



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
CAMPUS PLANALTINA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAS**

Rosângela Maia Feitosa

**Sensores para VOCs à base de nanotubos de carbono
funcionalizados com terras raras:
Cério e Praseodímio**

Brasília
2026

Rosângela Maia Feitosa

Sensores para VOCs à base de nanotubos de carbono funcionalizados com terras raras: Cério e Praseodímio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr Mauro Pinheiro da Silva
Coorientador: Prof Dr. Wellington Marcos da Silva

Brasília
2026

FICHA CATALÓGRAFICA

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

s Maia Feitosa, Rosângela
Sensores para VOCs à base de nanotubos de carbono
funcionalizados com terras raras: Cério e Praseodímio /
Rosângela Maia Feitosa; orientador Mauro Francisco Pinheiro
da Silva; co-orientador Wellington Marcos da Silva.
Brasília, 2026.
113 p.

Tese(Mestrado em Ciência de Materiais) Universidade de
Brasília, 2026.

1. Compostos Orgânicos Voláteis. 2. Sensores. 3.
Nanotubos de Carbono. 4. Terras Raras. 5. Cério e
Praseodímio. I. Francisco Pinheiro da Silva, Mauro, orient.
II. Marcos da Silva, Wellington, co-orient. III. Título.

É concedido a Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação e mestrado

AVALIAÇÃO DE MESTRADO: Sensores para VOCs à base de nanotubos de carbono funcionalizados com terras raras: Cério e Praseodímio

Rosângela Maia Feitosa

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva, PhD (FUP-UnB) (Orientador)

Profa. Dra Poliana Dutra Maia UNB-FUP (Examinador Interno)

Profa. Dr Alisson Mendes Rodrigues UFVJM (Examinador Externo)

Profa. Dra Otilie Eichler Vercillo UNB-FUP (Examinador Externo)(suplente)

Brasília, 17 de Abril de 2026.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de concluir este trabalho, pois Dele e por Ele são todas as coisas.

Agradeço ao meu esposo, Pedro Alves Feitosa, por toda a compreensão, apoio e incentivo ao longo desta jornada.

Agradeço ao meu orientador, Mauro Francisco Pinheiro da Silva, por toda a paciência, orientação e ensinamentos essenciais para a realização desta pesquisa.

Agradeço ao meu coorientador, Wellington Marcos da Silva, pelo suporte e aprendizado e contribuição ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas de trabalho, Leonardo Elias de Albuquerque e Erica Sevilha Harterreiten Souza, por todas as palavras de incentivo que me impulsionaram a prosseguir.

Agradeço também a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*Ainda que eu conheça todos os mistérios e toda a ciência, se não tiver amor, nada serei.
O amor tudo sofre, tudo crê e tudo suporta.*

(1 Coríntios 13)

RESUMO

A detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) tem despertado interesse devido às suas aplicações no monitoramento ambiental e em dispositivos sensores. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanotubos de carbono modificados com óxidos de cério e praseodímio em diferentes proporções, bem como avaliar seu desempenho como materiais sensores para detecção de VOCs. Os materiais foram obtidos por meio de processos de oxidação química e incorporação de íons metálicos nos grupos funcionais criados pela oxidação na superfície dos MWCNT. A caracterização estrutural, química e morfológica foi realizada utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados indicaram que a oxidação dos nanotubos promoveu alterações estruturais associadas à introdução de defeitos, grupos funcionais oxigenados e espécies de óxidos metálicos na superfície do material. Os sensores apresentaram resposta detectável aos compostos acetona, etanol e metanol na faixa de concentração entre 10 e 50 ppm, exibindo comportamento aproximadamente linear entre a resposta elétrica e a concentração do analito. Entre os materiais avaliados, o sensor CNTCePr30 apresentou maior sensibilidade para acetona ($\text{slope} = 0,239$), enquanto o sensor CNTOx apresentou maior sensibilidade para etanol ($\text{slope} = 0,813$). A análise de componentes principais (PCA) demonstrou a capacidade do conjunto de sensores em discriminar os diferentes VOCs avaliados. Os resultados obtidos sugerem que a resposta sensorial está associada à atuação conjunta de defeitos estruturais, vacâncias de oxigênio e interfaces entre os nanotubos de carbono e os óxidos de cério e praseodímio, evidenciando o potencial desses materiais para aplicação em sensores de gases.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; sensores de gás; compostos orgânicos voláteis (VOCs); óxido de cério; óxido de praseodímio.

ABSTRACT

The detection of volatile organic compounds (VOCs) has attracted considerable interest due to its applications in environmental monitoring and sensing devices. In this context, this work aimed to synthesize and characterize carbon nanotubes modified with cerium and praseodymium oxides at different proportions, as well as to evaluate their performance as sensing materials for VOC detection. The materials were obtained through chemical oxidation processes followed by the incorporation of metallic ions into the functional groups created on the surface of the MWCNTs. Structural, chemical, and morphological characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and transmission electron microscopy (TEM). The results indicated that the oxidation of the nanotubes promoted structural changes associated with the introduction of defects, oxygenated functional groups, and metallic oxide species on the material surface. The sensors exhibited detectable responses to acetone, ethanol, and methanol in the concentration range between 10 and 50 ppm, showing approximately linear behavior between electrical response and analyte concentration. Among the evaluated materials, the CNTCePr30 sensor presented the highest sensitivity for acetone (slope = 0.239), while the CNTOx sensor showed the highest sensitivity for ethanol (slope = 0.813). Principal component analysis (PCA) indicated partial discrimination capability among the evaluated VOCs, with better separation observed for ethanol in comparison to acetone and methanol. The obtained results suggest that the sensing response is associated with the combined effect of structural defects, oxygen vacancies, and interfaces between carbon nanotubes and cerium/praseodymium oxides, highlighting the potential of these materials for gas sensor applications.

Keywords: carbon nanotubes; gas sensors; volatile organic compounds (VOCs); cerium oxide; praseodymium oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de nanotubos de carbono: (a) nanotubos de parede simples (SWCNT) e de múltiplas paredes (MWCNT); (b) diferentes quiralidades estruturais dos nanotubos de carbono: armchair, zigzag e chiral.	5
Figura 2 – Representação esquemática de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) funcionalizados com grupos oxigenados superficiais e decorados com espécies de Ce^{3+} , Ce^{4+} e Pr^{3+}	10
Figura 3 - Modelo cristalográfico da estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO_2 (grupo espacial Fm-3m), construído a partir de arquivo CIF obtido no Crystallography Open Database (COD nº 1562989) e visualizado no software PowderCell. As esferas em azul represenam Ce^{4+} e as esferas vermelhas repreentam os ions O^{2-} . Fonte: Elaborado pela autora.	11
Figura 4 – Representação esquemática do mecanismo de detecção de compostos orgânicos voláteis em sensores baseados em nanotubos de carbono modificados com óxidos de cério e praseodímio, envolvendo adsorção de oxigênio e variação da impedância elétrica.	19
Figura 5 – (a) Amostras de nanotubos de carbono funcionalizados com cério e praseodímio; (b) sensores desenvolvidos sobre substrato flexível tipo flat cable; e (c) sistema experimental utilizado para aquisição das respostas elétricas dos sensores.	34
Figura 6 – Espectro Raman do MWCNT comercial na região de $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, evidenciando as bandas D, G e D'.	35
Figura 7 – Espectro Raman do MWCNT comercial na região de segunda ordem ($2400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), evidenciando as bandas 2D e D+G.	36
Figura 8 - Espectros Raman das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, evidenciando as regiões de primeira ordem ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) e de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$).	40
Figura 9 - Espectros Raman das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, evidenciando as regiões de primeira ordem ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) e de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$).	42
Figura 10 - Espectros Raman das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, evidenciando as regiões de primeira ordem ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) e de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$).	44
Figura 11 - Espectros Raman das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, evidenciando as regiões de primeira ordem ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) e de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$).	46
Figura 12 – Difratoograma de raios X (DRX) do MWCNT oxidado (CNTOx), evidenciando os reflexos (002) e (100).	47
Figura 13 – Difratoogramas de raios X do CeO_2 experimental comparado ao padrão cristalográfico, evidenciando correspondência com a fase cúbica tipo fluorita (Fm-3m).	48
Figura 14 – Difratoogramas de raios X (DRX) das amostras CNTOx, CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30 apresentados com deslocamento vertical (offset). As linhas pontilhadas indicam os planos (111), (200) e (220) característicos da fase fluorita do CeO_2	49
Figura 15 – Espectro FTIR do MWCNT comercial ($4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$), evidenciando as principais vibrações associadas à rede grafitica e grupos superficiais adsorvidos.	53

Figura 16 – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do MWCNT oxidado (CNTOx), na faixa de 4000–500 cm ⁻¹ , evidenciando bandas associadas a grupos funcionais oxigenados.	54
Figura 17 – Espectros de FTIR (900–1800 cm ⁻¹) do MWCNT, CNTox, CNTCe e CNTPr, com destaque para as regiões associadas aos grupos carbonílicos (C=O) e grupos oxigenados (C–O).	56
Figura 18 – Espectros de FTIR na região de 800–400 cm ⁻¹ para as amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, com destaque para a faixa associada a vibrações envolvendo ligações metal–oxigênio (M–O).	57
Figura 19 – Curvas termogravimétricas (TG e DTG) do nanotubo de carbono de paredes múltiplas a) MWCNTe do nanotubo oxidado b) CNTOx.....	59
Figura 20 – Curvas termogravimétricas (TG e DTG) do nanotubo de carbono de paredes múltiplas a) CNTCe b) CNTPr.	61
Figura 21 – Curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) das amostras: (a) CNTCePr5, (b) CNTCePr20 e (c) CNTCePr30. As linhas tracejadas indicam as temperaturas de máxima taxa de decomposição (Tmax).	63
Figura 22 – Espectros de EDS das amostras MWCNT (a), CNTCe (b), CNTPr (c) e CNTCePr30 (d), na faixa de 0 a 10 keV, evidenciando as linhas características de Ce e Pr. .	66
Figura 23 – Espectros XPS survey das amostras MWCNT, CNTOx, CNTCe, CNTPr e da série CNTCePr (5, 20 e 30%).	68
Figura 24 – Espectros XPS de alta resolução da região C 1s das amostras MWCNT e CNTOx, com deconvolução dos picos	70
Figura 25 – Espectros XPS C 1s deconvoluido da amostra CNTCePr 30	71
Figura 26 – Espectros XPS O 1s deconvoluido da amostra CNTCePr 30.	72
Figura 27 – Espectros XPS Pr 3d deconvoluido da amostra CNTCePr 30.	74
Figura 28 – Espectros XPS Ce 3d deconvoluido da amostra CNTCePr 30.	75
Figura 29 – Micrografias de TEM das amostras: (a) MWCNT, (b) CNTOx, (c) nanotubos modificados e (d) amostra contendo espécies metálicas.	79
Figura 30 – Micrografia de alta resolução por microscopia eletrônica de transmissão a) (HRTEM) e padrão de difração eletrônica de área selecionada b) (SAED) dos nanotubos de carbono modificados com cério e praseodímio	80
Figura 31 – Perfis dinâmicos de resposta dos sensores CNTCePr5 e CNTPr à acetona em função do tempo, apresentados em gráficos separados para melhor visualização.....	82
Figura 32 - Resposta média dos sensores CNTPr e CNTCePr30 em função da concentração de acetona.....	84
Figura 33 - Resposta dos sensores CNTPr e CNTPr20 em função da concentração de etanol (10-50 ppm).....	87
Figura 34 – Resposta dos sensores CNTPr e CNTCePr20 em função da concentração de Metanol (10–50 ppm).	89
Figura 35 – Gráfico de escores de PCA das respostas dos sensores para acetona, etanol e metanol em diferentes concentrações. As cores azul, verde e marrom representam, respectivamente, os VOCs acetona, etanol e metanol, enquanto os símbolos indicam as concentração avaliadas (10-50 ppm).	93

Figura 36 – Diagrama conceitual do tipo Ishikawa, relacionando as características estruturais dos materiais aos mecanismos de interação entre VOCs e a superfície sensora, responsáveis pela resposta elétrica dos sensores.	95
Figura A1 – Resposta dinâmica do sensor CNTOx aos vapores de acetona, etanol e metanol.....	108
Figura A2 – Resposta dinâmica do sensor CNTPr aos vapores de acetona, etanol e metanol.....	109
Figura A3– Resposta dinâmica do sensor CNTCePr5 aos vapores de acetona, etanol e metanol.....	110
Figura A4 – Resposta dinâmica do sensor CNTCePr5 aos vapores de acetona, etanol e metanol.....	111
Figura A5 – Resposta dinâmica do sensor CNTCePr30 aos vapores de acetona, etanol e metanol.....	112
Figura B 1– Espectros de alta resolução de XPS e respectivas deconvoluções da amostra CNTCePr5: (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Pr 3d e (d) Ce3d.....	113
Figura B2 – Espectros de alta resolução de XPS e respectivas deconvoluções da amostra CNTCePr20: (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Pr 3d e (d) Ce 3d.....	114
Figura B3 – Espectros de alta resolução de XPS e respectivas deconvoluções da amostra CNTCePr30: (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Pr 3d e (d) Ce 3d.....	115
Figura B4 – Espectros de alta resolução de XPS e respectivas deconvoluções da amostra CNTCe.....	116
Figura B5 – Espectros de alta resolução de XPS e respectivas deconvoluções da amostra CNTPr.....	117

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Condições de síntese e composição das amostras à base de MWCNT.....	30
Tabela 2- Posições das bandas Raman (D, G e D'), razão ID/IG e FWHM para as amostras estudadas.....	37
Tabela 3 - Comparação dos valores de 2θ observados nas amostras CNTCePr(x) com os padrões cristalográficos de CeO ₂ e Pr ₇ O ₁₁ , incluindo os deslocamentos angulares ($\Delta 2\theta$)...	50
Tabela 4 - Posições das bandas de absorção no espectro FTIR e atribuição dos grupos funcionais para as amostras estudadas	58
Tabela 5 – Parâmetros térmicos obtidos por TG/DTG das amostras CNTCePr(x).....	64
Tabela 6 - Contribuição relativa (%) dos componentes obtidos por deconvolução dos espectros XPS (C1s, O1s, Ce3d e Pr3d) das amostras de nanotubos de carbono modificados.....	76
Tabela 7 Parâmetros do ajuste linear para os sensores avaliados na detecção de Acetona.....	85
Tabela 8- Parâmetros do ajuste linear para os sensores avaliados na detecção de Etanol.....	88
Tabela 9- Parâmetros do ajuste linear para os sensores avaliados na detecção de Metanol.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CeO ₂	Óxido de cério
CNTCe	Nanotubos de carbono modificados com cério
CNTCePr5	Nanotubos de carbono modificados com cério e praseodímio (5%)
CNTCePr20	Nanotubos de carbono modificados com cério e praseodímio (20%)
CNTCePr30	Nanotubos de carbono modificados com cério e praseodímio (30%)
CNTOx	Nanotubos de carbono oxidados
CNTPr	Nanotubos de carbono modificados com praseodímio
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FWHM	Largura à meia altura (Full Width at Half Maximum)
ID/IG	Razão entre as intensidades das bandas D e G
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
PCA	Análise de componentes principais
Pr ₇ O ₁₂	Óxido de praseodímio
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TG	Análise termogravimétrica
VOCs	Compostos orgânicos voláteis
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x

SUMÁRIO

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	4
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	4
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 NANOTUBOS DE CARBONO.....	5
2.1.1 Estrutura dos Nanotubos de Carbono	5
2.1.2 Métodos de síntese dos nanotubos de carbono	6
2.1.3 Propriedades dos Nanotubos	7
2.1.4 Funcionalização e Oxidação dos Nanotubos.....	9
2.2.1 Óxido de Cério	10
2.2.2 – Praseodímio	13
2.2.3 Sistemas Ce-Pr	14
2.3 SENSORES.....	15
2.3.1 Sensores de gases.....	16
2.3.2 Sensores baseados em nanotubo de carbono.....	17
2.3.3 Sensores baseados em óxidos metálicos	17
2.3.4 Sensores Impedimétricos.....	19
2.4 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO.....	21
2.4.1 Espectroscopia Ramam	21
2.4.2 Difração de Raios X (DRX)	22
2.4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	23
2.4.4 Análise Termogravimétrica (TG)	25
2.4.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X - (EDS)	26
2.4.6 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X - (XPS)	26
2.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão - (TEM)	27
3 METODOLOGIA	28
3.1 Funcionalização dos Nanotubos	28
3.2 Dopagem dos Nanotubos	29
3.3 Caracterização das amostras	30
3.4 Avaliação das Respostas dos Sensores	31
3.5 Avaliação das Respostas dos Sensores	33

4 RESULTADO DISCURSSÕES	35
4.1 Análise estrutural dos nanotubos por espectroscopia Raman	35
4.2 Caracterização cristalina por difração de raios X	45
4.3 Identificação de grupos funcionais por FTIR	52
4.5 Análise composicional por EDS.....	65
4.6 Estados químicos superficiais por XPS	67
4.8 Sensores	81
4.8.1 Detecção dos Sensores ao VOC Acetona.....	81
4.8.2 Detecção dos Sensores ao VOC Etanol	86
4.7.3 Detecção dos Sensores ao VOC Metanol.....	89
4.9 Discriminação dos Sensores por meio de PCA	92
5 CONCLUSÃO	97
5.1 Síntese, caracterização e desempenho sensorial dos materiais	97
5.2 Contribuições do trabalho e perspectivas futuras.....	98
6 REFERÊNCIA	100
APÊNDICE A	108
RESPOSTA DOS SENSORES AOS VOCs	108
APÊNDICE B	113
Espectros de XPS de alta resolução e suas deconvoluções das amostras CNTCePr5, CNTCePr20,CNTCePr30, CNTCe e CNTPr.	117

1 INTRODUÇÃO

A detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) tem recebido crescente atenção nas últimas décadas devido à sua relevância em diversas áreas, incluindo monitoramento ambiental, segurança industrial, controle de qualidade e diagnóstico médico. Esses compostos correspondem a uma ampla classe de substâncias químicas que apresentam elevada pressão de vapor à temperatura ambiente, podendo ser facilmente liberadas para a atmosfera e em diferentes ambientes (SALTHAMMER, 2016). A presença de VOCs no ar pode estar associada tanto a processos naturais quanto a atividades antropogênicas, sendo alguns deles considerados importantes indicadores de processos químicos, biológicos ou metabólicos (LIU et al., 2022).

Na Roma antiga, o odor da respiração de indivíduos doentes já era utilizado para fins de diagnósticos (DIAMANDOPOULOS; GOUDAS, 2005) . Nas últimas décadas, a análise instrumental de VOCs presentes no ar exalado por pessoas têm se consolidado como uma abordagem promissora para o desenvolvimento de métodos de diagnóstico clínicos não invasivos. Isso se deve ao fato de que diferentes processos metabólicos do organismo podem produzir compostos voláteis específicos que são transportados pela corrente sanguínea até os pulmões e posteriormente liberados na respiração. Dessa forma, a identificação e quantificação desses compostos podem fornecer informações relevantes sobre o estado fisiológico ou patológico de um indivíduo (AMANN, 2013).

Entre os compostos orgânicos voláteis frequentemente investigados em estudos de diagnóstico por análise do ar exalado destaca-se a acetona. Esta que tem sido amplamente associada ao metabolismo de corpos cetônicos e à presença de alterações metabólicas relacionadas ao diabetes mellitus. Em indivíduos com diabetes descompensado, concentrações elevadas de acetona podem ser detectadas no ar exalado, tornando esse composto um potencial biomarcador para monitoramento não invasivo da doença (SMITH; ŠPANĚL, 2007) .Outros compostos voláteis, como etanol e metanol, também podem estar presentes em diferentes processos metabólicos e têm sido investigados em estudos relacionados à análise de VOCs em amostras de ar exalado (HAWORTH et al., 2022). Dessa forma, a detecção seletiva desses compostos

representa uma estratégia promissora para o desenvolvimento de sistemas de monitoramento baseados na análise química do ar respirado.

Diante desse cenário, o desenvolvimento de sensores capazes de detectar compostos orgânicos voláteis de forma rápida, sensível e seletiva tem se tornado um importante campo de pesquisa, especialmente no contexto de sistemas de diagnóstico não invasivos baseados na análise do ar exalado. Entre as diferentes estratégias propostas, os sensores baseados em nanomateriais têm se destacado devido à elevada área superficial, propriedades eletrônicas diferenciadas e maior capacidade de interação com moléculas gasosas. Essas características favorecem processos de adsorção e transferência de carga entre o material sensor e as moléculas do analito, resultando em variações mensuráveis nas propriedades elétricas do sistema (TOMIC et al., 2021).

Entre os nanomateriais mais investigados para aplicações em sensores de gases destacam-se os nanotubos de carbono (CNTs). Esses materiais apresentam estrutura grafitica composta por redes de carbono sp^2 organizadas em forma tubular, o que confere elevada condutividade elétrica, estabilidade química e grande área superficial específica (DE VOLDER et al., 2013). Devido a essas propriedades, os nanotubos de carbono têm sido amplamente explorados no desenvolvimento de sensores capazes de detectar pequenas variações na composição química do ambiente gasoso (TERRONES, 2004). Entretanto, sensores baseados apenas em nanotubos de carbono podem apresentar limitações relacionadas à seletividade e à intensidade da resposta sensora, uma vez que a interação entre a superfície do material e as moléculas gasosas depende fortemente da presença de defeitos estruturais ou grupos funcionais superficiais. (KONG J, 2000).

Uma estratégia amplamente utilizada para melhorar o desempenho desses sensores consiste na modificação superficial dos nanotubos de carbono com óxidos metálicos. Entre esses materiais, o óxido de cério (CeO_2) tem recebido grande atenção devido às suas propriedades redox, associadas à coexistência das espécies Ce^{3+} e Ce^{4+} em sua estrutura cristalina. Essa característica está relacionada à formação de vacâncias de oxigênio, defeitos estruturais que podem atuar como sítios ativos para adsorção de moléculas gasosas e favorecer processos de transferência eletrônica (MELCHIONNA; TROVARELLI; FORNASIERO, 2020).

Além do cério, o praseodímio (Pr) também tem sido investigado em sistemas catalíticos e sensores devido à sua capacidade de modificar as propriedades eletrônicas de óxidos metálicos e promover alterações na densidade de defeitos estruturais. A incorporação de praseodímio em

sistemas baseados em cério pode favorecer a modulação das propriedades redox do material, potencialmente ampliando sua interação com moléculas gasosas(OLIVEIRA et al., 2021) .

Nesse cenário, a combinação entre nanotubos de carbono e óxidos de terras raras surge como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de sensores híbridos. Nesses sistemas, as propriedades eletrônicas da rede grafitica dos nanotubos podem atuar como matriz condutora para transporte de carga, enquanto os óxidos metálicos funcionam como sítios ativos para adsorção de moléculas gasosas e modulação da resposta elétrica do sensor (PENZA et al., 2014).

Nesse contexto, diversos compostos orgânicos voláteis presentes no ar exalado humano têm emergido como uma estratégia promissora para o diagnóstico não invasivo de diversas doenças. Diferentes processos metabólicos no organismo podem gerar compostos voláteis específicos que são transportados pela corrente sanguínea até os pulmões e posteriormente liberados na respiração. Dessa forma, a identificação desses compostos pode fornecer informações relevantes sobre o estado fisiológico ou patológico do indivíduo (WANG; SAHAY, 2009) .

Entre os exemplos mais estudados, destaca-se a acetona, frequentemente associada a alterações no metabolismo de corpos cetônicos e considerada um potencial biomarcador para diabetes mellitus. Em indivíduos com diabetes descompensado, concentrações elevadas de acetona podem ser detectadas no ar exalado. De maneira semelhante, outros compostos orgânicos voláteis têm sido relacionados a diferentes condições clínicas, incluindo doenças respiratórias e alguns tipos de câncer, o que tem impulsionado o desenvolvimento de sensores capazes de detectar esses analitos em baixas concentrações (RODRÍGUEZ-TORRES et al., 2023).

Nesse contexto, sensores baseados em nanomateriais têm despertado grande interesse devido à sua elevada área superficial e capacidade de interação com moléculas gasosas. A possibilidade de detectar compostos voláteis presentes no ar exalado humano abre perspectivas para o desenvolvimento de sistemas de diagnóstico não invasivos, rápidos e de baixo custo, que podem complementar métodos clínicos tradicionais (HAWORTH et al., 2022) .

Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e investigar sensores de compostos orgânicos voláteis baseados em nanotubos de carbono funcionalizados com óxidos de terras raras, especificamente cério e praseodímio. Para isso, foram sintetizados materiais híbridos contendo nanotubos modificados com diferentes proporções desses óxidos e

posteriormente caracterizados por técnicas físico-químicas, incluindo difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os sensores obtidos foram avaliados quanto à sua resposta frente a diferentes compostos orgânicos voláteis e os resultados analisados por meio de ferramentas de análise multivariada, como a análise de componentes principais (PCA), visando compreender os mecanismos envolvidos na interação entre os analitos e os materiais sensores.

1.1 OBJETIVO GERAL

Síntese e caracterização de compósitos MWCNT oxidados e óxidos de terras raras, desenvolver e investigar sensores impedimétricos de compostos orgânicos voláteis (VOCs) baseados em nanotubos de carbono funcionalizados, especificamente com cério e praseodímio, avaliando seu potencial para a detecção de biomarcadores voláteis associados a processos metabólicos, com possíveis aplicações futuras em sistemas de diagnóstico não invasivo baseados na análise do ar exalado.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Promover o processo de oxidação dos CNTs, para ancorar, através de ligações covalentes, grupos funcionais oxigenados na superfície dos CNTs.
- Sintetizar nanotubos de carbono modificados com óxidos de cério e praseodímio em diferentes proporções.
- Caracterizar os materiais obtidos pelas técnicas DRX, Raman, FTIR, TG, XPS , EDS e TEM.
- Fabricar sensores baseados nos materiais sintetizados.
- Avaliar a resposta dos sensores frente aos compostos orgânicos voláteis acetona, etanol e metanol.
- Determinar parâmetros como sensibilidade e linearidade da resposta dos sensores.
- Aplicar análise multivariada (PCA) para avaliar a capacidade de discriminação entre os analitos investigados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 NANOTUBOS DE CARBONO

2.1.1 Estrutura dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (CNTs) são materiais nanoestruturados pertencentes à família dos nanomateriais de carbono, caracterizados por apresentarem estrutura tubular formada pelo enrolamento de folhas de grafeno. Desde sua descoberta por Iijima em 1991, esses materiais têm despertado grande interesse científico devido às suas propriedades estruturais, elétricas e mecânicas únicas (RATHINAVEL ET AL, 2021). Estruturalmente, os nanotubos de carbono são constituídos por átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal com hibridização sp^2 , semelhante à estrutura do grafite (LIJIMA S, 1991) .

Dependendo do número de camadas de grafeno que compõem a estrutura tubular, os nanotubos podem ser classificados em nanotubos de parede simples (*single-walled carbon nanotubes* – SWCNTs) ou nanotubos de múltiplas paredes (*multi-walled carbon nanotubes* – MWCNTs). Os nanotubos de parede simples são formados por uma única folha de grafeno enrolada, enquanto os nanotubos de múltiplas paredes consistem em várias camadas concêntricas de grafeno organizadas de maneira semelhante a cilindros coaxiais. A estrutura dos nanotubos de carbono pode ser classificada de acordo com o número de paredes ou com a quiralidade da rede de grafeno. É mostrado na figura 1 uma representação esquemática dessas classificações.



Figura 1 - Representação esquemática de nanotubos de carbono: (a) nanotubos de parede simples (SWCNT) e de múltiplas paredes (MWCNT); (b) diferentes quiralidades estruturais dos nanotubos de carbono: armchair, zigzag e chiral.

Fonte: Adaptado de Dresselhaus, Dresselhaus e Saito (1996).

Além da classificação quanto ao número de paredes, os nanotubos de carbono também podem ser classificados de acordo com a orientação da rede de grafeno utilizada na formação da estrutura tubular, conhecida como quiralidade. Dependendo da direção de enrolamento da folha de grafeno, os nanotubos podem apresentar estruturas denominadas armchair, zigzag ou chiral. Essas diferentes quiralidades influenciam diretamente as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono, podendo resultar em comportamento metálico ou semicondutor dependendo da orientação da rede hexagonal de carbono (DRESSELHAUS, 1996).

A estrutura grafitica dos nanotubos confere a esses materiais elevada estabilidade química, além de propriedades elétricas que podem variar de comportamento metálico a semicondutor, dependendo da orientação e da forma de enrolamento da rede de grafeno. Essas características tornam os nanotubos de carbono particularmente interessantes para aplicações em dispositivos eletrônicos, catalíticos e sensores químicos.

2.1.2 Métodos de síntese dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, sendo os mais utilizados a descarga por arco elétrico, a ablação a laser e a deposição química a partir da fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD). Esses métodos diferem principalmente quanto às condições de crescimento, rendimento, controle estrutural e pureza dos nanotubos produzidos (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001).

O método de descarga por arco elétrico foi um dos primeiros empregados na produção de nanotubos de carbono e consiste na vaporização de eletrodos de grafite sob atmosfera controlada e altas temperaturas. Nesse processo, o carbono vaporizado se reorganiza formando diferentes nanoestruturas, incluindo nanotubos de carbono. Embora esse método produza nanotubos com alta qualidade estrutural, apresenta limitações relacionadas ao controle do processo e à produção em larga escala (TERRONES, 2004).

Outro método amplamente utilizado é a ablação a laser, na qual um feixe de laser de alta energia é utilizado para vaporizar um alvo de grafite contendo catalisadores metálicos, geralmente ferro, níquel ou cobalto. Durante o resfriamento do vapor gerado, ocorre a formação de nanotubos de carbono. Esse método permite a obtenção de nanotubos com boa uniformidade estrutural,

porém apresenta maior custo operacional devido ao uso de equipamentos de alta energia (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; SAITO, 1996).

Entre os métodos disponíveis, a deposição química a partir da fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) destaca-se como uma das técnicas mais utilizadas para a produção de nanotubos de carbono, principalmente devido à possibilidade de controle das condições de crescimento e à viabilidade de produção em maior escala. Nesse processo, uma fonte de carbono, geralmente proveniente da decomposição térmica de hidrocarbonetos, é introduzida em um sistema aquecido na presença de partículas catalíticas metálicas, que atuam como centros de nucleação para o crescimento das estruturas tubulares (SZABÓ et al., 2010).

Os catalisadores metálicos mais utilizados nesse processo incluem ferro, níquel e cobalto, os quais promovem a decomposição da fonte de carbono e a subsequente formação dos nanotubos. Em muitos casos, compostos organometálicos, como o ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), são empregados como precursores de ferro, funcionando simultaneamente como fonte de catalisador durante o crescimento das estruturas de carbono. Durante o aquecimento, o ferroceno se decompõe liberando nanopartículas de ferro que atuam como sítios catalíticos para a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono (MOISALA et al., 2006).

Como consequência desse processo, pequenas quantidades de ferro podem permanecer associadas às estruturas de carbono após a síntese, sendo frequentemente detectadas por técnicas de caracterização elementar, como a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A presença desses resíduos catalíticos é comum em nanotubos obtidos por métodos catalíticos e pode estar relacionada ao processo de crescimento do material.

2.1.3 Propriedades dos Nanotubos

Os nanotubos de carbono apresentam um conjunto de propriedades físicas e químicas que os tornam materiais altamente promissores para diversas aplicações tecnológicas, incluindo eletrônica, armazenamento de energia, catálise e sensores químicos. Essas propriedades estão diretamente relacionadas à sua estrutura gráfitica baseada em ligações de carbono com hibridização sp^2 , que confere elevada estabilidade estrutural e características eletrônicas diferenciadas (DE VOLDER et al., 2013a).

Uma das principais características dos nanotubos de carbono é sua elevada área superficial específica, resultado de sua estrutura tubular com dimensões nanométricas. Essa propriedade

favorece a interação entre a superfície do material e diferentes espécies químicas, tornando os nanotubos particularmente sensíveis a processos de adsorção molecular. Em aplicações envolvendo sensores de gases, essa elevada área superficial contribui para aumentar a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do material, o que pode resultar em mudanças detectáveis em suas propriedades elétricas (AVOURIS, 2006).

Outra propriedade importante dos nanotubos de carbono é sua elevada condutividade elétrica. A presença de ligações sp^2 na rede de carbono permite a deslocalização de elétrons π ao longo da estrutura gráfica, promovendo alta mobilidade eletrônica. Dependendo da estrutura e da quiralidade do nanotubo, o material pode apresentar comportamento metálico ou semicondutor. Essa característica torna os nanotubos extremamente sensíveis a pequenas perturbações eletrônicas causadas pela adsorção de moléculas na superfície do material (AVOURIS; CHEN, 2006).

Os nanotubos de carbono também apresentam elevada resistência mecânica e estabilidade química. A forte ligação covalente entre os átomos de carbono na rede gráfica confere ao material grande robustez estrutural, permitindo sua utilização em diferentes condições ambientais sem degradação significativa. Além disso, os nanotubos apresentam boa estabilidade térmica, o que amplia suas possibilidades de aplicação em dispositivos operando em diferentes faixas de temperatura. (DE VOLDER et al., 2013).

Entretanto, a superfície dos nanotubos de carbono apresenta caráter relativamente inerte, o que pode limitar a interação direta com determinadas espécies químicas. Dessa forma, processos de funcionalização química são frequentemente utilizados para modificar a superfície dos nanotubos, introduzindo grupos funcionais que aumentam sua reatividade e possibilitam a ancoragem de outras espécies químicas, como metais ou óxidos metálicos. Esses processos são particularmente importantes no desenvolvimento de sensores baseados em nanotubos de carbono, uma vez que a presença de defeitos estruturais e grupos funcionais pode favorecer a adsorção de moléculas gasosas e a transferência de carga entre o analito e o material sensor (HIRSCH, 2002).

Devido à combinação entre elevada área superficial, alta condutividade elétrica e possibilidade de modificação química da superfície, os nanotubos de carbono têm sido amplamente investigados como materiais ativos em sensores de gases. Nessas aplicações, a interação entre moléculas gasosas e a superfície do nanotubo pode provocar alterações nas propriedades

elétricas do material, como mudanças na resistência ou na impedância, permitindo a detecção de diferentes compostos químicos presentes no ambiente (KONG et al., 2000).

2.1.4 Funcionalização e Oxidação dos Nanotubos

Os nanotubos de carbono apresentam natureza predominantemente hidrofóbica devido à estrutura gráfica composta por ligações sp^2 , o que pode dificultar sua dispersão em meios polares e limitar sua interação com outras espécies químicas. Dessa forma, processos de oxidação são frequentemente empregados com o objetivo de modificar a química superficial do material. A introdução de grupos funcionais oxigenados, como carboxilas ($-COOH$), hidroxilas ($-OH$) e carbonilas ($C=O$), aumenta a hidrofilicidade da superfície dos nanotubos, favorecendo sua dispersão em diferentes meios e ampliando sua capacidade de interação com outras espécies químicas. Além disso, esses grupos funcionais podem atuar como sítios de ancoragem para espécies metálicas, possibilitando a formação de materiais híbridos baseados em nanotubos e óxidos metálicos. (DATSYUK et al., 2008).

Entre os métodos mais utilizados para a modificação superficial dos nanotubos de carbono destaca-se a oxidação química por meio de tratamentos ácidos. Nesse processo, soluções contendo ácidos fortes, como ácido nítrico (HNO_3) ou misturas de ácido nítrico e ácido sulfúrico (H_2SO_4), são utilizadas para promover a introdução de grupos funcionais oxigenados na superfície dos nanotubos. Como resultado desse tratamento, grupos funcionais como carboxilas ($-COOH$), hidroxilas ($-OH$) e carbonilas ($C=O$) podem ser formados na superfície do material (DATSYUK et al., 2008).

No desenvolvimento de materiais híbridos, a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície dos nanotubos é particularmente importante, pois esses grupos podem atuar como sítios de ligação para espécies metálicas. No caso de sistemas modificados com óxidos de terras raras, como o óxido de cério, os grupos funcionais presentes na superfície dos nanotubos podem facilitar a ancoragem dessas espécies metálicas, promovendo a formação de estruturas híbridas nas quais o nanotubo atua como matriz condutora enquanto o óxido metálico fornece sítios ativos para interação química (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005).

Além disso, a presença de defeitos estruturais e de grupos funcionais na superfície dos nanotubos pode favorecer processos de transferência de carga entre o material e espécies metálicas ou moléculas adsorvidas. Esses defeitos atuam como sítios ativos, aumentando a interação entre a superfície funcionalizada do nanotubo e espécies químicas presentes no meio.

Esse efeito é particularmente relevante em aplicações envolvendo sensores de gases, uma vez que a adsorção de moléculas gasosas pode provocar alterações na condutividade elétrica do material sensor (CORAZZA et al., 2020). Dessa forma, a funcionalização e oxidação dos nanotubos de carbono representam etapas importantes no desenvolvimento de materiais híbridos baseados em nanotubos e óxidos metálicos, uma vez que esses processos permitem modificar as propriedades superficiais do material e ampliar sua interação com diferentes espécies químicas. A figura 2 representa material híbrido após funcionalização dos nanotubos de carbono.

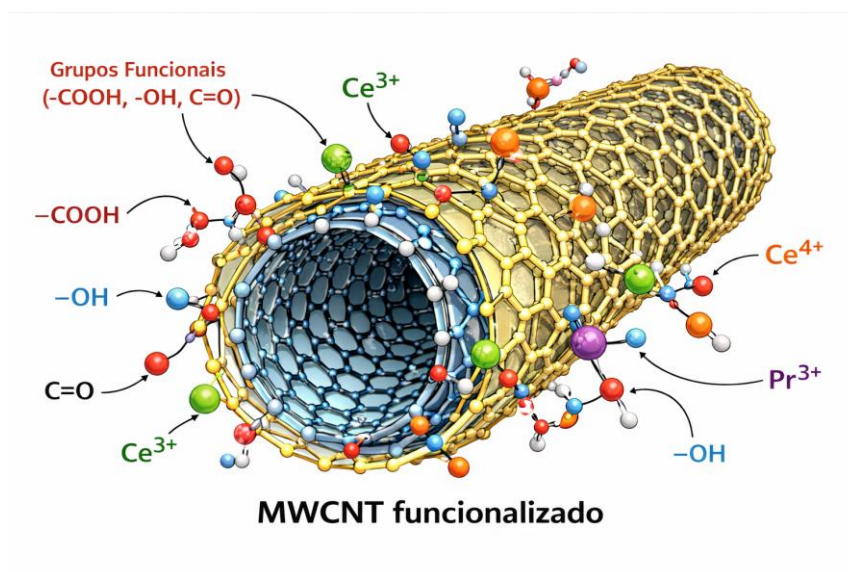


Figura 2 – Representação esquemática de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) funcionalizados com grupos oxigenados superficiais e decorados com espécies de Ce^{3+} , Ce^{4+} e Pr^{3+} .

