

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo
desta dissertação será
disponibilizado somente
a partir de 05/03/2020.



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

Tarcísio Micheli Perfecto

Sensores à base de óxido de grafeno reduzido- WO_3
e Ag-WO_3 obtidos por spray ultrassônico assistido por micro-ondas
e depositados em substratos flexíveis para detecção de compostos
orgânicos voláteis

São José do Rio Preto
2018

Tarcísio Micheli Perfecto

Sensores à base de óxido de grafeno reduzido-WO₃
e Ag-WO₃ obtidos por spray ultrassônico assistido por micro-ondas
e depositados em substratos flexíveis para detecção de compostos
orgânicos voláteis

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

Financiadora: FAPESP – 2016/04371-1

Orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

São José do Rio Preto
2018

Perfecto, Tarcísio Micheli

Sensores à base de óxido de grafeno reduzido-WO₃ e Ag-WO₃ obtidos por spray ultrassônico assistido por micro-ondas e depositados em substratos flexíveis para detecção de compostos orgânicos voláteis / Tarcísio Micheli Perfecto. -- São José do Rio Preto, 2018
71 f. : il.

Orientador: Diogo Paschoalini Volanti
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química. 2. Microondas. 3. Grafeno. 4. equipamento ultrassônico. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 547.313

Tarcísio Micheli Perfecto

Sensores à base de óxido de grafeno reduzido-WO₃ e Ag-WO₃ obtidos por spray ultrassônico assistido por micro-ondas e depositados em substratos flexíveis para detecção de compostos orgânicos voláteis

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

Financiadora: FAPESP – 2016/04371-1

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos
UNESP – Rio Claro

São José do Rio Preto
5 de março de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à FAPESP, pela bolsa de mestrado concedida (processo: 2016/04371-1), permitindo ser possível realizar meu mestrado e desenvolver esse trabalho.

Tenho a agradecer imensamente a minha família por toda força e fé que tiveram em mim, a todo esforço feito por eles para que eu conseguisse concluir meus objetivos até aqui.

Agradeço o Professor Diogo Volanti pela confiança, abrindo as portas para grandes oportunidades e conquistas.

Agradeço a pessoa que me faz acreditar nos meus sonhos todos os dias, Cecilia, pelo seu amor, carinho, companheirismo, amizade e motivação, nos momentos bons e ruins que se passaram e pelos que estão por vir.

Ao Laboratório de Materiais para Sustentabilidade (LabMaSus), DQCA-IBILCE-UNESP.

Ao Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica (LSQA), DQCA-IBILCE-UNESP pelas análises de ATR-FTIR, TG, BET e DRX.

Ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI), pelo apoio para confecção dos eletrodos.

RESUMO

O presente trabalho estuda a influência da combinação dos métodos de nebulização por spray ultrassônico (NSU) e hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) para a síntese de materiais com fase cristalina ortorrômbica de $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ e de seus compósitos com nanopartículas de prata ou óxido de grafeno reduzido (RGO), na proporção de 1, 5 e 10% em massa em relação a $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, sendo aplicados como sensores para diferentes compostos orgânicos voláteis, em destaque isopropanol, na faixa de partes por milhão (ppm). As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados de DRX, FEG-MEV e MET ajudaram a compreender o mecanismo de formação e crescimento dos materiais, bem como sua pureza. Com as técnicas TG e FTIR, foi possível estudar a estabilidade térmica dos materiais, bem como verificar a presença do RGO nos materiais. Para estudar o desempenho dos materiais como sensor, foi realizada a confecção de eletrodos interdigitais em polietileno tereftalato (PET), e a deposição dos materiais nesses eletrodos. Os materiais foram expostos a acetona, etanol, isopropanol, ácido acético e metanol, para determinar sua seletividade. Os materiais apresentaram boa seletividade para isopropanol. Foi realizado teste de sensibilidade dos materiais expondo-os a isopropanol em uma faixa de concentração de 1 – 200 ppm em condições de temperatura ambiente e 55% U.R. (umidade relativa). Pode-se concluir que o compósito 5%-RGO- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ apresentou a maior sensibilidade, com resposta ($\text{Resistência}_{\text{voc}}/\text{Resistência}_{\text{ar}}$) de 1,2 para 1 ppm e de 8,6 para 200 ppm e que o compósito 1%-Ag- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ apesar de apresentar sensibilidade inferior ao compósito de RGO (1,13 para 1 ppm e 5,97 para 200 ppm), apresentou a melhor seletividade frente a diferentes VOCs.

Palavras-chave: Grafeno, micro-ondas, trióxido de tungstênio, spray ultrassônico, sensores flexíveis, diagnóstico de baixo custo

ABSTRACT

The present work studies the influence of a combination of the ultrasonic spray nozzle (USN) and microwave-assisted hydrothermal (MAH) methods for the formation of new materials with the single orthorhombic crystalline phase of $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. The composites of this materials with silver or reduced graphene oxide (RGO) was studied, in the proportion of 1, 5 and 10% by mass in relation to the material. The materials ($\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, RGO- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, and Ag- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$) was applied as sensors for different volatile organic compounds, in particular, isopropanol, in the parts per million (ppm) range. The synthesized samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results of XRD, FE-SEM and TEM helped to understand the growth mechanism of the material as well as their purity. With the TG and FTIR techniques, it was possible to study the thermal stability of the materials, as well as to verify the presence of the RGO in the materials. To investigate the performance of the materials as a sensor, we made the interdigital electrodes in polyethylene terephthalate (PET), and the deposition of the materials in these electrodes. The materials were exposed to acetone, ethanol, isopropanol, acetic acid and methanol to determine their selectivity. The materials showed good selectivity for isopropanol. Sensitivity testing of the materials was carried out by exposing them to isopropanol in a concentration range of 1 - 200 ppm at ambient temperature and 55% U.R. It can be concluded that the composite of 5%-RGO- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ presented the highest sensitivity, with a response of 1.2 to 1 ppm and 8.6 to 200 ppm. The composite of 1%-Ag- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ despite having lower sensitivity to RGO composite (1.13 to 1 ppm and 5.97 to 200 ppm), showed the best selectivity against different VOCs.

