

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Paulo Vitor de Moraes

**Nanofibras, microflores e nanopartículas de  $WO_3$  sintetizadas via método *electrospinning* e hidrotermal, e aplicadas na detecção dos gases  $NO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$**

ARARAQUARA

2021

Paulo Vitor de Moraes

**Nanofibras, microfiores e nanopartículas de WO<sub>3</sub> sintetizadas via método *electrospinning* e hidrotérmal aplicadas na detecção dos gases NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação de Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Materiais Poliméricos, Cerâmicos, Híbridos, e Nano Estruturais, sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi.

Araraquara

2021

## FICHA CATALOGRÁFICA

Morais, Paulo Vitor de.

Nanofibras, microfiores e nanopartículas de  $WO_3$  sintetizadas via métodos de electrospinning e hidrotermal aplicadas na detecção dos gases  $NO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$  / Paulo Vitor de Moraes, 2021

151 f. : il.

Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

Tese - Universidade Estadual Paulista. Instituto de Química, Araraquara, 2021.

1. Sensores de gás. 2. Óxido de tungstênio. 3. Nanomateriais de  $WO_3$ . 4. Detecção de gases. I. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Química. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE PAULO VITOR DE MORAIS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 18 dias do mês de agosto do ano de 2021, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de PAULO VITOR DE MORAIS, intitulada **Nanofibras, microfiores e nanopartículas de WO<sub>3</sub> sintetizadas via método electrospinning e hidrotermal, e aplicadas na detecção dos gases NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO.** A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara, Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO SIQUEIRA JUNIOR (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Profa. Dra. YARA GALVÃO GOBATO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos, Profª Drª DAYSE IARA DOS SANTOS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL (Participação Virtual) do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: \_\_\_\_\_ . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI

Dedico este trabalho à minha família que tanto me apoia nas minhas escolhas.

## AGRADECIMENTOS

Nesse momento de conclusão da minha jornada de quatro anos no doutoramento, quero agradecer a todos que de alguma forma, sendo direta ou indiretamente, me apoiaram e ajudaram nessa conquista. Em poucas palavras expresso o meu agradecimento mais sincero.

Primeiramente, agradeço à minha família pelo amor, carinho, incondicional apoio nas minhas escolhas, e por sempre estarem prontos para me dar o suporte que necessito. Aos meus pais Pedro e Helena, irmãos Pedro e Rafael, cunhadas Sheila e Apoliana, e meus afilhados/sobrinhos Miguel, Giovana e Carlos Daniel.

Agradeço à minha namorada Mikaely por todo amor, paciência, apoio na minha busca pelos meus objetivos, me incentivando a sempre crescer profissionalmente e como pessoa.

Em contato direto com esse trabalho, agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi pela oportunidade de trabalho no seu grupo de pesquisa, pela orientação e ensinamentos que nortearam o desenvolvimento do meu doutorado.

Aos amigos de laboratório, obrigado pela amizade, conversas, e por dividir o mesmo espaço de trabalho com alegria, companheirismo e humildade no compartilhamento de conhecimentos. São eles: Pedro, Ranilson, Diego, Anderson, Aline, Alexandre, Fernanda, Viviane, Rose, Martin, Mônica, Vinícius, Miécio e Luis Gustavo. Destaco um obrigado em especial ao Diego e à Mônica por sempre ajudarem com prontidão na realização de análises microscópicas.

Agradeço aos amigos de Uberaba-MG do meu antigo grupo de pesquisa. São eles: Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior, Vanderley, Rayla e Danilo. Obrigado pela amizade e troca de experiências, mesmo que à distância.

Agradeço ao POSMAT e ao Instituto de Química da Unesp por toda a estrutura de recursos humanos e equipamentos cedida para a realização do trabalho.

Obrigado à CAPES pelo fomento da bolsa de pesquisa investidos na minha formação, modalidade PROEX (nº do processo 88882.330127/2019-01).

Obrigado ao Prof. Dr. Nicolae Barsan, da Universidade de Tübingen, pelas análises DRIFTS realizadas em seu laboratório.

MORAIS, P. V. de. **Nanofibras, microfiores e nanopartículas de WO<sub>3</sub> sintetizadas via métodos de electrospinning e hidrotermal aplicadas na detecção dos gases NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO.** 2021. 151 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Unesp, Instituto de Química, Araraquara, 18 de agosto de 2021.

## RESUMO

Nanomateriais baseados em óxido de tungstênio têm sido estudados em várias áreas de aplicação devido à suas propriedades ópticas e eletrônicas. Para o emprego desses materiais como sensor de gás observa-se algumas vantagens, tais como, possibilidade de obtenção de variadas morfologias que podem apresentar área superficial favorável para interação com gases podendo resultar em considerável resposta sensora, assim como alta depleção eletrônica. Neste trabalho foram realizadas sínteses de nanofibras pelo método electrospinning, microfiores por hidrotermal assistido por micro-ondas e nanopartículas utilizando o método hidrotermal convencional. As nanofibras foram obtidas numa proporção de 1:1 de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e PVP, e tratadas à 500 °C por 3 horas nas taxas de aquecimento de 1, 5 e 10 °C/min. Para a síntese das microfiores foram utilizados 1 g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, HCl 3 M e 2-3 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tratamento térmico de 400 °C por 3 horas. Por último, para as nanopartículas foram empregues 1 g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e HCl 3M, seguido por tratamento térmico de 500 °C por 3 horas. Os materiais obtidos nas sínteses foram caracterizados por técnicas microscópicas e espectroscópicas, e também por análises de área superficial específica. Na sequência os materiais foram aplicados na detecção dos gases NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO. Todas as nanofibras exibiram elevada resposta ao NO<sub>2</sub>, sendo que o sensor com as nanofibras tratadas à 500 °C na taxa de 5 °C/min exibiu maior sinal de sensor de 10<sup>4</sup> de ordem de grandeza para concentrações acima de 25 ppm. As microfiores sintetizadas com 2 e 3 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentaram expressivo sinal do sensor para o NO<sub>2</sub> que foi da ordem de até 10<sup>3</sup> para 100 ppm. Também para esta concentração, o sinal do sensor exibido pelas nanopartículas de WO<sub>3</sub> foi da ordem de 10<sup>2</sup>. A partir da comparação entre as diferentes morfologias estudadas, observou-se maior sinal de sensor exibido pelas nanofibras tratadas à 500 °C na taxa de 5 °C/min para concentrações de NO<sub>2</sub> entre 25 e 100 ppm, enquanto para as menores concentrações,

entre 2 e 10 ppm, as microfiores com 2 g de  $K_2SO_4$  apresentou os maiores sinais de sensor. Para o primeiro material associa-se esse maior sinal ao tamanho de grão ser menor que o tamanho crítico para o  $WO_3$ . Por outro lado, as microfiores com 2 g do sal apresentou o limite de detecção ao  $NO_2$  da ordem de  $10^{-2}$  ppb que pode ser atribuído à elevada área superficial deste material. Análises realizadas por DRIFTS no sensor contendo as nanofibras (500 °C e 5 °C/min) revelou que a interação do  $NO_2$  com a superfície dos grãos resultou na adsorção de espécies nitrato e nitrito, e também ficou indicado a lenta dessorção dessas espécies. Além disso, as análises indicaram que a adsorção do  $NO_2$  deve ter ocorrido tanto em sítios não ocupados na superfície, quanto em sítios anteriormente ocupados por moléculas de oxigênio.