Fonte: Elaborado pela autora com auxílio de ferramenta de inteligência artificial.

2.2.1 Óxido de Cério

O óxido de cério (CeO_2), também conhecido como céria, é um dos óxidos de terras raras mais estudados devido às suas propriedades catalíticas e redox. Estruturalmente, o CeO_2 apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita (grupo espacial Fm-3m), na qual os íons de cério encontram-se coordenados por átomos de oxigênio, formando uma rede tridimensional relativamente estável. A Figura 3 apresenta um modelo cristalográfico simplificado dessa estrutura (TROVARELLI, 2002).

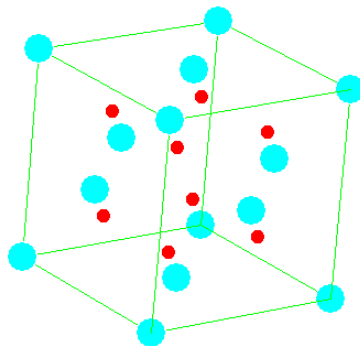
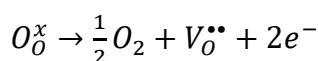


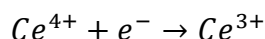
Figura 3 - Modelo cristalográfico da estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO₂ (grupo espacial Fm-3m), construído a partir de arquivo CIF obtido no Crystallography Open Database (COD nº 1562989) e visualizado no software PowderCell. As esferas em azul represenam Ce⁴⁺ e as esferas vermelhas representam os ions O²⁻. Fonte: Elaborado pela autora.

Uma das propriedades mais importantes do óxido de cério é sua capacidade de alternar entre os estados de oxidação Ce⁴⁺ e Ce³⁺. Essa característica está associada à formação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina, permitindo que o material apresente elevada capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio sem perder sua organização estrutural cristalina. Essas vacâncias desempenham papel fundamental em processos catalíticos e em aplicações envolvendo sensores de gases, uma vez que podem atuar como sítios ativos para adsorção e reação de moléculas gasosas (TROVARELLI, 2002).

A formação dessas vacâncias pode ser descrita utilizando a notação de Kröger–Vink para defeitos cristalinos (CARTER; NORTON, 2007):



Nesse processo, a saída de oxigênio da rede cristalina resulta na formação de uma vacância de oxigênio V_O^{••} e na liberação de elétrons no sistema.



A presença simultânea desses estados de oxidação está diretamente relacionada à formação de defeitos estruturais e à elevada mobilidade de oxigênio na rede cristalina.

Os elétrons liberados podem reduzir íons Ce⁴⁺ para Ce³⁺, resultando na presença simultânea desses dois estados de oxidação no material. A presença dessas espécies e das vacâncias de

oxigênio desempenham papel importante na interação do material com moléculas gasosas, sendo um fator relevante em aplicações envolvendo sensores químicos (BARSAN; WEIMAR, 2001a; BÊCHE et al., 2008) .

A identificação dos estados de oxidação do cério em materiais contendo CeO_2 pode ser realizada por meio da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), particularmente através da análise da região espectral $\text{Ce}3d$. O espectro $\text{Ce}3d$ apresenta uma estrutura complexa caracterizada por múltiplos picos associados aos efeitos de acoplamento spin-órbita e à presença de picos satélites, decorrentes de diferentes estados finais eletrônicos e de processos de transferência de carga entre os orbitais do cério e do oxigênio (BÊCHE et al., 2008; MULLINS, 2015).

A análise da distribuição e intensidade desses picos permite estimar a proporção entre Ce^{3+} e Ce^{4+} na superfície do material, informação frequentemente associada à presença de vacâncias de oxigênio e à atividade catalítica do sistema (TROVARELLI, 2002).

De modo geral, a presença de espécies Ce^{3+} pode ser associada a picos localizados aproximadamente em 881, 885, 901 e 903 eV, enquanto espécies Ce^{4+} apresentam picos adicionais em energias de ligação mais elevadas, tipicamente observados em aproximadamente 882, 888, 898, 900, 907 e 916 eV. Esses picos estão relacionados aos diferentes estados finais do sistema após o processo de fotoemissão e aos satélites característicos do CeO_2 (BÊCHE et al., 2008; MULLINS, 2015).

Além disso, a distribuição das espécies de cério na estrutura do material pode ser influenciada pelas condições de síntese, especialmente pela temperatura empregada no processo. Em temperaturas relativamente baixas, a formação de defeitos estruturais e de espécies Ce^{3+} tende a ocorrer preferencialmente na superfície do material, uma vez que processos de difusão e reorganização da rede cristalina são limitados. Dessa forma, tratamentos térmicos mais elevados podem favorecer a reorganização estrutural e a redistribuição dessas espécies na rede cristalina, influenciando a concentração de vacâncias de oxigênio e as propriedades superficiais do material (HOLGADO; ALVAREZ; MUNUERA, 2000).

2.2.2 – Praseodímio

O praseodímio (Pr) é um elemento pertencente à série dos lantanídeos que apresenta propriedades eletrônicas e redox relevantes para aplicações em materiais funcionais. Assim como outros elementos terras raras, o praseodímio possui elétrons na camada 4f, que contribuem para suas propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

Em compostos óxidos, o praseodímio pode apresentar diferentes estados de oxidação, sendo os estados Pr^{3+} e Pr^{4+} os mais comuns. Essa capacidade de alternância entre estados de oxidação confere a esses materiais propriedades redox importantes, frequentemente associadas a processos de transferência de carga na superfície do material (SHLYAKHTINA et al., 2016).

Os óxidos de praseodímio apresentam elevada estabilidade química e podem participar de processos catalíticos envolvendo reações de oxidação e redução. Essas características tornam esses compostos particularmente interessantes para aplicações em catálise e sensores químicos, uma vez que a presença de defeitos estruturais pode favorecer a adsorção e reação de espécies gasosas (SHLYAKHTINA et al., 2016).

Além disso, a incorporação de praseodímio em sistemas contendo outros óxidos metálicos pode resultar em modificações estruturais e eletrônicas capazes de alterar a densidade de defeitos na rede cristalina. No caso de materiais contendo óxido de cério, a introdução de praseodímio pode favorecer a formação de vacâncias de oxigênio e modificar as propriedades redox do sistema, influenciando sua atividade catalítica e sua interação com moléculas gasosas (TROVARELLI, 2002).

Quando combinados com materiais condutores, como nanotubos de carbono, esses óxidos podem formar materiais híbridos nos quais os óxidos atuam como sítios ativos para interação química, enquanto os nanotubos fornecem caminhos eficientes para o transporte de carga elétrica (DE VOLDER et al., 2013).

Em sistemas contendo cério, a introdução de praseodímio pode promover alterações estruturais e eletrônicas na rede cristalina, influenciando a formação de vacâncias de oxigênio e as propriedades redox do material. A interação entre esses dois elementos será discutida na seção seguinte.

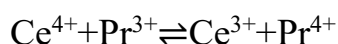
2.2.3 Sistemas Ce-Pr

A combinação de diferentes elementos terras raras em um mesmo sistema podem resultar em modificações estruturais e eletrônicas capazes de alterar significativamente as propriedades do material. Em sistemas contendo cério e praseodímio, a incorporação de íons de praseodímio na rede cristalina do CeO₂ pode promover distorções estruturais e favorecer a formação de defeitos cristalinos, especialmente vacâncias de oxigênio (ESTHER JEYANTHI et al., 2015).

Conforme discutido anteriormente, o óxido de cério apresenta elevada capacidade redox associada à transição entre os estados de oxidação Ce⁴⁺ e Ce³⁺. A introdução de outros elementos terras raras, como o praseodímio, podem modificar esse equilíbrio redox, influenciando a densidade de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, as propriedades catalíticas e eletrônicas do material (OLIVEIRA et al., 2021).

Uma propriedade importante associada aos óxidos de cério é a chamada capacidade de armazenamento de oxigênio (*Oxygen Storage Capacity – OSC*), relacionada à habilidade do material de alternar entre os estados Ce⁴⁺ e Ce³⁺. Esse processo redox permite a formação e recombinação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina, possibilitando que o material armazene e libere oxigênio de forma reversível (SUN; LI; CHEN, 2012; TROVARELLI, 2002).

O praseodímio também apresenta múltiplos estados de oxidação, principalmente Pr³⁺ e Pr⁴⁺, o que pode contribuir para processos adicionais de transferência de carga no sistema (SHLYAKHTINA et al., 2016). De forma esquemática, a interação redox entre espécies de cério e praseodímio pode ser representada pela relação:



A dopagem com Pr³⁺ na estrutura fluorita do dióxido de cério ocorre por substituição parcial de Ce⁴⁺ nos sítios cristalográficos da rede. Como o íon Pr³⁺ apresenta valência inferior à do Ce⁴⁺, a neutralidade elétrica do sistema pode ser compensada pela formação de vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) (SUN; LI; CHEN, 2012; TROVARELLI, 2002).

A presença dessas vacâncias modifica o fator de estrutura do material, podendo alterar as intensidades relativas das reflexões características da fluorita, como (111), (200) e (220), sem necessariamente modificar o grupo espacial da estrutura. Além disso, diferenças no raio iônico

entre Ce^{4+} e Pr^{3+} podem induzir pequenas distorções na rede cristalina, promovendo variações no parâmetro de rede e possível alargamento dos picos de difração (SUN; LI; CHEN, 2012).

2.3 SENSORES

A detecção e o monitoramento de espécies químicas no ambiente têm se tornado cada vez mais relevantes em diferentes áreas, incluindo controle ambiental, processos industriais, segurança ocupacional e aplicações biomédicas. Nesse contexto, o desenvolvimento de sensores capazes de identificar e quantificar compostos químicos com elevada sensibilidade e seletividade tem recebido grande atenção da comunidade científica. Sensores químicos são dispositivos projetados para detectar alterações físicas, químicas ou biológicas em um determinado ambiente e convertê-las em sinais mensuráveis, geralmente de natureza elétrica (BARSAN; WEIMAR, 2001).

De modo geral, um sensor é composto por dois elementos principais: o elemento sensível, responsável pela interação com o analito de interesse, e o transdutor, que converte essa interação em um sinal mensurável, como variações de resistência, corrente, tensão ou frequência (WILSON; BAIETTO, 2009).

Para que um dispositivo seja classificado como sensor, algumas características são consideradas essenciais, como sensibilidade, seletividade, estabilidade, tempo de resposta e repetibilidade. A sensibilidade está relacionada à capacidade do sensor de responder a pequenas variações na concentração do analito. A seletividade refere-se à habilidade do sensor em distinguir uma espécie química específica na presença de outros compostos. Já a estabilidade e a repetibilidade estão associadas à capacidade do sensor de apresentar respostas consistentes ao longo do tempo e em diferentes ciclos de medição (BARSAN; WEIMAR, 2001; KOROTCENKOV, 2007).

A sensibilidade e a seletividade de sensores baseados em óxidos semicondutores dependem de diversos fatores, incluindo área superficial, tamanho de grão, presença de defeitos estruturais, dopagem do material e temperatura de operação. Esses parâmetros influenciam os processos de adsorção e reação das moléculas gasosas na superfície do sensor, afetando diretamente sua resposta elétrica (KOROTCENKOV, 2007).

Entre os diferentes tipos de sensores desenvolvidos, destacam-se os sensores químicos, que são capazes de detectar e quantificar espécies químicas presentes em fase gasosa ou líquida por meio de interações físico-químicas com a superfície do material sensor (WILSON; BAIETTO,

2009). Os sensores de gases, amplamente investigados para monitoramento ambiental, aplicações industriais e diagnósticos biomédicos (BARSAN; WEIMAR, 2001a).

2.3.1 Sensores de gases

Sensores de gases são dispositivos projetados para detectar a presença e a concentração de espécies gasosas em um determinado ambiente. O funcionamento desses dispositivos geralmente está associado à interação entre moléculas gasosas e a superfície do material sensor, o que pode provocar alterações nas propriedades elétricas, ópticas ou químicas do material. Entre os mecanismos mais comuns de detecção estão as variações de resistência elétrica, impedância, potencial eletroquímico e propriedades ópticas, dependendo do tipo de sensor utilizado (BARSAN; WEIMAR, 2001a).

Entre os diversos tipos de sensores de gases desenvolvidos, destacam-se os sensores baseados em materiais semicondutores, especialmente óxidos metálicos. Esses materiais apresentam elevada sensibilidade à presença de gases devido à formação de espécies adsorvidas na superfície e à presença de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, que podem atuar como sítios ativos para interação com moléculas gasosas (SUN; LI; CHEN, 2012).

A interação entre o gás e a superfície do material sensor pode provocar alterações na concentração de portadores de carga no material, resultando em variações nas propriedades elétricas do sensor. Esse fenômeno é frequentemente explorado em sensores baseados em óxidos metálicos e nanomateriais, que apresentam elevada área superficial e propriedades eletrônicas favoráveis à detecção de gases. (KOROTCENKOV, 2007)

Nos últimos anos, o desenvolvimento de sensores baseados em nanomateriais, como nanotubos de carbono, grafeno e óxidos metálicos nanoestruturados, tem recebido grande atenção da comunidade científica. Esses materiais apresentam propriedades estruturais e eletrônicas diferenciadas, como elevada área superficial, alta condutividade elétrica e grande densidade de sítios ativos, fatores que podem contribuir para o aumento da sensibilidade dos sensores (DE VOLDER et al., 2013).

Entre os compostos de interesse na área de sensores de gases, destacam-se os compostos orgânicos voláteis (VOCs), que podem estar associados a processos ambientais, industriais e metabólicos (HAN et al., 2024).

2.3.2 Sensores baseados em nanotubo de carbono

Os nanotubos de carbono (CNTs), cujas propriedades estruturais e eletrônicas já foram discutidas anteriormente, têm sido amplamente investigados como materiais promissores para sensores de gases, devido à sua elevada sensibilidade a alterações no ambiente químico.

A interação entre moléculas gasosas e a superfície dos CNTs pode promover transferência de carga, resultando em variações na condutividade elétrica do material, que podem ser utilizadas como sinal analítico (KONG J., 2000).

Entretanto, em seu estado original, os CNTs apresentam superfície relativamente inerte, o que pode limitar sua interação com determinadas espécies químicas. Nesse contexto, a funcionalização da superfície surge como uma estratégia importante para aumentar a reatividade e o desempenho sensorial do material.

A funcionalização dos nanotubos também facilita a formação de materiais híbridos, nos quais os nanotubos atuam como matriz condutora, enquanto nanopartículas ou óxidos metálicos presentes na superfície funcionam como sítios ativos para interação com moléculas gasosas. Essa combinação pode resultar em efeitos sinérgicos que aumentam significativamente a sensibilidade e a seletividade do sensor (MAO; LU; CHEN, 2014).

Nesse contexto, a incorporação de óxidos metálicos, especialmente aqueles contendo elementos terras raras, como o óxido de cério, têm sido amplamente exploradas no desenvolvimento de sensores de gases. Esses materiais apresentam propriedades redox e elevada capacidade de formar vacâncias de oxigênio, fatores que favorecem processos de adsorção e reação de moléculas gasosas na superfície do material (MAO; LU; CHEN, 2014; SUN; LI; CHEN, 2012).

2.3.3 Sensores baseados em óxidos metálicos

O princípio de funcionamento dos sensores em óxidos metálicos está frequentemente associado aos processos de adsorção e reação de moléculas gasosas na superfície do óxido metálico. Em condições ambientais, moléculas de oxigênio podem ser adsorvidas na superfície do material sensor, capturando elétrons da banda de condução e formando espécies ionizadas, como O^{2-} O^- . Esse processo resulta na formação de uma camada de depleção eletrônica na superfície do material (KOROTCENKOV, 2007).

Quando um gás redutor entra em contato com a superfície do sensor, ocorre uma reação entre esse gás e as espécies de oxigênio adsorvidas. Como resultado, elétrons previamente capturados podem ser liberados de volta ao material, provocando alterações na concentração de portadores de carga e, conseqüentemente, nas propriedades elétricas do sensor (KANAN et al., 2009).

A eficiência desse processo está fortemente relacionada à presença de defeitos estruturais na superfície do material, especialmente vacâncias de oxigênio, que atuam como sítios ativos para adsorção de moléculas gasosas. Em óxidos metálicos contendo elementos terras raras, como o óxido de cério, a formação dessas vacâncias pode ser favorecida pela alternância entre diferentes estados de oxidação do metal, como Ce^{3+} e Ce^{4+} (TROVARELLI, 2002).

Além disso, materiais nanoestruturados apresentam elevada área superficial e maior densidade de sítios ativos, fatores que podem aumentar significativamente a interação entre o gás e a superfície do material sensor. Dessa forma, óxidos metálicos nanoestruturados têm sido amplamente explorados no desenvolvimento de sensores capazes de detectar gases em baixas concentrações (KANAN et al., 2009b).

Nos últimos anos, estratégias envolvendo a combinação de óxidos metálicos com materiais condutores, como nanotubos de carbono, têm sido utilizadas para melhorar o desempenho de sensores de gases. Nesses sistemas híbridos, os nanotubos atuam como caminhos eficientes para transporte de carga elétrica, enquanto os óxidos metálicos fornecem sítios ativos para adsorção e reação de moléculas gasosas.

Essa abordagem pode resultar em sensores com maior sensibilidade, melhor tempo de resposta e maior estabilidade operacional (MAO; LU; CHEN, 2014). O mecanismo de detecção em sensores baseados em nanomateriais híbridos pode envolver diferentes processos físico-químicos ocorrendo simultaneamente na superfície do material sensor. Em sistemas contendo nanotubos de carbono modificados com óxidos metálicos, a adsorção de oxigênio na superfície do óxido, associada à presença de vacâncias de oxigênio, pode favorecer a formação de espécies reativas capazes de interagir com moléculas de compostos orgânicos voláteis. Essas interações resultam em processos de transferência de carga que provocam alterações nas propriedades elétricas do material sensor.

A Figura 4 apresenta uma representação esquemática do mecanismo de detecção de VOCs em sensores baseados em nanotubos de carbono modificados com óxidos de cério e praseodímio (SUN et al., 2012).

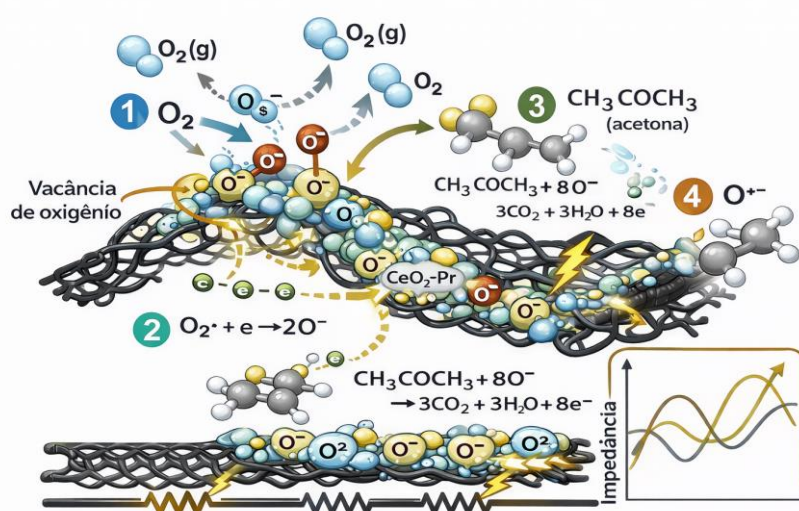


Figura 4 – Representação esquemática do mecanismo de detecção de compostos orgânicos voláteis em sensores baseados em nanotubos de carbono modificados com óxidos de cério e praseodímio, envolvendo adsorção de oxigênio e variação da impedância elétrica.

Fonte : Elaborado pela autora com auxílio de ferramenta de inteligência artificial.

2.3.4 Sensores Impedimétricos

Sensores impedimétricos constituem uma classe de sensores químicos cuja resposta é baseada em alterações nas propriedades elétricas do material sensor quando exposto a determinadas espécies químicas. Nesses sensores, a interação entre o analito e a superfície do material pode provocar variações na impedância elétrica do sistema, parâmetro que descreve a oposição total à passagem de corrente elétrica em um circuito quando submetido a um campo elétrico alternado (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009) .

Sensores impedimétricos operam com base na medição da impedância elétrica do material sensor quando submetido a um campo elétrico alternado. A impedância é uma grandeza complexa que representa a oposição total à passagem de corrente elétrica em um circuito e pode ser expressa como:

$$Z = R + jX$$

em que R representa a resistência elétrica do sistema, X corresponde à componente reativa associada a efeitos capacitivos ou indutivos, e j é a unidade imaginária. A impedância também pode ser representada em termos de magnitude e fase, sendo esta última relacionada ao desfasamento entre a corrente elétrica e a tensão aplicada (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Em sistemas baseados em nanomateriais, como nanotubos de carbono modificados com óxidos metálicos, a interação entre moléculas gasosas e a superfície do material pode provocar alterações na distribuição de cargas e nos processos de transporte eletrônico. Essas mudanças resultam em variações nas propriedades elétricas do sensor, que podem ser observadas tanto na resistência quanto na fase do sinal elétrico (KONG J, 2000).

A impedância elétrica é uma grandeza complexa composta por duas componentes principais: a resistência, que representa a oposição ao fluxo de corrente elétrica, e a reatância, que está associada a efeitos capacitivos ou indutivos do sistema. Em sensores impedimétricos, a presença de moléculas gasosas pode modificar a distribuição de cargas na superfície do material sensor, alterando tanto a resistência quanto os componentes capacitivos do sistema (BARD; FAULKNER, 2001).

Quando moléculas gasosas entram em contato com a superfície do material sensor, podem ocorrer processos de adsorção e transferência de carga que influenciam diretamente a condutividade elétrica do material. Essas alterações podem resultar em mudanças na impedância elétrica do sistema, permitindo que a presença e a concentração do analito sejam monitoradas por meio de medições elétricas (AMAZOE, 1991).

Em materiais semicondutores e nanomateriais, como nanotubos de carbono e óxidos metálicos, esses efeitos podem ser ainda mais pronunciados devido à elevada área superficial e à presença de defeitos estruturais que atuam como sítios ativos para interação com moléculas gasosas. A adsorção de gases na superfície do material pode provocar variações na concentração de portadores de carga, resultando em mudanças detectáveis na resposta elétrica do sensor (BARSAN; WEIMAR, 2001b; RIGHETTONI; TRICOLI; PRATSINIS, 2010) .

Sensores impedimétricos têm sido amplamente investigados para a detecção de gases devido à sua elevada sensibilidade e à possibilidade de operar em diferentes frequências de excitação

elétrica. Além disso, a análise da resposta em diferentes frequências pode fornecer informações adicionais sobre os processos de transporte de carga e sobre os mecanismos de interação entre o gás e o material sensor (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2014).

No presente trabalho, sensores impedimétricos foram desenvolvidos utilizando nanotubos de carbono funcionalizados e modificados com óxidos de cério e praseodímio. Nesse sistema híbrido, os nanotubos atuam como caminhos condutores para o transporte eletrônico, enquanto os óxidos metálicos fornecem sítios ativos para adsorção e reação de moléculas gasosas. A presença de vacâncias de oxigênio associadas ao óxido de cério e às interações redox entre Ce e Pr pode favorecer a formação de espécies reativas na superfície, contribuindo para os processos de transferência de carga responsáveis pela resposta elétrica do sensor.

2.4 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO

2.4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional amplamente utilizada para investigar a estrutura e as propriedades de materiais à base de carbono. O método baseia-se no espalhamento inelástico da radiação monocromática incidente, geralmente proveniente de um laser, que interage com as vibrações moleculares do material. Durante esse processo, podem ocorrer variações de energia no fóton espalhado, originando os fenômenos conhecidos como espalhamento Stokes e anti-Stokes. No processo Stokes, o fóton espalhado apresenta menor energia que o fóton incidente devido à excitação vibracional do material, enquanto no processo anti-Stokes ocorre o inverso. Em análises convencionais, os espectros Raman são geralmente registrados na região Stokes devido à maior intensidade do sinal (ROSTRON, 2016).

O comprimento de onda do laser utilizado na excitação pode influenciar significativamente a qualidade do espectro obtido. Lasers em diferentes regiões do espectro eletromagnético, como 532 nm, 633 nm ou 785 nm, são frequentemente utilizados dependendo das características do material analisado. A escolha do laser pode afetar a intensidade das bandas Raman e também minimizar efeitos indesejados, como a fluorescência. Esse fenômeno pode ocorrer quando o material apresenta espécies capazes de absorver a radiação incidente e reemitir luz em comprimentos de onda diferentes, gerando um sinal de fundo que pode dificultar a identificação das bandas Raman (SALA, 2008).

No caso de materiais à base de carbono, os espectros Raman apresentam bandas características, principalmente a banda D, localizada em aproximadamente $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, associada a modos vibracionais ativados por defeitos estruturais e à quebra da simetria da rede grafitica, e a banda G, próxima de $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, relacionada às vibrações do carbono sp^2 em domínios grafiticos ordenado (Lobo et al. 2005). Além dessas bandas, pode ser observada a banda G' (ou 2D), geralmente localizada na região de $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$, correspondente a um processo Raman de segunda ordem relacionado à duplicação da banda D, sendo sensível à estrutura eletrônica e ao empilhamento das camadas grafiticas (FERRARI; ROBERTSON, 2000; SALA, 2008).

A razão entre as intensidades das bandas D e G (ID/IG), calculada a partir da altura máxima dos picos nos espectros Raman, é amplamente utilizada como parâmetro para avaliar o grau de desordem estrutural em materiais carbonáceos. De acordo com o modelo proposto por Tuinstra e Koenig (1970), a razão ID/IG é inversamente proporcional ao tamanho médio dos domínios grafiticos (L_a), sendo empregada como indicador do grau de cristalinidade em materiais à base de carbono (TUINSTRA F; KOENIG JL, 1970).

Posteriormente, Ferrari e Robertson (2000, 2001) demonstraram que, em sistemas nanocristalinos e estruturalmente desordenados, essa relação também pode refletir variações na densidade de defeitos, na proporção de hibridização sp^2/sp^3 e na presença de distorções estruturais induzidas por processos de funcionalização ou dopagem. Dessa forma, a espectroscopia Raman constitui uma ferramenta importante para avaliar modificações estruturais em nanotubos de carbono decorrentes de tratamentos químicos ou da incorporação de espécies metálicas. (FERRARI; ROBERTSON, 2001) .

2.4.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica amplamente utilizada para investigar a estrutura cristalina de materiais. O método baseia-se na interação entre a radiação de raios X incidente e os planos cristalinos presentes no material. Quando os raios X atingem a estrutura cristalina, ocorre a difração da radiação em direções específicas, produzindo padrões característicos que dependem da organização atômica do material (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

A condição para que ocorra a difração é descrita pela Lei de Bragg, expressa pela equação:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde n representa a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde à distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência da radiação. A partir dessa relação, é possível correlacionar os picos observados no difratograma com os planos cristalográficos do material (POPE, 1997).

Os picos observados nos difratogramas são geralmente associados a planos cristalográficos específicos, identificados pelos índices de Miller (hkl). Esses índices constituem uma notação utilizada na cristalografia para descrever a orientação dos planos atômicos dentro da rede cristalina. Cada conjunto de planos cristalográficos possui uma distância interplanar característica, que pode ser relacionada ao ângulo de difração observado experimentalmente por meio da Lei de Bragg. Dessa forma, a identificação dos picos de difração e seus respectivos índices de Miller permite associar os padrões experimentais às fases cristalinas presentes na amostra (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Os padrões de difração obtidos permitem identificar as fases cristalinas presentes na amostra por comparação com padrões cristalográficos disponíveis em bancos de dados. Dessa forma, a DRX é uma ferramenta importante para confirmar a presença de diferentes compostos cristalinos e avaliar modificações estruturais decorrentes de processos de síntese ou funcionalização (GATES-RECTOR; BLANTON, 2019).

Além da identificação de fases, a técnica também pode fornecer informações sobre o tamanho médio de cristalito por meio da equação de Scherrer, que relaciona o alargamento dos picos de difração com o tamanho das regiões cristalinas. Em materiais nanoestruturados, como nanotubos de carbono modificados com espécies metálicas, essa análise pode auxiliar na compreensão da estrutura do material e da formação de fases cristalinas associadas aos óxidos metálicos (ALI; CHIANG; SANTOS, 2022).

Assim, a difração de raios X constitui uma ferramenta fundamental para a caracterização estrutural de materiais, permitindo avaliar a cristalinidade, identificar fases cristalinas e investigar alterações estruturais decorrentes da incorporação de diferentes espécies químicas.

2.4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica amplamente utilizada para identificar grupos funcionais presentes em materiais por meio da

interação da radiação infravermelha com as vibrações moleculares das ligações químicas. Quando a radiação infravermelha incide sobre uma amostra, determinadas frequências são absorvidas de acordo com os modos vibracionais característicos das ligações químicas presentes, originando bandas de absorção específicas no espectro obtido (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2014).

Os espectros de FTIR são geralmente apresentados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , região na qual diferentes grupos funcionais exibem absorções características associadas a vibrações de estiramento e deformação das ligações químicas. Dessa forma, a técnica permite identificar diferentes grupos funcionais presentes na superfície de materiais orgânicos e inorgânicos (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2014).

No caso de materiais carbonáceos, como nanotubos de carbono, a espectroscopia FTIR é frequentemente utilizada para investigar modificações químicas na superfície, especialmente após processos de oxidação ou funcionalização. Nessas condições, podem ser observadas bandas associadas a grupos oxigenados, como hidroxilas (-OH), carbonilas (C=O), carboxilas (-COOH) e ligações C-O , que indicam alterações na química superficial do material (COATES, 2000).

Diferentes grupos funcionais apresentam bandas características em regiões específicas do espectro infravermelho. De modo geral, bandas na região de $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ estão associadas a vibrações de estiramento de grupos hidroxila (-OH), enquanto absorções próximas de $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ são frequentemente atribuídas a vibrações de estiramento de grupos carbonila (C=O). Bandas observadas na faixa de $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ podem estar relacionadas a vibrações de ligações C-O , frequentemente associadas a grupos carboxílicos, ésteres ou fenólicos. Além disso, na região de $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ podem ser observadas vibrações associadas a ligações metal-oxigênio, frequentemente atribuídas à presença de óxidos metálicos na estrutura do material (COATES, 2000; STUART, 2004).

A presença desses grupos funcionais pode influenciar significativamente propriedades como reatividade superficial, dispersão em solventes e interação com espécies metálicas ou outros materiais. Dessa forma, a espectroscopia FTIR constitui uma ferramenta importante para avaliar modificações químicas na superfície de nanotubos de carbono e outros materiais funcionalizados.

2.4.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de análise térmica utilizada para avaliar a estabilidade térmica e a composição de materiais por meio do monitoramento da variação de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo, sob uma atmosfera controlada. Durante o aquecimento, processos como decomposição, oxidação, evaporação de espécies voláteis ou remoção de grupos funcionais podem resultar em variações de massa detectadas pelo equipamento (BROWN M, 2001).

Os experimentos de TG são geralmente realizados utilizando uma taxa de aquecimento constante, permitindo registrar curvas de perda de massa associadas a diferentes eventos térmicos. A análise da derivada da curva termogravimétrica (DTG) pode auxiliar na identificação das temperaturas nas quais ocorrem os principais processos de decomposição ou transformação térmica do material (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

No caso de materiais carbonáceos, como nanotubos de carbono, a análise termogravimétrica é frequentemente empregada para investigar a estabilidade térmica e avaliar modificações estruturais decorrentes de processos de oxidação ou funcionalização. A presença de grupos oxigenados introduzidos na superfície dos nanotubos pode resultar em eventos de perda de massa em temperaturas mais baixas, associados à decomposição desses grupos funcionais.

Além disso, a técnica pode fornecer informações sobre a presença de espécies inorgânicas ou catalíticas no material. Após a completa oxidação da fração carbonácea, o resíduo remanescente pode estar associado à presença de óxidos metálicos ou outras fases inorgânicas presentes na amostra. Dessa forma, a análise termogravimétrica constitui uma ferramenta importante para avaliar a estabilidade térmica, a presença de grupos funcionais e a composição aproximada de materiais carbonáceos modificados.

A partir das curvas termogravimétricas, diferentes parâmetros podem ser obtidos para caracterizar o comportamento térmico dos materiais. Entre eles, destaca-se a temperatura de início de decomposição (Tonset), geralmente determinada pelo método da tangente na curva TG, que indica o ponto em que se inicia uma perda significativa de massa. Outro parâmetro frequentemente utilizado é a temperatura de máxima taxa de decomposição (Tmax), determinada a partir do pico da curva derivada da termogravimetria (DTG). Esse parâmetro corresponde à temperatura na qual ocorre a maior velocidade de perda de massa durante o processo de degradação térmica. A análise conjunta dos valores de Tonset e Tmax permite

avaliar a estabilidade térmica dos materiais e comparar o comportamento térmico entre diferentes amostras (BROWN, 2001; HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

2.4.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X - (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) é uma técnica amplamente utilizada para determinar a composição elementar de materiais. Essa técnica é frequentemente acoplada a microscópios eletrônicos de varredura ou transmissão, permitindo a análise química local da amostra por meio da detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos presentes no material (GOLDSTEIN et al., 2018).

O princípio da técnica baseia-se na interação entre um feixe de elétrons incidente e os átomos da amostra. Quando os elétrons do feixe colidem com os átomos do material, elétrons das camadas eletrônicas internas podem ser ejetados, gerando vacâncias eletrônicas. A reorganização eletrônica subsequente resulta na emissão de raios X característicos, cujas energias dependem das transições eletrônicas entre diferentes camadas do átomo. Essas emissões são classificadas em séries denominadas K, L e M, associadas às camadas eletrônicas mais internas do átomo. As transições eletrônicas que originam essas séries podem ainda ser subdivididas em linhas α , β e γ , dependendo da diferença entre os níveis eletrônicos envolvidos. Como cada elemento químico apresenta energias características para essas transições, a análise do espectro de raios X permite a identificação dos elementos presentes na amostra (GOLDSTEIN et al., 2018).

A análise por EDS possibilita a identificação qualitativa dos elementos presentes na amostra e, em alguns casos, uma estimativa semiquantitativa de suas concentrações. Dessa forma, a técnica é amplamente empregada para confirmar a presença de diferentes elementos químicos em materiais, sendo particularmente útil na verificação da incorporação de espécies metálicas em materiais carbonáceos e nanoestruturados.

2.4.6 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X - (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica de análise de superfície amplamente utilizada para determinar a composição elementar e os estados químicos dos elementos presentes em um material. O método baseia-se no efeito fotoelétrico, no qual a incidência de raios X sobre a superfície da amostra promove a ejeção de elétrons das camadas internas dos átomos. A energia cinética

desses fotoelétrons é medida por um analisador, permitindo determinar a energia de ligação característica de cada elemento químico e de seu ambiente químico (STEVIE; DONLEY, 2020).

A energia de ligação dos fotoelétrons é altamente sensível ao ambiente eletrônico dos átomos. Dessa forma, pequenas variações na posição dos picos podem refletir mudanças no estado de oxidação, na natureza das ligações químicas e nas interações entre os diferentes constituintes do material. Assim, além da identificação elementar, a técnica permite distinguir diferentes espécies químicas presentes na superfície da amostra (STEVIE; DONLEY, 2020).

Por se tratar de uma técnica sensível à superfície, com profundidade de análise tipicamente da ordem de alguns nanômetros, o XPS é particularmente útil na investigação de materiais carbonáceos modificados. Em materiais à base de carbono, a análise da região C 1s permite identificar contribuições associadas ao carbono grafitico e a diferentes grupos funcionais oxigenados, enquanto a região O 1s fornece informações complementares sobre espécies contendo oxigênio na superfície do material (ANWAR et al., 2022).

Em materiais modificados com espécies metálicas, o XPS também permite investigar regiões espectrais específicas dos elementos incorporados, possibilitando avaliar seus estados de oxidação e suas interações químicas com a matriz do material. Dessa forma, a técnica constitui uma ferramenta importante para investigar a composição química superficial e compreender as interações entre os diferentes componentes presentes em materiais nanoestruturados.

Em muitos casos, os espectros de alta resolução obtidos por XPS são submetidos a procedimentos de deconvolução de picos, que permitem separar contribuições associadas a diferentes estados químicos presentes em uma mesma região espectral. Essa abordagem é amplamente utilizada para identificar diferentes tipos de ligações químicas e estados de oxidação dos elementos presentes na superfície dos materiais (MAJOR et al., 2020).

2.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão - (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica amplamente utilizada para investigar a morfologia, estrutura e características microestruturais de materiais em escala nanométrica. O método baseia-se na interação entre um feixe de elétrons de alta energia e uma amostra extremamente fina, permitindo a obtenção de imagens com alta resolução espacial (LEE, 2010).

No TEM, o feixe de elétrons atravessa a amostra e sofre diferentes interações com o material, como espalhamento e transmissão. Essas interações são utilizadas para formar imagens que revelam detalhes estruturais do material, incluindo forma, tamanho e distribuição de partículas ou estruturas nanométricas.

Devido ao seu alto poder de resolução, a microscopia eletrônica de transmissão é amplamente empregada na caracterização de nanomateriais, permitindo observar diretamente estruturas com dimensões da ordem de poucos nanômetros. Em materiais à base de carbono, como nanotubos de carbono, a técnica permite visualizar a morfologia dos nanotubos, avaliar seu diâmetro, número de paredes e possíveis defeitos estruturais.

Em imagens de alta resolução, também podem ser observadas franjas de rede cristalina (*lattice fringes*), que aparecem como linhas paralelas associadas ao empilhamento periódico de planos atômicos no material. No caso de nanotubos de carbono, essas franjas estão relacionadas às camadas gráficas que compõem as paredes dos nanotubos (LEE, 2010).

Além disso, o TEM pode fornecer informações sobre a presença e a distribuição de nanopartículas ou espécies metálicas associadas aos nanotubos, permitindo investigar a interação entre essas espécies e a matriz carbonácea. Dessa forma, a microscopia eletrônica de transmissão constitui uma ferramenta importante para compreender a estrutura e a organização de materiais nanoestruturados.