Keywords: *Graphene, microwave, tungsten trioxide, ultrasonic spray, flexible sensors, low cost diagnostics*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Moléculas de VOCs sendo exalados na respiração.....	13
Figura 2 – Via cetogênica e conversão de acetona a isopropanol via álcool desidrogenase.....	15
Figura 3 – Mecanismo geral de resposta e composição de OMS do tipo-n quando expostos a VOCs redutores.....	17
Figura 4 – Mudança da fase cristalina de WO_3 promovida pelo aquecimento..	19
Figura 5 – Ilustração da rota de obtenção de óxido de grafeno reduzido partindo de grafite.....	21
Figura 6 - Mecanismo de sensibilização eletrônica de um OMS por um M ₂ Cat, alterando a camada de depleção. O mecanismo é demonstrado em atmosfera de ar e em presença de VOC redutor.....	23
Figura 7 – Ilustração da comparação do aquecimento promovido pela radiação micro-ondas e pelo método de aquecimento convencional.....	25
Figura 8 – Ilustração de substrato interdigital flexível funcionando como sensor de gás.....	27
Figura 9 – Esquema geral da montagem do aparato para a síntese pela união dos métodos de NSU e HAM. (a) Bomba seringa, (b) ponteira de spray ultrassônico, (c) gerador de ultrassom, (d) agitador magnético, (e) forno de micro-ondas, (f) amostra final.....	31
Figura 10 – (a – c) Fotografia das trilhas de prata impressas em PET, (d – e) fotos em detalhes dos interdigitais, (f – h) microscopia ótica dos interdigitais..	34
Figura 11 – Ilustração do sistema de medida sensora para VOCs a temperatura ambiente.....	35
Figura 12 – Difractogramas de raios-X das amostras sintetizadas variando-se os parâmetros de tempo e temperatura.....	36
Figura 13 - Difractogramas de raios-x dos compósitos de $RGO-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura.....	37
Figura 14 - Difractogramas de raios-x dos compósitos de $Ag-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura.....	37
Figura 15 - Espectro de infravermelho dos compósitos de $RGO-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura.....	38
Figura 16 - Espectro Raman dos compósitos de $RGO-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ de 1, 5, 10% e da amostra pura na região do RGO.....	39
Figura 17 - Espectro de infravermelho dos compósitos de $Ag-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura.....	40
Figura 18 – Análise termogravimétrica dos compósitos de $RGO-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura.....	41

Figura 19 - Análise termogravimétrica dos compósitos de Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura.	42
Figura 20 - Imagens de FEG-MEV do (a) WO ₃ ·0.33H ₂ O puro, (b) 1%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (c) 5%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O e (d) 10%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O	43
Figura 21 - Imagens de FEG-MEV do (a) WO ₃ ·0.33H ₂ O puro, (b) 1%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (c) 5%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O e (d) 10%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O.....	44
Figura 22 – Imagens de MET de (a) WO ₃ ·0.33H ₂ O, (b) 1%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (c) 5%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (d) 10%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (e) 1%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (f) 5%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O e (g) 10%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O. Imagens de alta magnificação de MET de (h) WO ₃ ·0.33H ₂ O, (i) 1%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (j) 5%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (k) 10%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (l) 1%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (m) 5%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O e (n) 10%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O. Padrão de SAED de (o) WO ₃ ·0.33H ₂ O, (p) 1%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (q) 5%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (r) 10%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (s) 1%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O, (t) 5%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O e (u) 10%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O.....	46
Figura 23 – Esquema de crescimento e formação de WO ₃ ·0.33H ₂ O pela união dos métodos de NSU e HAM. (a) formação de agregados de H ₂ WO ₄ promovido pelo método de NSU, (b) cristalização da fase ortorrômbica de WO ₃ ·0.33H ₂ O e formação dos aglomerados de nano-agulhas pelo método HAM.....	47
Figura 24 - Esquema de crescimento e formação de RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O pela união dos métodos de NSU e HAM. (a) formação de agregados de GO-H ₂ WO ₄ promovido pelo método de NSU, (b) cristalização da fase ortorrômbica de WO ₃ ·0.33H ₂ O e redução de GO a RGO e formação do compósito RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O pelo método HAM.....	49
Figura 25 – Deposição de nanopartícula de Ag e formação do compósito de Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O	49
Figura 26 – Gráfico de seletividade da amostra pura em comparação com os compósitos de RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O de 1, 5 e 10%.....	50
Figura 27 - Gráfico de seletividade da amostra pura em comparação com os compósitos de Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O de 1, 5 e 10%.	51
Figura 28 - Gráfico de seletividade da amostra pura em comparação com os compósitos de 1%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O e 5%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O.....	51
Figura 29 – Gráficos de mudança de resistência para exposição a isopropanol na faixa de 1 – 200 ppm das amostras WO ₃ ·0.33H ₂ O, 1%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, 5%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O e 10%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O.	53
Figura 30 – Gráfico de resposta para isopropanol na faixa de concentração de 1 – 200 ppm das amostras WO ₃ ·0.33H ₂ O, 1%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O, 5%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O e 10%-RGO-WO ₃ ·0.33H ₂ O	53
Figura 31 - Gráficos de mudança de resistência para exposição a isopropanol na faixa de 1 – 200 ppm das amostras WO ₃ ·0.33H ₂ O, 1%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O, 5%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O e 10%-Ag-WO ₃ ·0.33H ₂ O.....	54

Figura 32 - Gráfico de resposta para isopropanol na faixa de concentração de 1 – 200 ppm das amostras $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, 1%-Ag- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, 5%-Ag- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ e 10%-Ag- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	55
Figura 33 - Gráfico de resposta para isopropanol na faixa de concentração de 1 – 200 ppm comparando as amostras $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, 1%-Ag- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ e 5%-RGO- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	56
Figura 34 – Mecanismo sensor proposto para a inversão de resposta de n para p do semicondutor $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	57

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ATR-FTIR	Espectroscopia por refletância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier do inglês <i>“Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy”</i>
BET	Análise de área superficial específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difratometria de raios-X
FEG-MEV	Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo do inglês <i>“Field emission gun”</i>
GO	Óxido de grafeno do inglês <i>“Graphene Oxide”</i>
NSU	Nebulização por spray ultrassônico
HAM	Hidrotérmico assistido por micro-ondas
MET-AR	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
OMS	Óxido metálico semicondutor
ppm	Partes por milhão
ppb	Partes por bilhão
RGO	Óxido de grafeno reduzido do inglês <i>“Reduced-Graphene Oxide”</i>
SAD	Difração de elétrons de área selecionada do inglês <i>“Selected area diffraction”</i>
TG	Análise termogravimétrica do inglês <i>“Thermogravimetric analysis”</i>
VOCs	Compostos orgânicos voláteis do inglês <i>“Volatile Organic Compounds”</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
1.1 Introdução	11
1.2 Revisão Bibliográfica	13
1.2.1 Compostos Orgânicos Voláteis.....	13
1.2.2 Óxidos metálicos semicondutores químico-resistivos.....	15
1.2.3 Trióxido de tungstênio e seus hidratos cristalinos.....	18
1.2.4 Óxido de grafeno reduzido: Síntese e propriedades.....	20
1.2.5 Metais catalisadores.....	22
1.2.6 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas e nebulização por spray ultrassônico.....	24
1.2.7 Substratos interdigitais flexíveis e descartáveis.....	26
2. OBJETIVO	28
3. MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1 Material	28
3.1.1 Reagentes.....	28
3.1.2 Instrumentos.....	28
3.2 Métodos	30
3.2.1 Síntese do óxido de grafite.....	30
3.2.2 Montagem do sistema de síntese por NSU-HAM.....	30
3.2.3 Síntese das estruturas de $WO_3 \cdot 0.33H_2O$	31
3.2.4 Síntese dos compósitos RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$	32
3.2.5 Síntese dos compósitos de Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$	33
3.2.6 Confeção dos interdigitais e preparo do sensor.....	33
3.2.7 Montagem do sistema de medidas desempenho dos materiais como sensor.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 Caracterização dos materiais	36
4.1.1 Difractometria de Raios-X.....	36
4.1.2 Espectrofotometria na Região do Infravermelho e Raman.....	38
4.1.3 Análise Termogravimétrica.....	40
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo.....	43