**Palavras-chave:** Sensores de gás; Óxido de tungstênio; Nanomateriais de  $WO_3$ ; Detecção de gases;

MORAIS, P. V. de. **Nanofibers, microflowers and nanoparticles of WO<sub>3</sub> synthesized via electrospinning and hydrothermal methods, applied in the detection of NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO gases.** 2021. 151 f. Thesis (Doctor in Materials Science and Technology) - Unesp, Institute of Chemistry, Araraquara, august 18th, 2021.

## ABSTRACT

Tungsten oxide-based nanomaterials have been studied in various application areas due to their optical and electronic properties. For the use of these materials as a gas sensor, there are some advantages. One of them is the possibility of obtaining different morphologies that can present a friendly surface area for interaction with gases. It can result in a considerable sensor response, as well as high electronic depletion. In this work, syntheses of nanofibers by the electrospinning method, microflowers by microwave-assisted hydrothermal, and nanoparticles using the conventional hydrothermal method were performed. The nanofibers were obtained in a 1:1 ratio of H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and PVP, calcined at 500°C for 3 hours at heating rates of 1, 5, and 10°C/min. For the microflowers, 1 g of H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 3 M HCl, and 2-3 g of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were used and thermal treatment at 400°C for 3 hours. Finally, 1 g of H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and 3M HCl was used for the nanoparticles, followed by heat treatment at 500°C for 3 hours. The characteristics of the materials were investigated by microscopic and spectroscopic techniques and also by specific surface area analyses. Afterward, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and CO detection were performed. WO<sub>3</sub> nanofibers exhibited a high response to NO<sub>2</sub>, and the sensor heat treated at 500°C in the rate of 5°C/min exhibited the highest 10<sup>4</sup> order of magnitude sensor signal for concentrations above 25 ppm. The microflowers synthesized with 2 g of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> showed an expressive sensor signal for NO<sub>2</sub>, which was in the order of up to 10<sup>3</sup> to 100 ppm. Also, for this concentration, the sensor signal displayed by the WO<sub>3</sub> nanoparticles was of the order of 10<sup>2</sup>. A comparison of the morphologies studied reveals a higher sensor signal displayed by nanofibers heat treated at 500 °C (5°C/min) for NO<sub>2</sub> concentrations between 25 and 100 ppm. While for the lowest concentrations, between 2 and 10 ppm, microflowers obtained using 2 g of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> showed the highest sensor signals. For the first material, this higher signal is related to the smaller grain size than the critical size for WO<sub>3</sub>. Still, the microflowers with 2 g of the salt presented

the detection limit for NO<sub>2</sub> in the order of 10<sup>-2</sup> ppb, which can be attributed to the high surface area of this material. Analyzes carried out by DRIFTS on the sensor containing the nanofibers heat treated at 500°C (5°C/min) revealed that the interaction of NO<sub>2</sub> with the grain surface resulted in the adsorption of nitrate and nitrite species, and slow desorption of nitrate species was also indicated. Furthermore, the analyses indicated that the adsorption of NO<sub>2</sub> must have occurred both in sites not occupied on the surface and in surface sites previously occupied by oxygen molecules.

**Key words:** Gas sensors; Tungsten oxide; WO<sub>3</sub> nanomaterials; Gas detection;

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da (A) estrutura cúbica “ideal” do $WO_3$ composta por octaedros de $WO_6$ compartilhando as bordas e os cantos, e das estruturas de $WO_3$ (A) monoclinica, (B) ortorrômbica e (C) hexagonal. ....	19
Figura 2: Representação das estruturas não-estequiométricas (A) $W_{18}O_{49}$ e (B) $W_{20}O_{58}$ . ....	21
Figura 3: Representação das estruturas (A) $WO_3 \cdot 2H_2O$ e (B) $WO_3 \cdot H_2O$ . ....	22
Figura 4: Representação do experimento de síntese de fibras pelo método de electrospinning. ....	30
Figura 5: (A) Representação da diferença no aquecimento da solução via método hidrotermal convencional e via micro-ondas. (B) Parâmetros das micro-ondas e da solução que podem ser ajustados. ....	34
Figura 6: Representação da reação de moléculas polares ao serem irradiadas por micro-ondas. ....	37
Figura 7: Representação da resposta do sensor, baseado em semicondutor tipo-n, causada pelo estímulo do gás analito oxidante e redutor. ....	40
Figura 8: Representação do cálculo do (A) sinal do sensor e do (B) tempo de resposta e de recuperação para sensores baseados em semicondutor tipo-n. ....	43
Figura 9: Representação do processo de band-bending em óxidos semicondutores, sendo $E_C$ , $E_F$ e $E_V$ correspondentes à banda de condução, nível de Fermi e banda de valência. ....	46
Figura 10: Representação da interação de (A) ar, (B) $H_2$ e (C) $NO_2$ com a superfície de óxido de tungstênio. ....	48
Figura 11: Fotos do aparato experimental utilizado para a síntese das nanofibras de óxido de tungstênio. ....	52
Figura 12: Representação da preparação da solução para síntese hidrotermal via micro-ondas. ....	53
Figura 13: Fotos do reator, do copo de Teflon e do micro-ondas utilizados na síntese hidrotermal assistido por micro-ondas. ....	54

- Figura 14: (A) Esquema representativo dos substratos de alumina contendo trilhas de platina interdigitadas. Fotos (B) do sistema sensor e (C) da câmara sensora utilizadas nas medidas. ....60
- Figura 15: Curvas TG-DTA do material obtido pelo método electrospinning. ....64
- Figura 16: Imagens por MEV-FEG das nanofibras (A) como obtidas, (B) após calcinação em 550 °C na taxa de aquecimento de 5 °C/min por 3 horas. ....65
- Figura 17: Imagens por MEV-FEG das nanofibras (A) NF500-1, (B) NF500-5 e (C) NF500-10. ....66
- Figura 18: Curvas de distribuição (A) da espessura das nanofibras e (B) do tamanho dos grãos. (C) Isotermas de adsorção/dessorção das amostras NF500-1, NF500-5 e NF500-10. ....68
- Figura 19: Gráficos das análises por (A) DRX e (B) espectroscopia Raman das nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10.....70
- Figura 20: Imagens de análises por MET das nanofibras (A-D) NF500-1, (E-H) NF500-5 e (I-L) NF500-10, sendo estas referentes à: imagens em baixa magnificação (A,B), (E,F) e (I,J); difração de elétrons (C), (G) e (K); imagens em alta magnificação (D), (H) e (L). ....72
- Figura 21: (A) Espectro por FT-IR das nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10 no intervalo de 4.000-400  $\text{cm}^{-1}$  e ampliação feita no intervalo entre 3950-850  $\text{cm}^{-1}$ . (B) Curva calculada a partir do espectro UV-Vis utilizando a função de Kubelka-Munk para as nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10 e imagem ampliada da região linear da curva do gráfico.....74
- Figura 22: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de  $\text{NO}_2$  de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm dos sensores (A) NF500-1, (B) NF500-5 e (C) NF500-10 nas temperaturas variando entre 100 e 300 °C. ....76
- Figura 23: Curvas do Sinal do sensor em função da Concentração de  $\text{NO}_2$  de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm, dos dispositivos (A) NF500-1, (B) NF500-5 e (C) NF500-10 entre 100 e 300 °C. (D) Gráfico do Sinal do sensor em função da Concentração de  $\text{NO}_2$  para NF500-1 a 200 °C, e NF500-5 e NF500-10 a 150 °C.....79
- Figura 24: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm dos dispositivos (A,D) NF500-1, (B,E) NF500-5 e (C,F) NF500-10 nas temperaturas entre 100 e 300 °C. ....83