3 METODOLOGIA

3.1 Funcionalização dos Nanotubos

Para a confecção dos sensores, a primeira etapa consistiu na oxidação dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*, MWCNT). Esse processo é necessário para remover impurezas provenientes da síntese dos nanotubos, tais como resíduos de catalisadores metálicos, além de promover a introdução de grupos funcionais oxigenados na superfície do material. A oxidação também favorece a formação de grupos funcionais, como carboxilas, hidroxilas e carbonilas, aumentando a dispersão do material em meios polares e alterando suas propriedades eletrônicas (DATSYUK et al., 2008) .

Foram utilizados nanotubos de carbono de múltiplas paredes de origem comercial (made in China), com as seguintes especificações: CAS 308068-56-6, estrutura cristalina hexagonal, pureza superior a 98%, diâmetro entre 10 e 20 nm, densidade aparente entre 0,04 e 0,09 g/cm³

e área superficial específica entre 270 e 310 m²/g. Os reagentes utilizados foram de grau analítico P.A., sendo empregada água deionizada em todas as etapas experimentais.

Para a oxidação dos nanotubos foi empregado o método de Hummers(CHEN et al., 2022; HUMMERS; OFFEMAN, 1958).

Inicialmente, 0,5 g de nanotubos de carbono foram lentamente adicionados a 12 mL de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄, Dinâmica), seguido de homogeneização. Devido ao caráter exotérmico da reação, o sistema foi mantido em banho de gelo, garantindo que a temperatura permanecesse abaixo de 20 °C. Em seguida, foram adicionados gradualmente 1,5 g de permanganato de potássio (KMnO₄, Synth) e posteriormente 0,27 g de nitrato de sódio (NaNO₃, Vetec).

Sob agitação constante foram adicionados 25 mL de água deionizada, mantendo-se a temperatura do sistema em aproximadamente 35 °C por 30 minutos. Posteriormente, a temperatura foi elevada até 98 °C por mais 15 minutos, sendo então adicionados 70 mL de água deionizada para finalizar a reação. Em seguida foram adicionados 2 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%, Dinâmica).

Para remoção dos íons metálicos e do dióxido de manganês formado durante a reação, a suspensão foi filtrada e o sólido resultante lavado com solução de ácido clorídrico (HCl 10%, Merck). O material obtido foi centrifugado a 3500 rpm e lavado três vezes com água deionizada. Após a centrifugação, o precipitado foi seco em estufa a 80 °C, sendo posteriormente utilizado na etapa de dopagem(CHEN et al., 2022).

3.2 Dopagem dos Nanotubos

Para a preparação das amostras dopadas foram utilizados 0,02 g de nanotubos de carbono previamente oxidados. Como precursores metálicos foram utilizadas soluções estoque de cloreto de cério heptahidratado (CeCl₃·7H₂O, Merck) e nitrato de praseodímio hexahidratado (Pr(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich).

Com o objetivo de promover a precipitação das espécies metálicas foi adicionado ao meio reacional 1 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH, Merck), criando um ambiente básico. As quantidades de precursores metálicos utilizadas na preparação de cada amostra são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 4 - Condições de síntese e composição das amostras à base de MWCNT

Amostra	MWCNT ox (g)	CeCl₃·7H₂O [0,5M] μL	Pr(NO₃)₃·6H₂O [0,5M] μL	NH₄OH ml
CNTox	0,021	—	—	1
CNTCe	0,02	1000	—	1
CNTPr	0,027	—	1000	1
CNTCePr5	0,025	950	50	1
CNTCePr20	0,024	800	200	1
CNTCePr30	0,025	700	300	1

Fonte: Autora

Após a adição do NH₄OH observou-se a formação de um precipitado. As amostras foram submetidas a ultrassom por 100 s, em seguida o precipitado foi centrifugado a 3000 rpm e lavado com água deionizada. Este procedimento foi realizado por três vezes. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 80 °C e reservadas para as etapas de caracterização.

3.3 Caracterização das amostras

Após a etapa de síntese, as amostras foram submetidas a diferentes técnicas de caracterização com o objetivo de investigar suas propriedades estruturais, morfológicas e físico-químicas.

As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica do Instituto de Física da Universidade de Brasília - UnB. Os espectros Raman foram obtidos em espectrômetro Raman Horiba Scientific, modelo LabRam HR Evolution, utilizando laser verde com comprimento de onda de 532nm com resolução de cm⁻¹, grades de 1800 linhas/mm e potência de 3,2mW, na faixa espectral de 200 a 3000 cm⁻¹. A espectroscopia Raman foi empregada com a finalidade de investigar a estrutura vibracional dos nanotubos de carbono, permitindo avaliar o grau de ordenamento estrutural, a presença de defeitos (por meio das bandas D e G) e as modificações induzidas pela funcionalização e incorporação de espécies metálicas.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório do Instituto de Física da Universidade de Brasília - UnB, os difratogramas foram obtidos em difratômetro PANanalytical EMPYREAN, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A técnica de DRX foi utilizada com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes, avaliar a estrutura cristalina dos materiais e verificar a formação de óxidos de cério e praseodímio, bem como possíveis alterações estruturais decorrentes da modificação dos nanotubos de carbono.

As análises de FTIR, TG e XPS foram realizadas no Laboratório Cnano, na Universidade de Brasília na Faculdade de Tecnologia. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos utilizando acessório ATR, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . A técnica de FTIR foi empregada com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos nanotubos de carbono, permitindo avaliar as modificações químicas decorrentes do processo de funcionalização, bem como a possível interação entre a matriz de carbono e as espécies metálicas incorporadas.

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em equipamento TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo), utilizando rampa de aquecimento de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar sintético com fluxo de $20\text{ mL}/\text{min}$. A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais, bem como estimar o teor de funcionalização e o conteúdo de espécies inorgânicas, a partir das perdas de massa e do resíduo final obtido após aquecimento.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em equipamento Thermo Fisher Scientific, utilizando fonte de raios X Al K α ($h\nu = 1486,6\text{ eV}$). A técnica de XPS foi empregada para investigar a composição química superficial dos materiais, permitindo a identificação dos elementos presentes, bem como a análise dos estados químicos a partir das energias de ligação dos elétrons.

A composição elementar das amostras foi investigada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). As análises foram realizadas no Laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB), utilizando equipamento EDX-720, em atmosfera de vácuo, com colimador de 5 mm , canal Ti-U, 2048 pontos, na faixa de $0,00$ a $40,96\text{ keV}$, com passo de $0,02\text{ keV}$.

A morfologia das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), permitindo observar a estrutura dos nanotubos e a presença de partículas metálicas associadas ao material.

3.4 Avaliação das Respostas dos Sensores

As medições olfativas foram realizadas utilizando um sistema de nariz eletrônico impedimétrico desenvolvido no Laboratório de Sensores (LabSens), da Faculdade UnB Planaltina (FUP/UnB). As medidas elétricas dos sensores foram obtidas utilizando um medidor

LCR (Tonghui, modelo 2816A), acoplado a um multiplexador analógico construído com relês. O multiplexador permitiu a leitura sequencial de cada sensor, habilitando individualmente os canais de medição.

A resposta dos sensores foi monitorada por meio da variação da resistência elétrica (R) e do ângulo de fase (ϕ) durante a exposição aos compostos gasosos analisados.

As medições foram realizadas em uma faixa de concentração compreendida entre 0,5 e 50 ppm, utilizando as seguintes concentrações: 0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 e 50 ppm. Essa faixa foi escolhida com o objetivo de avaliar o comportamento do sensor desde concentrações mais elevadas até níveis mais baixos do analito, permitindo investigar a sensibilidade do material e o limite de detecção do dispositivo.

O desempenho dos sensores foi avaliado por meio da exposição das amostras a diferentes compostos orgânicos voláteis (VOCs), especificamente acetona, etanol e metano. As amostras avaliadas foram CNTOx, CNTCe, CNTPr, CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, expostas aos VOCs em diferentes concentrações. A amostra de MWCNT puro não foi submetida aos ensaios de detecção, sendo utilizada apenas como material de referência nas etapas de caracterização. A escolha em diferentes concentrações dos analitos no intervalo de 0,5 a 50 ppm, tiveram o objetivo de investigar a sensibilidade e a resposta elétrica dos materiais. Para cada concentração analisada, foram registradas dez leituras consecutivas do sinal do sensor, porém algumas leituras apresentaram instabilidade ou ruído elevado. Dessa forma, foram selecionados cinco picos representativos, correspondentes aos sinais mais estáveis e com melhor definição do pico, sendo esses utilizados para a construção dos gráficos de resposta. Esses valores foram então utilizados para a construção dos gráficos de resposta em função da concentração dos VOCs, permitindo avaliar a variação do sinal em função da concentração do gás analisado

Os sinais experimentais foram previamente tratados utilizando a ferramenta Signal Processing do software Origin Pro, por meio da função Envelope, com o objetivo de reduzir o ruído experimental e facilitar a identificação dos picos correspondentes à resposta do sensor. Foi utilizado o Envelope Inferior (Lower Envelope), com parâmetro de 2 pontos (Smooth Points = 2).

3.5 Avaliação das Respostas dos Sensores

Os espectros obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização foram tratados utilizando o software OriginPro. Inicialmente, foi realizada a correção de linha de base (baseline), seguida de suavização (smoothing) por meio do método de Savitzky–Golay, empregando janela de 7 pontos e polinômio de ordem 2, com o objetivo de reduzir o ruído experimental. Posteriormente, os espectros foram submetidos a procedimentos de deconvolução de picos, permitindo a separação das contribuições associadas às diferentes espécies químicas presentes nas amostras. O ajuste dos picos foi realizado utilizando funções do tipo Voigt, que combinam contribuições gaussianas e lorentzianas (LANGFORD; WILSON, 1978).

Para os espectros de XPS O 1s, o ajuste foi realizado utilizando funções gaussianas, devido à melhor adequação ao perfil experimental observado, enquanto para os demais espectros foi empregado o perfil Voigt.

No caso dos dados obtidos para os sensores, os sinais foram normalizados para permitir a comparação entre diferentes amostras e concentrações do analito. A resposta dos sensores foi analisada em função da concentração do gás, permitindo avaliar o comportamento dos materiais desenvolvidos.

Adicionalmente, foi aplicada análise de componentes principais (PCA) utilizando o software PAST, com o objetivo de investigar padrões e relações entre as respostas dos sensores frente aos diferentes compostos analisados.

A Figura 5 apresenta as etapas relacionadas ao desenvolvimento e avaliação dos sensores produzidos neste trabalho, incluindo as amostras sintetizadas, os dispositivos fabricados sobre substrato flexível tipo flat cable e o sistema experimental utilizado para aquisição das respostas elétricas.

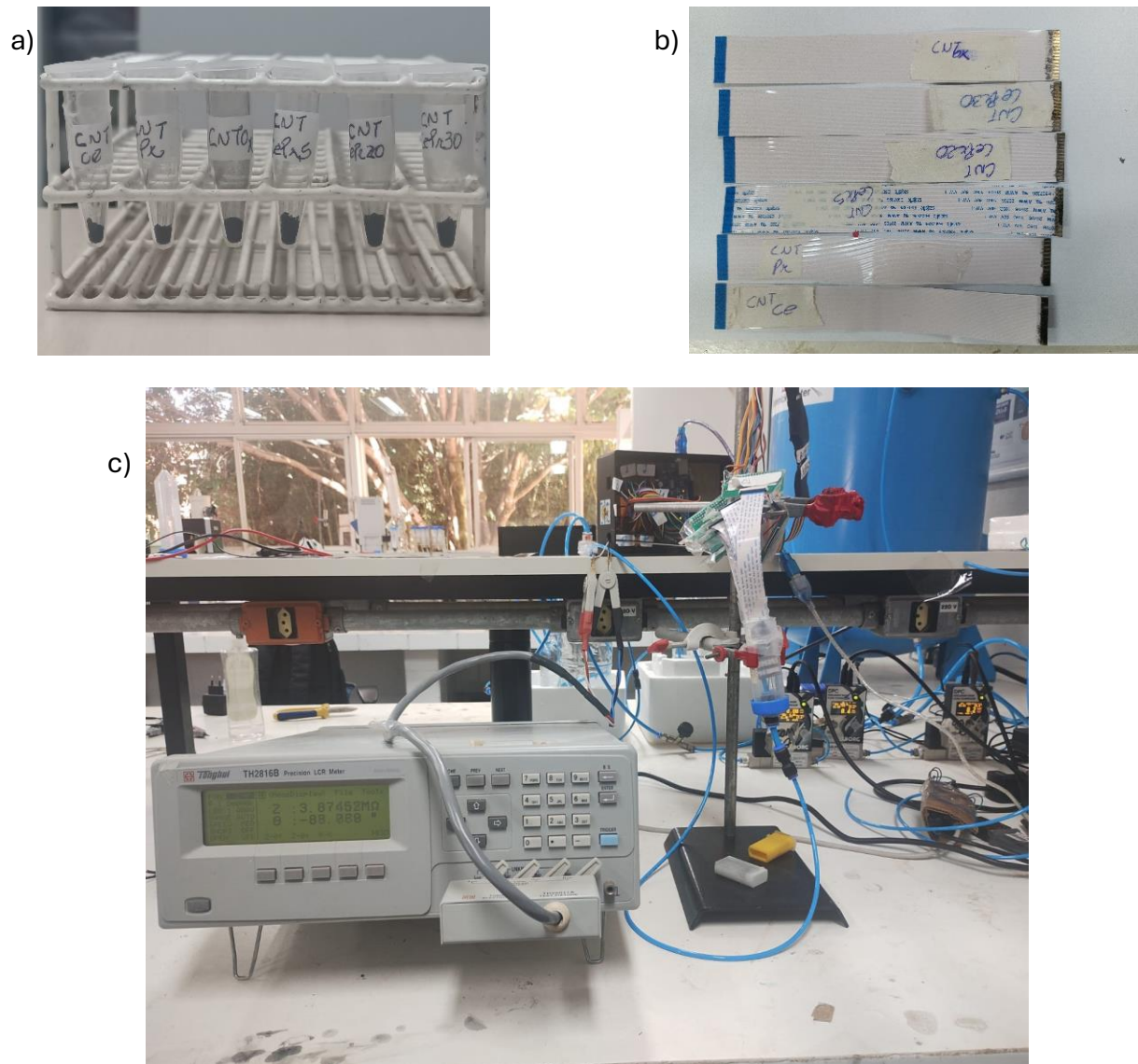


Figura 5 – (a) Amostras de nanotubos de carbono funcionalizados com cério e praseodímio; (b) sensores desenvolvidos sobre substrato flexível tipo flat cable; e (c) sistema experimental utilizado para aquisição das respostas elétricas dos sensores.

Fonte: Autora

4 RESULTADO DISCURSSÕES

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das diferentes técnicas de caracterização empregadas neste trabalho.

4.1 Análise estrutural dos nanotubos por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a estrutura gráfica dos nanotubos de carbono e investigar possíveis alterações estruturais decorrentes do processo de oxidação e da incorporação dos óxidos de cério e praseodímio.

A Figura 6 apresenta o espectro Raman do MWCNT comercial na região de 1000–1800 cm^{-1} , destacando as bandas características D, G e D', associadas, respectivamente, a defeitos estruturais, à vibração da rede gráfica sp^2 e a desordens adicionais na estrutura do material.

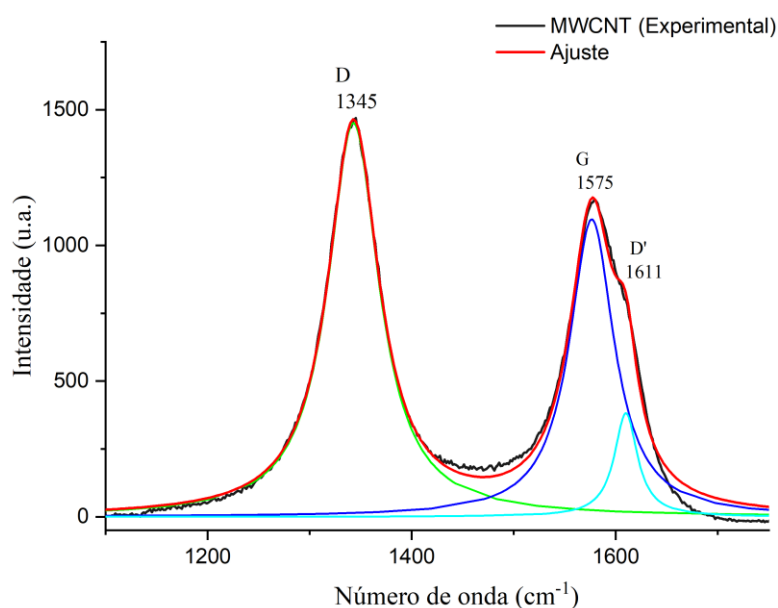


Figura 6 – Espectro Raman do MWCNT comercial na região de 1000–1800 cm^{-1} , evidenciando as bandas D, G e D'.

Fonte: Autora (2026).

Observam-se na figura, as bandas D ($\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$), associada a defeitos estruturais, e G ($\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$), relacionada ao modo vibracional da rede gráfica sp^2 . A presença da banda D' ($\sim 1611 \text{ cm}^{-1}$) indica defeitos intraplano associados à desordem estrutural, na própria estrutura dos nanotubos (FERRARI; ROBERTSON, 2000).

A Figura 7 apresenta o espectro Raman do MWCNT comercial na região de segunda ordem ($2400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), evidenciando as bandas características 2D e D+G.

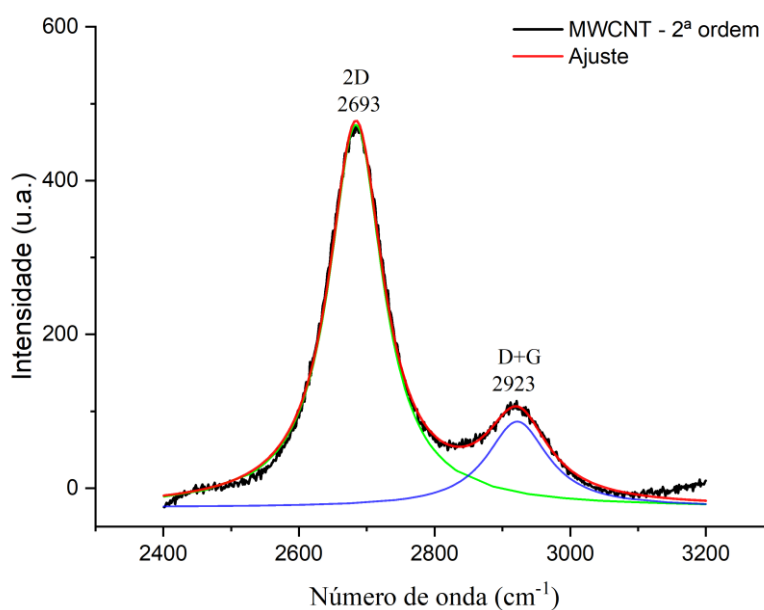


Figura 7 – Espectro Raman do MWCNT comercial na região de segunda ordem ($2400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), evidenciando as bandas 2D e D+G.

Fonte: Autora.

Na região de segunda ordem (Figura 7), observa-se a banda 2D ($\sim 2693\text{ cm}^{-1}$) e a banda de combinação D+G ($\sim 2923\text{ cm}^{-1}$), características de nanotubos de carbono multicamadas, confirmando a estrutura gráfica do material (DRESSELHAUS et al., 2010) .

A Tabela 2 apresenta as posições das bandas Raman (D, G e D'), a razão I_D/I_G e os valores de FWHM para as amostras estudadas.

Tabela 5- Posições das bandas Raman (D, G e D'), razão ID/IG e FWHM para as amostras estudadas.

Amostra	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	D' (cm ⁻¹)	I _D (u.a)	I _G (u.a.)
MWCNT	1342	1576	1618	1349	1071
CNTox	1344	1592	—	2907	2288
CNTPr	1350	1589	—	1966	1538
CNTCe	1348	1594	1614	2828	1804
CNTCePr5	1349	1594	1624	2357	1661
CNTCePr20	1349	1584	1604	4213	2543
CNTCePr30	1352	1584	1615	2610	1858

Fonte: Autora

Conforme tabela 2, as posições das bandas D, G e D', bem como a razão ID/IG e os valores de FWHM para as amostras estudadas. Observa-se que as bandas D situam-se entre 1342 e 1352 cm⁻¹, enquanto as bandas G variam entre 1576 e 1594 cm⁻¹, indicando que as modificações químicas promoveram apenas deslocamentos sutis nas frequências vibracionais da rede grafítica. Pequenas variações na posição da banda G podem estar associadas a efeitos de dopagem, tensão estrutural (strain) e alterações no ambiente eletrônico da rede sp² (FERRARI; BASKO, 2013)

A razão ID/IG apresentou aumento nas amostras modificadas em comparação ao MWCNT puro (1,26), destacando-se a amostra CNTCePr20, que exibiu o maior valor (1,66). Esse parâmetro é amplamente utilizado como indicador da densidade de defeitos em materiais grafíticos (DRESSELHAUS et al., 2010; TUINSTRA F; KOENIG JL, 1970), de modo que seu aumento sugere maior desordem estrutural decorrente da funcionalização e da incorporação de espécies metálicas. Contudo, a ausência de comportamento não linear com o aumento do teor de Pr indica que a modificação estrutural não depende exclusivamente da concentração do dopante, mas também de sua distribuição, interação superficial e possível formação de fases segregadas (WESTERMANN et al., 2016) .

Os valores obtidos indicam variações no grau de perturbação vibracional da rede. O alargamento da banda G pode ser avaliado por meio da largura à meia altura (FWHM), sendo

associado a maior desorganização estrutural e à presença de distorções locais na rede grafítica (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Observa-se que o MWCNT apresentou o menor valor de FWHM para a banda G ($55,7\text{ cm}^{-1}$), indicando maior ordenamento estrutural. Em contrapartida, as amostras CNTOx ($71,05\text{ cm}^{-1}$) e CNTPr ($73,71\text{ cm}^{-1}$) apresentaram maiores valores, sugerindo aumento significativo da desordem estrutural após os processos de modificação.

Entre as amostras dopadas com Ce e Pr, observa-se variação nos valores de FWHM, com CNTCePr20 apresentando menor alargamento ($60,6\text{ cm}^{-1}$), enquanto CNTCePr5 ($66,05\text{ cm}^{-1}$) e CNTCePr30 ($65,20\text{ cm}^{-1}$) exibem valores mais elevados, indicando diferentes graus de heterogeneidade estrutural local. Esses resultados evidenciam que a modificação química influencia o grau de desordem da rede grafítica, embora essa variação não ocorra de forma linear com a concentração dos dopantes.

A presença da banda D' nas amostras analisadas, centrada entre 1604 e 1624 cm^{-1} , está associada a defeitos intraplano na rede grafítica, sendo ativada por processos de dupla ressonância característicos de materiais carbonosos desordenados (FERRARI; ROBERTSON, [s.d.]; LOBO et al., 2005). Observa-se que a banda D' está presente no MWCNT e nas amostras dopadas com Ce e Pr, indicando a ocorrência de defeitos intraplano na rede grafítica. No caso das amostras modificadas, esses defeitos podem estar associados às perturbações estruturais decorrentes da incorporação metálica.

Por outro lado, a banda D' não foi claramente identificada na amostra CNTOx, o que pode estar relacionado ao aumento da desordem estrutural promovida pela oxidação, resultando no alargamento e na sobreposição das bandas Raman, dificultando sua resolução espectral (FERRARI; ROBERTSON, 2000).

A análise integrada das posições das bandas, da razão ID/IG e dos valores de FWHM evidencia que as modificações promovem aumento da desordem estrutural, bem como alterações no ambiente eletrônico dos nanotubos. Observa-se o deslocamento da banda G para maiores números de onda em algumas das amostras modificadas, como CNTOx, CNTCe e CNTCePr5. No caso da amostra oxidada, esse comportamento pode estar associado à funcionalização da superfície dos nanotubos, enquanto nas amostras dopadas com Ce e Pr está relacionado a efeitos de dopagem e possível transferência de carga entre as espécies metálicas e a rede π dos nanotubos (FERRARI; BASKO, 2013). De maneira geral, os resultados indicam que a incorporação de Ce e Pr promove alterações estruturais e eletrônicas detectáveis por

espectroscopia Raman, preservando, contudo, características gráficas fundamentais da rede sp^2 .

Para melhor visualização das modificações estruturais e da presença das espécies de Ce e Pr, a Figura 8 apresenta os espectros Raman das amostras estudadas, destacando as regiões de primeira ordem ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) e de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$).

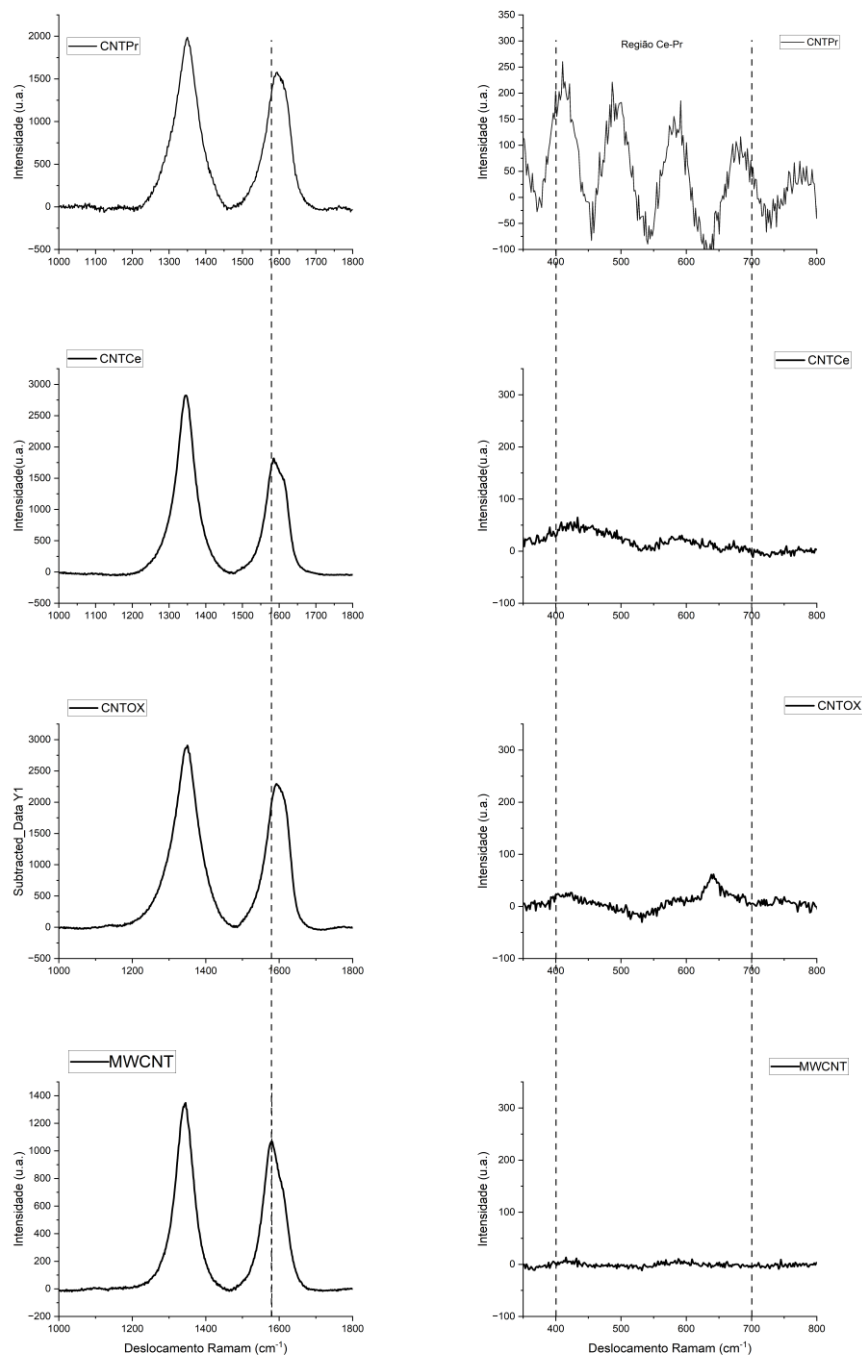


Figura 8 - Espectros Raman das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, evidenciando as regiões de primeira ordem (1000–1800 cm⁻¹) e de baixa frequência (350–800 cm⁻¹).

Fonte: Autora

Conforme Figura 8 os espectros Raman das amostras MWCNT, CNTOx, CNTCe e CNTPr, evidenciando as regiões de primeira ordem ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) e de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$). Na região de primeira ordem, observa-se a presença das bandas D e G em todas as amostras, com variações na intensidade e largura dos picos, indicando modificações na estrutura grafitica após os tratamentos. A amostra CNTOx apresenta alargamento das bandas, associado ao aumento da desordem estrutural promovida pela oxidação. Já nas amostras CNTCe e CNTPr, observam-se alterações no perfil das bandas, sugerindo efeitos de dopagem e possíveis interações eletrônicas com a rede π dos nanotubos.

Na região de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$), observa-se aumento da intensidade nas amostras modificadas em comparação ao MWCNT puro, indicando a presença de modos vibracionais associados a ligações metal-oxigênio (Ce-O e Pr-O). O óxido de cério apresenta estrutura cristalina do tipo fluorita (MUKHERJEE; RAO; REDDY, 2017), sendo caracterizado por uma banda Raman próxima de 465 cm^{-1} , atribuída ao modo F_{2g} dessa estrutura. Além disso, a introdução de praseodímio pode levar ao surgimento de bandas adicionais em torno de 570 cm^{-1} , associadas à presença de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio (WESTERMANN et al., 2016).

Os resultados obtidos neste trabalho apresentam comportamento semelhante, com bandas distribuídas na região de $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, indicando a incorporação das espécies metálicas e a formação de defeitos estruturais, em concordância com estudos reportados na literatura (ROSSIGNOL et al., 2003; TADOKORO et al., ano).

A Figura 9 apresenta os espectros Raman das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, evidenciando as regiões de primeira ordem ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) e de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$), permitindo avaliar o efeito da variação da concentração de dopantes nas características estruturais dos materiais.

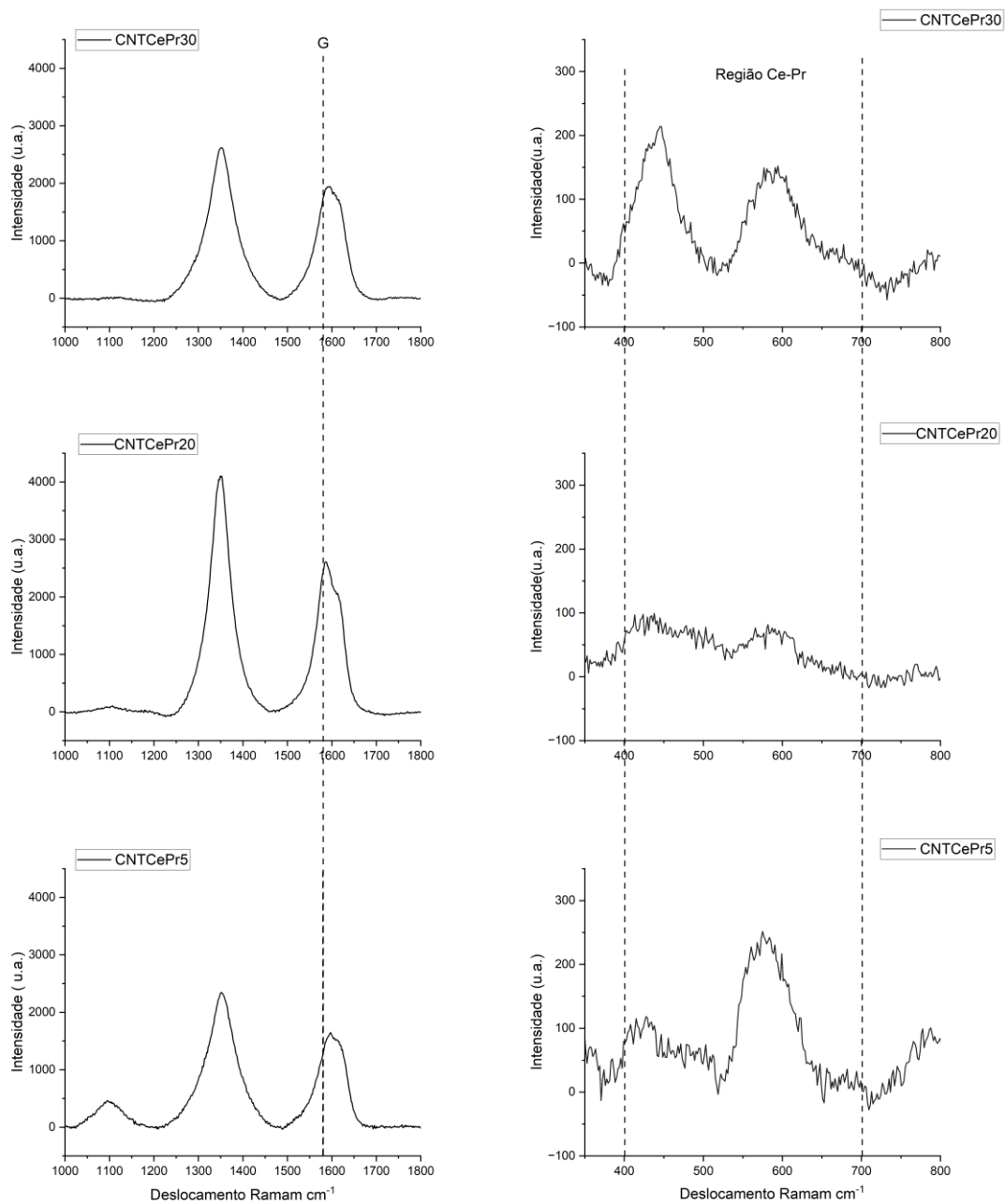


Figura 9 - Espectros Raman das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, evidenciando as regiões de primeira ordem (1000–1800 cm⁻¹) e de baixa frequência (350–800 cm⁻¹).

Fonte: Autora.

Conforme Figura 9 apresenta os espectros Raman das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, evidenciando as regiões de primeira ordem (1000–1800 cm⁻¹) e de baixa

frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$), permitindo avaliar o efeito da variação da concentração de dopantes nas características estruturais dos materiais.

Na região de primeira ordem ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$), observa-se que as bandas D e G estão presentes em todas as amostras, com variações no perfil dos picos, indicando que o aumento da concentração de Ce e Pr influencia o grau de perturbação estrutural da rede grafitica, porém sem apresentar comportamento linear (FERRARI; BASKO, 2013).

Na região de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$), observa-se que as amostras apresentam perfis espectrais distintos. A amostra CNTCePr5 exibe maior intensidade na faixa próxima de $\sim 570\text{ cm}^{-1}$, enquanto a amostra CNTCePr20 apresenta contribuição mais distribuída entre as regiões de $\sim 400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 570\text{ cm}^{-1}$. Já a amostra CNTCePr30 mostra maior destaque na faixa de menor número de onda, próxima de $\sim 400\text{--}470\text{ cm}^{-1}$. Esse comportamento indica que a variação da concentração de dopantes influencia não apenas a intensidade dos sinais Raman, mas também a distribuição das bandas associadas às vibrações de ligações metal-oxigênio e aos defeitos estrutura.

Na região de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$), observa-se que as amostras apresentam perfis espectrais distintos. A amostra CNTCePr5 exibe maior intensidade na faixa próxima de 570 cm^{-1} , enquanto a amostra CNTCePr20 apresenta contribuição mais distribuída entre as regiões de $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ e 570 cm^{-1} . Já a amostra CNTCePr30 mostra maior destaque na faixa de menor número de onda, próxima de $400\text{--}470\text{ cm}^{-1}$. Conforme reportado na literatura, sistemas dopados com praseodímio também apresentam bandas na região de $\sim 540\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, associadas à presença de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio (WESTERMANN et al., 2016). Observa-se que os resultados obtidos neste trabalho apresentam comportamento semelhante, corroborando a formação de defeitos e a incorporação das espécies metálicas.

A figura 10 apresenta a região de segunda ordem, observa-se a presença da banda G' ($\sim 2690\text{ cm}^{-1}$) em todas as amostras.

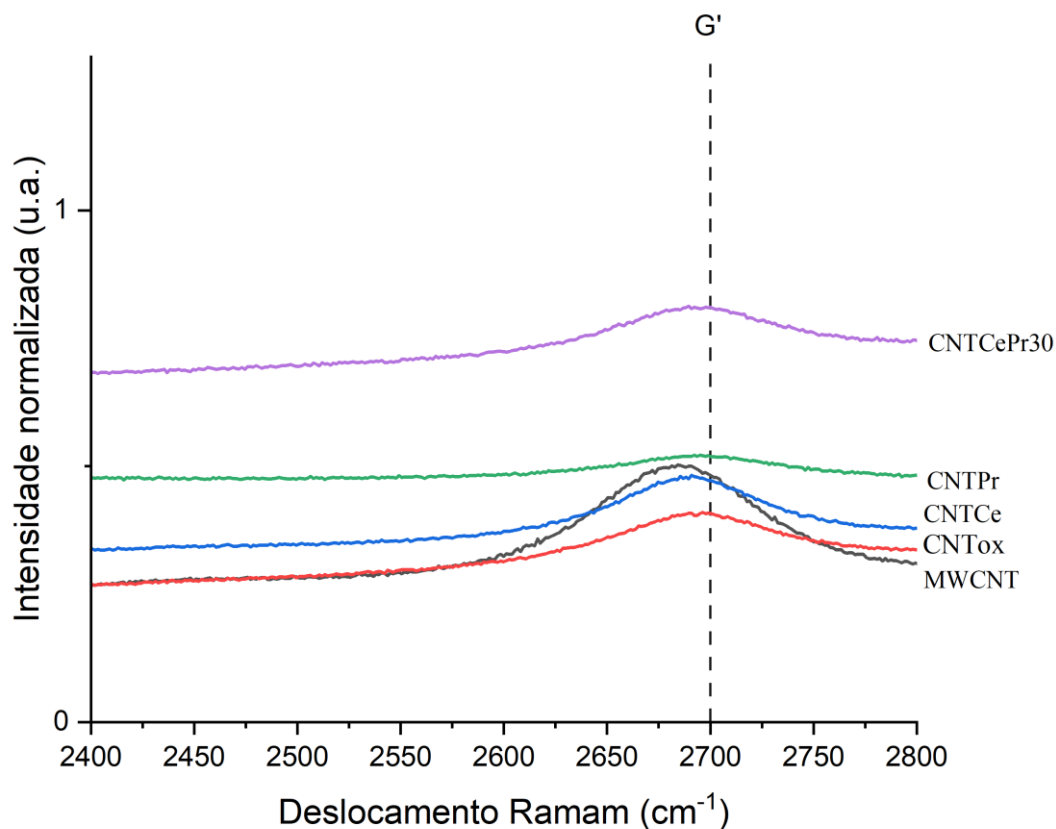


Figura 10 - Espectros Raman das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, evidenciando as regiões de primeira ordem (1000–1800 cm^{-1}) e de baixa frequência (350–800 cm^{-1}).