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão	44
4.2 Desempenho dos materiais como sensor de VOCs.....	50
4.2.1 Seletividade	50
4.2.2 Desempenho como sensor de isopropanol.....	52
4.2.3 Mecanismo sensor	56
5. CONCLUSÕES.....	58
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Introdução

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *Volatile Organic Compounds*) fazem parte do dia a dia, sendo produzidos pela indústria e lançados na atmosfera, dentro das residências e locais de trabalho, pela evaporação dos solventes de tintas, carpetes, selantes e ceras e etc., também em carros, pela evaporação de compostos aromáticos contidos nos plásticos, e podem estar presentes em produtos de limpeza, cosméticos, medicamentos, alimentos ou mesmo sendo produzidos por microrganismos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2016; WOLKOFF, 1995). Ademais, destaca-se a presença de VOCs, exalados na respiração (**Figura 1**), sendo possível correlacioná-los com certas doenças, funcionando assim como biomarcadores de doenças de extremo interesse, como câncer de pulmão e diabetes (KISCHKEL et al., 2010; LI, W. et al., 2017; PATEL, 2012; QIAO et al., 2014). Com isso, a detecção e quantificação de VOCs é de extremo interesse.

O desafio é detectar esses compostos na concentração em que eles se encontram, visto que eles podem ser tóxicos na faixa de partes-por-milhão (ppm), ou em um processo industrial, pequenas concentrações podem causar uma explosão ou a intoxicação de várias pessoas. Na respiração, a concentração de VOCs varia na faixa de ppm até partes-por-bilhão (ppb), isso aumenta ainda mais o desafio da sua detecção (KAHN et al., 2015).

O uso de instrumentos analíticos baseados em medidas espectrométricas pode ser adotado para detectar ppm de VOCs no ar exalado na respiração, fornecendo dados analíticos com alto nível de precisão, porém, na maioria dos casos essas análises não permitem monitorar as alterações rápidas de concentração do volátil, necessitando longos tempos de análise e aquisição de dados, além do alto custo associado a utilização desses equipamentos para análise e sua robustez.

Como alternativa, o uso de óxidos metálicos semicondutores (OMS) tem sido proposto para sua aplicação como sensores de gases e VOCs (BARSAN; KOZIEJ; WEIMAR, 2007; FINE et al., 2010; SHANKAR et al., 2015). Dentre os OMS, diversos materiais têm apresentado um ótimo desempenho como

sensores de VOCs, com excelentes tempos de resposta e recuperação, além de ótima seletividade. Entre esses materiais, destacam-se sensores de etanol (ZITO, C. A. C. A.; PERFECTO; VOLANTI, 2017), isopropanol (LI, S. H. et al., 2016) e acetona (LI, Xiaowei et al., 2015). A grande limitação associada a esses sensores é a necessidade de altas temperaturas ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) para ativar o OMS, permitindo que ele responda como sensor para esses compostos, o que acaba dificultando sua aplicação. Por outro lado, é reportado na literatura o uso de OMS baseados em trióxido de tungstênio (WO_3) como sensores de gás (NO_2 e NH_3) (JIE et al., 2015; NGUYEN; DANG; NGUYEN, 2015), a temperatura ambiente, porém, há poucos trabalhos apresentando resultados para VOCs a temperatura ambiente.

Além da alta temperatura de trabalho, a umidade é um outro agravante que está associado ao desempenho dos sensores à base de OMS. Esses materiais costumam ser bons sensores em condições de baixa ou nenhuma umidade relativa, o que acaba dificultando ainda mais sua aplicação, pois, qualquer situação real para realizar uma detecção de VOCs, estará na presença de umidade.

Para contornar as dificuldades com a temperatura, novos métodos de síntese têm sido propostos, levando a formação de materiais com morfologias diferenciadas, novas propriedades e alta área superficial (ZHANG, J. et al., 2015). Além disso, a modificação da superfície dos OMS com óxido de grafeno reduzido (RGO) ou metais nobres, tem sido amplamente estudada por conferirem novas propriedades ao material devido a heterojunção formada, além da aplicação como sensor em temperatura ambiente e na presença de umidade (CHEN et al., 2013; TODA; FURUE; HAYAMI, 2015; ZHANG, D. et al., 2015).

Nesse trabalho, propôs-se pela primeira vez na literatura, a combinação dos métodos nebulização por spray ultrassônico (NSU) e hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) para o preparo e síntese de compósitos de $\text{RGO-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ag-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ e sua deposição em substratos flexíveis para detecção de VOCs a temperatura ambiente e na presença de umidade.

5. CONCLUSÕES

Em suma, empregou-se a combinação dos métodos de NSU e HAM para a síntese de nano-agulhas de $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, e seus compósitos de RGO- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. Também foi possível a deposição de nanopartículas de Ag utilizando-se NaBH_4 como agente redutor, para a formação do compósito Ag- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. Com o propósito de aplicar o material como sensor de VOCs, foram confeccionados eletrodos interdigitais de prata em substratos de PET, o que conferiu as propriedades desejáveis, sendo elas, flexibilidade, “descartabilidade” e transparência. Os materiais sintetizados foram depositados nesses eletrodos e foi possível estudar seu desempenho como sensor de VOCs a temperatura ambiente e na presença de 55% UR. Os materiais apresentaram ótima seletividade para isopropanol, sendo o compósito 5%-RGO- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ o mais sensível e o compósito 1%-Ag- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ o mais seletivo.

Por intermédio das técnicas de DRX, FEG-MEV e MET, foi possível propor a formação das partículas até a sua estrutura final pela combinação dos métodos de NSU e HAM. Dessa forma, o método de NSU promoveu uma supersaturação ao redor das microgotas geradas, que atuam como micro-reatores quando em contato com HCl, promovendo uma rápida nucleação de H_2WO_4 . O subsequente tratamento pelo método HAM leva a cristalização da fase única ortorrômbica de $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, bem como o crescimento das nano-agulhas, sua aglomeração, ou recobrimento no compósito de RGO, culminando na melhoria do seu desempenho em sensibilidade e seletividade à isopropanol. Além disso, as técnicas de TG e FTIR possibilitaram estudar a estabilidade térmica do material, bem como evidenciar a presença do RGO pela sua perda de massa, e presença de grupos funcionais no espectro do infravermelho e bandas D e G no espectro de Raman.