- Figura 25: Imagens feitas por MEV das amostras como obtidas (A,B) MF2 e (C,D) MF3, e após submetidas ao tratamento térmico à 400 °C por 3 horas (E,F) MF2 e (G,H) MF3. ....86
- Figura 26: (A) Difractogramas das amostras MF2 e MF3 como obtidas e após o tratamento térmico. (B) Curva por análise TG da amostra MF2 como obtida. ....88
- Figura 27: Espectros das análises de MF2 e MF3 por (A) espalhamento Raman e (B,C) reflectância difusa. ....89
- Figura 28: Imagens de cortes feitos por FIB nas microfiores (A,B) MF2 e (C,D) MF3. (E) Isotermas de adsorção/dessorção e (F) distribuição de diâmetro de poros das amostras MF2 e MF3. ....91
- Figura 29: Imagens de análises por MET e difração de elétrons das microfiores (A,B) MF2 e (C,D) MF3. ....92
- Figura 30: Imagens feitas por MEV das amostras sintetizadas utilizando 2 g de  $K_2SO_4$ , HCl 3M e (A) 15 min, (B) 30 min, (C) 60 min, (D) 90 min e (E) 120 min de tempo de síntese. (F) Valores estimados de diâmetro das microfiores e espessura das placas das amostras (A-E). ....94
- Figura 31: Imagens feitas por MEV das amostras sintetizadas utilizando 30 min de tempo de síntese, 2 g de  $K_2SO_4$  e (A) sem HCl, (B) HCl 1M, (C) 2M, (D) 3M e (E) 4M. (F) Valores estimados de diâmetro das microfiores e espessura das placas das amostras (A-E)....95
- Figura 32: Imagens feitas por MEV das amostras sintetizadas utilizando 30 min de tempo de síntese, HCl 3M e (A) 0 g, (B) 1 g, (C) 2 g, (D) 3 g e (E) 4 g de  $K_2SO_4$ . (F) Valores estimados de diâmetro das microfiores e espessura das placas das amostras (A-E)....96
- Figura 33: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de  $NO_2$  e de Sinal do sensor em função da concentração de  $NO_2$  de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm dos dispositivos (A,C) MF2 e (B,D) MF3 nas temperaturas variando entre 100 e 300 °C. ....99
- Figura 34: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de  $H_2$  e CO de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm dos dispositivos (A,C) MF2 e (B,D) MF3 nas temperaturas variando entre 100 e 300 °C. ....100
- Figura 35: (A,B) Imagens feitas por MEV das nanopartículas sintetizadas via método hidrotermal convencional. (C) Distribuição normal do tamanho das nanopartículas mostradas em (A,B). ....102

- Figura 36: (A) Difratoograma obtido por DRX da amostra NPs-WO<sub>3</sub>. (B) Imagem feita por MET em baixa resolução, (C) difração de elétrons e (D) e em alta resolução da amostra NPs-WO<sub>3</sub>. ..... 103
- Figura 37: Espectros das análises de NPs-WO<sub>3</sub> por (A) espalhamento Raman e (B) reflectância difusa. .... 104
- Figura 38: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de NO<sub>2</sub> e de sinal do sensor em função da concentração de NO<sub>2</sub> de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm, do dispositivo NPs-WO<sub>3</sub> nas temperaturas variando entre 100 e 300 °C. .... 106
- Figura 39: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de (A) H<sub>2</sub> e (B) CO de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm do dispositivo NPs-WO<sub>3</sub> nas temperaturas variando entre 100 e 300 °C. .... 107
- Figura 40: Curvas de (A) Sinal do sensor e (B) Sensitividade em função da concentração de NO<sub>2</sub> de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm à 150 °C para os dispositivos NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub>. .... 110
- Figura 41: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de NO<sub>2</sub> de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm à 150 °C dos sensores (A) NF500-5, (C) MF2 e (E) NPs-WO<sub>3</sub>. Curvas de resposta e recuperação calculados para os sensores (B) NF500-5, (D) MF2 e (F) NPs-WO<sub>3</sub>. (G) Comparação dos  $t_{\text{resposta}}$  e  $t_{\text{recuperação}}$  dos três sensores para 25 ppm de NO<sub>2</sub>. ..... 115
- Figura 42: Gráficos de Resistência vs. Concentração de NO<sub>2</sub> de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm contendo as respectivas curvas de calibração para os dispositivos (A) NF500-5, (B) MF2 e (C) NPs-WO<sub>3</sub>. .... 117
- Figura 43: Medidas DRIFTS in operando do sensor NF500-5 entre (A) 2.000 e 950 cm<sup>-1</sup> e (B) 3.500 e 2.000 cm<sup>-1</sup> à 150 °C durante a exposição ao NO<sub>2</sub>. .... 123
- Figura 44: Medidas DRIFTS in operando do sensor NF500-5 entre (A) 2.000 e 950 cm<sup>-1</sup> e (B) 3.500 e 2.000 cm<sup>-1</sup> a 150 °C durante a exposição ao NO<sub>2</sub> (curva vermelha) e CO (curvas azul e verde). .... 126

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de parâmetros de rede para diferentes fases cristalinas do $\text{WO}_3$ ....	19
Tabela 2: Resumo dos dados obtidos por espalhamento Raman para NF500-1, NF500-5 e NF500-10, sendo que $\nu_s$ , $\nu_a$ e $\delta$ correspondem às vibrações por alongamento simétrico, alongamento assimétrico e flexão, respectivamente. ....	70
Tabela 3: Bandas de absorção das amostras NF500-1, NF500-5 e NF500-10 identificadas no espectro obtido por FT-IR e as respectivas ligações químicas. ....	74
Tabela 4: Valores de sinal do sensor exibidos por NF500-1 a 200°C, e NF500-5 e NF500-10 a 150 °C na detecção de $\text{NO}_2$ . ....	78
Tabela 5: Valores de sinal do sensor na detecção de $\text{NO}_2$ exibidos por MF2 e MF3 nas temperaturas de 100 e 150 °C na detecção de $\text{NO}_2$ entre 2 e 100 ppm. ....	99
Tabela 6: Dados sumarizados da função de calibração, derivadas da função de calibração, valores das constantes, sinal do sensor e sensibilidade calculados para NF500-5, MF2 e NPs- $\text{WO}_3$ . ....	110
Tabela 7: Comparação do sinal do sensor apresentado por NF500-5, MF2 e NPs- $\text{WO}_3$ com o sinal de outros materiais da literatura. ....	111
Tabela 8: Funções referentes às curvas de calibração dos gráficos apresentados na Figura 42, equação $\text{LD} = f^{-1}(R_{\min})$ aplicada no cálculo do limite de detecção e os valores das constantes e variáveis utilizadas para cada sensor. ....	118
Tabela 9: Espécies nitrato identificadas na superfície das nanofibras NF500-5 por medidas DRIFTS. ....	124

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>1.1. Motivação e justificativa</b> .....	10
<b>1.2. Contextualização do trabalho</b> .....	12
<b>1.3. Óxido de tungstênio</b> .....	16
<b>1.3.1. Estrutura cristalina</b> .....	17
<b>1.3.2. Estrutura de banda eletrônica</b> .....	23
<b>1.3.3. Aplicação do óxido de tungstênio como sensor de gases</b> .....	25
<b>1.4. Síntese de micro e nanomateriais de WO<sub>x</sub></b> .....	28
<b>1.4.1. Método por <i>electrospinning</i></b> .....	28
<b>1.4.2. Métodos hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas</b> .....	31
<b>1.5. Sensores de gás baseados em óxidos metálicos semicondutores</b> .....	39
<b>1.5.1. Princípio de operação do sensor</b> .....	43
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	49
<b>2.1. Objetivos gerais</b> .....	49
<b>2.2. Objetivos específicos</b> .....	49
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	51
<b>3.1. Síntese pelo método <i>electrospinning</i></b> .....	51
<b>3.2. Síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas</b> .....	53
<b>3.3. Síntese pelo método hidrotermal convencional</b> .....	55
<b>3.4. Caracterizações morfológicas e estruturais</b> .....	55
<b>3.5. Fabricação dos dispositivos baseados nos materiais sintetizados e aplicação como sensor de gás</b> .....	58
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	62