Fone: Autora

Conforme Figura 10, observa-se a presença da banda G' ($\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$) em todas as amostras, indicando a preservação da estrutura grafitica após os tratamentos. A banda G', também conhecida como 2D, está relacionada a um processo de dupla ressonância e é sensível a fatores como a estrutura eletrônica, o número de camadas, a dopagem e a presença de tensões na rede (THOMSEN; REICH, 2000).

Observou-se que o MWCNT puro apresenta banda G' mais definida e levemente deslocada para menores números de onda quando comparado às amostras modificadas. Pequenos deslocamentos para maiores números de onda nas amostras contendo Ce e Pr podem estar

associados a efeitos de dopagem eletrônica e/ou transferência de carga entre os óxidos metálicos e a rede π dos nanotubos, uma vez que a banda G' é particularmente sensível a alterações no ambiente eletrônico do material. Variações na posição e no perfil da banda G' em nanotubos de carbono estão associadas a efeitos de dopagem e interação eletrônica (DRESSELHAUS et al., 2010; FERRARI; BASKO, 2013), em concordância com o comportamento observado neste trabalho.

Destaca-se que a amostra CNTPr apresentou banda G' menos intensa e mais alargada, indicando maior perturbação estrutural e possível redução da eficiência do processo de dupla ressonância. A diminuição da definição da banda 2D está frequentemente associada ao aumento da desordem estrutural e à modificação da dispersão eletrônica do sistema grafítico. Ferrari e Basko (2013) e Thomsen e Reich (2000) observaram que alterações na intensidade e largura da banda G' estão relacionadas ao aumento de defeitos estruturais e à modificação do comportamento eletrônico em materiais grafíticos, em concordância com os resultados obtidos neste trabalho.

De maneira geral, os espectros Raman evidenciam que os tratamentos realizados promoveram modificações estruturais perceptíveis na rede grafítica dos nanotubos. O aumento da razão ID/IG nas amostras funcionalizadas indica elevação da densidade de defeitos e maior desordem estrutural em comparação ao MWCNT puro, sugerindo que a oxidação e a presença de espécies de Ce e Pr influenciam a organização da estrutura sp^2 . Assim, os resultados demonstram que a incorporação de terras raras promove alterações estruturais e eletrônicas detectáveis por espectroscopia Raman, preservando, as características grafíticas fundamentais dos nanotubos de carbono, como a estrutura sp^2 da rede hexagonal, evidenciada pela manutenção da banda G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), associada à ordem grafítica (Dresselhaus et al., 2010).

4.2 Caracterização cristalina por difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi empregada com o objetivo de investigar a estrutura cristalina dos nanotubos de carbono e avaliar possíveis alterações decorrentes dos processos de oxidação e incorporação de espécies metálicas. Essa técnica permite identificar os planos cristalográficos característicos da estrutura grafítica, bem como verificar mudanças na organização estrutural dos materiais após os tratamentos realizados.

A Figura 11 apresenta o difratograma de raios X (XRD) do MWCNT comercial, evidenciando os planos cristalográficos característicos da estrutura grafítica.

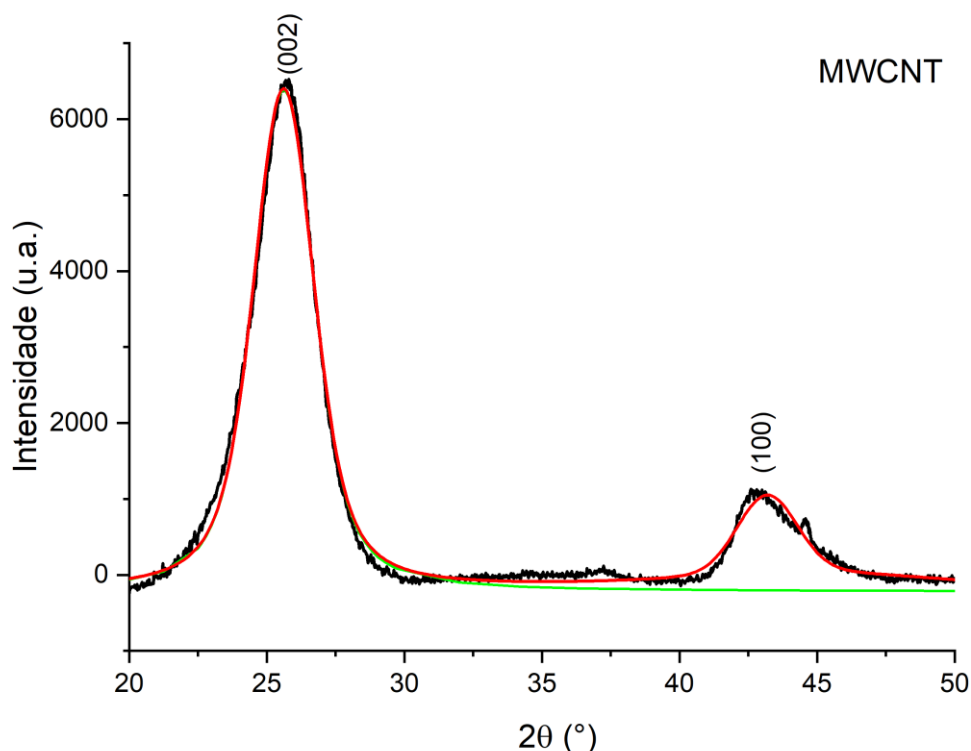


Figura 11 - Espectros Raman das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, evidenciando as regiões de primeira ordem ($1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) e de baixa frequência ($350\text{--}800\text{ cm}^{-1}$).

Fonte: Autora

NA Figura 11 o difratograma de raios X do MWCNT comercial. Observa-se um pico intenso em aproximadamente $25,6^\circ$, correspondente ao plano (002), típico da estrutura gráfitica empilhada. Esse reflexo está associado ao espaçamento interplanar das camadas de grafeno e confirma a natureza multicamada do material (CAO et al.,2001).

Além disso, identifica-se um segundo pico em torno de 43° , atribuído ao plano (100), relacionado à organização hexagonal da rede gráfitica no plano basal. A presença desses dois reflexos é característica de nanotubos de carbono multicamadas com empilhamento turbostrático, decorrente da desordem no alinhamento das camadas gráficas (CAO et al., 2001).

O alargamento do pico (002) está relacionado ao tamanho limitado das regiões gráficas, sendo característico de materiais gráfiticos nanocristalinos. Esse efeito também indica a presença de desordem estrutural e empilhamento imperfeito das camadas, típico de nanotubos de carbono

multicamadas (DATSYUK et al., 2008). Assim, os resultados confirmam o caráter nanocristalino do MWCNT comercial.

A Figura 12 apresenta o difratograma de raios X (DRX) do MWCNT oxidado (CNT_{ox}), evidenciando os picos característicos da estrutura gráfica após o processo de oxidação.

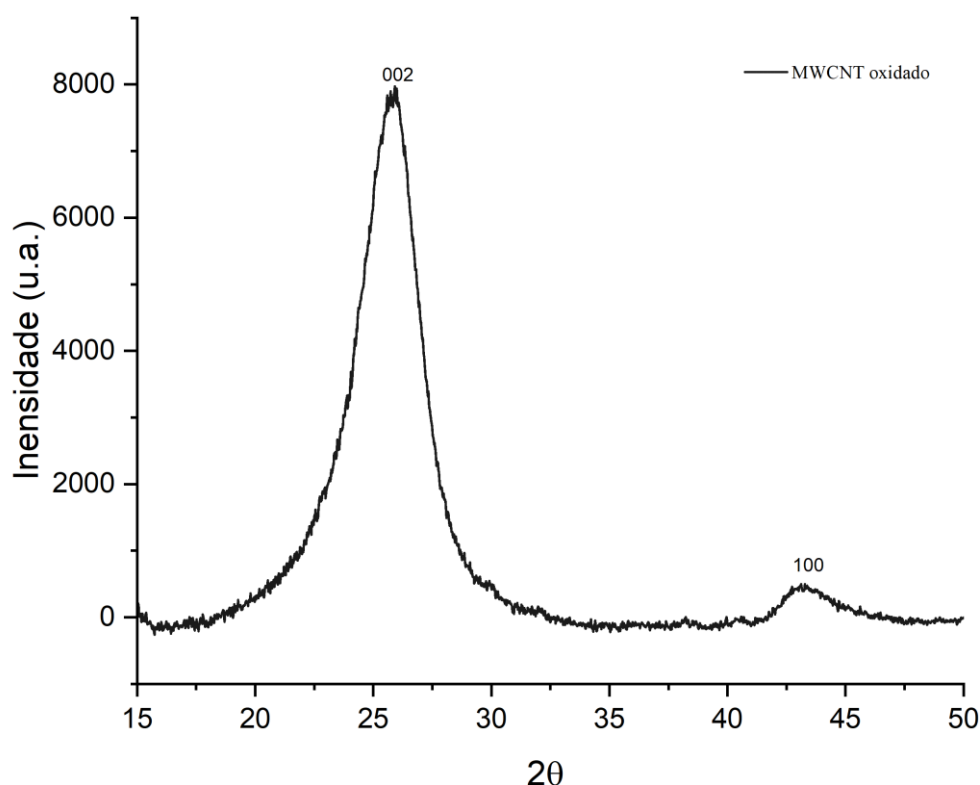


Figura 12 – Difratograma de raios X (DRX) do MWCNT oxidado (CNT_{ox}), evidenciando os reflexos (002) e (100).

Fonte: Autora

A oxidação do MWCNT, conforme mostrado na Figura 12, promove alterações no perfil do difratograma, principalmente no reflexo (002), associado ao empilhamento das camadas gráficas. Observa-se o alargamento desse pico no CNT_{ox} em relação ao MWCNT puro, evidenciado pelo aumento do valor de FWHM de aproximadamente 2,70 para 3,10. Esse comportamento sugere aumento da desordem estrutural e redução do grau de organização cristalina após o tratamento oxidativo.

Esse resultado é consistente com a introdução de grupos oxigenados na superfície dos nanotubos, que geram defeitos estruturais e interrompem parcialmente a periodicidade das

camadas gráficas (CAO et al., 2001). Além disso, esse aumento da desordem está em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia Raman da mesma amostra, nos quais se observa variação na razão entre as bandas D e G, indicando maior densidade de defeitos estruturais.

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X do CeO_2 experimental e do padrão cristalográfico, evidenciando a correspondência dos picos característicos da fase cúbica tipo fluorita.

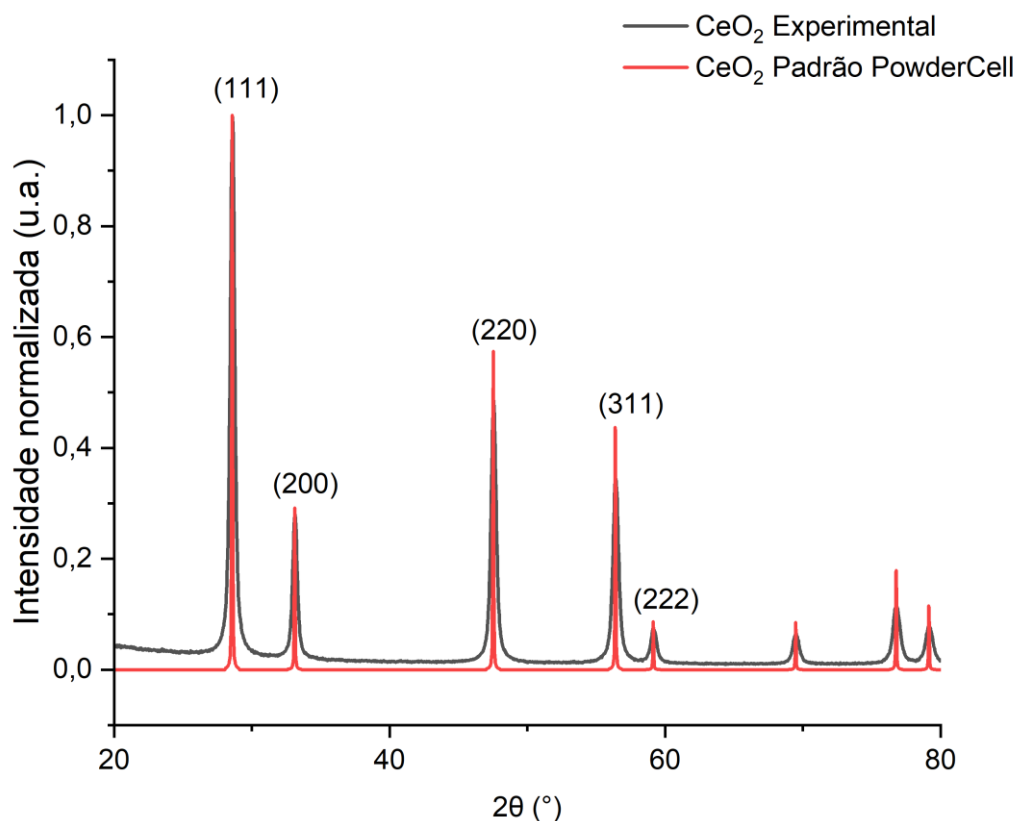


Figura 13 – Difratogramas de raios X do CeO_2 experimental comparado ao padrão cristalográfico, evidenciando correspondência com a fase cúbica tipo fluorita (Fm-3m).

Fonte: Autora

Na figura 13, Os picos observados em aproximadamente 28,5°, 33,1°, 47,5°, 56,3° e 59,1° são indexados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, confirmando a

formação da fase cúbica tipo fluorita do CeO_2 (grupo espacial Fm-3m), em concordância com dados reportados na literatura (KUMAR et al., 2025).

Com base na identificação dos planos cristalográficos característicos da fase fluorita do CeO_2 apresentada na Figura 13, torna-se possível analisar o comportamento estrutural das amostras modificadas. Nesse contexto, a Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X das amostras CNTox, CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, permitindo a comparação direta entre as amostras e a identificação das reflexões associadas às fases presentes.

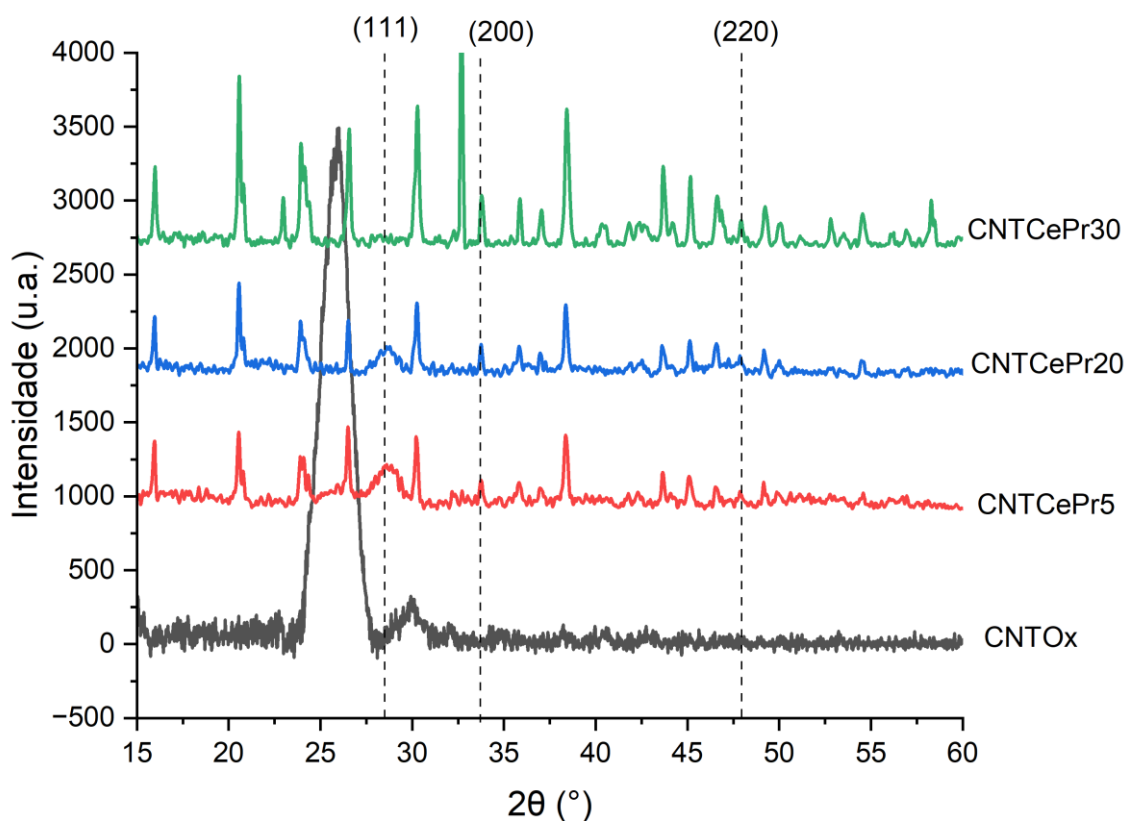


Figura 14 – Difratogramas de raios X (DRX) das amostras CNTox, CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30 apresentados com deslocamento vertical (offset). As linhas pontilhadas indicam os planos (111), (200) e (220) característicos da fase fluorita do CeO_2 .

Fonte: Autora

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X das amostras CNTox, CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, empilhados verticalmente após correção de linha de base, permitindo a comparação direta entre as amostras. Nas amostras modificadas com Ce e Pr apresentam picos nas posições característicos da fase fluorita do CeO_2 , correspondentes aos planos (111), (200) e (220), indicados pelas linhas pontilhadas no gráfico. Estes picos tornam-

se progressivamente mais definidas e intensas com o aumento do teor de terras raras, indicando maior contribuição da fase cristalina e aumento da organização estrutural do material.

Observa-se que a amostra CNTox apresenta predominantemente um pico largo centrado em aproximadamente 26° , atribuído ao plano (002) da estrutura gráfica dos nanotubos de carbono, característico de materiais com maior grau de desordem estrutural (CAO et al., 2001).

Adicionalmente, nota-se uma contribuição em torno de 30° , que pode estar associada a fases residuais contendo óxidos de ferro, como magnetita (Fe_3O_4), possivelmente provenientes da síntese dos nanotubos de carbono quando se utiliza o ferroceno como precursor (Terrones, 2004).

As análises de EDS corroboram essa interpretação, evidenciando a presença de ferro tanto na amostra de nanotubos puros quanto na amostra oxidada.

A Tabela 3 apresenta os valores experimentais de 2θ obtidos para as amostras CNTCePr20 e CNTCePr30, comparados aos valores de referência das fases CeO_2 e Pr_7O_{11} .

Tabela 6 - Comparação dos valores de 2θ observados nas amostras CNTCePr(x) com os padrões cristalográficos de CeO_2 e Pr_7O_{11} , incluindo os deslocamentos angulares ($\Delta 2\theta$).

Região ($^\circ$)	Fase/plano	20	CNTCePr20		CNTCePr30 (20)	$\Delta 2\theta$
		ref.	(20)	$\Delta 2\theta$		
20–22,5	Pr_7O_{11}	20,99	20,56	0,43	20,55	0,44
20–22,5	Pr_7O_{11}	21,99	20,81	1,18	—	—
	CeO_2 fluorita					
27–31	(111)	28,55	28,68	0,13	—	—
27–31	Pr_7O_{11}	30,09	30,25	0,16	30,25	0,16
	CeO_2 fluorita					
32–34	(200)	33,08	33,75	0,67	33,74	0,66
32–34	Pr_7O_{11}	32,93	33,75	0,82	33,74	0,81
	CeO_2 fluorita					
46–49	(220)	47,48	46,62	0,86	47,96	0,48
	CeO_2 fluorita					
55–57	(311)	56,33	ND/ruído	—	—	—
55–57	Pr_7O_{11}	56,32	ND/ruído	—	—	—

ND: Não detectado devido à presença de ruído do difratograma

Fonte: Autora

Na Tabela 3, observam-se deslocamentos angulares ($\Delta 2\theta$) nos picos principais atribuídos à estrutura cúbica tipo fluorita do CeO_2 , bem como a reflexões associadas a fases contendo praseodímio (Pr_7O_{11}), indicando modificações estruturais em função da variação do teor de Pr. Esses deslocamentos podem estar relacionados à substituição parcial de íons Ce^{4+} por íons de praseodímio na rede cristalina, promovendo distorções estruturais decorrentes da diferença entre os raios iônicos e da possível formação de vacâncias de oxigênio, conforme relatado na literatura para sistemas dopados de CeO_2 (KUMAR et al., 2025; TADOKORO, 2016).

Na região de $20\text{--}22,5^\circ$ (2θ), associada às reflexões do Pr_7O_{11} , observam-se deslocamentos angulares distintos entre as amostras analisadas. A amostra CNTCePr20 apresenta valores de $\Delta 2\theta$ de $0,43^\circ$ e $1,18^\circ$, indicando variações mais pronunciadas nessa faixa. Já a amostra CNTCePr30 apresenta deslocamento de menor magnitude ($\sim 0,44^\circ$). Essas diferenças sugerem influência do teor de dopante na estrutura cristalina, podendo também haver contribuição de efeitos instrumentais, como deslocamento da amostra ou erro de alinhamento do goniômetro (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Na região de $32\text{--}34^\circ$, a CNTCePr20 apresentou pico em $\sim 33,75^\circ$, enquanto a CNTCePr30 exibiu pico em $\sim 32,68^\circ$, evidenciando variação do parâmetro de rede em função do teor de Pr. Deslocamentos dessa natureza são frequentemente associados à incorporação de dopantes e à geração de tensões internas na estrutura cristalina (TROVARELLI, 2002).

Na faixa de $46\text{--}49^\circ$, correspondente ao plano (220) da fase fluorita do CeO_2 , são observados picos para as amostras CNTCePr20 ($\sim 46,62^\circ$) e CNTCePr30 ($\sim 47,96^\circ$), com deslocamentos angulares distintos, indicando influência do teor de dopante na estrutura cristalina. Para a amostra CNTCePr5, o sinal apresenta baixa definição no difratograma, dificultando a identificação precisa dos picos.

Na região de $55\text{--}57^\circ$, não foram identificados picos bem definidos para as amostras analisadas, sendo os sinais atribuídos predominantemente a ruído do difratograma.

De modo geral, os resultados indicam que a incorporação de Pr promove alterações estruturais dependentes da concentração, evidenciadas pelos deslocamentos angulares ($\Delta 2\theta$) observados na Tabela 3. Nota-se maior distorção na composição intermediária (CNTCePr20), sugerindo uma variação não linear do sistema em função do teor de dopante. Esse comportamento pode estar associado a um equilíbrio entre a introdução de defeitos estruturais e a reorganização

parcial da rede cristalina em maiores concentrações. Esse resultado está de acordo com sistemas dopados de CeO₂, nos quais concentrações intermediárias podem maximizar distorções estruturais antes da estabilização da rede em teores mais elevados (TROVARELLI, 2002).

Além disso, o aumento do teor de Pr pode favorecer a formação de espécies carbonatadas no material. Estudos mostram que espécies contendo praseodímio apresentam elevada capacidade de adsorver CO₂, podendo formar hidroxicarbonatos e carbonatos, como Pr₂(CO₃)₃ · H₂O, a partir da interação com o CO₂ do ambiente (HUANG et al., 2017). Por sua vez, carbonatos de praseodímio apresentam múltiplos picos distribuídos ao longo do difratograma, conforme descrito na literatura (POPA M.; KAKIHANA M, 2001). Dessa forma, o aumento da dopagem contribui para a maior formação dessas espécies, o que pode estar relacionado ao surgimento de novos picos observados nos difratogramas.

4.3 Identificação de grupos funcionais por FTIR

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras e avaliar as alterações químicas causadas pela oxidação e pela incorporação de Ce e Pr. A partir dessa técnica, é possível analisar as vibrações das ligações químicas e investigar a funcionalização da superfície dos nanotubos e as interações com os dopantes. A Figura 14 apresenta o espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do MWCNT comercial na faixa de 4000–500 cm⁻¹.

A Figura 15 apresenta o espectro FTIR do MWCNT comercial na faixa de 4000–500 cm⁻¹, evidenciando as principais bandas vibracionais relacionadas à rede grafítica e aos grupos funcionais superficiais.

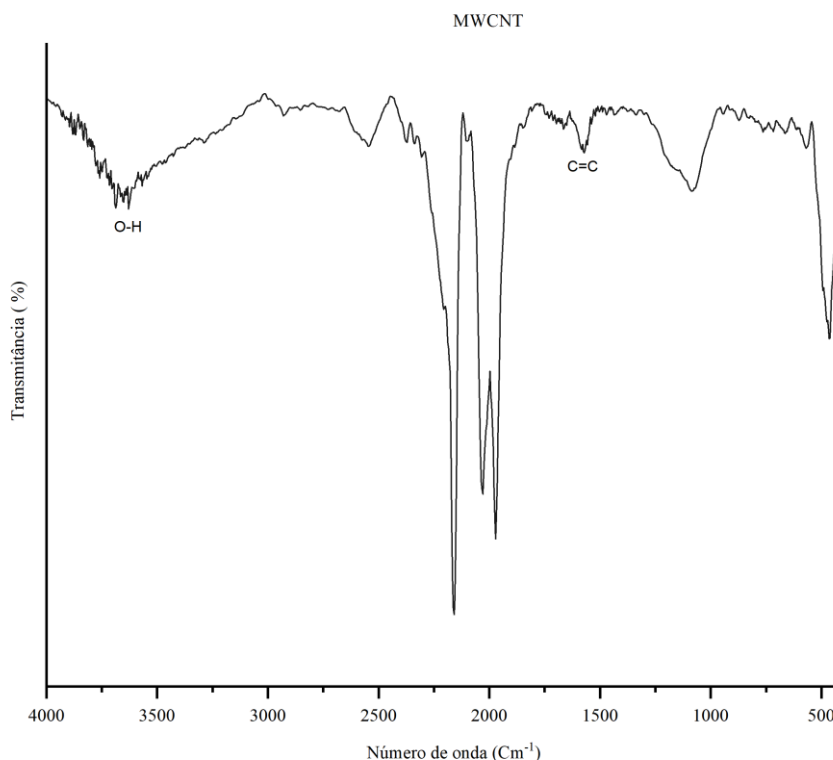


Figura 15 – Espectro FTIR do MWCNT comercial (4000–500 cm^{-1}), evidenciando as principais vibrações associadas à rede grafítica e grupos superficiais adsorvidos.

Fonte: Autora

Na Figura 15 pode ser observado uma banda larga e de baixa intensidade na região de aproximadamente 3600–3400 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento O–H, associadas principalmente à umidade adsorvida fisicamente na superfície do material ou à presença de grupos hidroxila residuais provenientes do processo de síntese e manipulação (DATSYUK et al., 2008b; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Na região entre 1500 e 1650 cm^{-1} observa-se apenas uma variação discreta do sinal, faixa na qual podem ocorrer contribuições associadas às vibrações das ligações C=C da estrutura grafítica dos nanotubos de carbono. No entanto, essa contribuição não se apresenta como uma banda intensa e bem definida, comportamento característico de materiais predominantemente grafíticos com baixa funcionalização superficial.

De modo geral, o espectro apresenta baixa intensidade de bandas características de grupos oxigenados, indicando reduzido grau de funcionalização superficial, conforme esperado para MWCNT não submetido a tratamento oxidativo. Observa-se ainda uma banda de baixa intensidade na região em torno de 1100 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações de estiramento

C–O, associadas a grupos oxigenados residuais na superfície do material. Esses resultados confirmam a natureza predominantemente grafítica do material comercial, em concordância com os dados obtidos por espectroscopia Raman e difração de raios X.

A Figura 16 apresenta o espectro FTIR do MWCNT oxidado (CNTox).

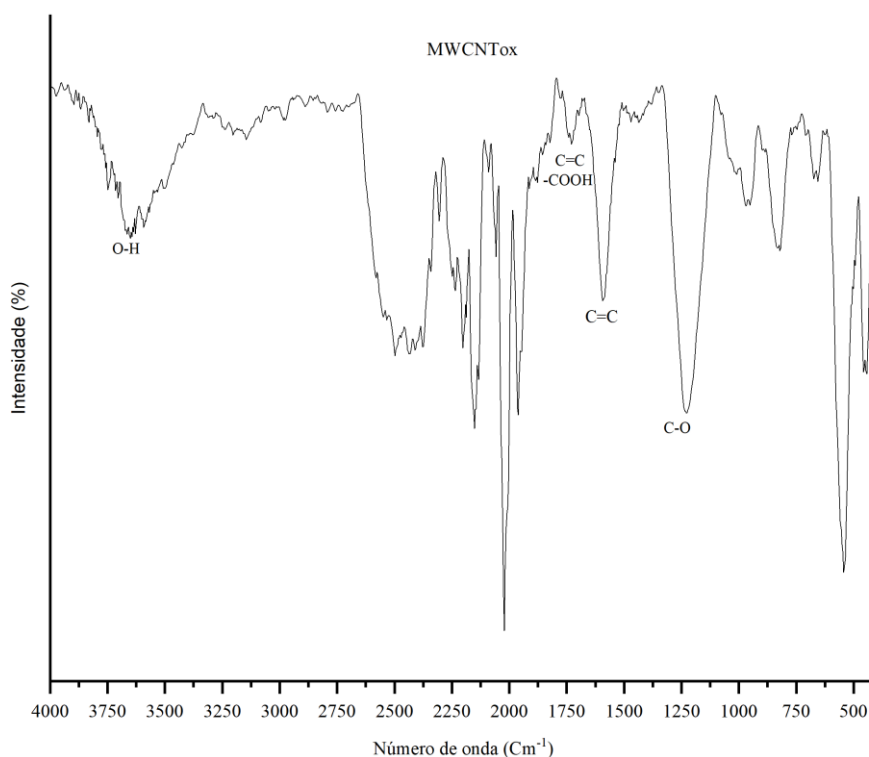


Figura 16 – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do MWCNT oxidado (CNTox), na faixa de 4000–500 cm⁻¹, evidenciando bandas associadas a grupos funcionais oxigenados.

Fonte: Autora

Observa-se na figura 16 uma banda larga em torno de ~3400 cm⁻¹, atribuída ao estiramento O–H, associada à presença de grupos hidroxila e água adsorvida na superfície do material.

Destaca-se uma banda intensa em ~1730 cm⁻¹, correspondente ao estiramento da carbonila (C=O), associada principalmente a grupos carboxílicos formados durante o processo de oxidação.

A banda em $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ é atribuída às vibrações de estiramento C–O, podendo estar relacionada a grupos funcionais como álcoois, éteres, ésteres ou epóxidos introduzidos na superfície dos nanotubos (DREYER et al., 2010).

Além disso, a banda em $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ corresponde às vibrações C=C da estrutura grafítica, indicando que, apesar da funcionalização superficial, a estrutura aromática dos nanotubos permanece preservada. Outras feições observadas no espectro podem estar associadas a contribuições sobrepostas ou interferências experimentais, não sendo atribuídas a grupos funcionais específicos (SMITH, 1998).

Esses resultados confirmam a introdução de grupos oxigenados na superfície do MWCNT após o tratamento oxidativo, em concordância com relatos da literatura para nanotubos tratados com ácidos fortes (DATSYUK et al., 2008)

A comparação entre os espectros FTIR do MWCNT puro e do MWCNT oxidado (CNTOx) evidencia modificações químicas significativas após o tratamento ácido. No espectro do MWCNT, observa-se predominantemente a banda associada à estrutura grafítica em $\sim 1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (C=C), característica das camadas aromáticas do grafeno. Além disso, são observadas bandas larga e de baixa intensidade de baixa intensidade na região de $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a vibrações de estiramento O–H, possivelmente relacionadas à umidade adsorvida, e bandas em torno de $\sim 1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, associadas a vibrações C–O de grupos oxigenados ou impurezas superficiais. A baixa intensidade ou ausência de uma banda bem definida na região de $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ sugere reduzida presença de grupos carbonílicos, sendo consistente com o baixo grau de funcionalização superficial do material (DATSYUK et al., 2008b; SMITH, 1998). (DATSYUK et al., 2008b; SMITH, 1998).

A Figura 17 apresenta os espectros de FTIR na região de $900\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ para as amostras MWCNT, CNTOx, CNTCe e CNTPr, destacando as bandas associadas a grupos oxigenados introduzidos após a modificação química.

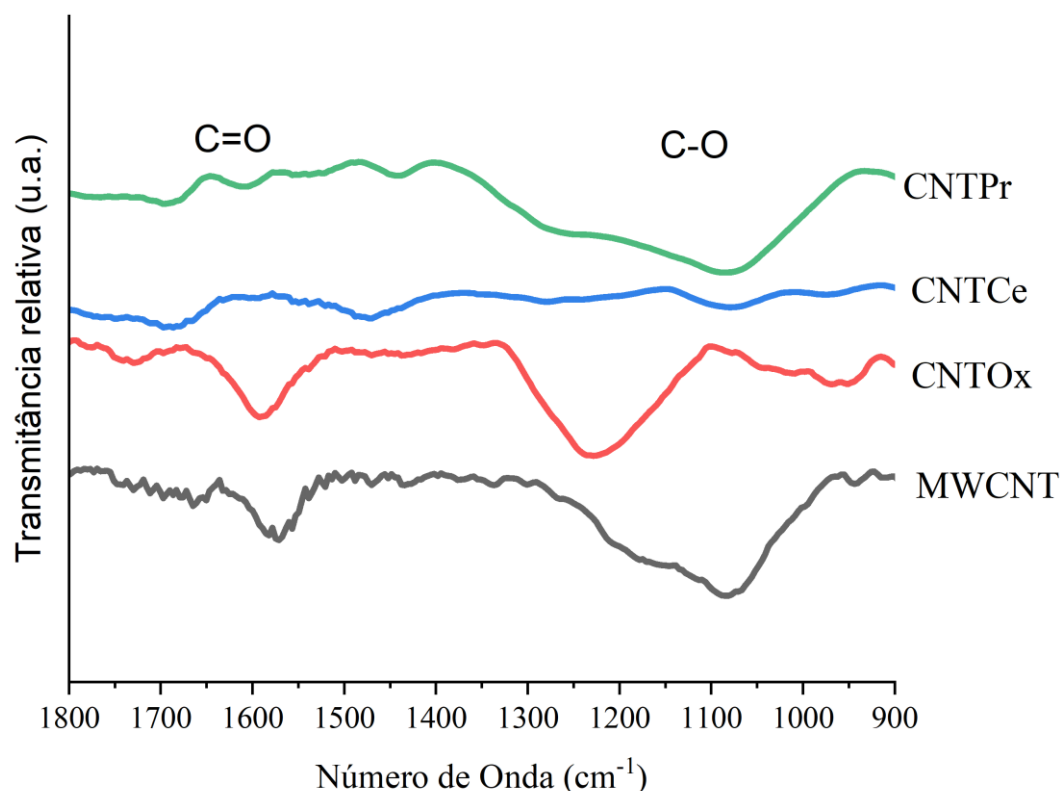


Figura 17 – Espectros de FTIR (900–1800 cm^{-1}) do MWCNT, CNTox, CNTCe e CNTPr, com destaque para as regiões associadas aos grupos carbonílicos (C=O) e grupos oxigenados (C–O).

Fonte: Autora

Na Figura 17, observa-se variação no perfil espectral na região de 1000–1300 cm^{-1} , associada a vibrações de ligações C–O (álcoois, éteres ou epóxidos). A amostra CNTox apresenta maior absorção nessa faixa, evidenciada pela redução da transmitância. Já nas amostras contendo cério (CNTCe) e praseodímio (CNTPr), observa-se aumento da transmitância, indicando menor intensidade dessas bandas, o que pode estar relacionado a modificações no ambiente químico da superfície após a incorporação dos metais. De acordo com a literatura, materiais contendo cério podem apresentar bandas relacionadas a ligações Ce–O em regiões próximas a essa faixa. No entanto, como há sobreposição de sinais, não é possível afirmar com certeza que essas bandas estão diretamente associadas às ligações metais–oxigênio neste caso (ESTHER JEYANTHI et al., 2015a).

Na Figura 17, observa-se uma banda em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ no espectro FTIR, associada às vibrações de estiramento das ligações C=C da estrutura gráfica, característica da rede sp^2 dos nanotubos

de carbono. Esse resultado é consistente com os dados de espectroscopia Raman, nos quais a banda G, localizada nessa mesma região, está relacionada à rede sp^2 dos nanotubos.

A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR na região de $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ para as amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30.

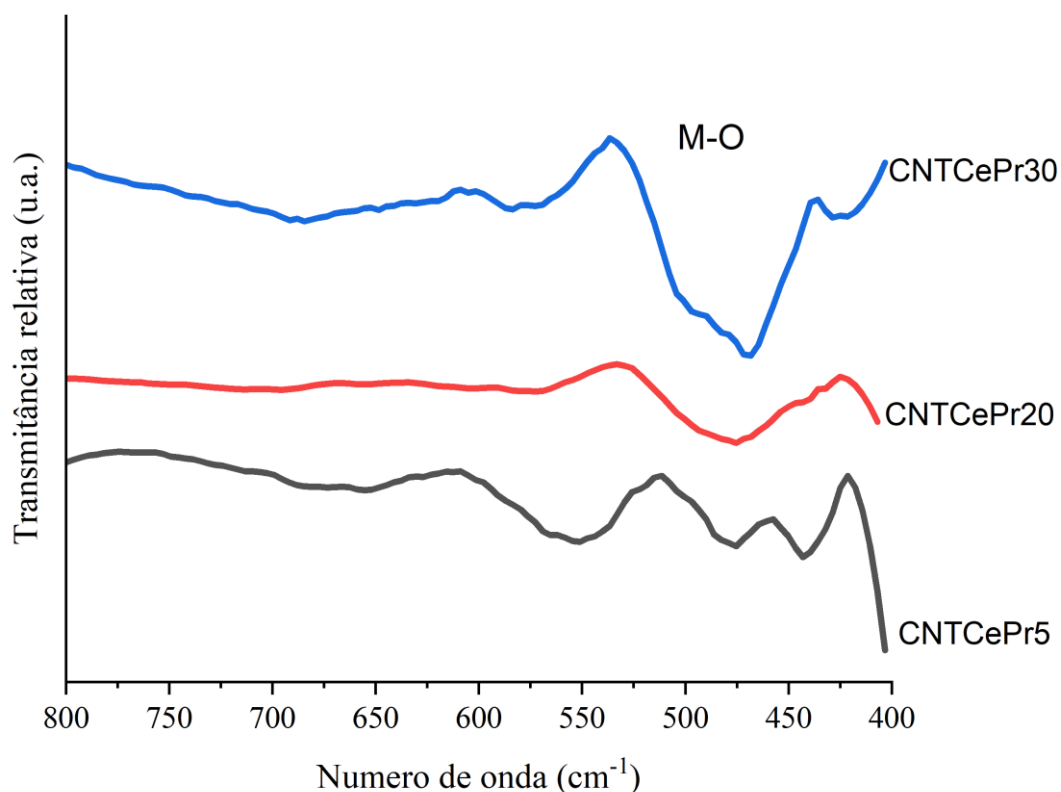


Figura 18 – Espectros de FTIR na região de $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ para as amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, com destaque para a faixa associada a vibrações envolvendo ligações metal–oxigênio (M–O).