Portanto, o desenvolvimento do trabalho aqui apresentado mostrou que os materiais sintetizados possuem grande potencialidade para aplicação como sensores flexíveis de VOCs em condições reais de operação (atmosfera úmida e temperatura ambiente) e possuem potencialidade na aplicação de diagnósticos não invasivos de doenças.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMMU, S. et al. **Flexible, all-organic chemiresistor for detecting chemically aggressive vapors.** *Journal of the American Chemical Society*, [s.l.], v. 134, nº 10, p. 4553–4556, 2012. ISSN: 00027863, DOI: 10.1021/ja300420t.
- ANGELICA, M. D.; FONG, Y. **NIH Public Access.** *October*, [s.l.], v. 141, nº 4, p. 520–529, 2008. ISBN: 2156623929, ISSN: 08966273, DOI: 10.1016/j.surg.2006.10.010.Use.
- AYYAPPAN, S.; RANGAVITTAL, N. **A thermal dehydration study of WO₃·2H₂O.** *Bulletin of Materials Science*, [s.l.], v. 20, nº 1, p. 103–109, 1997. ISSN: 02504707, DOI: 10.1007/BF02753217.
- BAI, S. et al. **Rapid synthesis of rGO–MoO₃ hybrids and mechanism of enhancing sensing performance to H₂S.** *RSC Adv.*, [s.l.], v. 5, nº 63, p. 50783–50789, 2015. ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/C5RA06716B.
- BALÁZSI, Cs. **Development of tungsten oxide hydrate phases during precipitation-washing-ripening process.** *Materials Structure*, [s.l.], v. 6, nº 2, p. 135–139, 1999.
- BALÁZSI, Csaba; PFEIFER, J. **Development of tungsten oxide hydrate phases during precipitation, room temperature ripening and hydrothermal treatment.** *Solid State Ionics*, [s.l.], v. 151, nº 1–4, p. 353–358, 2002. ISSN: 01672738, DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00539-8.
- BARR, M. C. et al. **Direct monolithic integration of organic photovoltaic circuits on unmodified paper.** *Advanced Materials*, [s.l.], v. 23, nº 31, p. 3500–3505, 2011. ISBN: 0935-9648, ISSN: 09359648, DOI: 10.1002/adma.201101263.
- BARSAN, N.; KOZIEJ, D.; WEIMAR, U. **Metal oxide-based gas sensor research: How to?** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 121, nº 1, p. 18–35, 2007. ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.047.
- BASU, S.; BHATTACHARYYA, P. **Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 173, nº 0, p. 1–21, 2012. ISBN: 0925-4005, ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2012.07.092.
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. **Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis.** *Nanoscale*, [s.l.], v. 2, nº 8, p. 1358, 2010. ISSN: 2040-3364, DOI: 10.1039/b9nr00377k.
- BOURLINOS, A. B. et al. **Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids.** *Langmuir*, [s.l.], v. 19, nº 15, p. 6050–6055, 2003. ISBN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la026525h.
- CHEMSEDDINE, A.; BABONNEAU, F.; LIVAGE, J. **Anisotropic WO₃·nH₂O layers deposited from gels.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, [s.l.], v. 91, nº 2, p. 271–278, 1987. ISSN: 00223093, DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80311-3.
- CHEN, D. et al. **Low-temperature and highly selective NO-sensing performance of WO₃ nanoplates decorated with silver nanoparticles.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, [s.l.], v. 185, p. 445–455, 2013. ISBN:

2009045009, ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2013.05.006.

CHO, B. et al. **Graphene-based gas sensor: metal decoration effect and application to a flexible device.** *J. Mater. Chem. C*, [s.l.], v. 2, n° 27, p. 5280–5285, 2014. ISBN: 2050-7526, ISSN: 2050-7526, DOI: 10.1039/C4TC00510D.

CHOI, S.-J. et al. **Selective diagnosis of diabetes using Pt-functionalized WO₃ hemitube networks as a sensing layer of acetone in exhaled breath.** *Analytical chemistry*, [s.l.], v. 85, n° 3, p. 1792–6, 2013. ISSN: 1520-6882, DOI: 10.1021/ac303148a.

CHOI, S.-J. J. et al. **Fast responding exhaled-breath sensors using WO₃ hemitubes functionalized by graphene-based electronic sensitizers for diagnosis of diseases.** *ACS Applied Materials and Interfaces*, [s.l.], v. 6, n° 12, p. 9061–9070, 2014. ISBN: 1944-8244, ISSN: 19448252, DOI: 10.1021/am501394r.

DING, J. et al. **Synthesis of ZnO–Ag Hybrids and Their Gas-Sensing Performance toward Ethanol.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [s.l.], v. 54, n° 36, p. 8947–8953, 2015. ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01711.

DONG, C. et al. **Combustion synthesis of porous Pt-functionalized SnO₂ sheets for isopropanol gas detection with a significant enhancement in response.** *Journal of Materials Chemistry A*, [s.l.], v. 2, n° 47, p. 20089–20095, 2014. ISSN: 20507496 20507488, DOI: 10.1039/c4ta04251d.

DROZ, P. O.; GUILLEMIN, M. P. **Occupational exposure monitoring using breath analysis.** *Journal of occupational medicine. : official publication of the Industrial Medical Association*, [s.l.], v. 28, n° 8, p. 593–602, 1986. ISSN: 0096-1736.

ESPINAL, L. et al. **Preparation of multicomponent metal oxides using nozzle spray and microwaves.** *Advanced Functional Materials*, [s.l.], v. 17, n° 14, p. 2572–2579, 2007. ISBN: 1616-3028, ISSN: 1616301X, DOI: 10.1002/adfm.200600744.

FINE, G. F. et al. **Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring.** *Sensors*, [s.l.], v. 10, n° 6, p. 5469–5502, 2010. ISBN: 1424-8220, ISSN: 14248220, DOI: 10.3390/s100605469.

FU, J. et al. **Enhanced gas sensing performance of electrospun Pt-functionalized NiO nanotubes with chemical and electronic sensitization.** *ACS applied materials & interfaces*, [s.l.], v. 5, n° 15, p. 7410–6, 2013. ISSN: 1944-8252, DOI: 10.1021/am4017347.

GAO, X. et al. **WO₃·0.33H₂O nanoplates: Hydrothermal synthesis, photocatalytic and gas-sensing properties.** *Materials Letters*, [s.l.], v. 84, p. 151–153, 2012. ISSN: 0167577X, DOI: 10.1016/j.matlet.2012.06.078.

GEIM, A. K. **Graphene: status and prospects.** *Science (New York, N. Y.)*, [s.l.], v. 324, n° 5934, p. 1530–4, 2009. ISSN: 1095-9203, DOI: 10.1126/science.1158877.

GERAND, B. et al. **Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide.** *Journal of Solid State Chemistry*, [s.l.], v. 29, n° 3, p. 429–434, 1979.

ISSN: 00224596, DOI: 10.1016/0022-4596(79)90199-3.

GERAND, B.; NOWOGROCKI, G.; FIGLARZ, M. **A New Tungsten Trioxide Hydrate, WO₃, 1/3H₂O: Preparation, and Crystallographic Study.** *Journal of Solid State Chemistry*, [s.l.], v. 38, p. 312–320, 1981.

GHOSH, R. et al. **Enhanced ammonia sensing at room temperature with reduced graphene oxide/tin oxide hybrid films.** *RSC Adv.*, [s.l.], v. 5, n° 62, p. 50165–50173, 2015. ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/C5RA06696D.

GÓMEZ-NAVARRO, C. et al. **Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets.** *Nano Letters*, [s.l.], v. 7, n° 11, p. 3499–3503, 2007. ISBN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl072090c.