<b>4.1. Nanofibras de WO<sub>3</sub></b> .....	62
<b>4.1.1. Caracterização morfológica, estrutural e química</b> .....	62
<b>4.1.2. Nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10, aplicadas na detecção de gases</b> .....	75
<b>4.2. Microflores de WO<sub>3</sub></b> .....	85
<b>4.2.1. Caracterização Morfológica, Estrutural e Química</b> .....	85
<b>4.2.2. Aplicação das microflores de WO<sub>3</sub> na detecção de gases</b> .....	97
<b>4.3. Nanopartículas de WO<sub>3</sub> via hidrotermal convencional</b> .....	101
<b>4.3.1. Caracterização morfológica e estrutural</b> .....	101
<b>4.3.2. Aplicação das nanopartículas de WO<sub>3</sub> na detecção de gases</b> .....	105
<b>4.4. Estudo analítico e comparação das figuras de mérito dos sensores NF500-5, MF2 e nanopartículas de WO<sub>3</sub></b> .....	107
<b>4.5. Mecanismo de detecção do NO<sub>2</sub> para WO<sub>3</sub></b> .....	118
<b>4.5.1. Interação do NO<sub>2</sub> com o WO<sub>3</sub> com base na literatura</b> .....	118
<b>4.5.2. Mecanismo de detecção do NO<sub>2</sub> a partir de medidas DRIFTS in operando do sensor NF500-5</b> .....	121
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	128
<b>6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	131
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	133
<b>8. APÊNDICE – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	150

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Motivação e justificativa

O desenvolvimento de micro e nanomateriais de óxido de tungstênio de variadas morfologias têm sido amplamente estudadas para aplicação como sensor de gases oxidantes e redutores, devido às vantajosas propriedades de superfície que esses materiais podem apresentar (AN et al., 2012; LI et al., 2004; ZHENG et al., 2011). Diferentes técnicas de síntese para a obtenção de micro e nanomateriais podem ser empregadas, as quais possibilitam um baixo custo, alto rendimento e materiais estáveis para tal aplicação. Desse modo, se torna interessante o estudo da síntese de materiais baseados em óxido de tungstênio com o propósito de se alcançar a fabricação de sensores com propriedades melhoradas.

O grupo de pesquisa do Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi, o qual coordena o Laboratório Interdisciplinar de Nanoestruturas e Semicondutores (LINSE), que faz parte do Instituto de Química da Unesp em Araraquara-SP (IQ-Unesp), possui extensa experiência na síntese de micro e nanomateriais através de métodos como *electrospinning*, hidrotermal, redução carbotérmica e evaporação térmica. Além disso, o grupo e o IQ-Unesp oferecem uma excelente infraestrutura para a caracterização de materiais via técnicas de microscopia e de espectroscopia. Há aproximadamente cinco anos, o laboratório do Prof. Orlandi tem disponível equipamentos que compõem um adequado sistema para serem conduzidas medidas de detecção de gases com tecnologia *self-heating*. Portanto, o seu grupo de pesquisa apresenta conhecimentos e

estrutura física necessária para serem desenvolvidos projetos na área de síntese e de aplicação de materiais como sensor de gases. Especificamente quanto ao óxido de tungstênio, esse é o primeiro trabalho do grupo focado na aplicação desse óxido como sensor de gás, o qual fornecerá suporte para trabalhos futuros do grupo nesse tema.

A publicação de trabalhos relacionados à aplicação de materiais baseados em óxido de tungstênio na detecção de gases é frequente, o que se deve ao fato desse óxido poder ser manipulado e sintetizado de modo a se obter variadas morfologias de diferentes propriedades, possibilitando a aplicação para diferentes gases, tais como, oxidantes, redutores e orgânicos voláteis (AKAMATSU et al., 2013; AKIYAMA et al., 1991; ALIWELL et al., 2001; AN et al., 2012; BAI et al., 2014a, 2014b; BEHERA; CHANDRA, 2018; CHOI et al., 2016; DWYER, 1991; GIANCATERINI et al., 2016; GUI et al., 2016b; HORPRATHUM et al., 2013; LI et al., 2004; LIU et al., 2018; NGUYEN et al., 2011; NIKFARJAM; FARDINDOOST; IRAJI ZAD, 2013; PENZA; MARTUCCI; CASSANO, 1998; ROUT et al., 2006; SHENDAGE et al., 2017; TEOH et al., 2003; URASINSKA-WOJCIK et al., 2017; WANG et al., 2014, 2019; XIA et al., 2008; ZHU et al., 2010). Nesse contexto, o desenvolvimento de mais pesquisas relacionadas à sensores baseados em óxido de tungstênio são interessantes, devido a possibilidade de obtenção de novos materiais para fabricação de sensores que possam apresentar propriedades melhoradas em comparação aos trabalhos já publicados. Além disso, a contribuição com novas discussões buscando um melhor entendimento dos mecanismos de detecção dos gases é relevante. Importante destacar que, atualmente poucos trabalhos utilizam o sistema do tipo *self-heating* na detecção dos gases, o qual requer menor gasto de energia, de material, e pode apresentar maior eficiência no aquecimento do sensor. Dessa forma, um

melhor entendimento do sensor de óxido de tungstênio fabricado em uma plataforma *self-heating* pode trazer grande contribuição para a literatura.

## 1.2. Contextualização do trabalho

Materiais de óxidos semicondutores são amplamente estudados em sistemas de sensor de gases devido à necessidade de aplicação nas áreas de monitoramento ambiental (LONG; ZENG; ZHANG, 2015; URASINSKA-WOJCIK et al., 2017), processos industriais (LONG; ZENG; ZHANG, 2015), automotiva (URASINSKA-WOJCIK et al., 2017), e mais recentemente de saúde humana (BAI et al., 2014b; RIGHETTONI; AMANN; PRATSINIS, 2015a). O uso de semicondutores para sensor de gases datam de 1953 (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006), sendo reportado os efeitos sensitivos do germânio por Brattain e Bardeen (BRATTAIN; BARDEEN, 1953), e para os óxidos metálicos por Heiland (BIELAŃSKI; DEREŃ; HABER, 1957; HEILAND, 1957) e Seiyama et al. (SEIYAMA et al., 1962). Atualmente, dentre os vários óxidos investigados para a aplicação na detecção de gases, alguns dos mais reportados são os óxidos de tungstênio (HOA; EL-SAFETY, 2011; LONG; ZENG; ZHANG, 2015; ROUT et al., 2006; VAN DANG et al., 2016), zinco (WAGNER et al., 2007), titânio (SIVACHANDIRAN et al., 2013) e estanho (SUMAN et al., 2015; VAN DANG et al., 2016).