Fonte: Autora

Conforme figura 18, os espectros de FTIR na região de $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ para as amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30. Nessa faixa espectral são observadas bandas associadas a vibrações envolvendo ligações metal–oxigênio (M–O), típicas de óxidos de terras raras. Resultados semelhantes são reportados na literatura para materiais à base de cério e praseodímio, nos quais bandas nessa região são atribuídas às vibrações Ce–O e Pr–O na rede do óxido (ESTHER JEYANTHI et al., 2015).

Observa-se que a amostra CNTCePr30 apresenta maior intensidade de absorção e melhor definição espectral na região de $\sim 450\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, enquanto as amostras CNTCePr5 e CNTCePr20 exibem sinais menos pronunciados. Essa faixa espectral é caracterizada pela sobreposição de múltiplos modos vibracionais associados a ligações metal–oxigênio (M–O), incluindo contribuições de Ce–O e Pr–O, o que dificulta a atribuição a uma única banda específica. (ESTHER JEYANTHI et al., 2015).

O aumento progressivo da intensidade da banda na região destacada, com o incremento do teor metálico, sugere maior contribuição vibracional associada às espécies inorgânicas presentes na superfície dos nanotubos. As posições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR para todas as amostras encontram-se resumidas na Tabela 4, permitindo a comparação das variações espectrais associadas aos diferentes tratamentos e concentrações de dopante.

Tabela 4 - Posições das bandas de absorção no espectro FTIR e atribuição dos grupos funcionais para as amostras estudadas.

Amostra	C=C (cm^{-1})	C=O (cm^{-1})	C–O (cm^{-1})	M–O (cm^{-1})
MWCNT	1589,04	1686,35	1095,27	468,16
CNTOx	1599,85	1740,41	1228,63	450,14
CNTCe	1556,60	1689,95	1091,67	486,18 / 587,10
CNTPr	1614,27	1700,77	1095,27	486,18
CNTCePr5	1603,45	1689,95	1062,84	554,66
CNTCePr20	1614,27	1700,77	1243,04 (1098,88)	482,58 (583,49)
CNTCePr30	1635,89	1700,77	1091,67	475,37

Fonte: Autora

Conforme apresentado na Tabela 4, a posição da banda atribuída ao grupo C=O permanece próxima de $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ nas amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, indicando ausência de modificação expressiva com o aumento da concentração de praseodímio. Por outro lado, a região associada às vibrações M–O apresenta contribuição mais evidente nas amostras com maior teor metálico, corroborando a tendência observada nas Figuras 17 e 18.

4.4 Estabilidade térmica dos materiais por TG

As curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) das amostras MWCNT e CNTOX são apresentadas na Figura 19.

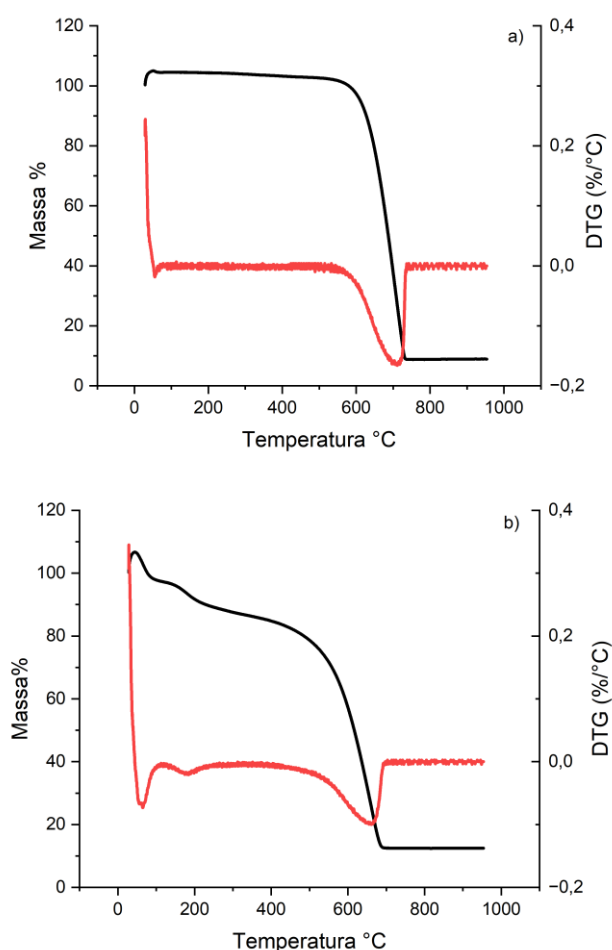


Figura 19 – Curvas termogravimétricas (TG e DTG) do nanotubo de carbono de paredes múltiplas a) MWCNTe do nanotubo oxidado b) CNTOX.

Fonte: Autora

Para a amostra MWCNT (Figura 19a), observa-se que a principal perda de massa ocorre na faixa de aproximadamente 600 a 750 °C, indicando elevada estabilidade térmica. O pico bem definido na curva de DTG, centrado em torno de 700 °C, está associado à decomposição da estrutura gráfica dos nanotubos.

Por outro lado, a amostra CNTOX (Figura 19b) apresenta perda de massa iniciada em temperaturas mais baixas, a partir de aproximadamente 200 °C, com um comportamento mais gradual até cerca de 650 °C, o que pode ser atribuído à presença de grupos funcionais introduzidos durante o processo de oxidação. A curva de DTG também evidencia eventos adicionais de degradação, relacionados à maior quantidade de defeitos estruturais.

De modo geral, os resultados indicam que o processo de oxidação reduz a estabilidade térmica dos nanotubos, promovendo a decomposição em temperaturas inferiores, conforme descrito na literatura para nanotubos funcionalizados (HIRSCH, 2002).

A temperatura de início de degradação térmica (Tonset) e a temperatura de máxima taxa de decomposição (Tmax) foram determinadas a partir das curvas de TG e DTG, respectivamente. Os valores obtidos indicam um deslocamento significativo para temperaturas menores na amostra CNTOX em comparação ao MWCNT. Observa-se que a temperatura de início de degradação (Tonset) diminui de aproximadamente 600 °C no MWCNT para cerca de 200–250 °C no CNTOX, enquanto a temperatura de máxima taxa de decomposição (Tmax) é reduzida de aproximadamente 700 °C para valores em torno de 600–650 °C. Esse comportamento evidencia a influência do processo de oxidação na redução da estabilidade térmica do material.

Na faixa de 150–200 °C, observa-se uma pequena perda de massa, mais evidente para a amostra CNTOX, atribuída à remoção de água adsorvida e espécies voláteis superficiais, comportamento típico de materiais carbonáceos com elevada área superficial (ZHANG et al., 2009).

As curvas TG e DTG das amostras CNTCe e CNTPr são apresentadas na Figura 20.

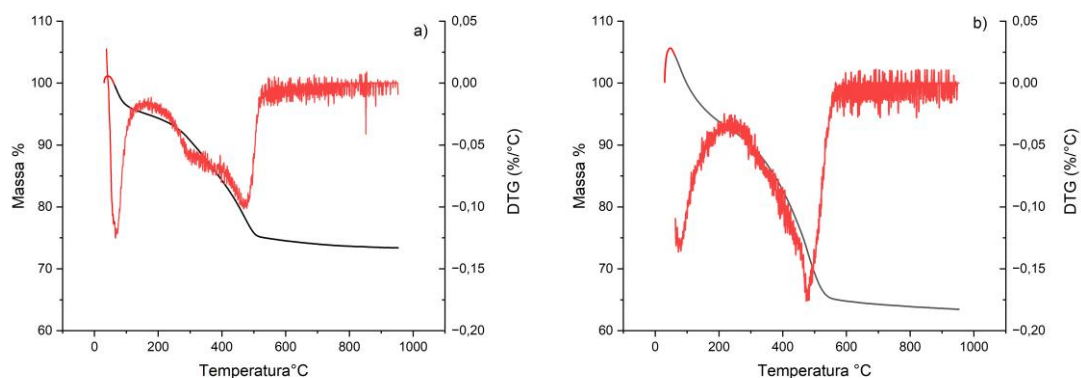


Figura 20 – Curvas termogravimétricas (TG e DTG) do nanotubo de carbono de paredes múltiplas a) CNTCe b) CNTPr.

Fonte: Autora

Observa-se na Figura 20 que as amostras apresentam comportamento térmico semelhante, com uma etapa principal de perda de massa associada à degradação da matriz carbonácea. No entanto, a amostra CNTCe (Figura 20a) exibe um evento adicional em temperaturas mais baixas na curva DTG, sugerindo a ocorrência de etapas de degradação parcialmente sobrepostas. Em contraste, a amostra CNTPr apresenta um perfil de DTG mais concentrado na etapa principal.

Diferenças também são observadas na temperatura de início da degradação térmica (Tonset), sendo maior para a CNTCe ($\approx 354\text{ }^{\circ}\text{C}$) em comparação à CNTPr ($\approx 307\text{ }^{\circ}\text{C}$), indicando maior estabilidade térmica do material contendo cério.

Apesar da amostra CNTCe (Figura 21a) apresentar um mínimo mais intenso na curva DTG na região de baixas temperaturas, em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, esse evento não corresponde à principal etapa de degradação térmica. Conforme observado na mesma figura, o processo predominante ocorre no segundo mínimo da DTG, localizado entre aproximadamente 450 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, o qual está diretamente associado à maior perda de massa evidenciada na curva TG.

A temperatura de máxima taxa de degradação (Tmax) apresenta valores próximos para ambas as amostras, cerca de $471\text{ }^{\circ}\text{C}$ para CNTCe e $477\text{ }^{\circ}\text{C}$ para CNTPr. No entanto, diferenças na forma e intensidade dos picos indicam variações no comportamento cinético de oxidação.

Esse comportamento pode estar associado à interação entre os óxidos metálicos e a superfície dos nanotubos, influenciando os processos oxidativos (ZHANG et al., 2009).

Além disso, materiais baseados em CeO_2 apresentam comportamento redox relacionado ao par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, o que pode influenciar os processos oxidativos superficiais (JAYAKUMAR et al., 2019).

Assim, a análise termogravimétrica evidencia que a natureza do metal incorporado influencia significativamente a estabilidade térmica e o comportamento de oxidação dos nanotubos modificados.

Com o objetivo de avaliar a influência da proporção entre cério e praseodímio nas propriedades térmicas do material, foram analisadas as amostras CNTCePr nas proporções de 5, 20 e 30%. As curvas TG e DTG correspondentes são apresentadas na Figura 21.

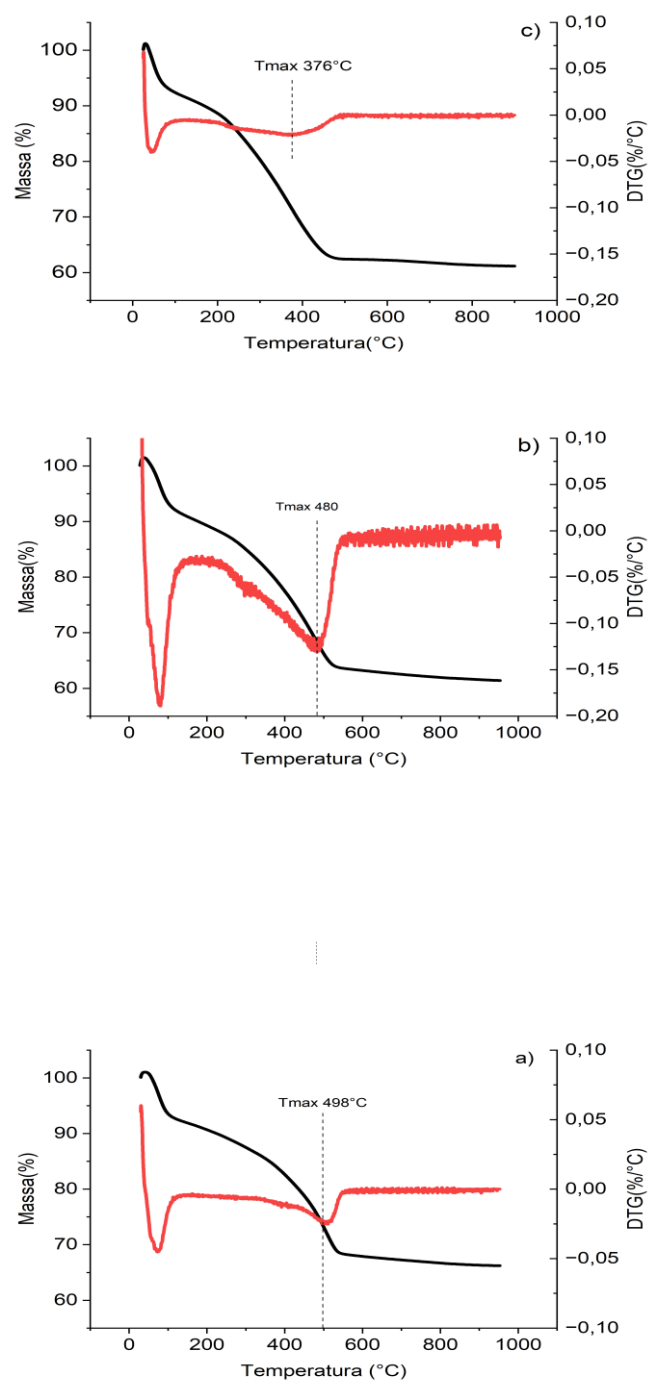


Figura 21 – Curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) das amostras: (a) CNTCePr5, (b) CNTCePr20 e (c) CNTCePr30. As linhas tracejadas indicam as temperaturas de máxima taxa de decomposição (T_{max}).

Fonte: Autora

Conforme a Figura 21, as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) das amostras CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30 evidenciam dois eventos de perda de massa. O primeiro, em baixas temperaturas ($\approx 80\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$), está associado à remoção de espécies superficiais e grupos oxigenados. O segundo, observado na faixa de aproximadamente $376\text{ a }498\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde à principal etapa de degradação, atribuída à oxidação da matriz carbonácea, conforme indicado pelos mínimos mais intensos das curvas de DTG (T_{max}). Observa-se ainda um deslocamento progressivo desse evento principal para temperaturas menores com o aumento do teor de praseodímio, indicando redução da estabilidade térmica das amostras. Após essa etapa, ocorre a estabilização da massa residual em temperaturas mais elevadas.

Os parâmetros térmicos obtidos, incluindo as variações de massa em diferentes faixas de temperatura, bem como os valores de T_{onset} e resíduo final, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros térmicos obtidos por TG/DTG das amostras CNTCePr(x)

Amostra	Δm (28–150 $^{\circ}\text{C}$) (%)	Δm 150–400 $^{\circ}\text{C}$ (%)	Δm 400–600 $^{\circ}\text{C}$ (%)	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	Resíduo (%)
CNTCePr5	8,2	9,28	14,72	352	498	66,24
CNTCePr20	1,19	21,4	14,29	275	480	61,45
CNTCePr30	9,41	22	6,17	227	376	61,19

Fonte: Autora

A análise das etapas de degradação evidencia diferenças significativas entre as amostras. Na região inicial (até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), a amostra CNTCePr20 apresentou menor variação de massa (1,19%), em comparação à CNTCePr5 (8,2%) e CNTCePr30 (9,41%), indicando menor quantidade de espécies voláteis superficiais.

Na faixa intermediária ($150\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$), as amostras CNTCePr20 (21,4%) e CNTCePr30 (22,0%) apresentaram maiores perdas de massa em relação à CNTCePr5 (9,28%), sugerindo maior presença de grupos funcionais oxigenados e defeitos estruturais.

Por outro lado, na etapa principal de degradação ($400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$), observa-se redução significativa da variação de massa para a amostra CNTCePr30 (6,17%), em comparação à CNTCePr5

(14,72%) e CNTCePr20 (14,29%), indicando possível diminuição da fração carbonácea ou maior reatividade do material.

Comparando-se as amostras, observa-se que a CNTCePr5 apresenta maior estabilidade térmica, evidenciada pelo deslocamento do início da degradação para temperaturas mais elevadas (Tonset 352 °C), em relação às amostras CNTCePr20 (275 °C) e CNTCePr30 (227 °C).

Esse comportamento indica que menores proporções de Ce/Pr favorecem maior resistência à oxidação da matriz carbonácea. À medida que o teor metálico aumenta, observa-se redução da estabilidade térmica, possivelmente associada ao efeito catalítico dos óxidos metálicos, que podem facilitar os processos oxidativos do carbono.

Os valores de resíduo indicam a presença de fração inorgânica significativa, associada aos óxidos metálicos remanescentes após a combustão da fase carbonácea, sendo ligeiramente superior para a amostra CNTCePr5 (~66%) em comparação às amostras CNTCePr20 e CNTCePr30 (~61%).

Resultados semelhantes são relatados na literatura para sistemas baseados em nanotubos de carbono modificados com óxidos metálicos, nos quais a presença de fases inorgânicas pode alterar a estabilidade térmica do material devido à interação entre os óxidos e a estrutura carbonácea (HOU; LIU; CHENG, 2008; ZHANG et al., 2009)

4.5 Análise composicional por EDS

A composição elementar das amostras foi investigada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). No entanto, os materiais analisados sejam predominantemente constituídos por carbono, esse elemento não foi identificado nos espectros EDS obtidos, uma vez que o sistema utilizado apresenta limitações na detecção de elementos leves. Dessa forma, a análise por EDS foi empregada principalmente para confirmar a presença dos elementos metálicos incorporados aos nanotubos de carbono, fornecendo informações qualitativas sobre a composição elementar das amostras.

A Figura 22 apresenta os espectros de EDS das amostras MWCNT, CNTCe, CNTPr e CNTCePr

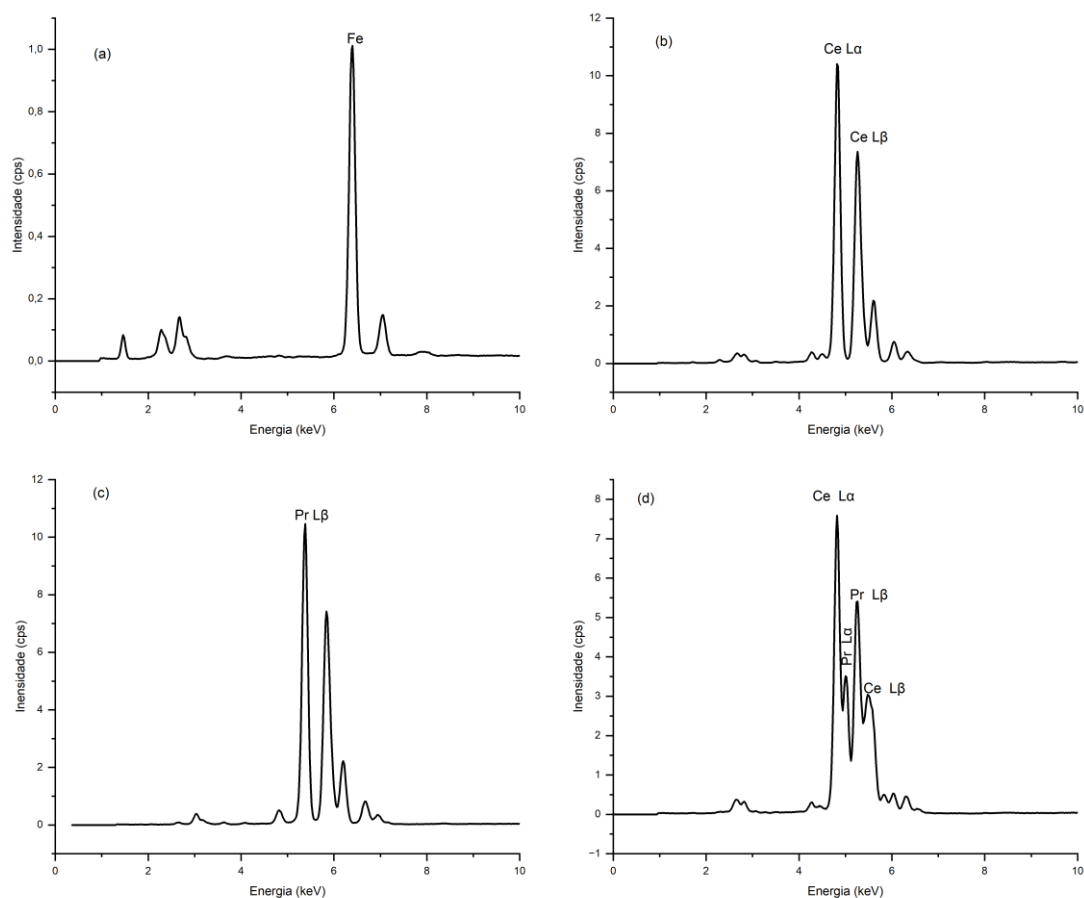


Figura 22 – Espectros de EDS das amostras MWCNT (a), CNTCe (b), CNTPr (c) e CNTCePr30 (d), na faixa de 0 a 10 keV, evidenciando as linhas características de Ce e Pr.

Fonte: Autora

Conforme Figura 22 os espectros de EDS das amostras MWCNT, CNTCe, CNTPr e CNTCePr, exibidos na faixa de energia entre 0 e 10 keV, região na qual se encontram as principais linhas características dos elementos terras raras investigados. Essa faixa de energia inclui principalmente as transições da série L de elementos como cério (Ce) e praseodímio (Pr), comumente empregadas na identificação desses elementos em análises por espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS).

No espectro da amostra CNTCe, observam-se picos em aproximadamente 4,84; 5,26; 5,58 e 6,04 keV, atribuídos às transições da linha L do cério, confirmando a presença desse elemento no material funcionalizado. Esses valores são consistentes com as energias características reportadas para o Ce, cujas linhas $L\alpha$, $L\beta$ e $L\gamma$ situam-se aproximadamente entre 4,8 e 6,1 keV. Para a amostra CNTPr, são identificados sinais na região entre 5 e 6 keV, associados às

transições da linha L do praseodímio, indicando a incorporação desse elemento na superfície dos nanotubos de carbono. A identificação dessas linhas é amplamente empregada para caracterizar elementos terras raras em materiais nanoestruturados e óxidos mistos contendo Ce e Pr (ESTHER JEYANTHI et al., 2015; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Nas amostras CNTCePr, os espectros evidenciam simultaneamente sinais atribuídos ao Ce e ao Pr, indicando a presença conjunta desses elementos no material obtido. Em particular, a amostra CNTCePr30 apresenta picos mais evidentes nessa região de energia, sugerindo maior contribuição das espécies de terras raras no material. Esse comportamento pode estar relacionado à maior quantidade ou melhor dispersão dos óxidos de cério e praseodímio na superfície dos nanotubos de carbono, favorecendo a intensidade dos sinais detectados por EDS. Resultados semelhantes têm sido reportados para materiais contendo óxidos mistos de Ce–Pr, nos quais a presença simultânea desses elementos é confirmada por técnicas de espectroscopia de raios X (ESTHER JEYANTHI et al., 2015b) .

De modo geral, os resultados de EDS corroboram a modificação química dos nanotubos de carbono e indicam que o processo de síntese foi eficaz na incorporação de cério e praseodímio, evidenciando a formação dos materiais híbridos CNTCe, CNTPr e CNTCePr.

O EDS confirmou qualitativamente a presença de Ce e Pr nas amostras modificadas. Embora as linhas características desses elementos possam ser observadas no espectro, a proximidade energética das transições da série L das terras-raras limita a distinção precisa entre essas linhas e a determinação do estado químico dos elementos. Assim, a avaliação da composição superficial e dos estados químicos foi posteriormente investigada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

4.6 Estados químicos superficiais por XPS

A técnica de XPS é amplamente utilizada para a caracterização de superfícies devido à sua elevada sensibilidade química e capacidade de fornecer informações sobre os estados eletrônicos dos elementos presentes na região superficial do material, tipicamente nos primeiros nanômetros de profundidade. Dessa forma, essa técnica permite avaliar não apenas a presença dos elementos, mas também suas interações químicas e estados de oxidação (STEVIE; DONLEY, 2020)

No presente trabalho, a análise foi direcionada principalmente às regiões espectrais associadas aos elementos C 1s, O 1s, Ce 3d e Pr 3d, com o objetivo de compreender as modificações químicas induzidas pela incorporação das terras-raras na estrutura dos nanotubos de carbono.

A Figura 23 apresenta os espectros XPS survey da amostras.

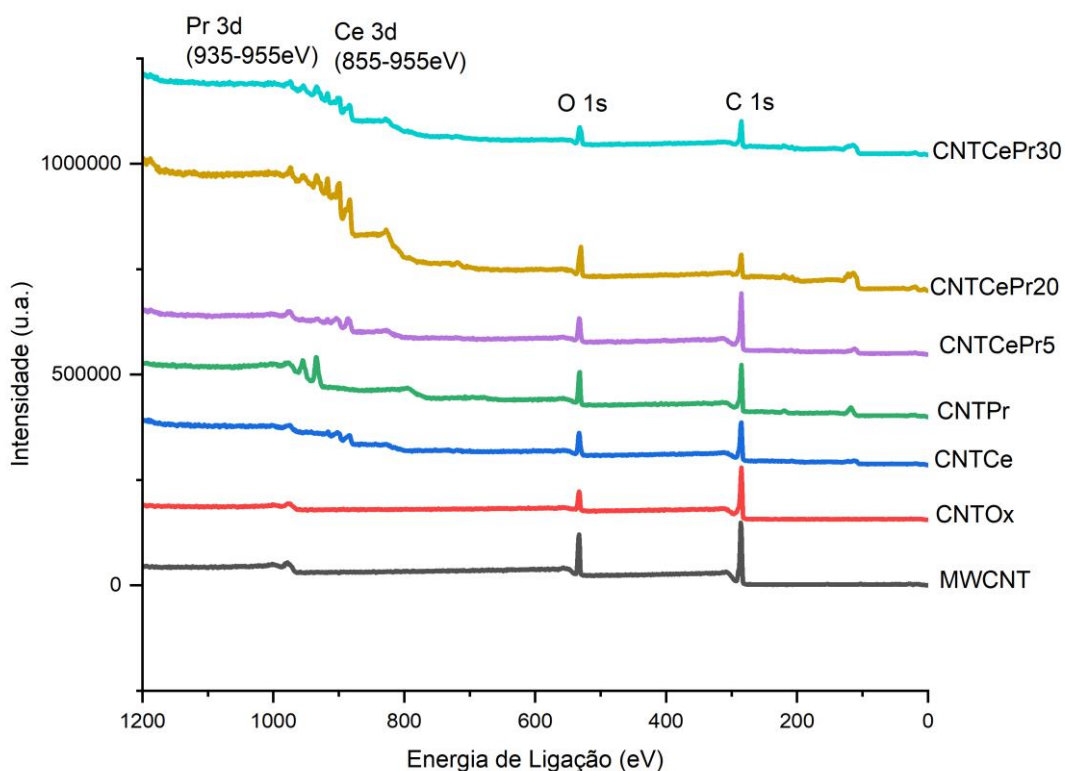


Figura 23 – Espectros XPS survey das amostras MWCNT, CNTOx, CNTCe, CNTPr e da série CNTCePr (5, 20 e 30%).

Fonte: Autora

Os espectros XPS survey da figura 23 evidenciam a presença dos picos característicos de C 1s (~284,8 eV) e O 1s (~532 eV) em todas as amostras. Nas amostras modificadas com terras raras observam-se adicionalmente as regiões Ce 3d (885–920 eV) e Pr 3d (930–955 eV), confirmando a incorporação desses elementos na superfície dos nanotubos de carbono (STEVIE; DONLEY, 2020).

O espectro XPS da amostra MWCNT apresenta um pico intenso em aproximadamente 284,8 eV, atribuído ao nível C 1s, característico do carbono grafítico presente na estrutura dos nanotubos. Observa-se também um pico em torno de 532 eV, correspondente ao nível O 1s, associado a grupos oxigenados superficiais, comumente encontrados em nanotubos de carbono comerciais. A ausência de outros picos significativos indica elevada pureza superficial do material, predominantemente constituído por carbono (VICKERMAN; GILMORE, 2009).

Para a amostra CNTOx, observa-se comportamento semelhante, com a presença dos picos característicos de C 1s (~284,8 eV) e O 1s (~532 eV). No entanto, verifica-se aumento relativo da intensidade do sinal de O 1s, associado à introdução de grupos funcionais oxigenados durante o processo de oxidação, evidenciando a modificação da superfície dos nanotubos (VICKERMAN; GILMORE, 2009).

A Figura 24 apresenta os espectros XPS de alta resolução da região C 1s para as amostras MWCNT e CNTOx

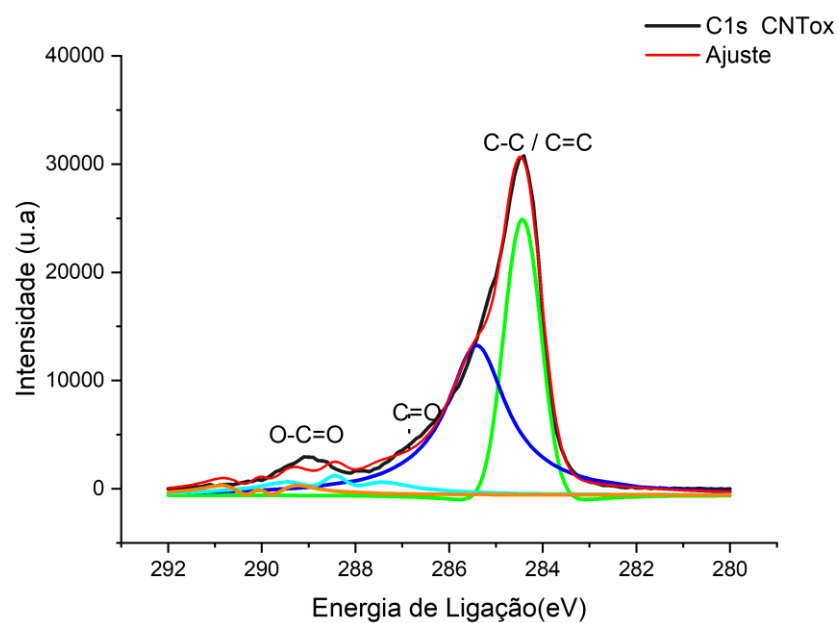
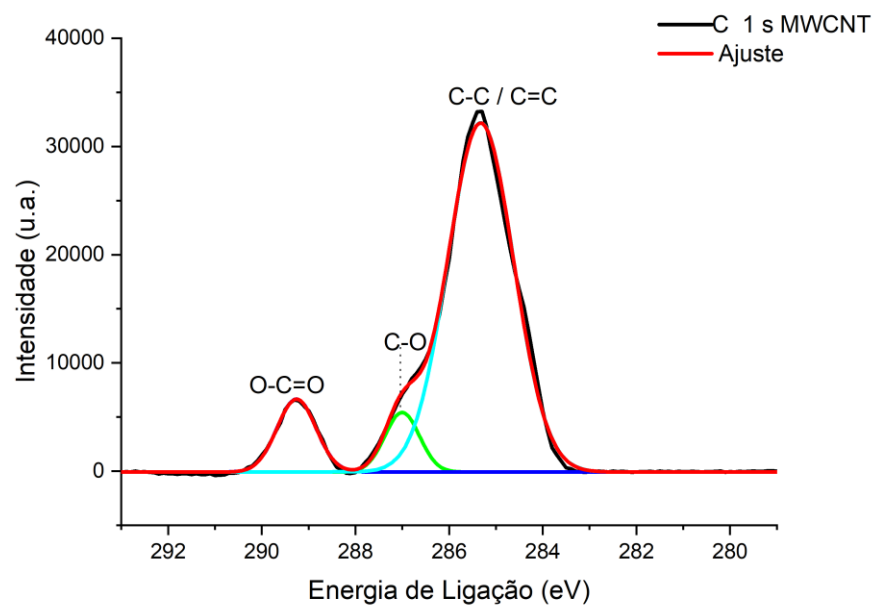


Figura 24 – Espectros XPS de alta resolução da região C 1s das amostras MWCNT e CNTox, com deconvolução dos picos

.Fonte: Autora

A Figura 24 apresenta os espectros XPS de alta resolução da região C 1s para as amostras MWCNT e CNTOx. Para o MWCNT, observa-se predominância do pico associado às ligações C–C/C=C (284,5 eV), com contribuições menores de grupos oxigenados

Já a amostra CNTOx apresenta aumento significativo das componentes em maiores energias de ligação, atribuídas aos grupos C=O (288,4 eV) e O–C=O (289,2 eV), evidenciando a modificação superficial dos nanotubos após o processo de oxidação.

Para as amostras modificadas com terras raras, a análise detalhada da região C 1s foi realizada utilizando a amostra CNTCePr30 como representativa da série conforme Figura 25, por apresentar melhor definição espectral e maior intensidade dos sinais. As deconvoluções completas das demais amostras são apresentadas no Apêndice B , enquanto as contribuições relativas dos diferentes componentes são adiscutidas com base na análise semi-quantitativa apresentada na Tabela 4.

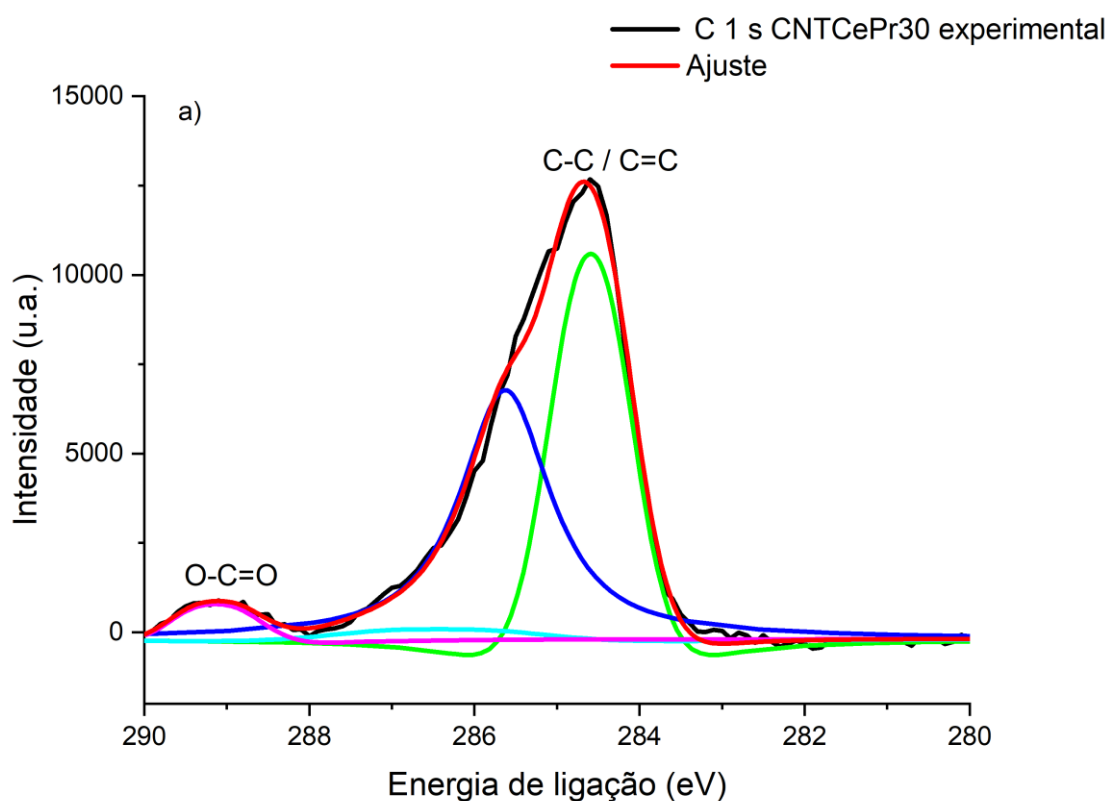


Figura 25 – Espectros XPS C 1s deconvoluido da amostra CNTCePr 30

Fonte: Autora

A deconvolução do espectro C 1s da amostra CNTCePr30, apresentada na Figura 25, permite identificar diferentes ambientes químicos do carbono presentes na superfície do material. O componente principal localizado em aproximadamente 284,8 eV é atribuído ao carbono grafítico (C–C/C=C, sp^2), característico da estrutura dos nanotubos de carbono. Observa-se também a presença de um componente em torno de 285–286 eV, associado ao carbono não grafítico (C–C, sp^3), relacionado a defeitos estruturais na rede carbônica, de acordo com valores reportados na literatura (VICKERMAN; GILMORE, 2009). Além disso, em energias de ligação mais elevadas, observa-se a presença de uma banda de baixa intensidade associada a grupos oxigenados, bem como contribuições atribuídas a espécies do tipo O–C=O, indicando a presença de grupos funcionais introduzidos durante o processo de funcionalização dos nanotubos, os quais favorecem a interação entre a superfície carbonácea e as espécies metálicas depositadas (DATSYUK et al., 2008).

A Figura 26 apresenta o espectro XPS O 1s deconvoluído da amostra CNTCePr30, evidenciando as diferentes contribuições químicas associadas aos grupos oxigenados presentes na superfície do material.