GÖPEL, W.; SCHIERBAUM, K. D. **SnO₂ sensors: current status and future prospects.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 26, n° 1–3, p. 1–12, 1995. ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/0925-4005(94)01546-T.

GOTIĆ, M. et al. **Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties.** *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, [s.l.], v. 77, n° 2, p. 193–201, 2000. ISBN: 0921-5107, ISSN: 09215107, DOI: 10.1016/S0921-5107(00)00488-8.

GUO, J. et al. **Synthesis of WO₃@Graphene composite for enhanced photocatalytic oxygen evolution from water.** *RSC Advances*, [s.l.], v. 2, n° 4, p. 1356, 2012. ISBN: 2046-2069, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c1ra00621e.

HAYES, B. L. **Microwave synthesis: chemistry at the speed of light.** [s.l.]: Cem Corporation, 2002. ISBN: 097222901.

HOA, N. D.; EL-SAFETY, S. A. **Synthesis of Mesoporous NiO Nanosheets for the Detection of Toxic NO₂ Gas.** *Chemistry – A European Journal*, [s.l.], v. 17, n° 46, p. 12896–12901, 2011. ISBN: 1521-3765, DOI: 10.1002/chem.201101122.

HU, D. et al. **Novel Mixed Phase SnO₂ Nanorods Assembled with SnO₂ Nanocrystals for Enhancing Gas-Sensing Performance toward Isopropanol Gas.** *The Journal of Physical Chemistry C*, [s.l.], v. 118, n° 18, p. 9832–9840, 2014. ISBN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp501550w.

HUMMERS, W. S. et al. **Preparation of Graphitic Oxide.** *Journal of the American Chemical Society*, [s.l.], v. 80, n° 6, p. 1339–1339, 1958. ISBN: 0002-7863, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja01539a017.

HWANG, I.-S. et al. **Facile Control of C₂H₅OH Sensing Characteristics by Decorating Discrete Ag Nanoclusters on SnO₂ Nanowire Networks.** *ACS applied materials & interfaces*, [s.l.], v. 3, n° 8, p. 3140–5, 2011. ISSN: 1944-8252, DOI: 10.1021/am200647f.

JIE, X. et al. **Graphene-wrapped WO₃ nanospheres with room-temperature NO₂ sensing induced by interface charge transfer.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 220, n° 2, p. 201–209, 2015. ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2015.05.047.

JONES, A. E.; SUMMERS, R. L. **Detection of isopropyl alcohol in a patient with diabetic ketoacidosis.** *Journal of Emergency Medicine*, [s.l.], v. 19, n° 2, p. 165–168, 2000. ISBN: 0736-4679 (Print)n0736-4679 (Linking), ISSN: 07364679, DOI: 10.1016/S0736-4679(00)00203-1.

JONES, T. A. **Characterization of semiconductor gas sensors.** *Solid State Gas Sensors*, Adam Hilger, Bristol, [s.l.], p. 51–69, 1987.

KAHN, N. et al. **Dynamic Nanoparticle-Based Flexible Sensors: Diagnosis of Ovarian Carcinoma from Exhaled Breath.** *Nano Letters*, [s.l.], v. 15, n° 10, p. 7023–7028, 2015. ISSN: 15306992, DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03052.

KANAZAWA, E. et al. **Metal oxide semiconductor N₂O sensor for medical use.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 77, n° 1–2, p. 72–77, 2001. ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00675-X.

KIM, M.-S. et al. **Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Modified LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄ Microspheres by Salt-Assisted Spray Drying for High-Performance Lithium-Ion Batteries.** *Scientific Reports*, [s.l.], v. 6, n° February, p. 26686, 2016. ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep26686.

KIM, N.-H. et al. **Highly sensitive and selective acetone sensing performance of WO₃ nanofibers functionalized by Rh₂O₃ nanoparticles.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 224, p. 185–192, 2016. ISSN: 0925-4005, DOI: 10.1016/J.SNB.2015.10.021.

KIM, Y. S. et al. **Room-temperature semiconductor gas sensor based on nonstoichiometric tungsten oxide nanorod film.** *Applied Physics Letters*, [s.l.], v. 86, n° 21, p. 1–3, 2005. ISBN: 0003-6951, ISSN: 00036951, DOI: 10.1063/1.1929872.

KISCHKEL, S. et al. **Breath biomarkers for lung cancer detection and assessment of smoking related effects - confounding variables, influence of normalization and statistical algorithms.** *Clinica Chimica Acta*, [s.l.], v. 411, n° 21–22, p. 1637–1644, 2010. ISBN: 0009-8981, ISSN: 00098981, DOI: 10.1016/j.cca.2010.06.005.

KOLMAKOV, A. et al. **Enhanced gas sensing by individual SnO₂ nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles.** *Nano letters*, [s.l.], v. 5, n° 4, p. 667–73, 2005. ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl050082v.

LANG, R. J. **Ultrasonic Atomization of Liquids.** *The Journal of the Acoustical Society of America*, [s.l.], v. 34, n° 1, p. 6–8, 1962. ISSN: 0001-4966, DOI: 10.1121/1.1909020.

LEBOVITZ, H. E. **Diabetic ketoacidosis.** *Lancet (London, England)*, [s.l.], v. 345, n° 8952, p. 767–72, 1995. ISSN: 0140-6736.

LI, Jiayin et al. **Microwave-assisted growth of WO₃·0.33H₂O micro/nanostructures with enhanced visible light photocatalytic properties.** *CrystEngComm*, [s.l.], v. 15, n° 39, p. 7904, 2013. ISSN: 1466-8033, DOI: 10.1039/c3ce41005f.

LI, Jinwei et al. **Hydrothermal Synthesis of Self-Assembled Hierarchical Tungsten Oxides Hollow Spheres and Their Gas Sensing Properties.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, [s.l.], v. 7, n° 19, p. 150508134226001, 2015. ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/am508121p.

LI, L. et al. **Rapid microwave-assisted synthesis of Mn₃O₄-graphene nanocomposite and its lithium storage properties.** *Journal of Materials Chemistry*, [s.l.], v. 22, n° 8, p. 3600–3605, 2012. ISBN: 0959-9428, DOI:

10.1039/C2JM15075A.

LI, S. H. et al. **Highly sensitive gas sensor based on SnO₂ nanorings for detection of isopropanol.** *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 688, p. 712–717, 2016. ISSN: 09258388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.07.248.

LI, W. et al. **Exhaled isopropanol: new potential biomarker in diabetic breathomics and its metabolic correlations with acetone.** *RSC Adv.*, [s.l.], v. 7, n° 28, p. 17480–17488, 2017. ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/C7RA00815E.

LI, Xiaolin et al. **Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors.** *Science*, [s.l.], v. 319, n° 5867, p. 1229–1232, 2008. DOI: 10.1126/science.1150878.

LI, Xiaowei et al. **Double-Shell Architectures of ZnFe₂O₄ Nanosheets on ZnO Hollow Spheres for High-Performance Gas Sensors.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, [s.l.], v. 7, n° 32, p. 17811–17818, 2015. ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/acsami.5b04118.