Em particular, o óxido de tungstênio ( $WO_x$ ) é um óxido de metal de transição muito estudado para várias aplicações devido às suas propriedades ópticas, elétricas,

estruturais e de defeitos na rede (DEB, 2008). Dentre as áreas para aplicação destacam-se em dispositivos eletrocromicos (DEB, 2008; DINI; DECKER; MASETTI, 1996; ZHENG et al., 2011), fotocatalise (ZHENG et al., 2011) e sensor de gases (AKIYAMA et al., 1991; JAROENAPIBAL et al., 2018; LENG et al., 2011; ROUT et al., 2006; URASINSKA-WOJCIK et al., 2017), tendo seus primeiros trabalhos datados do início da década de 1990 (AKIYAMA et al., 1991; CHU et al., 1991; DWYER, 1991; MAEKAWA et al., 1992). O advento e a utilização da nanotecnologia para a manipulação de materiais permitiu o estudo e a obtenção de nanoestruturas de  $WO_x$ , as quais são tidas como desafio em razão da necessidade de desenvolvimento de métodos mais eficazes, mais baratos e simples (LI et al., 2004; YANG et al., 2020). Além disso, nanomateriais, em comparação com seu material na forma de *bulk*, podem apresentar propriedades melhoradas, tais como: aumento da razão área de superfície-volume, fornecendo uma maior área para interações químicas e físicas; energias de superfícies significativamente alteradas que permitem a modificação das propriedades do material; e o confinamento quântico que influencia a estrutura da banda eletrônica e as propriedades ópticas e elétricas (AN et al., 2012; LI et al., 2004; ZHENG et al., 2011).

Nanoestruturas de  $WO_x$  podem ser obtidas por variados métodos de síntese, os quais podem ser divididos naqueles baseados em solução aquosa, tais como *electrospinning* (eletrofiação), hidrotérmal convencional e assistido por micro-ondas, e que utilizam misturas sólidas contendo precursores, como, por exemplo, redução carbotérmica e evaporação térmica. Sucintamente, a síntese por *electrospinning* se destaca pela versatilidade e a possibilidade de formação de micro e nanofibras em grande quantidade, propriedades ajustáveis por meio da alteração dos parâmetros de solução e

amplas aplicações (HE et al., 2015; OFORI et al., 2015). Por outro lado, a síntese via hidrotermal convencional e via micro-ondas permite a obtenção de uma vasta gama de diferentes morfologias de óxido de tungstênio através do ajuste dos parâmetros de síntese (ZHENG et al., 2011). A técnica de redução carbotérmica e evaporação térmica se mostram eficazes para a obtenção de óxido de tungstênio nanoestruturados que apresentam fases não estequiométricas (VENABLES; BROWN, 1996a, 1996b). Dessa forma, com a correta preparação de materiais e aplicação das técnicas de síntese, é possível a obtenção micro e nanoestruturas de  $WO_x$  que apresentem variadas morfologias e propriedades específicas, as quais podem ser vantajosas na sua aplicação como sensor de gás. O estudo de novos nanomateriais se mostra interessante, pois torna-se possível discutir e verificar a influência das propriedades estruturais e eletrônicas na performance do sensor e, conseqüentemente, no mecanismo de detecção dos gases.

De forma geral, um dispositivo sensor de gás pode ser definido como aquele capaz de informar a composição química do ambiente atmosférico. Este dispositivo é um tipo de sensor químico condutométrico, que tem como base a medida de condutância e resistência que varia conforme ocorre a interação com espécies químicas (adsorção, reação química e transferência de carga) (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006). Sensores baseados em materiais óxidos semicondutores são classificados de acordo com a direção da mudança da condutância devido à exposição aos gases redutores ou oxidantes (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006). O uso dos óxidos semicondutores geralmente é feito por meio da formação de um filme, via métodos tais como *spin coating*, *sputtering* ou gotejamento (do inglês, “*drop-casting*”), sobre eletrodos interdigitados, os quais são normalmente feitos de ouro ou prata. Este eletrodo é colocado em uma câmara,

por onde é feita a passagem de um fluxo do gás de interesse, e são realizadas as medidas das grandezas condutância ou resistência elétrica.

Neste contexto, este trabalho objetivou a obtenção de micro e nanoestruturas de óxido de tungstênio utilizando métodos de síntese via *electrospinning*, hidrotermal assistido por micro-ondas e hidrotermal convencional. Os materiais sintetizados, nanofibras, microfiores e nanopartículas de óxido de tungstênio, foram caracterizados por técnicas microscópicas e espectroscópicas com a finalidade de se observar as suas características morfológicas, de microestrutura, cristalinidade e composição química. Em etapa posterior, foram fabricados sensores baseados nessas nanoestruturas utilizando substratos com arquitetura de eletrodos interdigitados, e aplicados na detecção de NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO. Por último, analisou-se o comportamento e performance exibida pelos materiais na presença destes gases, sendo destacados os melhores resultados de cada morfologia e feito um estudo analítico e comparativo das figuras de mérito exibidas. Com base nos resultados deste estudo foram discutidos mecanismos fenomenológicos que justifiquem as performances observadas, assim como a influência de cada morfologia na resposta sensora.

### 1.3. Óxido de tungstênio

O óxido de tungstênio é estudado desde o início do século XX, e a partir da década de 1950 têm sido utilizado em variadas aplicações (MARDARE; HASSEL, 2019) devido à abundância com que é encontrado, ao baixo custo, à baixa toxicidade para organismos vivos que o torna ambientalmente amigável (MARDARE; HASSEL, 2019) e ao largo *bandgap* eletrônico (ZHENG et al., 2011). Os primeiros esforços quanto à pesquisa de materiais compostos de  $WO_x$  referem-se ao ano de 1837, no qual Wohler observou um intenso brilho metálico a partir do  $LiWO_3$  o qual foi relacionado com a formação de ligas metálicas, e o próprio criou o termo “bronzes de tungstênio” (do inglês, *tungsten bronze*). Nas décadas de 50 e 60 do século XX, um significativo trabalho teórico e experimental foi desenvolvido por Mott, Sienko, entre outros, acerca de cristais únicos de bronze de sódio-tungstênio ( $Na_xWO_3$ ) em razão das suas incomuns propriedades elétricas de transição de fase metal-isolante e supercondutividade em muito baixa temperatura, de cerca de 4 K (DEB, 2008).

Nos anos de 1960, o interesse em encontrar materiais inorgânicos que exibissem coloração reversível e efeito de branqueamento, relacionados ao fotocromismo, levaram ao estudo de filmes de  $MoO_3$  e  $WO_3$  o que resultou na descoberta do efeito eletrocromico em filmes altamente desordenados destes materiais (DEB, 2008). Somente no início da década de 1990, Akiyama et al. (AKIYAMA et al., 1991), Chu et al. (CHU et al., 1991) e Dwyer (DWYER, 1991), reportaram testes utilizando materiais baseados em  $WO_x$  na detecção de NO e  $NO_2$ ,  $H_2$  e  $H_2S$ , respectivamente. No ano de

1992 Maekawa et al. (MAEKAWA et al., 1992) apresentaram resultados para a detecção de  $\text{NH}_3$  utilizando filme de 1 mm de espessura de  $\text{WO}_3$  decorados com partículas de ouro. Esses são alguns trabalhos pioneiros que evidenciaram a boa performance dos materiais baseados em óxido de tungstênio na detecção de diferentes gases.