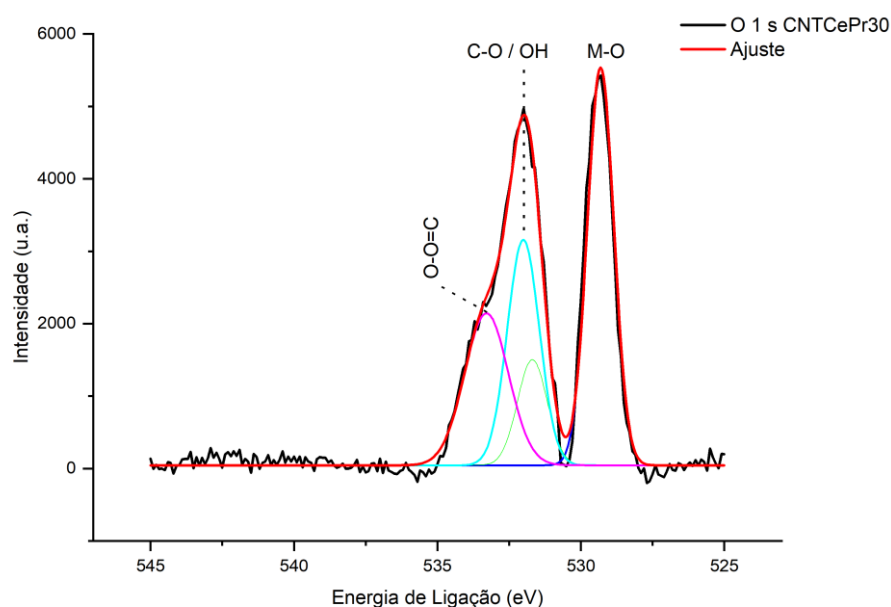


Figura 26 – Espectros XPS O 1s deconvoluído da amostra CNTCePr 30.

Fonte: Autora

Na Figura 26, a deconvolução da região O 1s evidencia a presença de múltiplos componentes, indicando diferentes ambientes químicos do oxigênio na superfície do material. O pico observado em aproximadamente 529–530 eV é atribuído a ligações metal–oxigênio (M–O), associadas às espécies óxidas de cério e praseodímio presentes na superfície dos nanotubos

Em energias de ligação mais elevadas (531–533 eV), observa-se a presença de componentes associados a grupos oxigenados superficiais, incluindo espécies do tipo C–O/OH, bem como contribuições adicionais relacionadas a diferentes ambientes químicos do oxigênio. Além disso, a componente em maiores energias (533 eV) pode ser atribuída a espécies do tipo O–C=O e/ou moléculas de água adsorvidas na superfície do material.

Esses resultados estão em concordância com a literatura para sistemas baseados em nanotubos de carbono modificados com óxidos de cério, nos quais múltiplas contribuições na região O 1s são observadas devido à coexistência de espécies metal–oxigênio e grupos funcionais oxigenados. A Figura 26 apresenta o espectro de alta resolução da região Pr 3d para as amostras analisadas. A análise dessa região é essencial para a identificação dos estados de oxidação do praseodímio, que pode coexistir nas formas Pr^{3+} e Pr^{4+} . A deconvolução dos picos permite avaliar a distribuição dessas espécies na superfície do material, fornecendo informações importantes sobre a estrutura eletrônica e possíveis interações com a matriz de carbono e os demais elementos presentes (ENTERRÁ M. et al., 2016).

A Figura 27 apresenta o espectro XPS Pr 3d deconvoluído da amostra CNTCePr30, evidenciando as contribuições associadas aos níveis eletrônicos Pr3d 5/2 e Pr3d 3/2 do praseodímio presente na superfície do material.

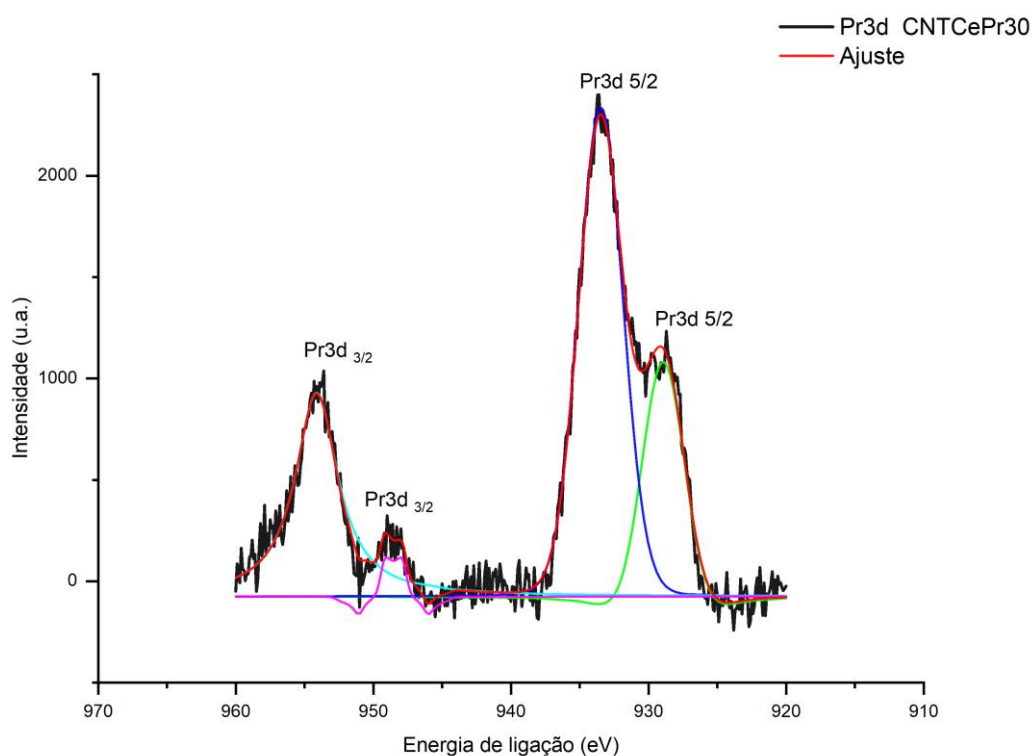


Figura 27 – Espectros XPS Pr 3d deconvoluido da amostra CNTCePr 30.

Fonte: Autora

Conforme Figura 27, o espectro XPS da região Pr 3d apresenta dois conjuntos principais correspondentes aos níveis Pr 3d_{5/2} (~933 eV) e Pr 3d_{3/2} (~953 eV), característicos do desdobramento spin-órbita do praseodímio. Resultados semelhantes são reportados na literatura para óxidos de praseodímio, nos quais a presença de estados mistos (Pr³⁺/Pr⁴⁺) está associada a espectros mais complexos na região Pr 3d, com múltiplas contribuições e picos satélites (KANG; MIN; SOHN, 2015). Observa-se que o ajuste da região Pr 3d foi mais satisfatório para a amostra CNTCePr30, que apresentou maior intensidade de sinal e melhor definição dos picos. Nas demais amostras, o ajuste não apresentou a mesma qualidade, possivelmente devido à menor intensidade dos sinais, à sobreposição entre componentes e à complexidade característica da região Pr 3d. Dessa forma, a análise foi conduzida de maneira qualitativa, priorizando a identificação da presença do praseodímio, não sendo possível distinguir de forma clara os estados de oxidação Pr³⁺ e Pr⁴⁺. A incorporação de praseodímio juntamente com o cério pode favorecer a formação de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio, conforme reportado na literatura para sistemas de céria dopada com terras raras (ESTHER JEYANTHI et al., 2015c), o que está em concordância com a presença de Ce³⁺

observada no espectro Ce 3d. A Figura 28 apresenta o espectro de alta resolução da região Ce 3d das amostras analisadas. Essa região é fundamental para a identificação dos estados de oxidação do cério (Ce^{3+} e Ce^{4+}), permitindo avaliar a distribuição dessas espécies na superfície do material.

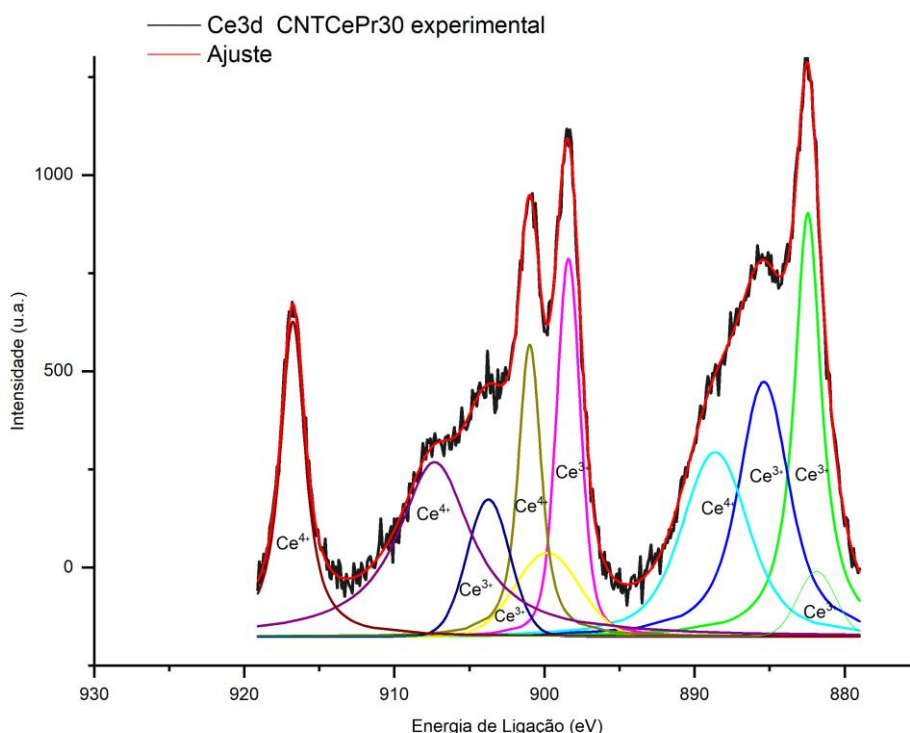


Figura 28 – Espectros XPS Ce 3d deconvoluido da amostra CNTCePr 30.

Fonte: Autora

Os espectros de XPS da figura 28 foram deconvoluídos para identificar os diferentes estados químicos presentes nas amostras. A análise das áreas relativas dos picos ajustados foi utilizada para estimar, de forma semi-quantitativa, a contribuição de cada espécie química. Para a região Ce 3d, a soma das áreas dos picos atribuídos a Ce^{3+} e Ce^{4+} permitiu uma estimativa da proporção relativa entre esses estados de oxidação. A Tabela 6 apresenta a contribuição relativa (%) dos componentes químicos obtidos a partir da deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS (C 1s, O 1s, Ce 3d e Pr 3d). Os valores foram calculados com base nas áreas dos picos ajustados, permitindo uma análise semi-quantitativa das espécies presentes. Os espectros deconvoluídos completos estão apresentados no Apêndice B visando manter a organização do texto principal devido ao grande número de gráficos.

Tabela 6 - Contribuição relativa (%) dos componentes obtidos por deconvolução dos espectros XPS (C1s, O1s, Ce3d e Pr3d) das amostras de nanotubos de carbono modificados

Amostra	C grafítico sp ² (%)	C defeituoso sp ³ (%)	C–O (%)	C=O / O–C=O (%)	C–O + C=O (%)	O1s M– O (%)	O1s C– O/H ₂ O (%)	Ce ³⁺ (%)	Ce ⁴⁺ (%)	Pr (3d)
MWCNT	28,15	38,85	30	2,98	33	–	–	–	–	–
CNTOx	33,43	52,56	–	14	14	–	–	–	–	–
CNTCe	42,15	3,09	47,95	6,79	54,74	40,68	59,31	43,91	5,09	–
CNTPr	36,44	51,8	–	11,75	11,75	9,74	90,3	–	–	Presente
CNTCePr5	50,64	29,47	15,64	4,24	19,88	9,98	90,02	51,73	48,27	Presente
CNTCePr20	73,05	9,03	12,78	5,12	17,9	47,23	52,76	31,74	68,26	Presente
CNTCePr30	42,82	51,99	3,56	55,55	59,11	15,96	84,04	31,15	68,85	Presente

Fonte: Autora.

Na Tabela 6, os valores referentes às áreas relativas obtidas a partir da deconvolução dos espectros de XPS dos dados de C 1s, O 1s e Ce 3d foram avaliados de forma semiquantitativa, com base nas áreas relativas dos componentes ajustados. A presença de praseodímio foi confirmada pela região Pr 3d (920–960 eV). De modo geral, os espectros apresentaram boa qualidade de ajuste para as amostras CNTPr, CNTCePr20 e CNTCePr30, permitindo uma análise mais confiável dos componentes. No entanto, a amostra CNTCePr5 apresentou elevado nível de ruído, o que limita a interpretação detalhada dos estados de oxidação nessa região.

A Tabela 6 apresenta a contribuição percentual dos diferentes estados químicos obtidos a partir da deconvolução dos espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para as amostras de nanotubos de carbono modificados. A análise da região C1s permite identificar diferentes ambientes químicos do carbono, incluindo carbono grafítico sp^2 (C=C), carbono defeituoso ou saturado sp^3 (C–C), além de espécies oxigenadas como C–O e C=O/O–C=O. De modo geral, o espectro C1s de nanotubos de carbono é dominado pela contribuição do carbono sp^2 , característica da estrutura grafítica dos nanotubos. Observa-se que a amostra MWCNT apresenta elevada contribuição de carbono grafítico, enquanto a amostra oxidada (CNTOx) apresenta aumento significativo das contribuições associadas a grupos oxigenados, particularmente C–O e C=O/O–C=O, indicando a introdução de grupos funcionais oxigenados na superfície dos nanotubos após o processo de oxidação, conforme observado na literatura (SILVA et al., ano).

Após a incorporação dos óxidos metálicos contendo cério e praseodímio, observa-se modificação na composição química superficial das amostras, evidenciada tanto pelas contribuições do espectro C1s quanto pela análise da região O1s. A presença de componentes atribuídos a ligações metal–oxigênio (M–O) no espectro O1s confirma a formação de espécies oxidadas na superfície do material. Picos na região de aproximadamente 529–530 eV são comumente associados ao oxigênio de rede em óxidos metálicos, como CeO_2 , conforme descrito na literatura (ENTERRÍA et al., ano). Esse resultado indica a interação entre os grupos oxigenados dos nanotubos e os óxidos metálicos depositados, favorecendo a ancoragem e estabilização das espécies contendo Ce e Pr.

A análise da região Ce3d revela a coexistência dos estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} nas amostras contendo cério. A predominância de Ce^{4+} é consistente com a formação de CeO_2 (ESTHER JEYANTHI et al., 2015c; PAPARAZZO, 2017), enquanto a presença de Ce^{3+} está associada à existência de vacâncias de oxigênio e defeitos estruturais na rede cristalina do óxido. Essas vacâncias desempenham papel importante na reatividade superficial e podem influenciar

diretamente as propriedades catalíticas e eletrônicas dos materiais (PAPARAZZO, 2017b). Dessa forma, a coexistência dos diferentes estados de oxidação sugere um equilíbrio entre estabilidade estrutural e atividade superficial.

Além disso, a presença de praseodímio nas amostras contendo Ce e Pr é confirmada pela região Pr 3d do espectro XPS, indicando a incorporação desse elemento na superfície dos nanotubos modificados (KANG; MIN; SOHN, 2015). A coexistência de diferentes estados de oxidação e a formação de ligações metal-oxigênio sugerem a formação de um sistema heterogêneo de óxidos suportados sobre nanotubos de carbono funcionalizados, o que está em concordância com os resultados obtidos pelas demais técnicas de caracterização empregadas neste trabalho. Entre as amostras modificadas com terras raras, a amostra CNTCePr20 apresentou a maior contribuição relativa de carbono grafítico sp^2 (73,05%), acompanhada de menor participação de carbono defeituoso sp^3 (9,03%) em comparação às demais amostras funcionalizadas. Esse comportamento sugere uma maior preservação da rede grafítica dos nanotubos de carbono após o processo de modificação superficial. Observa-se também que a contribuição de grupos oxigenados (C-O e C=O/O-C=O) nesta amostra é inferior à observada para a amostra CNTCePr30, indicando que a incorporação das espécies metálicas pode ter ocorrido de forma mais equilibrada, sem promover excessiva desordem estrutural na superfície dos nanotubos. De modo geral, os resultados de XPS estão em concordância com as demais técnicas de caracterização empregadas, confirmando a formação de materiais híbridos constituídos por nanotubos de carbono funcionalizados e óxidos de terras raras dispersos na superfície.

.4.7 Análise morfológica por TEM

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para investigar a morfologia dos nanotubos de carbono e a distribuição das nanopartículas contendo terras raras na superfície do material. Essa técnica permite observar diretamente a estrutura tubular dos nanotubos e avaliar a dispersão das partículas metálicas depositadas (WILLIAMS; CARTER, 2009).

A Figura 29 apresenta as micrografias de TEM das diferentes amostras analisadas, possibilitando avaliar as alterações morfológicas promovidas pelos processos de

funcionalização e modificação dos nanotubos de carbono, além da distribuição das espécies metálicas presentes no material.

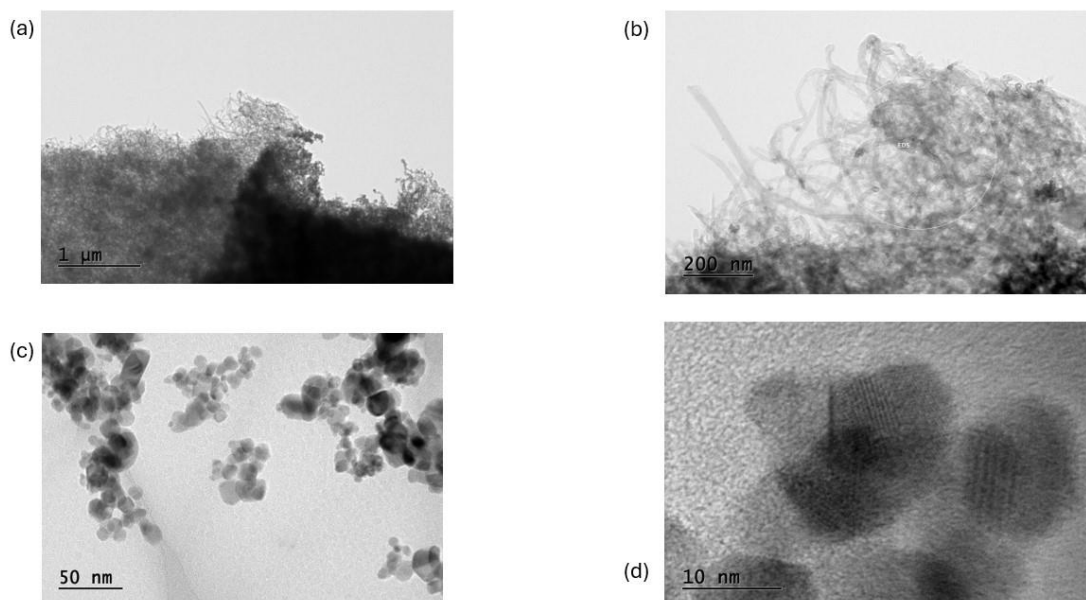


Figura 29 – Micrografias de TEM das amostras: (a) MWCNT, (b) CNTOx, (c) nanotubos modificados e (d) amostra contendo espécies metálicas.

Fonte: Autora

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão na Figura 29 evidenciam a morfologia típica dos nanotubos de carbono, caracterizada pela formação de uma rede entrelaçada de estruturas tubulares. Na Figura 29(a), observam-se aglomerados de nanotubos formando estruturas densamente entrelaçadas, enquanto na Figura 29(b) é possível identificar nanotubos individuais e pequenos feixes, evidenciando a morfologia filamentosa característica desses materiais.

A Figura 29(c) mostra nanotubos mais dispersos, formando pequenos agregados, nos quais ainda é possível distinguir claramente a estrutura tubular. Já na Figura 29(d), observam-se estruturas arredondadas, com maior contraste, associadas aos nanotubos, atribuídas à presença de partículas metálicas depositadas na superfície do material após o processo de modificação em meio básico.

Essas partículas são compatíveis com a incorporação de espécies contendo cério e praseodímio, conforme confirmado pelas análises de EDS e XPS apresentadas nas seções anteriores. De modo geral, as micrografias confirmam a morfologia característica de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), cuja estrutura consiste em múltiplas camadas de grafeno

enroladas concentricamente A preservação da estrutura tubular após os processos de oxidação e modificação indica que o tratamento ocorreu predominantemente na superfície dos nanotubos, promovendo a funcionalização do material sem comprometer sua integridade estrutural.

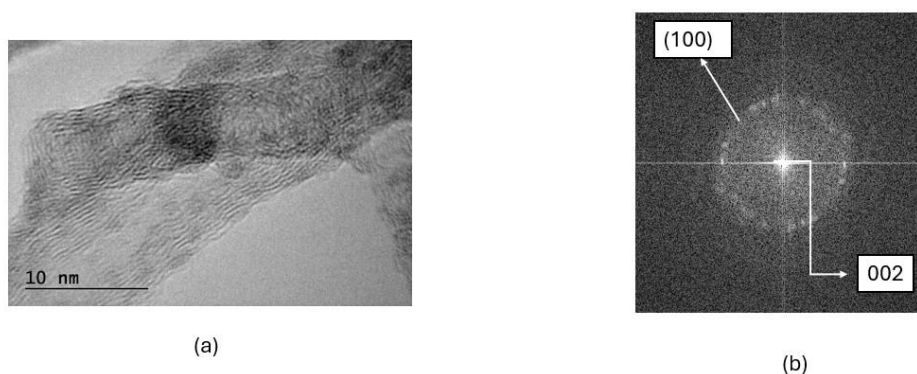


Figura 30 – Micrografia de alta resolução por microscopia eletrônica de transmissão a) (HRTEM) e padrão de difração eletrônica de área selecionada b) (SAED) dos nanotubos de carbono modificados com cério e praseodímio

Fonte: Autora

A micrografia de alta resolução obtida por microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM), apresentada na Figura 30a, evidencia planos grafíticos paralelos característicos da estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Esses planos correspondem ao empilhamento de camadas de grafeno associado ao plano cristalográfico (002) do grafite. A análise da imagem indica espaçamento interplanar aproximado de $\sim 0,32$ nm, valor compatível com o espaçamento típico do plano (002) do grafite ($\sim 0,34$ nm), frequentemente observado em nanotubos de carbono com estrutura grafítica bem-organizada (RATHINAVEL ET AL, 2021).

O padrão de difração eletrônica de área selecionada (SAED), mostrado na Figura 30b, apresenta anéis concêntricos bem definidos, característicos de materiais grafíticos policristalinos. O anel mais interno pode ser associado ao plano (002) do grafite, enquanto os anéis externos são atribuídos aos planos (100) e (101) da rede hexagonal do carbono. A presença desses anéis indica boa cristalinidade da estrutura grafítica e orientação aleatória dos domínios cristalinos presentes nos nanotubos de carbono (RATHINAVEL ET AL, 2021)

Esses resultados demonstram que os nanotubos de carbono preservam sua estrutura gráfica após os processos de oxidação e modificação com espécies de cério e praseodímio. A manutenção dos planos gráficos observados na imagem HRTEM e dos anéis de difração no padrão SAED indica que as modificações ocorreram predominantemente na superfície dos nanotubos, sem provocar desestruturação significativa da rede gráfica.

4.8 Sensores

4.8.1 Detecção dos Sensores ao VOC Acetona

A resposta dos sensores produzidos a partir das amostras de nanotubos de carbono modificados depositadas sobre fita flat foi avaliada frente a diferentes compostos orgânicos voláteis (VOCs), especificamente acetona, etanol e metanol, com o objetivo de investigar o potencial dessas amostras para aplicações em detecção de gases (TOMÍĆ et al., 2021). As medidas foram realizadas utilizando as amostras CNTOx, CNTCe, CNTPr, CNTCePr5, CNTCePr20 e CNTCePr30, sendo analisada a variação do sinal elétrico dos sensores quando expostos a diferentes concentrações dos analitos. Os sinais completos de resposta dos sensores para todos os compostos orgânicos voláteis avaliados são apresentados no Apêndice A.

Os experimentos foram conduzidos em concentrações variando de 0,5 a 50 ppm. Entretanto, observou-se que, para concentrações inferiores a 10 ppm, alguns sensores apresentaram aumento significativo de ruído no sinal, motivo pelo qual as análises comparativas foram realizadas principalmente no intervalo de 10 a 50 ppm.

Os sinais obtidos foram inicialmente tratados por suavização (smooth) para reduzir o ruído experimental, sendo posteriormente extraídos os valores de altura dos picos correspondentes à resposta do sensor para cada concentração analisada. Esses valores foram utilizados para construção dos gráficos de resposta dos sensores e para as análises estatísticas subsequentes.

Para evitar redundância na apresentação dos resultados, são mostrados apenas gráficos representativos das respostas dos sensores, enquanto os parâmetros quantitativos obtidos a partir das curvas de calibração, como sensibilidade e coeficiente de determinação (R^2), são apresentados nas tabelas correspondentes.

A Figura 31 apresenta os perfis dinâmicos de resposta dos sensores frente à acetona, em que cada ciclo corresponde à exposição do sensor a diferentes concentrações do analito, variando de 10 a 50 ppm. Os sinais completos das demais amostras para acetona, etanol e metanol

encontram-se

apresentados

no

Apêndice

A.

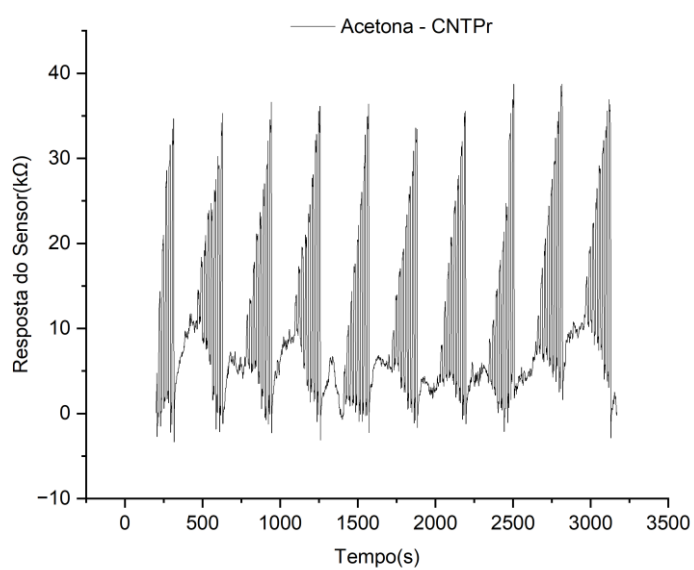
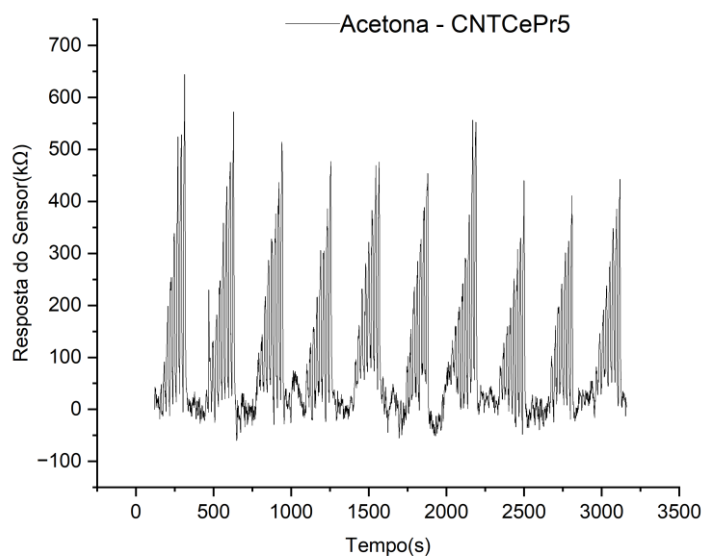


Figura 31 – Perfis dinâmicos de resposta dos sensores CNTCePr5 e CNTPr à acetona em função do tempo, apresentados em gráficos separados para melhor visualização

Fonte: Autora

A Figura 31 apresenta a resposta dinâmica dos sensores CNTPr e CNTCePr30 durante ciclos de exposição à acetona. Observa-se a formação de picos bem definidos na resistência elétrica dos sensores durante a exposição ao analito, seguida de recuperação parcial do sinal após a remoção do gás. Esse comportamento é característico de sensores resistivos, nos quais a interação entre as moléculas do VOC e a superfície do material provoca variações na resistência elétrica do dispositivo (TOMIC et al., 2021).

A partir dos perfis de resposta dinâmica dos sensores, como exemplificado na Figura 30, foi possível determinar a intensidade de resposta para diferentes concentrações dos compostos orgânicos voláteis avaliados. Para cada concentração analisada, foram registradas múltiplas leituras do sinal do sensor, sendo considerados os valores máximos de resposta obtidos em cada ciclo para determinar a magnitude da resposta do dispositivo.

Além disso, nota-se que ambos os sensores apresentam comportamento reprodutível ao longo dos ciclos, conforme evidenciado pela repetição dos picos de resposta observados na Figura 30. O sensor CNTPr (Figura 30b) apresenta picos mais definidos e maior estabilidade da linha de base, enquanto o sensor CNTCePr5 (Figura 30a) apresenta comportamento semelhante, porém com maior dispersão do sinal. Esses resultados sugerem que a presença de praseodímio influencia a interação com a acetona, afetando a resposta do sensor.

Por outro lado, a amostra CNTCe não apresentou resposta detectável nas condições experimentais empregadas, não sendo observada variação significativa da resistência elétrica ao longo dos ciclos de exposição à acetona. Esse comportamento indica que, nessas condições, a presença isolada de cério não é suficiente para promover interação significativa com as moléculas de acetona. Comportamento semelhante foi observado para os demais analitos avaliados (etanol e metanol), para os quais o sensor CNTCe também não apresentou resposta detectável.

A altura de todos os picos de resposta obtidos em cada concentração foi utilizada como parâmetro para quantificar a resposta dos sensores, sendo posteriormente calculada a resposta média para cada condição analisada. A Figura 32 apresenta a variação da resposta média dos

sensores CNTPr e CNTCePr30 em função da concentração de acetona.

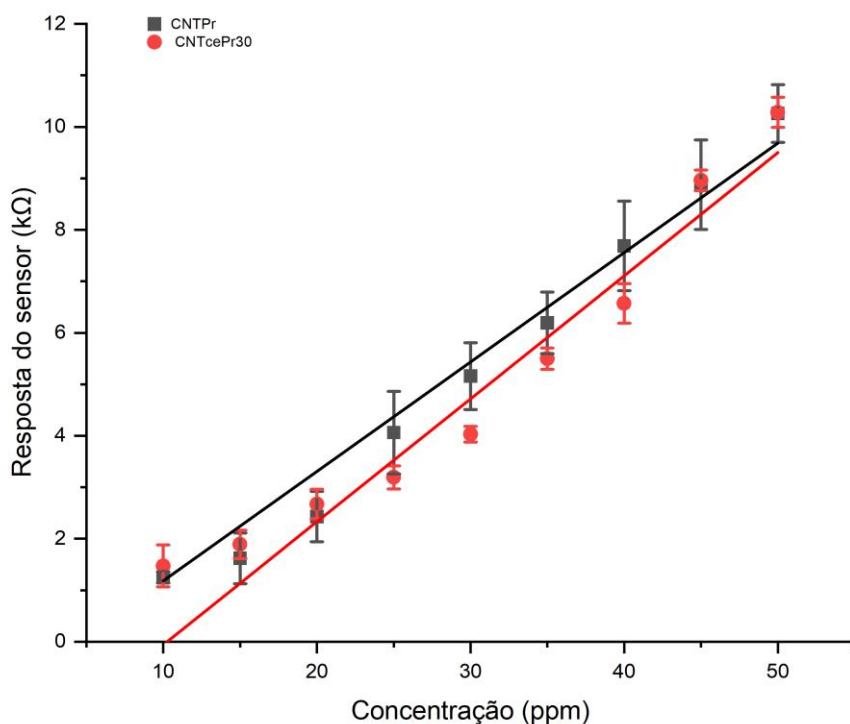


Figura 32 - Resposta média dos sensores CNTPr e CNTCePr30 em função da concentração de acetona.

Fonte: Autora

Observa-se na Figura 31 que ambos os sensores apresentam aumento da resposta com o aumento da concentração do analito na faixa de 10–50 ppm, indicando comportamento sensível à presença do VOC. As barras de erro representam o desvio padrão obtido a partir de cinco leituras experimentais realizadas para cada concentração analisada.

Além disso, observa-se uma relação aproximadamente linear entre a resposta e a concentração para ambos os sensores. O sensor CNTPr apresenta respostas ligeiramente superiores e menor dispersão dos dados em comparação ao CNTCePr30, sugerindo maior estabilidade e melhor reprodutibilidade. Por outro lado, o sensor CNTCePr30 também apresenta comportamento sensível, porém com maior variabilidade nas respostas.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros do ajuste linear obtidos para os sensores avaliados na detecção de acetona, incluindo os valores de sensibilidade e coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 7 Parâmetros do ajuste linear para os sensores avaliados na detecção de Acetona

Sensor	Sensibilidade (Slope)	R ²
CNTCe	n.d	n.d
CNTPr	0,217 ± 0,001	0,991
CNTOx	0,226 ± 0,012	0,830
CNTCePr5	0,194 ± 0,010	0,982
CNTCePr20	0,197 ± 0,006	0,992
CNTCePr30	0,239 ± 0,002	0,950

Fonte: Autora

Os resultados obtidos indicam que, com exceção da amostra CNTCe, os sensores baseados em nanotubos de carbono modificados apresentaram resposta sensível à presença de acetona na faixa de concentração investigada. Observa-se uma relação aproximadamente linear entre a resposta do sensor e a concentração do analito para a maioria das amostras avaliadas, evidenciando o potencial desses materiais para aplicações na detecção de acetona. Os parâmetros do ajuste linear da resposta dos sensores em função da concentração de acetona mostram que todas as amostras que apresentaram resposta detectável exibem comportamento aproximadamente linear na faixa de concentração investigada, conforme evidenciado pelos elevados valores do coeficiente de determinação (R²). Entre os materiais avaliados, a amostra CNTOx apresentou sensibilidade relativamente elevada, indicando que a funcionalização oxidativa dos nanotubos de carbono pode favorecer a interação com moléculas de acetona. As amostras contendo praseodímio também apresentaram respostas significativas. Destaca-se que o sensor CNTCePr30 apresentou o maior valor de sensibilidade entre as amostras avaliadas, conforme evidenciado pelo maior coeficiente angular (slope) obtido no ajuste linear. Esse comportamento pode estar associado ao maior teor de praseodímio incorporado ao material, o que pode favorecer a formação de vacâncias de oxigênio e intensificar os processos redox envolvendo o cério (Ce³⁺/Ce⁴⁺). Esses fatores contribuem para o aumento dos sítios ativos

disponíveis para a adsorção de moléculas de acetona, promovendo maior variação na resposta elétrica do sensor. No entanto, esse sensor também apresentou menor coeficiente de determinação (R^2) em comparação a algumas das demais amostras, indicando maior dispersão dos dados e menor linearidade. Esse resultado evidencia um compromisso entre sensibilidade e estabilidade da resposta, influenciado pelo grau de modificação do material, e sugere que a incorporação de praseodímio pode contribuir para aumentar a interação entre a superfície do material e as moléculas do analito. Por outro lado, a amostra CNTCe não apresentou resposta detectável nas condições experimentais empregadas, indicando que a presença isolada de cério não foi suficiente para promover interação significativa com a acetona.

Os parâmetros obtidos a partir do ajuste linear para todos os sensores avaliados são apresentados na Tabela 7. Observa-se que as amostras que apresentaram resposta detectável exibem valores elevados de coeficiente de determinação (R^2), indicando boa linearidade entre a resposta do sensor e a concentração de acetona na faixa de concentração investigada. Esse comportamento evidencia que a resposta dos sensores varia de forma aproximadamente proporcional à concentração do analito, característica desejável para aplicações em detecção quantitativa de compostos orgânicos voláteis.

Com o objetivo de avaliar o comportamento dos sensores frente a outros compostos orgânicos voláteis, foram realizados experimentos adicionais utilizando etanol e metanol como analitos. Os resultados obtidos para esses compostos são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

4.8.2 Detecção dos Sensores ao VOC Etanol

Com o objetivo de avaliar o comportamento dos sensores frente a outros compostos orgânicos voláteis, foram realizados experimentos adicionais utilizando etanol como analito. De forma semelhante ao observado para a acetona, os sensores também apresentaram variações na resistência elétrica durante a exposição ao etanol. Dessa forma, para evitar redundância na apresentação dos resultados, são apresentados a seguir apenas os gráficos da resposta média dos sensores em função da concentração do analito.

Para o etanol, a análise gráfica foi realizada considerando todas as amostras avaliadas. No entanto, para fins de representação, são apresentados apenas os gráficos das amostras que exibiram respostas mais definidas e estáveis. Embora o sensor CNTCePr30 tenha apresentado comportamento linear com elevado coeficiente de determinação (R^2), essa amostra apresentou maior nível de ruído no sinal experimental. Os sinais dinâmicos completos de resposta dos

sensores ao etanol, obtidos em função do tempo, encontram-se apresentados no Apêndice A. Dessa forma, optou-se por destacar as amostras CNTPr e CNTCePr20 na apresentação gráfica da resposta em função da concentração, conforme Figura 33.