LI, Z. et al. **Superstructured Assembly of Nanocarbons: Fullerenes, Nanotubes, and Graphene.** *Chemical Reviews*, [s.l.], v. 115, n° 15, p. 7046–7117, 2015. ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00102.

LIN, C.-W. et al. **Pencil drawn strain gauges and chemiresistors on paper.** *Scientific reports*, [s.l.], v. 4, p. 3812, 2014. ISBN: 2045-2322, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep03812.

LIU, X. et al. **Amino acid-assisted one-pot assembly of Au, Pt nanoparticles onto one-dimensional ZnO microrods.** *Nanoscale*, [s.l.], v. 2, n° 7, p. 1178–84, 2010. ISSN: 2040-3372, DOI: 10.1039/c0nr00015a.

LOU, Z. et al. **Branch-like Hierarchical Heterostructure (α -Fe₂O₃/TiO₂): A Novel Sensing Material for Trimethylamine Gas Sensor.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, [s.l.], v. 5, n° 23, p. 12310–12316, 2013. ISBN: 1944-8244, DOI: 10.1021/am402532v.

LU, Y. et al. **Microwave-hydrothermal synthesis and humidity sensing behavior of ZrO₂ nanorods.** *RSC Advances*, [s.l.], v. 3, n° 29, p. 11707–11714, 2013. DOI: 10.1039/C3RA40670A.

MANZOLI, A. et al. **Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness.** *Sensors*, [s.l.], v. 11, n° 6, p. 6425–6434, 2011. ISSN: 14248220, DOI: 10.3390/s110606425.

MARTIN, A. **Nanostructured Catalysts. Selective Oxidations.** Edited by Christian Hess and Robert Schlögl. *Angewandte Chemie International Edition*, [s.l.], v. 51, n° 12, p. 2810–2810, 2012. ISSN: 14337851, DOI: 10.1002/anie.201200132.

MARTINEZ, A. W. et al. **Patterned paper as a platform for inexpensive, low-volume, portable bioassays.** *Angewandte Chemie - International Edition*, [s.l.], v. 46, n° 8, p. 1318–1320, 2007. ISBN: 1433-7851, ISSN: 14337851, DOI: 10.1002/anie.200603817.

MATTEVI, C. et al. **Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films.** *Advanced Functional Materials*, [s.l.], v. 19, n° 16, p. 2577–2583,

2009. ISBN: 1616-3028, DOI: 10.1002/adfm.200900166.

MENG, H. et al. **Cu₂O nanorods modified by reduced graphene oxide for NH₃ sensing at room temperature.** *J. Mater. Chem. A*, [s.l.], v. 3, n° 3, p. 1174–1181, 2015. ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/C4TA06024E.

MEYER, J. C. et al. **The structure of suspended graphene sheets.** *Nature*, [s.l.], v. 446, n° 7131, p. 60–3, 2007. ISSN: 1476-4687, DOI: 10.1038/nature05545.

MIAO, B. et al. **Controlled synthesis of monodisperse WO₃-H₂O square nanoplates and their gas sensing properties.** *Applied Surface Science*, [s.l.], v. 349, p. 380–386, 2015. ISSN: 01694332, DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.04.226.

MIRICA, K. A. et al. **Mechanical drawing of gas sensors on paper.** *Angewandte Chemie - International Edition*, [s.l.], v. 51, n° 43, p. 10740–10745, 2012. ISBN: 1521-3773, ISSN: 14337851, DOI: 10.1002/anie.201206069.

MORRISON, S. R. **Selectivity in semiconductor gas sensors.** *Sensors and Actuators*, [s.l.], v. 12, n° 4, p. 425–440, 1987. ISBN: 0250-6874, ISSN: 02506874, DOI: 10.1016/0250-6874(87)80061-6.

NERI, G. et al. **Sensing behavior of SnO₂/reduced graphene oxide nanocomposites toward NO₂.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 179, n° 0, p. 61–68, 2013. ISBN: 0925-4005, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.031>.

NGUYEN, D. D. N. and D. V. D. and D. C. D. D. N. and D. V. D. and D. C.; DANG, D. V.; NGUYEN, D. D. N. and D. V. D. and D. C. D. D. N. and D. V. D. and D. C. **Hydrothermal synthesis and NH₃ gas sensing property of WO₃ nanorods at low temperature.** *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, [s.l.], v. 6, n° 3, p. 35006, 2015. ISSN: 2043-6262, DOI: 10.1088/2043-6262/6/3/035006.

NUCHTER, M. et al. **Microwave assisted synthesis - A critical technology overview.** *Green Chemistry*, [s.l.], v. 6, n° 3, p. 128–141, 2004. ISBN: 1463-9262, DOI: 10.1039/b310502d.

NYUTU, E. K. et al. **Ultrasonic nozzle spray in situ mixing and microwave-assisted preparation of nanocrystalline spinel metal oxides: Nickel ferrite and zinc aluminate.** *Journal of Physical Chemistry C*, [s.l.], v. 112, n° 5, p. 1407–1414, 2008. ISBN: 0040579507050, ISSN: 19327447, DOI: 10.1021/jp075647l.

PAN, L. et al. **Nanophotocatalysts via microwave-assisted solution-phase synthesis for efficient photocatalysis.** *Journal of Materials Chemistry A*, [s.l.], v. 1, n° 29, p. 8299–8326, 2013. ISBN: 2050-7488, DOI: 10.1039/C3TA10981J.

PATEL, M. K. **Analysis of volatile organic compounds in breath as a potential diagnostic modality in disease monitoring.** *Thesis*, [s.l.], v. Advisor: C, n° December 2012, p. 1–285, 2012.

PERFECTO, T. M.; ZITO, C. de A.; VOLANTI, D. P. **Room-temperature volatile organic compounds sensing based on WO₃·0.33H₂O, hexagonal-WO₃, and their reduced graphene oxide composites.** *RSC Adv.*, [s.l.], v. 6, n° 107, p. 105171–105179, 2016. ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/C6RA16892B.

PHILLIPS, M. et al. **Variation in volatile organic compounds in the breath of**

normal humans. *Journal of chromatography. B, Biomedical sciences and applications*, [s.l.], v. 729, n° 1–2, p. 75–88, 1999. ISSN: 1387-2273.

POLSHETTIWAR, V.; NADAGOUDA, M. N.; VARMA, R. S. **Microwave-Assisted Chemistry: a Rapid and Sustainable Route to Synthesis of Organics and Nanomaterials.** *Australian Journal of Chemistry*, [s.l.], v. 62, n° 1, p. 16–26, 2009. ISBN: 0004-9425, DOI: 10.1071/ch08404.

POLSHETTIWAR, V.; VARMA, R. S. **Green chemistry by nano-catalysis.** *Green Chemistry*, [s.l.], v. 12, n° 5, p. 743, 2010. ISBN: 1463-9262, ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/b921171c.

PRADHAN, D. et al. **Hierarchical Nanostructured WO₃-SnO₂ for Selective Sensing of Volatile Organic Compounds.** *Nanoscale*, [s.l.], 2015. ISSN: 2040-3364, DOI: 10.1039/C5NR02571K.