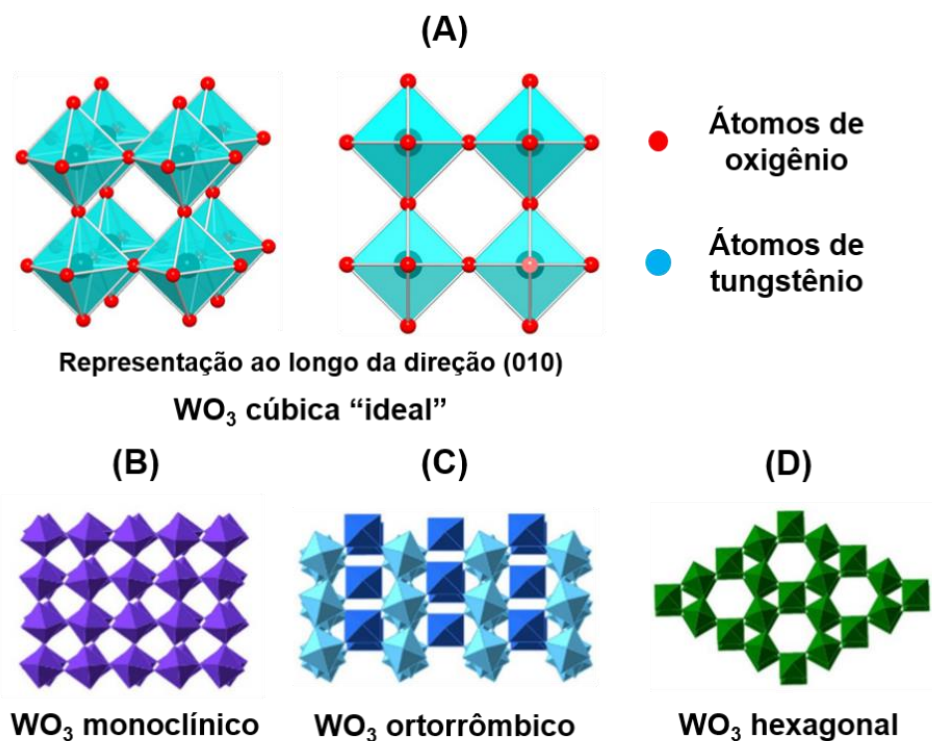
### 1.3.1. Estrutura cristalina

O óxido de tungstênio pode ser formado em composições estequiométricas (trióxido de tungstênio,  $\text{WO}_3$ ), não-estequiométricas ( $\text{WO}_x$ ) e hidratadas ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), sendo que isto depende das condições e dos processos de síntese aplicadas (ZHENG et al., 2011). Cristais de  $\text{WO}_3$  são compostos de unidades de perovskita e formados por octaedros de  $\text{WO}_6$  que compartilham os cantos e as bordas, como representado na Figura 1A. As fases cristalinas que o  $\text{WO}_3$  pode assumir por compartilhamento de canto são: cúbica (“ideal”, Figura 1A), monoclinico II ( $\epsilon$ ), triclinico ( $\delta$ ), monoclinico I ( $\gamma$ ), ortorrômbico ( $\beta$ ), e tetragonal ( $\alpha$ ). A estrutura cúbica “ideal”, semelhante à do trióxido de rênio ( $\text{ReO}_3$ ) e dificilmente observada experimentalmente, é usada como referência para a classificação das outras estruturas, as quais são descritas pelas distorções do ângulo de inclinação e da direção de rotação dos octaedros de  $\text{WO}_6$  ideais (VOGT; WOODWARD; HUNTER, 1999; ZHENG et al., 2011).

As transições de fase dos cristais de  $\text{WO}_3$  podem ser observadas durante processos de aquecimento e resfriamento, assim como ocorre em outros óxidos

metálicos, e além disso ocorrem em uma sequência conhecida e amplamente reportada na literatura (SALJE et al., 1997; VOGT; WOODWARD; HUNTER, 1999; WOODWARD; SLEIGHT; VOGT, 1997; ZHENG et al., 2011). Iniciando em baixas temperaturas, a fase monoclinica II ( $\epsilon$ ) ocorre abaixo de  $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por isso é raramente encontrada fora de laboratórios. Em temperatura ambiente é possível a ocorrência de duas fases estáveis, a triclinica ( $\delta$ ) (de  $-43$  a  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e a monoclinica I ( $\gamma$ ) (de  $17$  a  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), sendo a segunda a mais estável (Figura 1B). No intervalo entre  $330$  e  $740\text{ }^{\circ}\text{C}$  é possível a ocorrência da fase ortorrômbica ( $\beta$ , Figura 1C), e acima dessa temperatura pode ser obtida a fase tetragonal ( $\alpha$ ). Entretanto, na maioria dos casos, o  $\text{WO}_3$  não se estabiliza nas fases  $\beta\text{-WO}_3$  e  $\alpha\text{-WO}_3$  com o resfriamento até a temperatura ambiente, por isso a fase mais comumente observada e reportada na literatura é a  $\gamma\text{-WO}_3$ . Outra possível fase do  $\text{WO}_3$  é a hexagonal (h), a qual foi primeiramente reportada por Gerand et al., sendo obtida a partir da desidratação da tungstita (GERAND et al., 1979). Sabe-se que esta é uma fase metaestável, podendo ocorrer sua transição para a fase monoclinica em tratamento térmico acima de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cristais de  $\text{WO}_3$  de fase hexagonal são formados por octaedros de  $\text{WO}_6$  dispostos na forma de anéis compostos por três ou seis deles, como representado na Figura 1D. Essa organização em anéis resulta em cavidades trigonais e hexagonais. A Tabela 1 apresenta valores dos parâmetros de rede para as estruturas cristalinas do  $\text{WO}_3$ .

Figura 1: Representação da (A) estrutura cúbica “ideal” do  $\text{WO}_3$  composta por octaedros de  $\text{WO}_6$  compartilhando as bordas e os cantos, e das estruturas de  $\text{WO}_3$  (A) monoclinica, (B) ortorrômbica e (C) hexagonal.



Fonte: Representação adaptada das referências (MARDARE; HASSEL, 2019; MARQUES et al., 2015).

Tabela 1: Valores de parâmetros de rede para diferentes fases cristalinas do  $\text{WO}_3$

Parâmetros de rede (Å)	Cúbica “ideal” - $\text{WO}_3$	$\epsilon\text{-WO}_3$	$\delta\text{-WO}_3$	$\gamma\text{-WO}_3$	$\beta\text{-WO}_3$	$\alpha\text{-WO}_3$	h- $\text{WO}_3$
<b>A</b>	3,84	7,378	7,309	7,306	7,384	5,25	7,298
<b>B</b>	n/a	7,378	7,522	7,540	7,512	n/a	n/a
<b>C</b>	n/a	7,664	7,686	7,692	3,846	3,91	3,899

