheets for catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane: Effect of preparation method. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 307, p. 1037–1046, 2017b.

WANG, X. et al. Structural properties characterized by the film thickness and annealing temperature for La_2O_3 films grown by atomic layer deposition. **Nanoscale Research Letters**, London, v. 12, p. 233, 2017c.

WEBER, W. H.; HASS, K. C.; MCBRIDE, J. R. Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**, New York, v. 48, n. 1, p. 178–185, 1993.

WECKHUYSEN, B. M.; HEIDLER, R.; SCHOONHEYDT, R. A. Electron spin resonance spectroscopy. In: KARGE, H G.; WEITKAMP, J. (ed). **Characterization I. Molecular Sieves: science and technology**, Springer, 2004, v. 4, cap. 2, p. 295–335,.

WILKLOW-MARNELL, M.; JONES, W. D. Catalytic oxidation of carbon monoxide by α -alumina supported 3nm cerium dioxide nanoparticles. **Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 439, n. Supplement C, p. 9–14, 2017.

WU, Y. et al. Solid state reaction of MoO_3 – CeO_2 complex oxide studied by Raman spectroscopy. **Solid State Sciences**, Paris, v. 13, n. 12, p. 2096–2099, 2011.

WU, Z. et al. Probing defect sites on CeO_2 nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O_2 adsorption. **Langmuir**, Washington, v. 26, n. 21, p. 16595–16606, 2010.

WU, Z.; LI, M.; OVERBURY, S. H. On the structure dependence of CO oxidation over CeO_2 nanocrystals with well-defined surface planes. **Journal of Catalysis**, New York, v. 285, n. 1, p. 61–73, 2012.

WUILLAUD, E. et al. Spectroscopic evidence for localized and extended f-symmetry states in CeO_2 . **Physical Review Letters**, New York, v. 53, n. 2, p. 202–205, 1984.

XIE, S. et al. Ceria and ceria-based nanostructured materials for photoenergy applications. **Nano Energy**, Amsterdam, v. 34, n. Supplement C, p. 313–337, 2017.

XU, B. et al. Morphology control and characterization of broom-like porous CeO₂. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 260, p. 126–132, 2015.

XU, J. Average annual number of deaths and death rates from unintentional, non-fire-related carbon monoxide poisoning, by sex and age group: United States, 1999–2010. **MMWR. Morbidity and mortality weekly report**, Atlanta, v. 63, n. 3, p. 65, 2014.

XU, Q. et al. Improving the triethylamine sensing performance based on Debye length: A case study on A-Fe₂O₃@NiO(CuO) core-shell nanorods sensor working at near room-temperature. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Lausanne, v. 245, p. 375–385, 2017.

YE, H. et al. Anchoring CeO₂ nanoparticles on monodispersed SiO₂ spheres to construct hydrophobic polymer coating with enhanced UV absorption ability. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 321, n. Supplement C, p. 268–276, 2017.

YE, X.-F. et al. Improvement of Cu–CeO₂ anodes for SOFCs running on ethanol fuels. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 180, n. 2, p. 276–281, 2009.

YIZHENG, J. et al. Enhanced visible light adsorption of heavily nitrogen doped CeO₂ thin film via ion beam assisted deposition. **Rare Metal Materials and Engineering**, Amsterdam, v. 45, n. 8, p. 1988–1991, 2016.

YOUNIS, A. et al. Tuning the surface oxygen concentration of {111} surrounded ceria nanocrystals for enhanced photocatalytic activities. **Nanoscale**, Cambridge, v. 8, n. 1, p. 378–387, 2016.

YURTSEVEN, S. et al. Analysis of patients presenting to the emergency department with carbon monoxide intoxication. **Turkish Journal of Emergency Medicine**, Amsterdam, v. 15, n. 4, p. 159–162, 2015.

ZAMIRI, R. et al. Dielectrical properties of CeO₂ nanoparticles at different temperatures. **PLoS ONE**, San Francisco, v. 10, n. 4, p. 1–11, 2015.

ZHANG, J. et al. Nanostructured materials for room-temperature gas sensors. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 28, n. 5, p. 795–831, 2016.

ZHANG, J. et al. Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 19, n. 9, p. 6313–6329, 2017.

ZHANG, Y. M.; EVANS, J. R. G.; YANG, S. The prediction of solid solubility of alloys: developments and applications of Hume-Rothery's rules. **Journal of Crystallization Physics and Chemistry**, Delhi, v. 1, n. 2, p. 81–97, 2010.

ZHAO, M. et al. Ce-Zr-Sr ternary mixed oxides structural characteristics and oxygen storage capacity. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 457, n. 1–2, p. 578–586, 2008.

ZHAO, Y.; ZHANG, J. Microstrain and grain-size analysis from diffraction peak width and graphical derivation of high-pressure thermomechanics. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 41, n. 6, p. 1095–1108, 2008.

ZHU, Y. J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.

APÊNDICE A – Sugestões para trabalhos futuros

Conforme sugerido pela banca examinadora, ficam como sugestões para trabalhos futuros:

- a) Estudo da influência da potência do equipamento de micro-ondas sobre as características estruturais, microestruturais, morfológicas e elétricas das nanopartículas de céria pura e dopada com lantânio. Tal influência fora observada para o sistema ZnS (VAZQUEZ et al., 2009), bem como para nanoestruturas de TiO_2 (VINODHINI et al., 2019) reforçando a capacidade das micro-ondas de alterar as características observadas em relação ao crescimento e à nucleação das partículas.
- b) Realizar estudo das propriedades sensoras mensurando-se a concentração de gás (ppm) inserida na atmosfera, permitindo a determinação de parâmetros quantitativos relacionados à performance sensora, tais como sensibilidade e seletividade.
- c) Avaliar a influência da área de superfície específica dos filmes sensores em relação à propriedade sensora, uma vez que o material em sua forma nanoparticulada apresentou melhora nas propriedades sensoras, em termos de tempo de resposta, apesar da redução nos valores de área específica.