QIAO, Y. et al. **Breath Ketone Testing: A New Biomarker for Diagnosis and Therapeutic Monitoring of Diabetic Ketosis.** *BioMed Research International*, [s.l.], v. 2014, n° 1, p. 1–5, 2014. ISSN: 2314-6133, DOI: 10.1155/2014/869186.

QIU, Y. et al. **Hierarchical WO₃ flowers comprising porous single-crystalline nanoplates show enhanced lithium storage and photocatalysis.** *Nano Research*, [s.l.], v. 5, n° 11, p. 826–832, 2012. ISSN: 19980124, DOI: 10.1007/s12274-012-0266-6.

RAI, P. et al. **Synthesis of plasmonic Ag@SnO₂ core-shell nanoreactors for xylene detection.** *RSC Advances*, [s.l.], v. 5, n° 23, p. 17653–17659, 2015. DOI: 10.1039/C4RA13971B.

ROSS, B. M. **Sub-parts per billion detection of trace volatile chemicals in human breath using selected ion flow tube mass spectrometry.** *BMC research notes*, [s.l.], v. 1, p. 41, 2008. ISSN: 1756-0500, DOI: 10.1186/1756-0500-1-41.

RYABTSEV, S. V et al. **Application of semiconductor gas sensors for medical diagnostics.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 59, n° 1, p. 26–29, 1999. ISBN: 0925-4005, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00162-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00162-8).

SALMAOUI, S.; SEDIRI, F.; GHARBI, N. **Characterization of h-WO₃ nanorods synthesized by hydrothermal process.** *Polyhedron*, [s.l.], v. 29, n° 7, p. 1771–1775, 2010. ISSN: 02775387, DOI: 10.1016/j.poly.2010.02.025.

SCHEDIN, F. et al. **Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene.** *Nature Materials*, [s.l.], v. 6, n° 9, p. 652–655, 2007. ISSN: 1476-1122, DOI: 10.1038/nmat1967.

SHANKAR, P. et al. **Gas sensing mechanism of metal oxides : The role of ambient atmosphere , type of semiconductor and gases - A review** *ScienceJet*. *Science Jet*, [s.l.], v. 4, p. 126, 2015.

SHI, W.; SONG, S.; ZHANG, H. **Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures.** *Chemical Society Reviews*, [s.l.], 2013. ISBN: 0306-0012.

SHIN, J. et al. **Thin-wall assembled SnO₂ fibers functionalized by catalytic Pt nanoparticles and their superior exhaled-breath-sensing properties for**

the diagnosis of diabetes. *Advanced Functional Materials*, [s.l.], v. 23, n° 19, p. 2357–2367, 2013. ISSN: 1616301X, DOI: 10.1002/adfm.201202729.

SIEGEL, A. C. et al. **Foldable printed circuit boards on paper substrates.** *Advanced Functional Materials*, [s.l.], v. 20, n° 1, p. 28–35, 2010. ISBN: 1616-3028, ISSN: 1616301X, DOI: 10.1002/adfm.200901363.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** [s.l.]: [s.n.], 2014. ISBN: 0470616377.

SMITH, D. et al. **Can volatile compounds in exhaled breath be used to monitor control in diabetes mellitus?** *Journal of Breath Research*, [s.l.], v. 5, n° 2, p. 22001, 2011. ISBN: 1752-7163.

STEFFENS, C. et al. **Low-cost sensors developed on paper by line patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO₂.** *Synthetic Metals*, [s.l.], v. 159, n° 21–22, p. 2329–2332, 2009. ISBN: 0379-6779, ISSN: 03796779, DOI: 10.1016/j.synthmet.2009.08.045.

TOBJÖRK, D.; ÖSTERBACKA, R. **Paper electronics.** *Advanced Materials*, [s.l.], v. 23, n° 17, p. 1935–1961, 2011. ISBN: 1521-4095, ISSN: 09359648, DOI: 10.1002/adma.201004692.

TODA, K.; FURUE, R.; HAYAMI, S. **Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review.** *Analytica Chimica Acta*, [s.l.], v. 878, p. 43–53, 2015. ISSN: 00032670, DOI: 10.1016/j.aca.2015.02.002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality.** 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>>. Acesso em: 16/abr./17.

UPADHYAY, R. K.; SOIN, N.; ROY, S. S. **Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review.** *RSC Advances*, [s.l.], v. 4, n° 8, p. 3823–3851, 2014. DOI: 10.1039/C3RA45013A.

VALLEJOS, S. et al. **Single-Step Deposition of Au- and Pt-Nanoparticle-Functionalized Tungsten Oxide Nanoneedles Synthesized Via Aerosol-Assisted CVD, and Used for Fabrication of Selective Gas Microsensor Arrays.** *Advanced Functional Materials*, [s.l.], v. 23, n° 10, p. 1313–1322, 2013. ISSN: 1616301X, DOI: 10.1002/adfm.201201871.

VELDE, S. VAN DEN et al. **GC-MS analysis of breath odor compounds in liver patients.** *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, [s.l.], v. 875, n° 2, p. 344–8, 2008. ISSN: 1570-0232, DOI: 10.1016/j.jchromb.2008.08.031.

VESSALLI, B. A. et al. **ZnO nanorods/graphene oxide sheets prepared by chemical bath deposition for volatile organic compounds detection.** *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 696, 2017. ISSN: 09258388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.075.

WALKINGSHAW, A. D.; SPALDIN, N. a.; ARTACHO, E. **Density-functional study of charge doping in WO₃.** *Physical Review B*, [s.l.], v. 70, n° October, p. 7, 2004. ISSN: 1098-0121, DOI: 10.1103/PhysRevB.70.165110.

WANG, B. et al. **Reduced graphene oxides by microwave-assisted ionothermal treatment.** *New Journal of Chemistry*, [s.l.], v. 36, n° 8, p. 1684, 2012. ISSN: 1144-0546, DOI: 10.1039/c2nj40204a.

WANG, C. et al. **Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors.** *Sensors*, [s.l.], v. 10, n° 3, p. 2088–2106, 2010. ISBN: 1424-8220, ISSN: 14248220, DOI: 10.3390/s100302088.

WANG, D. et al. **Synthesis of mesoporous Bi₂WO₆ architectures and their gas sensitivity to ethanol.** *Journal of Materials Chemistry C*, [s.l.], v. 1, n° 26, p. 4153, 2013. ISSN: 2050-7526, DOI: 10.1039/c3tc30189c.

WANG, H.-X. et al. **Graphene in Light: Design, Synthesis and Applications of Photo-active Graphene and Graphene-Like Materials.** *Small*, [s.l.], v. 9, n° 8, p. 1266–1283, 2013. ISBN: 1613-6829, DOI: 10.1002/smll.201203040.

WANG, L. et al. **Simple, rapid, sensitive, and versatile SWNT-paper sensor for environmental toxin detection competitive with ELISA.** *Nano Letters*, [s.l.], v. 9, n° 12, p. 4147–4152, 2009. ISBN: 1530-6992 (Electronic)r1530-6984 (Linking), ISSN: 15306984, DOI: 10.1021/nl902368r.