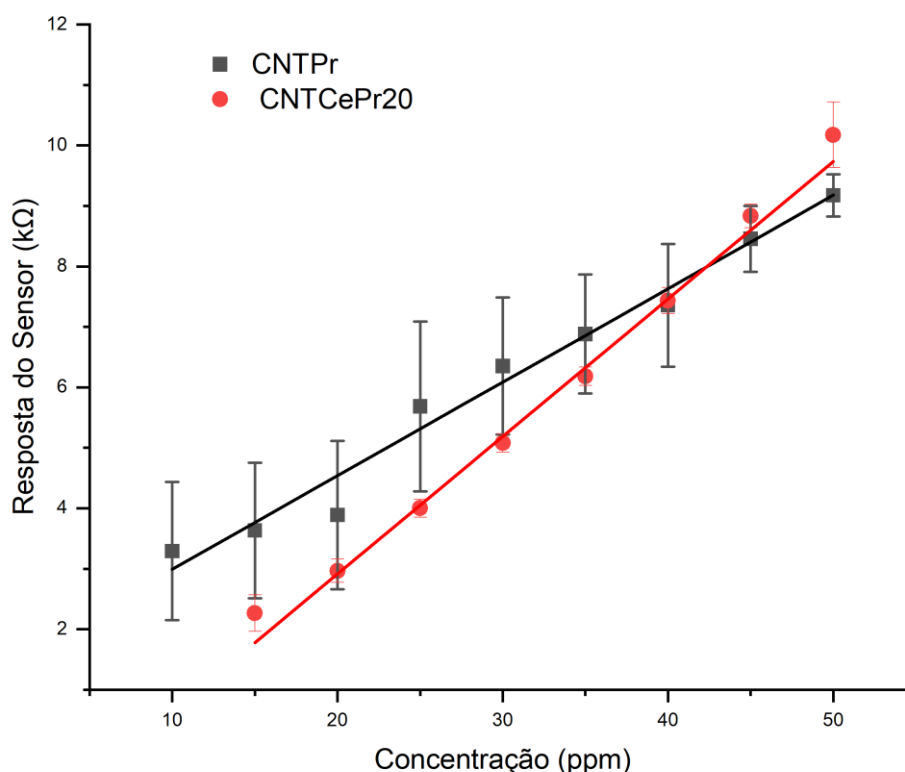


Figura 33 - Resposta dos sensores CNTPr e CNTPr20 em função da concentração de etanol (10-50 ppm)

Fonte: Autora

A Figura 33 apresenta a resposta dos sensores CNTPr e CNTCePr20 em função da concentração de etanol na faixa de 10 a 50 ppm. Observa-se que ambos os sensores apresentam aumento da resposta com o aumento da concentração do analito, indicando comportamento sensível à presença de etanol. O ajuste linear dos dados experimentais revelou elevados valores do coeficiente de determinação (R^2), evidenciando boa linearidade da resposta dos sensores na faixa de concentração investigada. Entre as amostras analisadas, o sensor CNTCePr20 apresentou maior sensibilidade em comparação ao CNTPr, conforme evidenciado pela maior inclinação da reta de ajuste. Os valores de sensibilidade (slope) e coeficiente de determinação (R^2) são apresentados na Tabela 8. Os parâmetros obtidos a partir desse ajuste, incluindo a

sensibilidade (slope) e o coeficiente de determinação (R^2), são apresentados na Tabela 8 com todos os sensores para o etanol.

Tabela 8- Parâmetros do ajuste linear para os sensores avaliados na detecção de Etanol.

Sensor	Sensibilidade (Slope)	R^2
CNTCe	n.d	n.d
CNTPr	$0,155 \pm 0,006$	0,991
CNTOx	$0,813 \pm 0,002$	0,998
CNTCePr5	$0,139 \pm 0,006$	0,986
CNTCePr20	$0,227 \pm 0,008$	0,993
CNTCePr30	$0,156 \pm 0,004$	0,997

Fonte: Autora

Os parâmetros obtidos a partir do ajuste linear para os sensores avaliados na detecção de etanol estão apresentados na Tabela 8. Observa-se que as amostras que apresentaram resposta detectável exibem elevados valores do coeficiente de determinação (R^2), indicando boa linearidade entre a resposta do sensor e a concentração do analito na faixa investigada. Entre os sensores analisados, a amostra CNTOx apresentou a maior sensibilidade, seguida pelas amostras CNTCePr20, CNTCePr30 e CNTPr, enquanto a amostra CNTCePr5 apresentou a menor sensibilidade. Apesar de apresentar maior nível de ruído no sinal, a amostra CNTCePr30 exibiu comportamento linear bem definido, com coeficiente de determinação elevado, indicando resposta detectável, porém de menor magnitude. Esse comportamento sugere que modificações na superfície dos nanotubos, como a introdução de grupos oxigenados ou a incorporação de óxidos de terras raras, podem influenciar significativamente a interação entre o material sensor e as moléculas de etanol.

Após a avaliação da resposta dos sensores frente à acetona e ao etanol, procedeu-se também à análise do comportamento desses materiais na detecção de metanol.

4.7.3 Detecção dos Sensores ao VOC Metanol

A resposta dos sensores também foi avaliada frente ao metanol, um VOC amplamente empregado em processos industriais e associado a efeitos nocivos à saúde. A Figura 34 apresenta a resposta dinâmica dos sensores CNTPr e CNTCePr20 quando expostos a diferentes concentrações de metanol. Observa-se que ambos os sensores respondem à presença do analito, apresentando aumento da resposta com o aumento da concentração.

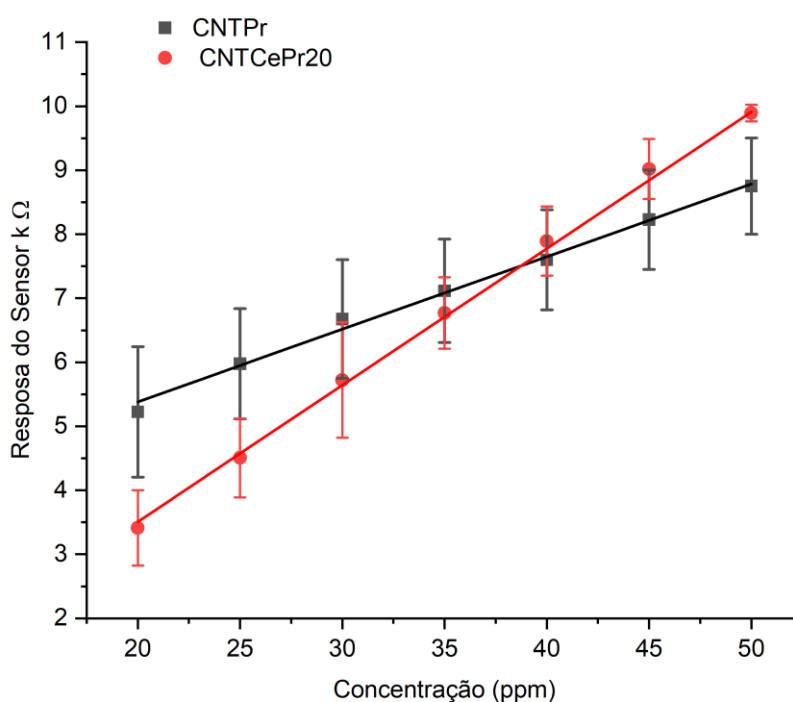


Figura 34 – Resposta dos sensores CNTPr e CNTCePr20 em função da concentração de Metanol (10–50 ppm).

Fonte: Autora

Nota-se na figura 34 que o sensor CNTCePr20 apresenta resposta mais pronunciada em comparação ao CNTPr, indicando que a incorporação de óxidos de cério e praseodímio na superfície dos nanotubos de carbono favorece a interação com as moléculas de metanol, resultando em aumento da sensibilidade do sensor.

A partir das curvas de calibração obtidas para cada sensor, foram determinados os valores de sensibilidade e coeficiente de determinação (R^2), os quais estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Parâmetros do ajuste linear para os sensores avaliados na detecção de Metanol.

Sensor	Sensibilidade (Slope)	R ²
CNTCe	n.d	n.d
CNTPr	0,118 ± 0,003	0,995
CNTOx	0,219 ± 0,006	0,994
CNTCePr5	0,178 ± 0,007	0,989
CNTCePr20	0,213 ± 0,003	0,998
CNTCePr30	0,225 ± 0,003	0,999

Fonte: Autora

A Tabela 9 apresenta os valores de sensibilidade e coeficiente de determinação (R²) obtidos a partir do ajuste linear das curvas de calibração para detecção de metanol. Observa-se que todos os sensores apresentaram elevada linearidade (R² > 0,98), indicando forte correlação entre a resposta do sensor e a concentração do analito. Entre as amostras avaliadas, o sensor CNTCePr30 apresentou a maior sensibilidade (0,225 ppm⁻¹), seguido pelos sensores CNTOx e CNTCePr20, evidenciando que a incorporação de Ce e Pr nos nanotubos de carbono contribui para o aumento da resposta do sensor ao metanol.

A análise comparativa das respostas dos sensores frente aos diferentes compostos orgânicos voláteis (VOCs) indicou comportamento distinto para cada analito avaliado. De modo geral, observou-se aumento significativo da sensibilidade após a modificação dos nanotubos de carbono, tanto pela oxidação quanto pela incorporação dos óxidos de cério e praseodímio. Entre as amostras estudadas, os sensores modificados apresentaram maior resposta quando comparados ao CNTPr, evidenciando o papel dos sítios ativos introduzidos na superfície do material. As diferenças observadas nas respostas dos sensores frente aos VOCs sugerem

interações específicas entre as moléculas dos analitos e a superfície dos materiais, o que pode ser explorado para fins de seletividade.

Por outro lado, as amostras contendo simultaneamente cério e praseodímio apresentaram respostas claras e reprodutíveis ao analito. A presença de praseodímio pode modificar o ambiente eletrônico do óxido de cério, favorecendo a formação de espécies Ce^{3+} e, consequentemente, aumentando a densidade de vacâncias de oxigênio. Esse aumento de defeitos estruturais tende a criar sítios ativos adicionais para a adsorção de moléculas gasosas e facilita a transferência de carga entre o material sensor e o analito, o que contribui para a melhora da resposta observada nas amostras CNTCePr (SUN et al., 2012).

No caso do CNTox, embora não haja presença de cério ou praseodímio, foi observada resposta significativa à acetona. Esse comportamento pode estar associado à presença de grupos funcionais oxigenados introduzidos durante o processo de oxidação dos nanotubos de carbono, tais como grupos hidroxila, carbonila e carboxila. Esses grupos aumentam a polaridade da superfície e a densidade de defeitos estruturais do material, favorecendo a adsorção de moléculas polares como a acetona e promovendo variações detectáveis na condutividade elétrica do sensor (DATSYUK et al., 2008a).

Assim, os resultados indicam que diferentes mecanismos podem contribuir para a resposta dos sensores baseados em nanotubos de carbono. Enquanto nas amostras funcionalizadas com Ce e Pr a resposta parece estar relacionada principalmente à presença de vacâncias de oxigênio (ZHUANG et al., 2020) e à modulação eletrônica do óxido, no CNT oxidado a interação com o analito é provavelmente dominada pela presença de grupos funcionais oxigenados e defeitos superficiais introduzidos durante o tratamento químico.

As diferenças observadas nas respostas dos sensores frente aos diferentes VOCs sugerem que a interação entre as moléculas dos analitos e a superfície dos materiais desempenha papel fundamental no mecanismo de detecção. Os defeitos estruturais identificados por espectroscopia Raman, associados ao aumento da razão ID/IG, juntamente com a presença de grupos funcionais oxigenados e espécies metálicas identificadas por XPS, podem favorecer a formação de sítios ativos na superfície dos nanotubos de carbono. Esses sítios ativos podem facilitar os processos de adsorção das moléculas gasosas e a transferência de carga entre o analito e o material sensor, resultando em variações detectáveis na condutividade elétrica (SUN et al., 2012).

Embora a análise individual das respostas permita avaliar a sensibilidade dos sensores frente a cada composto orgânico volátil (VOC), a distinção entre diferentes analitos pode ser melhor compreendida por meio de técnicas de análise multivariada. Nesse contexto, a Análise de Componentes Principais (Principal Component Analysis – PCA) foi empregada com o objetivo de avaliar a capacidade de discriminação do conjunto de sensores frente aos diferentes compostos orgânicos voláteis investigados.

4.9 Discriminação dos Sensores por meio de PCA

A aplicação da Análise de Componentes Principais permitiu avaliar a estrutura do conjunto de dados obtidos a partir das respostas dos sensores frente aos compostos orgânicos voláteis investigados (FALASCONI et al., 2007). Os resultados indicaram que a primeira componente principal (PC1) explicou 73,31% da variância total dos dados, enquanto a segunda componente principal (PC2) explicou 13,42 %, totalizando 86,73 % da variabilidade do sistema. Esse resultado indica que as duas primeiras componentes principais são suficientes para representar adequadamente a estrutura dos dados experimentais. A representação gráfica dessas componentes é apresentada na Figura 35, na forma de biplot, permitindo visualizar simultaneamente a distribuição das amostras e a contribuição das variáveis associadas aos sensores.

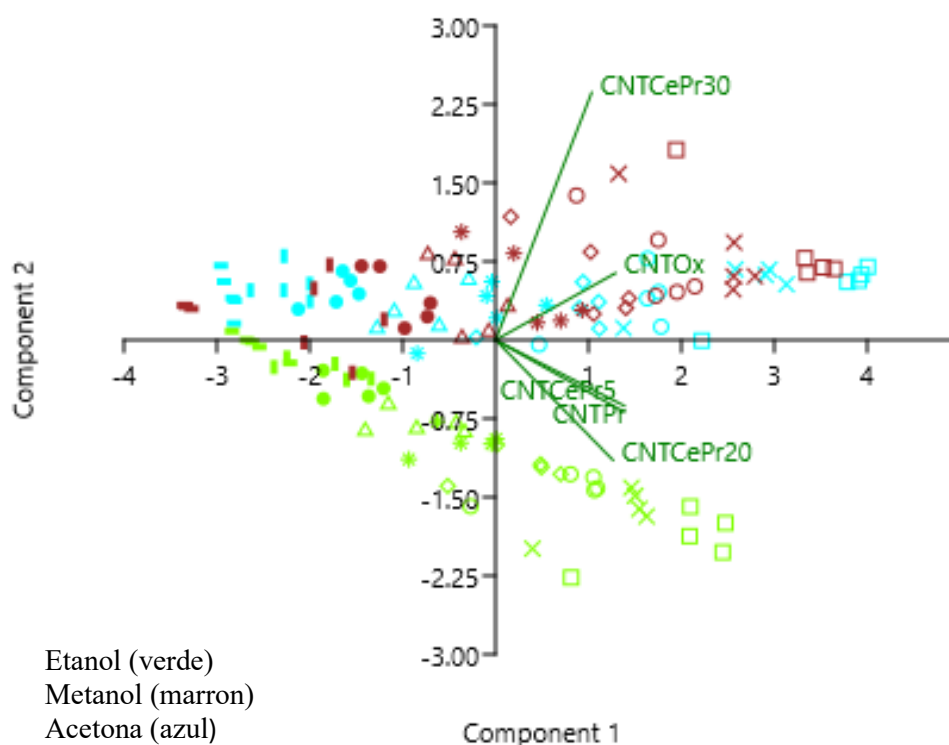


Figura 35 – Gráfico de escores de PCA das respostas dos sensores para acetona, etanol e metanol em diferentes concentrações. As cores azul, verde e marrom representam, respectivamente, os VOCs acetona, etanol e metanol, enquanto os símbolos indicam as concentração avaliadas (10-50 ppm).

Fonte: Autora

Na Figura 35 são apresentados os escores de PCA dos sensores em diferentes concentrações. As concentrações são representadas por diferentes símbolos: quadrado, “X”, círculo, diamante, estrela, ponto e triângulo, correspondentes às concentrações de 50, 45, 40, 35, 30, 25 e 10 ppm. As cores azul, verde e marrom representam, respectivamente, os compostos orgânicos voláteis (VOCs) acetona, etanol e metanol.

Conforme a Figura 35, a análise de PCA revelou que as amostras CNTPr, CNTCePr5 e CNTCePr20 apresentam distribuição em regiões próximas do espaço de componentes principais, indicando comportamento sensorial semelhante frente aos VOCs avaliados. Esse resultado sugere a existência de um regime de resposta associado à presença de praseodímio, possivelmente relacionado à formação de interfaces CNT–PrOx e à modificação da química

superficial do óxido de cério nas amostras que contêm simultaneamente Ce e Pr. Nessas condições, o praseodímio pode favorecer a formação de sítios ativos interfaciais, capazes de aumentar a adsorção e a transferência de carga entre os VOCs e a rede condutora dos nanotubos (FALASCONI et al., 2007).

A amostra CNTCePr30, por sua vez, apresentou comportamento distinto no PCA, ocupando uma posição mais afastada no espaço das componentes principais, indicando contribuição significativa para a variabilidade global do sistema, porém sem participação relevante na separação do etanol, que foi o VOC mais bem discriminado.

Esse comportamento sugere que o aumento do teor de praseodímio pode levar à formação de superfícies mais heterogêneas ou ao recobrimento mais extenso da rede de nanotubos por espécies de óxido, reduzindo a eficiência da interface entre os sítios ativos e a rede condutora de carbono.

Assim, embora o material ainda contribua para a diferenciação global dos analitos, seu mecanismo de interação com os VOCs parece diferir daquele observado nas amostras com menor teor de praseodímio.

A separação mais pronunciada do etanol no PCA pode estar relacionada às características moleculares desse analito. Por possuir grupo hidroxila e cadeia carbônica relativamente maior em comparação ao metanol, o etanol apresenta maior capacidade de interagir com diferentes tipos de sítios presentes na superfície dos sensores, incluindo grupos funcionais oxigenados, vacâncias de oxigênio e interfaces formadas entre nanotubos de carbono e óxidos metálicos. Essa combinação de interações pode gerar respostas elétricas mais diferenciadas entre os sensores, favorecendo sua discriminação no espaço multivariado. Em contraste, o metanol, por possuir menor cadeia carbônica, pode apresentar interações mais simples com a superfície, enquanto a acetona, que contém grupo carbonila em vez de hidroxila, tende a interagir por mecanismos distintos, mais associados a interações dipolares e transferência de carga (SUN et al., 2012).

De modo geral, os resultados indicam que o desempenho sensorial dos materiais desenvolvidos não depende apenas da quantidade de defeitos estruturais introduzidos na rede dos nanotubos, mas do equilíbrio entre a preservação da rede condutora, a distribuição dos defeitos e a formação de sítios interfaciais ativos capazes de promover adsorção eficiente dos analitos e

transferência de carga para a rede de carbono. A figura 36 demonstra para melhor visualização, os mecanismos de resposta dos sensores frente aos compostos orgânicos voláteis avaliados, incluindo acetona, etanol e metanol.

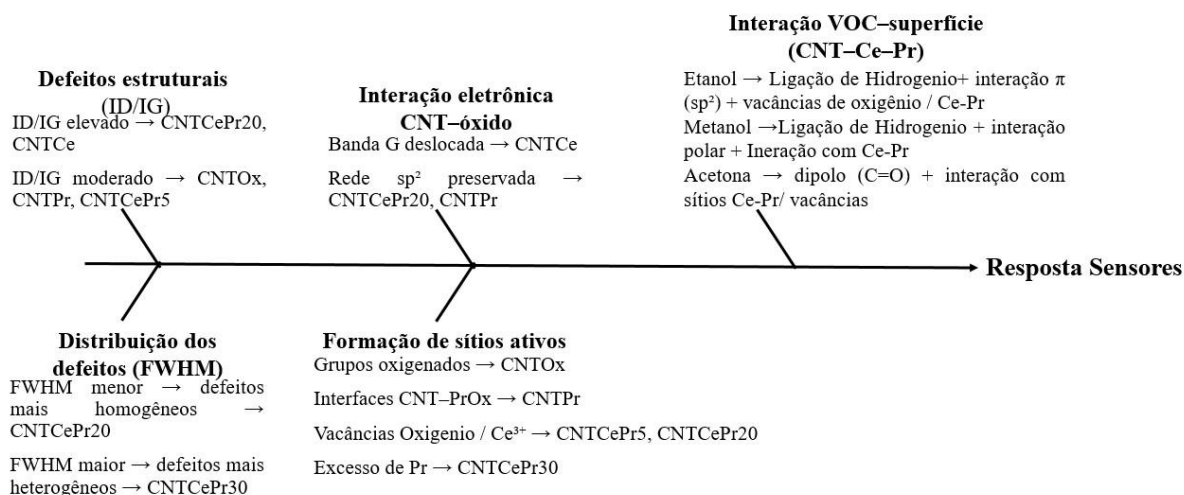


Figura 36 – Diagrama conceitual do tipo Ishikawa, relacionando as características estruturais dos materiais aos mecanismos de interação entre VOCs e a superfície sensora, responsáveis pela resposta elétrica dos sensores.

Fonte: Autora

A Figura 36 apresenta um diagrama conceitual do tipo diagrama de Ishikawa, relacionando as principais características estruturais dos materiais com os possíveis mecanismos de interação entre os VOCs e a superfície sensora, que influenciam a resposta elétrica observada nos sensores.

Com base nos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização e pela resposta sensorial dos materiais, é possível propor um modelo interpretativo para o funcionamento dos sensores baseados em nanotubos de carbono modificados com óxidos de cério e praseodímio.

Nos sensores desenvolvidos, os nanotubos de carbono atuam como a principal rede condutora, enquanto defeitos estruturais, grupos funcionais oxigenados e espécies associadas aos óxidos metálicos funcionam como sítios ativos para a adsorção das moléculas de VOCs. A presença desses sítios favorece processos de interação superficial e transferência de carga entre o analito

e a rede eletrônica dos nanotubos, resultando em variações mensuráveis na resistência elétrica do sensor.

Os espectros Raman indicam que a incorporação de Ce e Pr promove alterações significativas na estrutura dos nanotubos de carbono. A razão ID / IG aumenta em algumas amostras, indicando maior perturbação da rede grafitica e introdução de defeitos estruturais. As amostras CNTCe e CNTCePr20 apresentaram os maiores valores dessa razão, sugerindo maior desordem na rede dos nanotubos. Entretanto, a ausência de resposta significativa da amostra CNTCe aos VOCs, indica que a simples presença de defeitos estruturais não é suficiente para promover atividade sensorial. Nesse caso, os defeitos introduzidos pela presença isolada de cério podem estar associados à formação de interfaces eletronicamente desfavoráveis ou ao recobrimento parcial da superfície dos nanotubos por espécies de óxido, o que pode limitar a eficiência da interação entre os sítios ativos e a rede condutora do material.

A análise da largura das bandas Raman (FWHM) fornece informações adicionais sobre a natureza dessa desordem estrutural. A amostra CNTCePr20 apresentou valores relativamente menores de FWHM para as bandas D e G, sugerindo que, apesar da elevada perturbação estrutural evidenciada pelo alto valor de ID / IG , os defeitos estão distribuídos de forma mais homogênea ao longo da rede dos nanotubos. Essa distribuição mais uniforme pode favorecer a formação de sítios ativos acessíveis e uma interação mais eficiente entre os VOCs e a superfície do sensor. Por outro lado, a amostra CNTCePr30 apresentou maior alargamento das bandas Raman, indicando maior heterogeneidade estrutural. Essa desordem mais irregular pode resultar em distribuição menos uniforme de sítios ativos ou em regiões parcialmente bloqueadas por agregados de óxido, o que pode reduzir a eficiência da interação entre os VOCs e a rede condutora dos nanotubos.

De modo geral, os resultados sugerem que o desempenho sensorial desses materiais depende do equilíbrio entre a densidade de defeitos estruturais — responsáveis pela formação de sítios ativos — e a preservação da rede condutora dos nanotubos, responsável pela condução elétrica e pela conversão das interações superficiais em variações detectáveis de resistência.

5 CONCLUSÃO

5.1 Síntese, caracterização e desempenho sensorial dos materiais

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a estratégia de síntese empregada permitiu a obtenção de nanotubos de carbono modificados com óxidos de cério e praseodímio em diferentes proporções, resultando em materiais híbridos com características estruturais e eletrônicas distintas. As diferentes técnicas de caracterização empregadas confirmaram a eficiência do processo de modificação dos nanotubos.

A espectroscopia Raman evidenciou a preservação da estrutura grafítica dos nanotubos de carbono após os processos de funcionalização e incorporação dos óxidos metálicos, ao mesmo tempo em que revelou alterações no grau de desordem estrutural associadas à introdução de defeitos na rede sp^2 . A difração de raios X (DRX) indicou a manutenção da estrutura cristalina dos nanotubos e a presença de fases associadas aos óxidos de terras raras.

As análises por FTIR confirmaram a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície dos nanotubos, resultantes do processo de oxidação. A análise termogravimétrica (TG) evidenciou a estabilidade térmica dos materiais e indicou a presença de resíduos metálicos associados às etapas de modificação.

As técnicas de EDS e XPS confirmaram a presença dos elementos cério e praseodímio nas amostras modificadas, enquanto as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) evidenciaram a morfologia típica dos nanotubos de carbono e a presença de nanopartículas associadas às espécies metálicas distribuídas sobre a superfície do material.

Em relação ao desempenho sensorial, os sensores desenvolvidos apresentaram resposta detectável frente aos compostos orgânicos voláteis investigados, especialmente na faixa de concentrações mais elevadas. Entretanto, nas condições experimentais adotadas, os materiais não apresentaram sensibilidade suficiente para a detecção em níveis de concentração mais baixos, o que indica a necessidade de otimização adicional dos parâmetros de síntese e das condições de operação dos sensores.

A análise integrada dos resultados experimentais indica que a resposta dos sensores resulta da atuação conjunta de diferentes fatores estruturais e eletrônicos. A presença de defeitos estruturais, grupos funcionais oxigenados e interfaces entre os nanotubos de carbono e os óxidos de cério e praseodímio, bem como a formação de vacâncias de oxigênio, contribuem para a

criação de sítios ativos capazes de favorecer a adsorção das moléculas de VOCs e a transferência de carga entre o analito e a rede condutora dos nanotubos.

Esses fatores atuam de maneira combinada na modulação da condutividade elétrica do material sensor, influenciando diretamente o comportamento sensorial observado para os diferentes compostos orgânicos voláteis avaliados.

5.2 Contribuições do trabalho e perspectivas futuras

Embora os sensores desenvolvidos neste trabalho não tenham alcançado plenamente o objetivo de avaliar o potencial desses materiais para a detecção de biomarcadores voláteis associados a processos metabólicos em baixas concentrações, os resultados obtidos fornecem contribuições relevantes para a compreensão do papel das modificações estruturais e eletrônicas em nanotubos de carbono funcionalizados com óxidos de terras raras.

Em particular, o trabalho atingiu os objetivos específicos propostos, que incluíram a síntese de nanotubos de carbono modificados com óxidos de cério e praseodímio em diferentes proporções, bem como a caracterização detalhada desses materiais por meio de diversas técnicas complementares, como DRX, Raman, FTIR, TG, XPS, EDS e TEM. Essas análises permitiram compreender de forma abrangente as propriedades estruturais, químicas e morfológicas dos materiais obtidos.

A análise multivariada por componentes principais (PCA) também contribuiu para a avaliação do comportamento sensorial dos materiais, permitindo verificar tendências de separação entre os diferentes VOCs analisados. Os resultados indicaram melhor distinção para o etanol, enquanto acetona e metanol apresentaram maior sobreposição entre as respostas dos sensores, evidenciando limitações na seletividade dos dispositivos nas condições experimentais investigadas.

Além disso, os experimentos de detecção de VOCs possibilitaram avaliar o comportamento sensorial dos materiais e propor um modelo interpretativo para os mecanismos de interação entre os compostos orgânicos voláteis e a superfície dos sensores, considerando fatores como defeitos estruturais, formação de vacâncias de oxigênio e interações eletrônicas entre os nanotubos e os óxidos metálicos.

Como perspectivas para trabalhos futuros, destacam-se a otimização das condições de síntese e funcionalização dos materiais, com o objetivo de aumentar a densidade e a distribuição de sítios

ativos na superfície dos nanotubos. Estratégias como o controle da proporção entre cério e praseodímio, a modificação dos métodos de deposição dos óxidos e o ajuste das condições de tratamento térmico podem contribuir para melhorar a interação entre os analitos e a superfície sensora.

Adicionalmente, a investigação do efeito da temperatura de operação, da espessura do filme sensor e da morfologia dos materiais pode favorecer o aumento da sensibilidade e da seletividade dos sensores. Esses estudos podem contribuir para o desenvolvimento de sistemas sensores mais eficientes, com potencial aplicação em plataformas de detecção baseadas em análise do ar exalado, visando o monitoramento de biomarcadores voláteis associados a processos metabólicos.

6 REFERÊNCIA

ALI, Asif; CHIANG, Yi Wai; SANTOS, Rafael M. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. **Minerals**, [S. l.], v. 12, n. 2, 2022. DOI: 10.3390/min12020205.

AMANN, Anton; Smith, David. **Volatile Biomarkers: Non-Invasive Diagnosis in Physiology and Medicine**. [s.l: s.n.].

AMAZOE, Noboru Y. **New approaches for improving semiconductor gas sensors****Sensors and Actuators B**. [s.l: s.n.].

ANWAR, Mustafa; ABDUL, Muhammed Ali Shaikh; KHAN, Uneeb Masood; HASSAN, Muhammad; KHOJA, Asif Hussain; MUCHTAR, Andanastuti. **A Review of X-ray Photoelectron Spectroscopy Technique to Analyze the Stability and Degradation Mechanism of Solid Oxide Fuel Cell Cathode Materials**. **Materials**MDPI, , 2022. DOI: 10.3390/ma15072540.

AVOURIS, P. ; Chen, Z. Carbon-Based Electronics. **Materials Today**, [S. l.], v. 9, n. 10, p. 46–54, 2006.

AVOURIS, Phaeton; CHEN, Jia. Nanotube electronics and optoelectronics. **Materials Today**, [S. l.], v. 9, n. 10, p. 46–54, 2006. DOI: 10.1016/S1369-7021(06)71653-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1147/rd.504.0339>. Acesso em: 10 mar. 2026.

BALASUBRAMANIAN, Kannan; BURGHARD, Marko. **Chemically functionalized carbon nanotubes**. **Small**, 2005. DOI: 10.1002/smll.200400118.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. [s.l.] : Wiley, 2001.

BARSAN, Nicolae; WEIMAR, Udo. **Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors****Journal of Electroceramics**. [s.l: s.n.].

BARSAN, Nicolae; WEIMAR, Udo. **Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors****Journal of Electroceramics**. [s.l: s.n.].

BÊCHE, Eric; CHARVIN, Patrice; PERARNAU, Danielle; ABANADES, Stéphane; FLAMANT, Gilles. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce xTiyOz). *Em: SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS* 2008, **Anais** [...]. [s.l: s.n.] p. 264–267. DOI: 10.1002/sia.2686.

BROWN M. 1-Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications. [S. l.], v. 1, p. 19–49, 2001.

CAO, Anyuan; XU, Cailu; LIANG, Ji; WU, Dehai; WEI, Bingqing. **X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: www.elsevier.com/locate/cplett.

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. [s.l.] : Springer, 2007.

CHEN, Xiaodong; QU, Zhan; LIU, Zhe; REN, Guoyu. Mechanism of Oxidization of Graphite to Graphene Oxide by the Hummers Method. **ACS Omega**, [S. l.], v. 7, n. 27, p. 23503–23510, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.2c01963.

COATES, John. **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach**. [s.l.: s.n.].

CORAZZA, Marcela Z.; DOS SANTOS, Paula Mantovani; SEGATELLI, Mariana Gava; PEREIRA, Arnaldo César; TARLEY, César R. T. ASSESSMENT of FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES AIMING at the DEVELOPMENT of PRECONCENTRATION METHODS of METALLIC IONS and DETERMINATION by SPECTROMETRIC and ELECTROANALYTICAL TECHNIQUES. **Quimica Nova**, [S. l.], v. 43, n. 8, p. 1086–1103, 2020. DOI: 10.21577/0100-4042.20170583.

DATSYUK, V.; KALYVA, M.; PAPAGELIS, K.; PARTHENIOS, J.; TISIS, D.; SIOKOU, A.; KALLITSIS, I.; GALIOTIS, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, [S. l.], v. 46, n. 6, p. 833–840, 2008. a. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.

DATSYUK, V.; KALYVA, M.; PAPAGELIS, K.; PARTHENIOS, J.; TISIS, D.; SIOKOU, A.; KALLITSIS, I.; GALIOTIS, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, [S. l.], v. 46, n. 6, p. 833–840, 2008. b. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.

DE VOLDER, Michael F. L.; TAWFICK, Sameh H.; BAUGHMAN, Ray H.; HART, A. John. **Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.science.org>.

DE VOLDER, Michael F. L.; TAWFICK, Sameh H.; BAUGHMAN, Ray H.; HART, A. John. **Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.science.org>.

DE VOLDER, Michael F. L.; TAWFICK, Sameh H.; BAUGHMAN, Ray H.; HART, A. John. **Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.science.org>.

DIAMANDOPOULOS, A. Athanasios; GOUDAS, Pavlos C. The late Greco-Roman and Byzantine contribution towards the evolution of laboratory examinations of bodily excrement. Part 2: Sputum, vomit, blood, sweat, autopsies. **Clinical Chemistry and Laboratory Medicine**, [S. l.], v. 43, n. 1, p. 90–96, 2005. DOI: 10.1515/CCLM.2005.014.

DRESSELHAUS, Mildred S. Dresselhaus, Gene Saito, Riichiro. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. [s.l: s.n.].

DRESSELHAUS, Mildred S.; JORIO, Ado; HOFMANN, Mario; DRESSELHAUS, Gene; SAITO, Riichiro. **Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy**. *Nano Letters*, 2010. DOI: 10.1021/nl904286r.

DREYER, Daniel R.; PARK, Sungjin; BIELAWSKI, Christopher W.; RUOFF, Rodney S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. DOI: 10.1039/b917103g.

ENTERRÁ M.; GONÇALVES G. A>; PEREIRA M.F.R.; MARTINS J.I.; FIGUEIREDO J.L. Electrochemical storage mechanisms in non stoichiometric cerium oxide multilayered carbon nanotube composites. [S. l.], 2016. DOI: doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.036.

ESTHER JEYANTHI, C.; SIDDHESWARAN, R.; KUMAR, Pushpendra; KARL CHINNU, M.; RAJARAJAN, K.; JAYAVEL, R. Investigation on synthesis, structure, morphology, spectroscopic and electrochemical studies of praseodymium-doped ceria nanoparticles by combustion method. *Materials Chemistry and Physics*, [S. l.], v. 151, p. 22–28, 2015. a. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.10.001.

ESTHER JEYANTHI, C.; SIDDHESWARAN, R.; KUMAR, Pushpendra; KARL CHINNU, M.; RAJARAJAN, K.; JAYAVEL, R. Investigation on synthesis, structure, morphology, spectroscopic and electrochemical studies of praseodymium-doped ceria nanoparticles by combustion method. *Materials Chemistry and Physics*, [S. l.], v. 151, p. 22–28, 2015. b. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.10.001.

ESTHER JEYANTHI, C.; SIDDHESWARAN, R.; KUMAR, Pushpendra; KARL CHINNU, M.; RAJARAJAN, K.; JAYAVEL, R. Investigation on synthesis, structure, morphology, spectroscopic and electrochemical studies of praseodymium-doped ceria nanoparticles by combustion method. *Materials Chemistry and Physics*, [S. l.], v. 151, p. 22–28, 2015. c. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.10.001.

FALASCONI, M.; PARDO, M.; VEZZOLI, M.; SBERVEGLIERI, G. Cluster validation for electronic nose data. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, [S. l.], v. 125, n. 2, p. 596–606, 2007. DOI: 10.1016/j.snb.2007.03.004.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. [s.l: s.n.].

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. [s.l: s.n.].

FERRARI, Andrea C.; BASKO, Denis M. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene**. *Nature Nanotechnology* Nature Publishing Group, , 2013. DOI: 10.1038/nnano.2013.46.

GATES-RECTOR, Stacy; BLANTON, Thomas. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. **Powder Diffraction**, [S. l.], v. 34, n. 4, p. 352–360, 2019. DOI: 10.1017/S0885715619000812.

GOLDSTEIN, Joseph I.; NEWBURY, Dale E.; MICHAEL, Joseph R.; RITCHIE, Nicholas W. M.; SCOTT, John Henry J.; JOY, David C. Energy Dispersive X-ray Spectrometry: Physical Principles and User-Selected Parameters. Em: **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. [s.l.] : Springer New York, 2018. p. 209–234. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9_16.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2. ed. [s.l.] : Butterworth-Heinemann, 1997.

HAN, Bo; RUPAM, Tahmid Hasan; CHAKRABORTY, Anutosh; SAHA, Bidyut Baran. **A comprehensive review on VOCs sensing using different functional materials: Mechanisms, modifications, challenges and opportunities**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2024. DOI: 10.1016/j.rser.2024.114365.

HAWORTH, Jordan J.; PITCHER, Charlotte K.; FERRANDINO, Giuseppe; HOBSON, Anthony R.; PAPPAN, Kirk L.; LAWSON, Jonathan L. D. **Breathing new life into clinical testing and diagnostics: perspectives on volatile biomarkers from breath**. **Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences** Taylor and Francis Ltd., , 2022. DOI: 10.1080/10408363.2022.2038075.

HIRSCH, Andreas. **Functionalization of single-walled carbon nanotubes**. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2002. DOI: 10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N.

HOLGADO, Juan P.; ALVAREZ, Rafael; MUNUERA, Guillermo. **Study of CeO XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO 2 2** **Applied Surface Science**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: www.elsevier.nl/locate/apsusc.

HUANG, Zeai; TERAMURA, Kentaro; ASAKURA, Hiroyuki; HOSOKAWA, Saburo; TANAKA, Tsunehiro. CO₂ capture, storage, and conversion using a praseodymium-modified Ga₂O₃ photocatalyst. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 5, n. 36, p. 19351–19357, 2017. DOI: 10.1039/c7ta04918h.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. **Preparation of Graphitic Oxide**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

KANAN, Sofian M.; EL-KADRI, Oussama M.; ABU-YOUSEF, Imad A.; KANAN, Marsha C. **Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection**. **Sensors**, 2009. a. DOI: 10.3390/s91008158.

KANAN, Sofian M.; EL-KADRI, Oussama M.; ABU-YOUSEF, Imad A.; KANAN, Marsha C. **Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection**. **Sensors**, 2009. b. DOI: 10.3390/s91008158.

KONG J, Franklin N, Zhou C, Chapeline M, Peng S, Cho K, Dai H. Nanotube Molecular Wires as chemical sensors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S. l.], v. 287, p. 622–625, 2000.

KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? **Materials Science and Engineering: B**, [S. l.], v. 139, n. 1, p. 1–23, 2007. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.01.044. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510707000700>. Acesso em: 11 mar. 2026.

KUMAR, Raj; GUPTA, Vipin Kumar; KHOSYA, Mohit; SINGH, Sangeeta; KUMAR, Upendra. Comparative computational and experimental insights into the structural, electrical, and biological properties of CeO₂ fluorite ceramics. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 15, n. 1, 2025. DOI: 10.1038/s41598-025-04843-2.

LEE, M. R. Transmission electron microscopy (TEM) of Earth and planetary materials: A review. **Mineralogical Magazine**, [S. l.], v. 74, n. 1, p. 1–27, 2010. DOI: 10.1180/minmag.2010.074.1.1.

LIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. [S. l.], 1991.