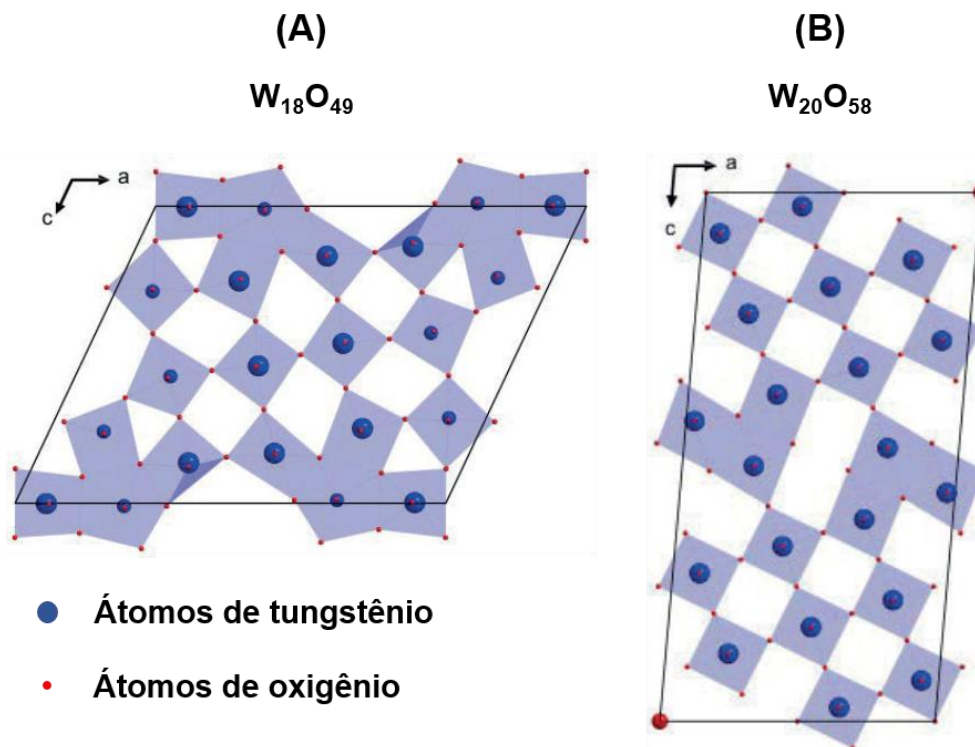
Fonte: Referência (ZHENG et al., 2011).

No contexto de nanoestruturas de óxido de tungstênio, as transições de fase podem ser bastante complexas, pois dependem principalmente da morfologia do material, a qual por sua vez depende do processo de síntese e do precursor de tungstênio

utilizado. A formação de nanoestruturas se dá com a diminuição dos cristais de  $WO_x$ , o que causa o aumento da energia superficial do sistema e a diminuição da temperatura de fusão e de sublimação, o que é conhecido pela expressão Gibbs-Thomson (DESRÉ, 1997; ZHENG et al., 2011). Logo, geralmente é necessária uma temperatura mais baixa para a transição de fase em nanoestruturas de  $WO_x$  se comparadas com a temperatura necessária para o material *bulk* (BOULOVA; LUCAZEAU, 2002).

Óxidos de tungstênio de composições não-estequiométricas são possíveis devido às unidades de perovskita suportarem uma considerável deficiência de oxigênio em sua estrutura (POLACZEK; PEKALA; OBUSZKO, 1994). Essa diminuição de átomos de oxigênio pode afetar a estrutura de banda eletrônica e aumentar significativamente a condutividade. No entanto, essa redução do  $WO_3$  é acompanhada por mudanças estruturais de acordo com o mecanismo de cisalhamento de cristal (MAKAROV; TRONTELJ, 1996; POLACZEK; PEKALA; OBUSZKO, 1994; ZHENG et al., 2011). Conforme o valor de  $x$  em  $WO_x$  diminui, os grupos de compartilhamento de canto dos octaedros de  $WO_6$  formam bolsas de planos de cisalhamento. Para valores de  $x$  próximos de 3 esses planos são considerados como defeitos estendidos, isso se eles forem isolados e desordenados. Com uma maior redução do valor de  $x$ , os planos de cisalhamento tendem a interagir entre si e se alinharem paralelamente, preenchendo o espaço entre os planos com o  $WO_6$  compartilhando o canto. Estruturas pertencentes à série de cisalhamento de cristal (103) aparecerão se esses planos de cisalhamento forem equidistantes (POLACZEK; PEKALA; OBUSZKO, 1994; ZHENG et al., 2011). Como exemplo, as composições não-estequiométricas mais conhecidas são  $W_{18}O_{49}$  (Figura 2A),  $W_{20}O_{58}$  (Figura 2B) e  $W_{24}O_{68}$ .

Figura 2: Representação das estruturas não-estequiométricas (A)  $W_{18}O_{49}$  e (B)  $W_{20}O_{58}$ .

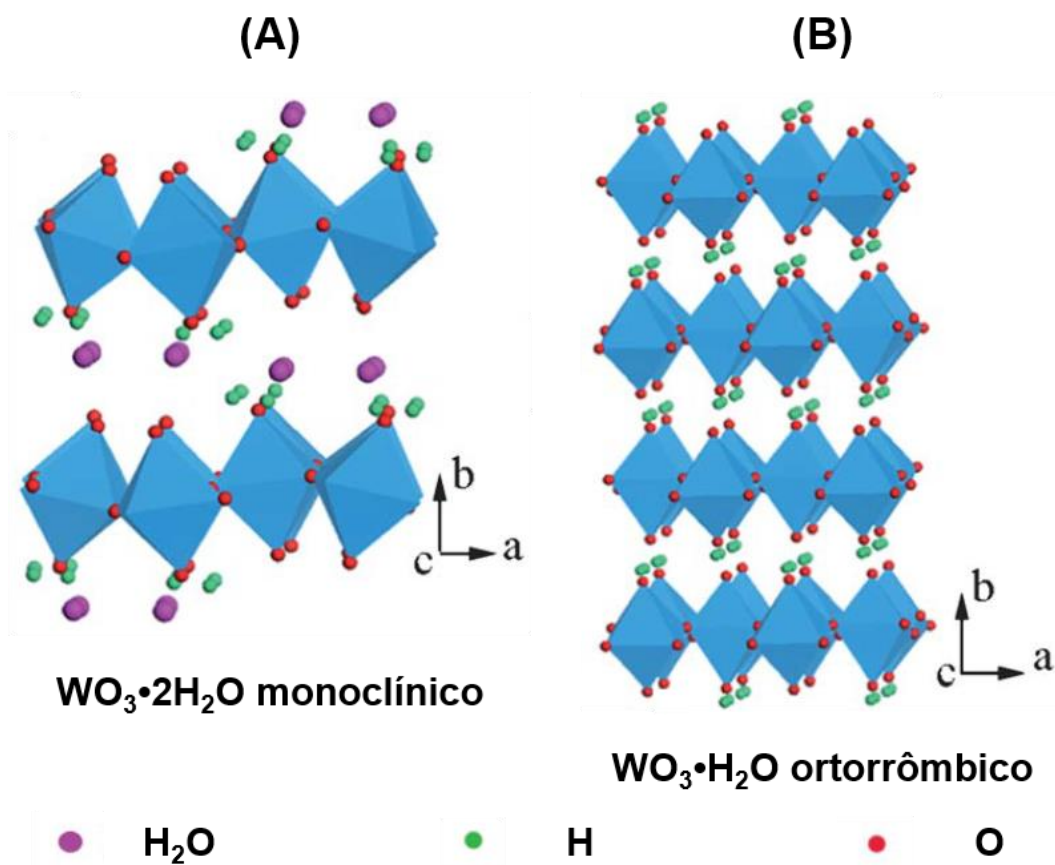


Fonte: Representação adaptada da referência (ZHAO, 2015).

Como terceira estrutura abordada, em termos de composição química, as formas hidratadas ( $WO_3 \cdot nH_2O$ ) são principalmente obtidas por rotas de síntese em fase líquida (ZHENG et al., 2011), sendo observado nestes materiais uma forte dependência das estruturas cristalinas em relação à quantidade de água nelas contidas (KUTI; BHELLA; THANGADURAI, 2009; ZHENG et al., 2011). As quatro formas mais estudadas são  $WO_3 \cdot 2H_2O$  (dihidratada),  $WO_3 \cdot H_2O$  (monohidratada),  $WO_3 \cdot 0,5H_2O$  (hemihidratada) e  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$  (KUTI; BHELLA; THANGADURAI, 2009; ZHENG et al., 2011). A composição dihidratada, representada na Figura 3A, é composta por uma estrutura em camadas, as quais são compostas de folhas individuais de  $WO_5(OH)_2$  em compartilhamento de borda, existindo nessa posição a primeira molécula de água,

enquanto a segunda está situada entre estas camadas (KUTI; BHELLA; THANGADURAI, 2009; YANG et al., 2012). Quanto à forma monohidratada, esta possui apenas uma molécula de água para uma de  $WO_3$  localizada entre as camadas de  $WO_5$ , como representado na Figura 3B (YANG et al., 2012). Dessa forma,  $WO_3 \cdot H_2O$  consiste em unidades altamente distorcidas de  $WO_5(OH)_2$  que compartilham borda, e são coordenadas por cinco átomos de oxigênio e uma molécula de água (ZHENG et al., 2011).