WANG, Y. et al. **Preparation of Ag-loaded mesoporous WO₃ and its enhanced NO₂ sensing performance.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 225, p. 544–552, 2016. ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2015.11.065.

WANG, Z. et al. **Flower-like WO₃ architectures synthesized via a microwave-assisted method and their gas sensing properties.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, [s.l.], v. 186, p. 734–740, 2013. ISBN: 09254005, ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2013.06.015.

_____. **Monodisperse WO₃ hierarchical spheres synthesized via a microwave assisted hydrothermal method: time dependent morphologies and gas sensing characterization.** *RSC Advances*, [s.l.], v. 4, n° 44, p. 23281, 2014. ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c4ra01946f.

WOLKOFF, P. **Volatile Organic Compounds Sources, Measurements, Emissions, and the Impact on Indoor Air Quality.** *Indoor Air*, [s.l.], v. 5, n° S3, p. 5–73, 1995. ISSN: 09056947, DOI: 10.1111/j.1600-0668.1995.tb00017.x.

XIA, S. et al. **Hydrothermally synthesized CuO based volatile organic compound gas sensor.** *RSC Advances*, [s.l.], v. 4, n° 3, p. 57975–57982, 2014. ISSN: 20462069, DOI: 10.1039/C4RA09083G.

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. **Enhanced photocatalytic H₂-production activity of graphene-modified titania nanosheets.** *Nanoscale*, [s.l.], v. 3, n° 9, p. 3670–8, 2011. ISBN: 10.1039/C1NR10610D, ISSN: 2040-3372, DOI: 10.1039/c1nr10610d.

XIAO-YING, W. Y.-Q. and H. M. and W. Y.-Q. and H. M. and W. et al. **A study of transition from n- to p-type based on hexagonal WO₃ nanorods sensor.** *Chinese Physics B*, [s.l.], v. 23, n° 4, p. 40704, 2014. ISSN: 1674-1056, DOI: 10.1088/1674-1056/23/4/040704.

XU, L. et al. **ZnO–SnO₂ nanotubes surface engineered by Ag nanoparticles: synthesis, characterization, and highly enhanced HCHO gas sensing**

properties. *Journal of Materials Chemistry C*, [s.l.], v. 1, n° 11, p. 2174, 2013. ISBN: 2050-7526, ISSN: 2050-7526, DOI: 10.1039/c3tc00689a.

YAMAZOE, N. **New approaches for improving semiconductor gas sensors.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 5, n° 1–4, p. 7–19, 1991. ISBN: 0925-4005, ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/0925-4005(91)80213-4.

_____. **Toward innovations of gas sensor technology.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 108, n° 1–2, p. 2–14, 2005. ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2004.12.075.

YANG, D.-J. et al. **Ultrasensitive and Highly Selective Gas Sensors Based on Electrospun SnO₂ Nanofibers Modified by Pd Loading.** *Advanced Functional Materials*, [s.l.], v. 20, n° 24, p. 4258–4264, 2010. ISSN: 1616301X, DOI: 10.1002/adfm.201001251.

YAQOUB, U.; UDDIN, A. S. M. I.; CHUNG, G. S. **A high-performance flexible NO₂ sensor based on WO₃ NPs decorated on MWCNTs and RGO hybrids on PI/PET substrates.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, [s.l.], v. 224, n° 2, p. 738–746, 2016. ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2015.10.088.

YAVARI, F.; KORATKAR, N. **Graphene-Based Chemical Sensors.** *The journal of physical chemistry letters*, [s.l.], v. 3, n° 13, p. 1746–53, 2012. ISSN: 1948-7185, DOI: 10.1021/jz300358t.

YIN, J. et al. **Synthesis and Applications of γ -Tungsten Oxide Hierarchical Nanostructures.** *Crystal Growth & Design*, [s.l.], v. 13, n° 2, p. 759–769, 2013. ISSN: 1528-7483, DOI: 10.1021/cg301469u.

YU, Y. et al. **Photoreactive and Metal-Platable Copolymer Inks for High-Throughput, Room-Temperature Printing of Flexible Metal Electrodes for Thin-Film Electronics.** *Advanced Materials*, [s.l.], p. 4926–4934, 2016. ISSN: 15214095, DOI: 10.1002/adma.201505119.

YUAN, W.; SHI, G. **Graphene-based gas sensors.** *Journal of Materials Chemistry A*, [s.l.], v. 1, n° 35, p. 10078, 2013. ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/c3ta11774j.

ZHANG, D. et al. **Room-temperature high-performance acetone gas sensor based on hydrothermal synthesized SnO₂-reduced graphene oxide hybrid composite.** *RSC Adv.*, [s.l.], v. 5, n° 4, p. 3016–3022, 2015. ISBN: 1842-6573, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/C4RA10942B.

ZHANG, H. et al. **Temperature and acidity effects on WO₃ nanostructures and gas-sensing properties of WO₃ nanoplates.** *Materials Research Bulletin*, [s.l.], v. 57, p. 260–267, 2014. ISSN: 00255408, DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.06.013.

[CSL STYLE ERROR: reference with no printed form.]

ZHENG, H. et al. **Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications.** *Advanced Functional Materials*, [s.l.], v. 21, n° 12, p. 2175–2196, 2011. ISBN: 1616301X, ISSN: 1616301X, DOI: 10.1002/adfm.201002477.

ZHENG, W. et al. **Sensors and Actuators B : Chemical A highly sensitive and fast-responding sensor based on electrospun In₂O₃ nanofibers.** [s.l.], v. 142, p. 61–65, 2009. DOI: 10.1016/j.snb.2009.07.031.

ZHENG, Y. et al. **Template and surfactant free synthesis of hierarchical WO₃·0.33H₂O via a facile solvothermal route for photocatalytic RhB degradation.** *CrystEngComm*, [s.l.], v. 16, n° 27, p. 6107, 2014. ISSN: 1466-8033, DOI: 10.1039/c4ce00361f.

ZHENG, Z. Q. et al. **Light-controlling , flexible and transparent ethanol gas sensor based on ZnO nanoparticles for wearable devices.** *Scientific reports*, [s.l.], v. 5, n° May, p. 11070, 2015. ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep11070.

ZITO, C. A. C. A.; PERFECTO, T. M. T. M.; VOLANTI, D. P. D. P. **Impact of reduced graphene oxide on the ethanol sensing performance of hollow SnO₂ nanoparticles under humid atmosphere.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 244, p. 466–474, 2017. ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2017.01.015.

ZITO, C. A.; PERFECTO, T. M.; VOLANTI, D. P. **Impact of reduced graphene oxide on the ethanol sensing performance of hollow SnO₂ nanoparticles under humid atmosphere.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 244, p. 466–474, 2017. ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2017.01.015.

ZOU, R. et al. **ZnO nanorods on reduced graphene sheets with excellent field emission, gas sensor and photocatalytic properties.** *Journal of Materials Chemistry A*, [s.l.], v. 1, n° 29, p. 8445, 2013. ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/c3ta11490b.

Metal Oxides: Chemistry and Applications. [s.l.]: [s.n.], 2005. ISBN: 142002812X.