LIU, Ningrui et al. **Health effects of exposure to indoor volatile organic compounds from 1980 to 2017: A systematic review and meta-analysis**. **Indoor Air** John Wiley and Sons Inc, , 2022. DOI: 10.1111/ina.13038.

LOBO, A. O.; MARTIN, ; ; A A; ANTUNES, ; ; E F; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, ; ; E J. **CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) São José dos Campos/SP-Brasil**. [s.l: s.n.].

MAJOR, George H.; FAIRLEY, Neal; SHERWOOD, Peter M. A.; LINFORD, Matthew R.; TERRY, Jeff; FERNANDEZ, Vincent; ARTYUSHKOVA, Kateryna. Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, [S. l.], v. 38, n. 6, 2020. DOI: 10.1116/6.0000377.

MAO, Shun; LU, Ganhua; CHEN, Junhong. Nanocarbon-based gas sensors: Progress and challenges. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 2, n. 16, p. 5573–5579, 2014. DOI: 10.1039/c3ta13823b.

MELCHIONNA, Michele; TROVARELLI, Alessandro; FORNASIERO, Paolo. Synthesis and properties of cerium oxide-based materials. **Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications**, [S. l.], p. 13–43, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-12-815661-2.00002-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/chapter/edited-volume/abs/pii/B9780128156612000025>. Acesso em: 10 mar. 2026.

MOISALA, Anna; NASIBULIN, Albert G.; BROWN, David P.; JIANG, Hua; KHRIACHTCHEV, Leonid; KAUPPINEN, Esko I. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and

iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 61, n. 13, p. 4393–4402, 2006. DOI: 10.1016/j.ces.2006.02.020.

MUKHERJEE, Deboshree; RAO, Bolla Govinda; REDDY, Benjaram M. Characterization of Ceria-Based Nano-Oxide Catalysts by Raman Spectroscopy. **Topics in Catalysis**, [S. l.], v. 60, n. 19–20, p. 1673–1681, 2017. DOI: 10.1007/s11244-017-0846-5.

MULLINS, David R. The surface chemistry of cerium oxide. **Surface Science Reports**, [S. l.], v. 70, n. 1, p. 42–85, 2015. DOI: 10.1016/j.surfrep.2014.12.001. Acesso em: 11 mar. 2026.

OLIVEIRA, L. L.; CORTÉS, J. A.; CALDEIRA, B. S.; STRUSCH, T.; WIEDWALD, U.; SIMOES, A. Z. **Structural, electronic paramagnetic resonance and magnetic properties of praseodymium-doped rare earth CeO₂ semiconductors**. **Ceramics International** Elsevier Ltd, , 2021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.133.

POPA M.; KAKIHANA M. Praseodymium oxide formation by thermal decomposition of a praeodymiu complex. [S. l.], 2001.

POPE, Christopher G. **Information • Textbooks • Media • Resources X-Ray Diffraction and the Bragg Equation** **Journal of Chemical Education** 129 Downloaded via UNIV DE BRASILIA on March. [s.l.] : UTC, 1997. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

RATHINAVEL ET AL. revisao de nanotubos de carbono. [S. l.], 2021.

RIGHETTONI, Marco; TRICOLI, Antonio; PRATSINIS, Sotiris E. Si:WO₃ sensors for highly selective detection of acetone for easy diagnosis of diabetes by breath analysis. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 82, n. 9, p. 3581–3587, 2010. DOI: 10.1021/ac902695n.

RODRÍGUEZ-TORRES, Marcos; ALTUZAR, Víctor; MENDOZA-BARRERA, Claudia; BELTRÁN-PÉREZ, Georgina; CASTILLO-MIXCÓATL, Juan; MUÑOZ-AGUIRRE, Severino. Acetone Detection and Classification as Biomarker of Diabetes Mellitus Using a Quartz Crystal Microbalance Gas Sensor Array. **Sensors**, [S. l.], v. 23, n. 24, 2023. DOI: 10.3390/s23249823.

ROSTRON, P. ramam spectroscopy, review. **International Journal of Engineering Research**, [S. l.], 2016.

SALA, Oswaldo. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. [S. l.], 2008.

SALTHAMMER, T. Very volatile organic compounds: An understudied class of indoor air pollutants. **Indoor Air**, [S. l.], v. 26, n. 1, p. 25–38, 2016. DOI: 10.1111/ina.12173.

SHLYAKHTINA, A. V.; ABRANTES, J. C. C.; GOMES, E.; SHCHEGOLIKHIN, A. N.; VOROBIEVA, G. A.; MASLAKOV, K. I.; KNOTKO, A. V.; SHCHERBAKOVA, L. G. Effect of Pr³⁺/Pr⁴⁺ ratio on the oxygen ion transport and thermomechanical properties of the pyrochlore and fluorite phases in the ZrO₂–Pr₂O₃ system. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 41, n. 23, p. 9982–9992, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.152.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9^a edição ed. [s.l.: s.n.].

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. [s.l.] : Bookman, 2009.

SMITH, David; ŠPANĚL, Patrik. **The challenge of breath analysis for clinical diagnosis and therapeutic monitoring**. *Analyst* Royal Society of Chemistry, , 2007. DOI: 10.1039/b700542n.

STEVIE, Fred A.; DONLEY, Carrie L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [S. l.], v. 38, n. 6, 2020. DOI: 10.1116/6.0000412.

STUART, Barbara H. **INFRARED SPECTROSCOPY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS**. [s.l.: s.n.].

SUN, Chunwen; LI, Hong; CHEN, Lique. Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications. **Energy and Environmental Science**, [S. l.], v. 5, n. 9, p. 8475–8505, 2012. DOI: 10.1039/c2ee22310d.

SUN, Yu Feng; LIU, Shao Bo; MENG, Fan Li; LIU, Jin Yun; JIN, Zhen; KONG, Ling Tao; LIU, Jin Huai. **Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: A review**. *Sensors* MDPI AG, , 2012. DOI: 10.3390/s120302610.

SZABÓ, Andrea; PERRI, Caterina; CSATÓ, Anita; GIORDANO, Girolamo; VUONO, Danilo; NAGY, János B. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. **Materials**, [S. l.], v. 3, n. 5, p. 3092–3140, 2010. DOI: 10.3390/ma3053092.

TERRONES, M. **Carbon nanotubes: Synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications**. *International Materials Reviews*, 2004. DOI: 10.1179/174328004X5655.

THOMSEN, C.; REICH, S. **Double Resonant Raman Scattering in Graphite**. [s.l.: s.n.].

THOSTENSON, Erik T.; REN, Zhifeng; CHOU, Tsu Wei. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001. DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00094-X. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/318162a0>. Acesso em: 10 mar. 2026.

TOMIĆ, Milena; ŠETKA, Milena; VOJKŮVKA, Lukaš; VALLEJOS, Stella. **Vocs sensing by metal oxides, conductive polymers, and carbon-based materials**. *Nanomaterials* MDPI AG, , 2021. DOI: 10.3390/nano11020552.

TROVARELLI, Alessandro. **Catalysis by Ceria and Related Materials**. [s.l.] : Imperial College Press, 2002.

TUINSTRA F; KOENIG JL. RAMAN SPECTRUM OF GRAPHITE. **Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970. DOI: 10.1063/1.1674108.

WANG, Chuji; SAHAY, Peeyush. **Breath analysis using laser spectroscopic techniques: Breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits**. **Sensors**, 2009. DOI: 10.3390/s91008230.

WESTERMANN, Alexandre; GEANTET, Christophe; VERNOUX, Philippe; LORIDANT, Stéphane. Defects band enhanced by resonance Raman effect in praseodymium doped CeO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 47, n. 10, p. 1276–1279, 2016. DOI: 10.1002/jrs.4943.

WILLIAMS, David B. .; CARTER, C. Barry. **Transmission electron microscopy : a textbook for materials science**. [s.l.] : Springer, 2009.

WILSON, Alphus D.; BAIETTO, Manuela. **Applications and advances in electronic-nose technologies**. **Sensors**, 2009. DOI: 10.3390/s90705099.

ZHUANG, Guoxin; CHEN, Yawen; ZHUANG, Zanyong; YU, Yan; YU, Jiaguo. **Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design**. **Science China Materials** Science Press (China), , 2020. DOI: 10.1007/s40843-020-1305-6.

APÊNDICE A

RESPOSTA DOS SENSORES AOS VOCs

Neste apêndice são apresentados os perfis dinâmicos de resposta dos sensores para os diferentes compostos orgânicos voláteis avaliados.

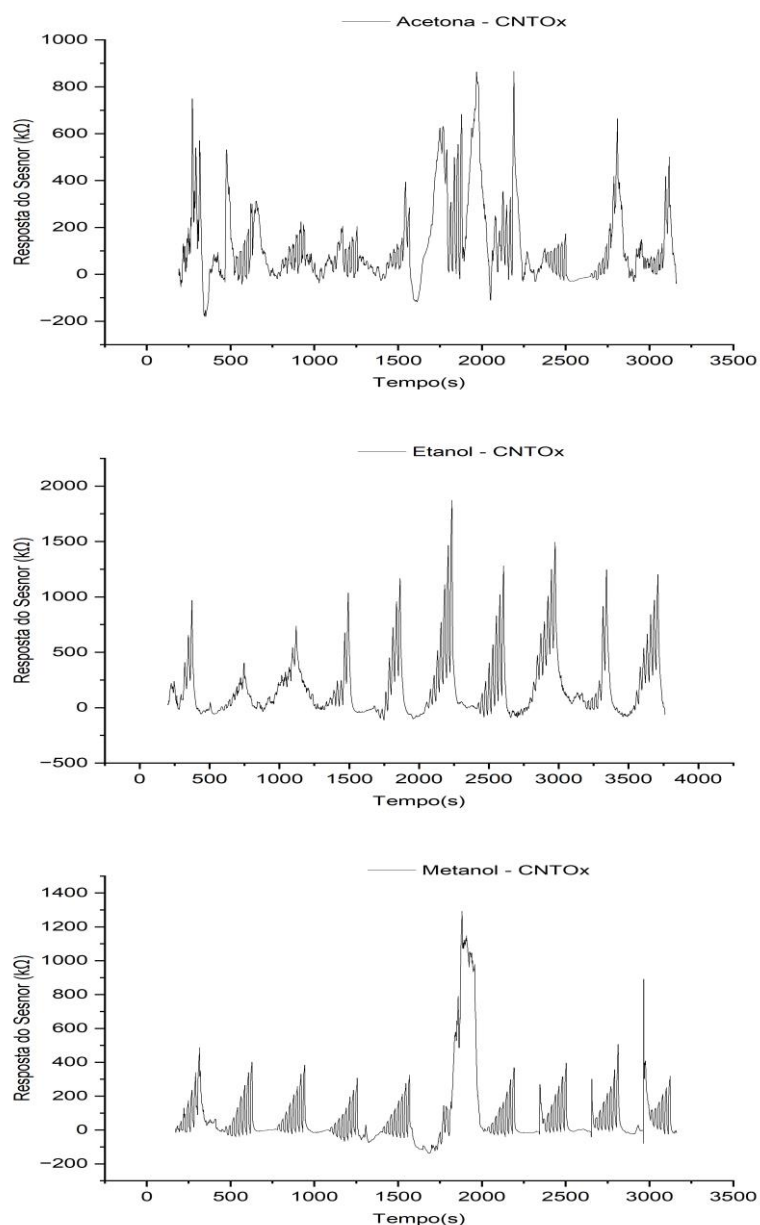


Figura A1 – Resposta dinâmica do sensor CNTOx aos vapores de acetona, etanol e metanol.

Fonte; Autora

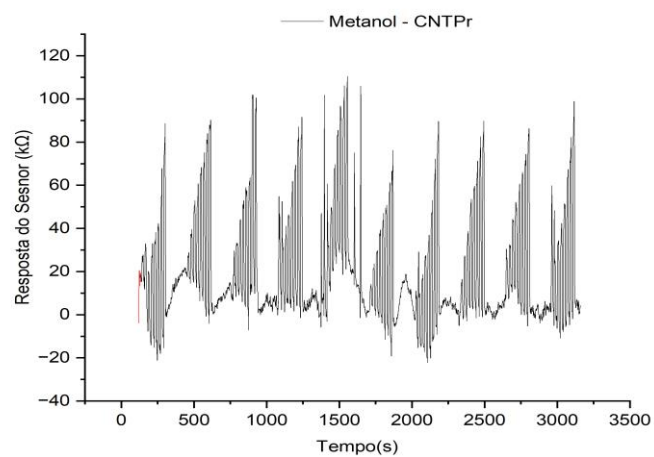
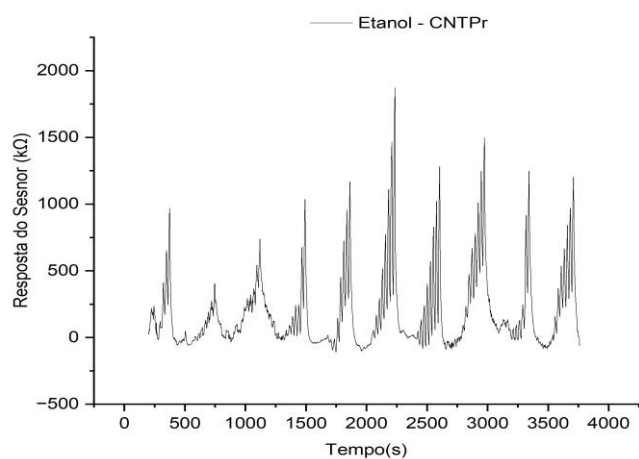
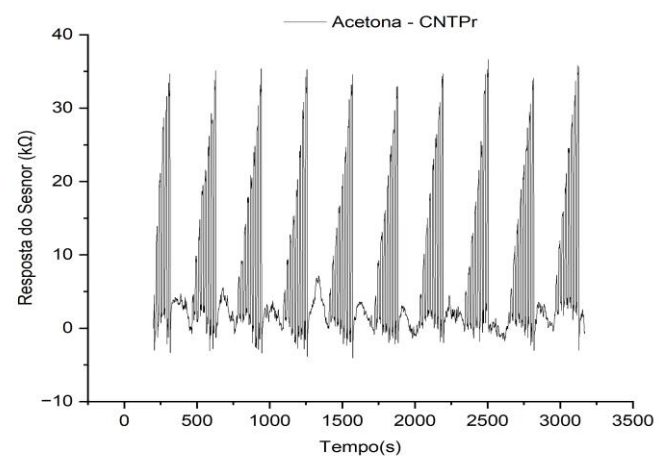


Figura A2 – Resposta dinâmica do sensor CNTPr aos vapores de acetona, etanol e metanol.

Fonte: Autora

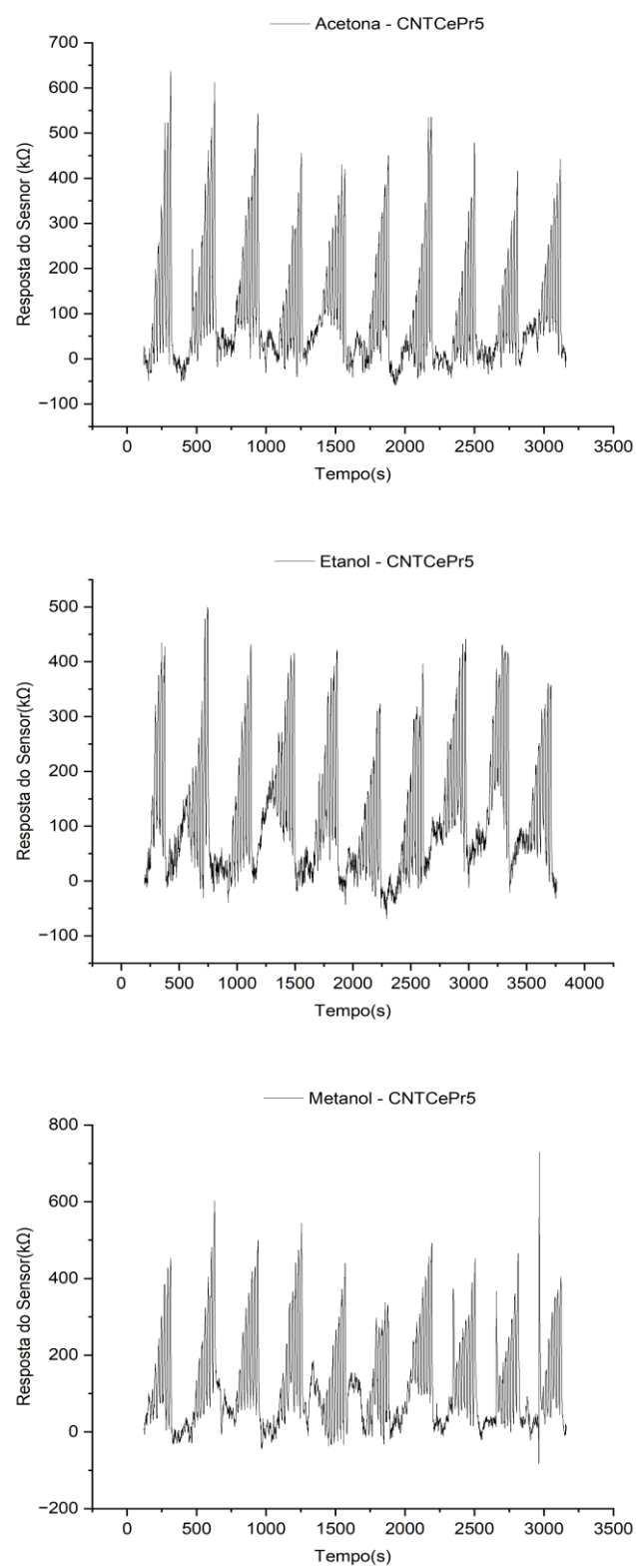


Figura A3— Resposta dinâmica do sensor CNTCePr5 aos vapores de acetona, etanol e metanol.

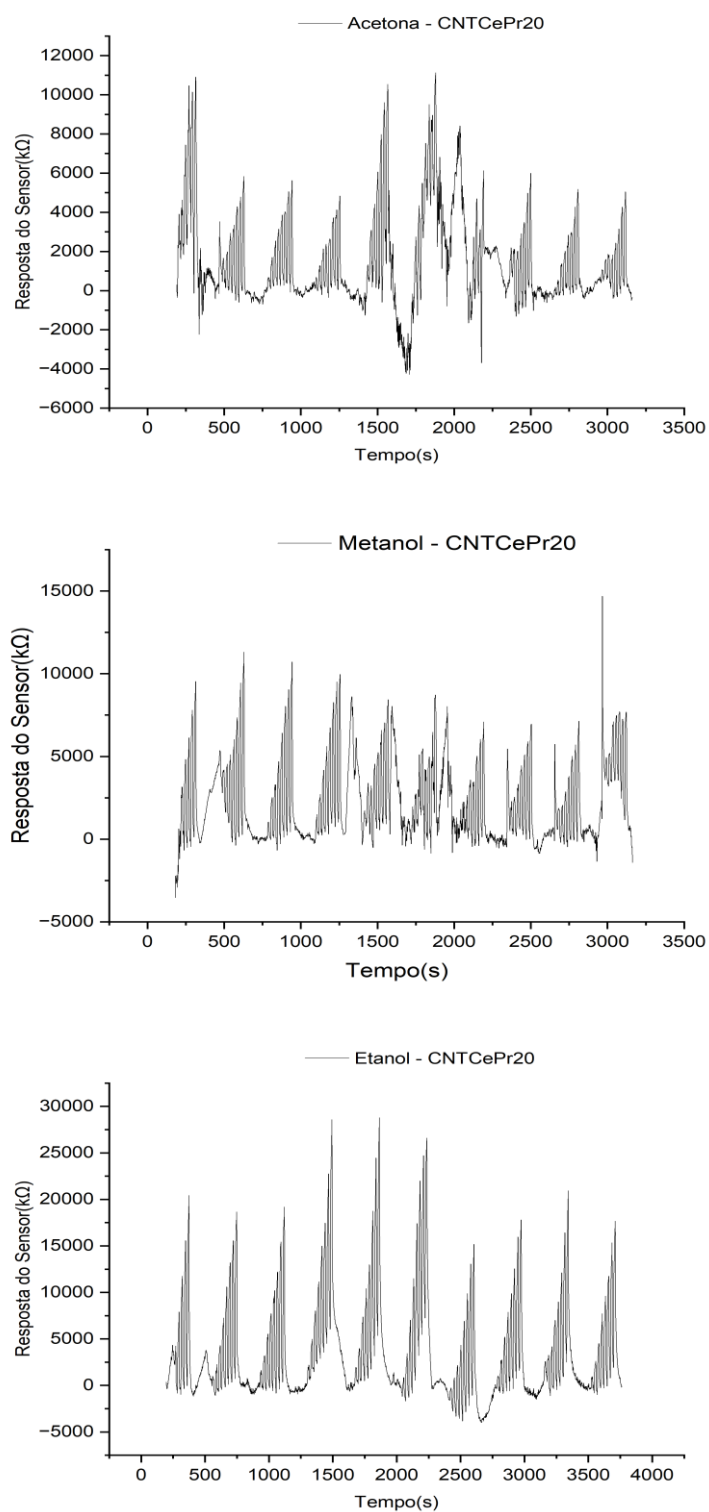


Figura A4 – Resposta dinâmica do sensor CNTCePr5 aos vapores de acetona, etanol e metanol.

Fonte; Autora

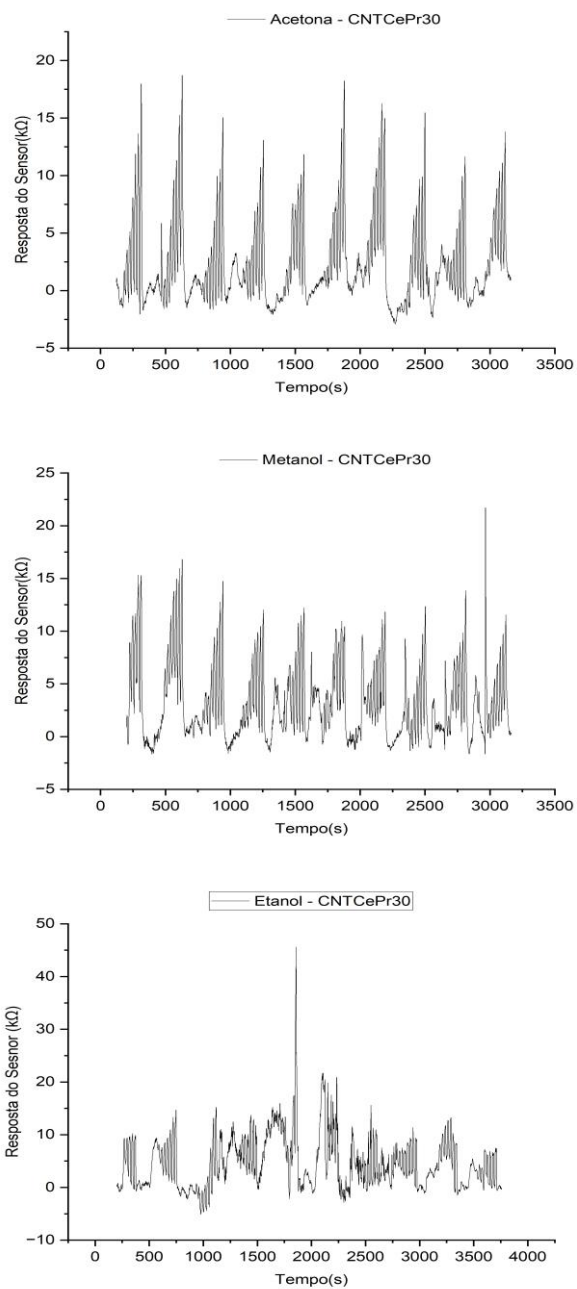


Figura A5 – Resposta dinâmica do sensor CNTCePr30 aos vapores de acetona, etanol e metanol

Fonte: Autora

APÊNDICE B

Espectros de XPS de alta resolução e suas deconvoluções das amostras CNTCePr5, CNTCePr20, CNTCePr30, CNTCe e CNTPr.

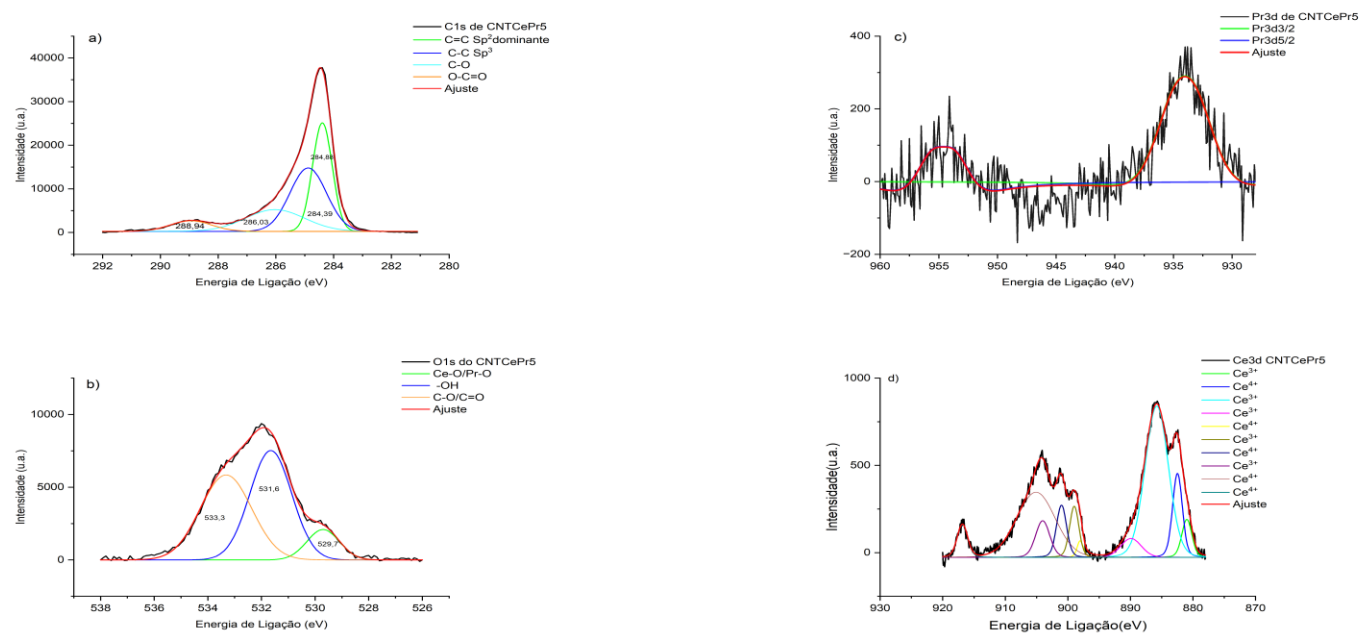


Figura B 1– Espectros de alta resolução de XPS e respectivas deconvoluções da amostra CNTCePr5: (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Pr 3d e (d) Ce 3d

Fonte: Autora

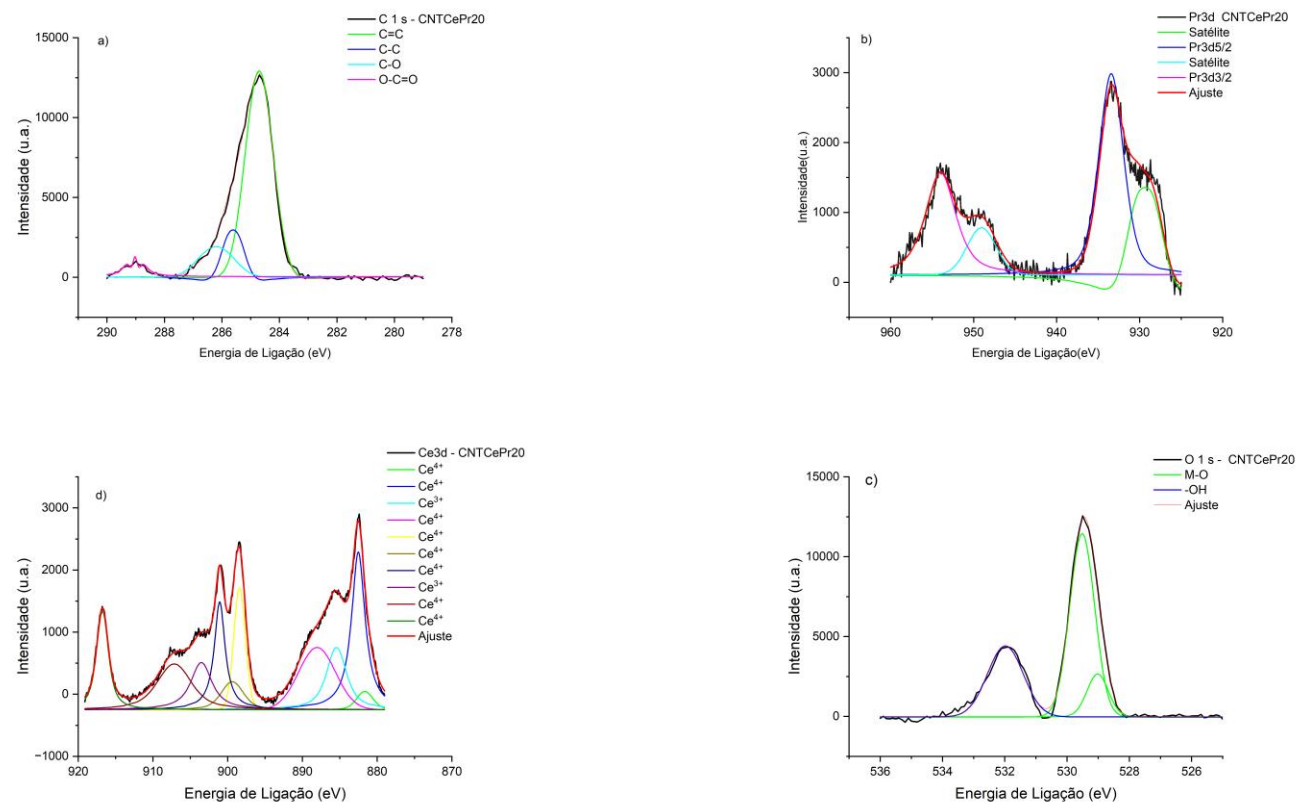


Figura B2 – Espectros de alta resolução de XPS e respectivas deconvoluções da amostra CNTCePr20: (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Pr 3d e (d) Ce 3d.

Fonte: Autora

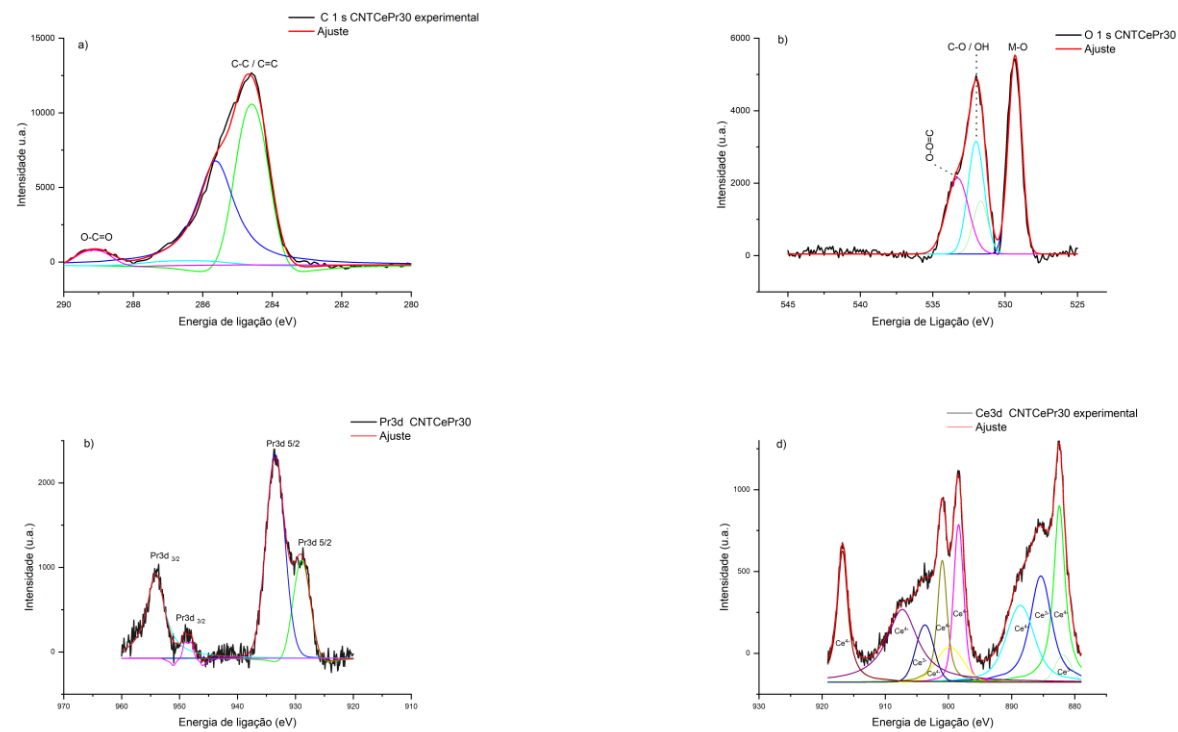


Figura B3 – Espectros de alta resolução de XPS e respectivas deconvoluções da amostra CNTCePr30: (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Pr 3d e (d) Ce 3d.

Fonte: Autora

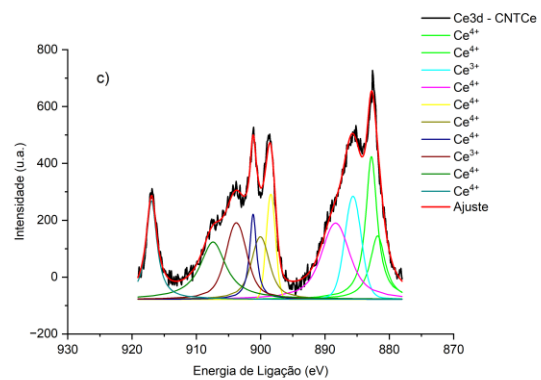
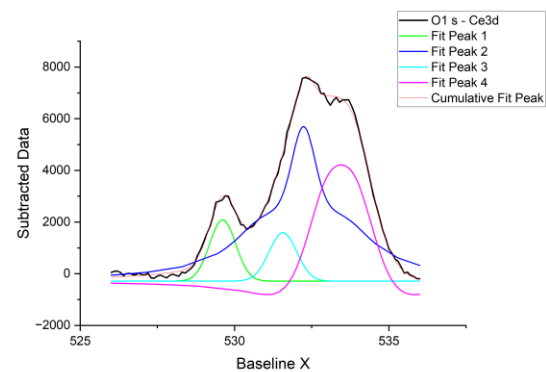
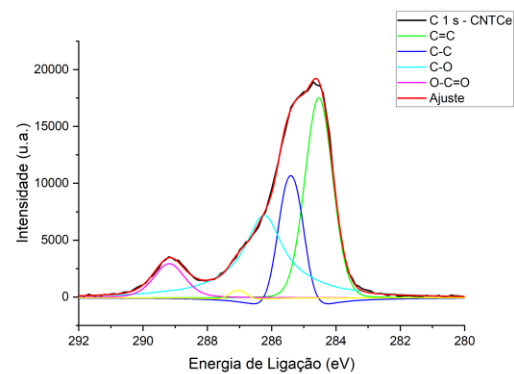


Figura B4 – Espectros de alta resolução de XPS e respectivas deconvoluções da amostra CNTCe

Fonte: Autora

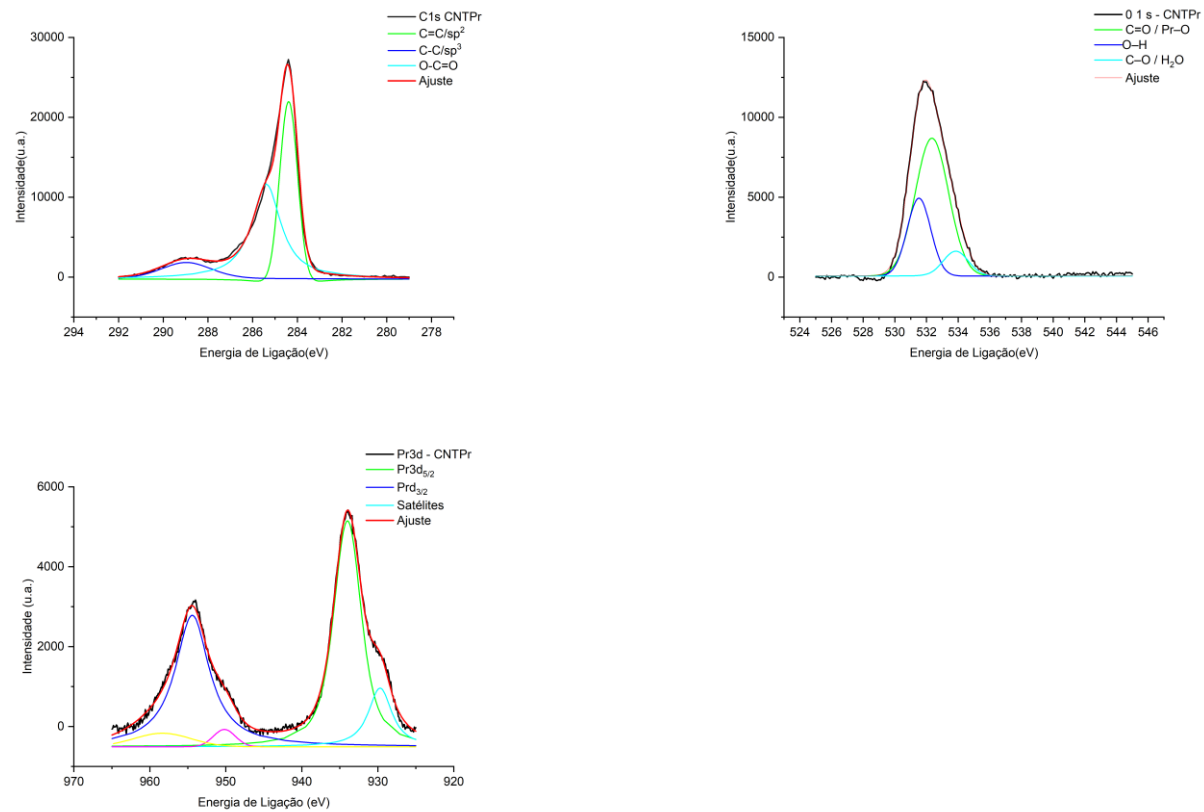


Figura B5 – Espectros de alta resolução de XPS e respectivas deconvoluções da amostra CNTPr.

Fonte: Autora