Figura 3: Representação das estruturas (A)  $WO_3 \cdot 2H_2O$  e (B)  $WO_3 \cdot H_2O$ .



Fonte: Representação adaptada da referência (YANG et al., 2012).

Para o óxido de tungstênio hemihidratado, o qual exibe uma proporção de uma molécula de água para cada duas de  $WO_3$ , foi proposto uma estrutura do tipo pirocloro cúbica, na qual as moléculas de água estão presentes em um túnel construído por compartilhamento de borda de octaedros de  $WO_6$  com seis membros (KUTI; BHELLA; THANGADURAI, 2009). Por último, o  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$  é formado por um empilhamento de camadas de duas estruturas de  $WO_6$  octaédricas com compartilhamento de borda. A primeira estrutura consiste de um átomo de tungstênio central rodeado por seis átomos de oxigênio. Na segunda estrutura, dois átomos de oxigênio da primeira estrutura são substituídos por uma ligação  $W = O$  mais curta e uma  $W - (OH)_2$  mais longa, em relação às ligações entre tungstênio e oxigênio da primeira estrutura (KUTI; BHELLA; THANGADURAI, 2009).

### 1.3.2. Estrutura de banda eletrônica

O  $WO_3$  é um semicondutor tipo-n de largo *bandgap* eletrônico, o qual corresponde à diferença entre os níveis de energia da banda de valência, formadas pelos orbitais O 2p preenchidos, e a banda de condução, formadas pelos orbitais W 5d vazios (GILLET et al., 2004; GULLAPALLI; VEMURI; RAMANA, 2010). O grau das distorções presentes na rede cristalina do  $WO_3$ , além de determinar a sua fase cristalina, também é responsável por mudanças no seu *bandgap*, podendo alterar a ocupação dos níveis dos estados W 5d, por exemplo (GILLET et al., 2004). Por absorção óptica têm sido

reportados valores de *bandgap* que variam de 2,6 eV a 3,0 eV. Entretanto, valores acima de 3,0 eV também são reportados, assumindo que o  $\text{WO}_3$  possui um *bandgap* indireto (MAY et al., 2007). Por exemplo, o  $\text{WO}_3$  amorfo que possui estrutura de rede com maior grau de distorção, normalmente apresenta um *bandgap* da ordem de  $\approx 3,25$  eV, enquanto o óxido de fase monoclinica e na forma *bulk* um valor de  $\approx 2,62$  eV em temperatura ambiente (GILLET et al., 2004; ZHENG et al., 2011).

Geralmente o valor de *bandgap* do  $\text{WO}_3$  aumenta de acordo com a diminuição do tamanho dos grãos, que pode ser observado na formação de nanoestruturas (GULLAPALLI; VEMURI; RAMANA, 2010). De forma empírica, a alteração do *bandgap* causa o deslocamento da borda de banda de absorção óptica para o azul (ZHENG et al., 2011). Tal deslocamento é atribuído ao efeito do confinamento quântico, que pode ser dividido em dois regimes denominados forte e fraco (YOFFE, 1993). O primeiro ocorre quando o cristal é reduzido à um tamanho muito menor que o raio de Bohr, o qual para o  $\text{WO}_3$  é de  $\approx 3,0$  nm (MAY et al., 2007), causando alterações diretas nas funções de onda e, conseqüentemente, significativa alteração do *bandgap* (ZHENG et al., 2011). O regime fraco ocorre quando o tamanho do cristal é maior que o raio de Bohr, o que corresponde à perturbações de forma indireta na função de onda do elétron devido aos efeitos Coulombianos, e assim alterações mais sutis no *bandgap*, se comparado ao regime forte (YOFFE, 1993).

Uma maneira de se obter o valor do *bandgap* do  $\text{WO}_3$  é utilizando o método de *Kubelka-Munk*. Este método presume que a luz é difusa dentro de um filme de um material (camada), e a partir da intensidade da luz absorvida e refletida por essa camada é possível realizar o cálculo da reflectância (MURPHY, 2006, 2007). Importante notar que

o método de *Kubelka-Munk* é do tipo dois fluxos, que significa que somente é considerada a luz difusa que viaja na direção progressiva e no reverso, o que é apropriado para os casos que ocorrem fortes espalhamentos ou de superfícies que são opticamente rugosas (MURPHY, 2006, 2007). Os casos para os quais não é razoável dizer que a luz é difusa, o modelo de quatro fluxos pode ser utilizado para o cálculo do *bandgap*, no qual os fluxos de luz são tanto colimados quanto difusos, e viajam nas direções progressivas e no reverso (MURPHY, 2006).

### **1.3.3. Aplicação do óxido de tungstênio como sensor de gases**

A busca pela obtenção de um sensor de gás baseado em óxido de tungstênio, que apresente um alto desempenho, provocou o desenvolvimento de pesquisas e a produção de inúmeros trabalhos em torno desse tema. Ao longo dos anos, uma ampla gama de micro e nanomateriais de  $WO_x$  que apresentam diferentes propriedades morfológicas, estruturais, eletrônicas, entre outras, têm sido frequentemente reportadas, e este campo de pesquisa ainda fornece várias possibilidades quanto à obtenção e manipulação de novas nanoestruturas desse óxido.

Nesse contexto, nanoestruturas de  $WO_3$  de diversas morfologias, tais como, esférica porosa e oca (HOA; EL-SAFETY, 2011; LEE et al., 2009; LI et al., 2004), nanofios (CHANG et al., 2007; GU et al., 2006; HOA; EL-SAFETY, 2011; ROUT et al., 2006; VAN DANG et al., 2016), nanobastões (AN et al., 2012; BEHERA; CHANDRA, 2018; GU et al.,

2006; LIU et al., 2009), nanoplacas (SHENDAGE et al., 2017), e nanomateriais decorados (PENZA; MARTUCCI; CASSANO, 1998; XIA et al., 2008), vêm sendo reportadas para a detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) (GUI et al., 2016b; LEIDINGER et al., 2016; SONG et al., 2015; STAERZ; WEIMAR; BARSAN, 2016), hidrogênio (H<sub>2</sub>) (CHOI et al., 2016; GODBOLE et al., 2019; WANG et al., 2019), monóxido de carbono (CO) (SRIVASTAVA; JAIN, 2008), e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) (HORPRATHUM et al., 2013; JIMÉNEZ et al., 2003; SONG et al., 2020; WANG et al., 2020a).

Em destaque, o NO<sub>2</sub> é um gás poluente e tóxico que é emitido para o meio ambiente principalmente pela combustão de plantas e automóveis. Quando presente na atmosfera, pode causar chuvas ácidas, poluição fotoquímica e produção de ozônio em determinadas quantidades (PENZA; MARTUCCI; CASSANO, 1998). Como parâmetro quanto à saúde humana, a exposição de uma pessoa em ambiente com 30 ppm de NO<sub>2</sub> por 15 minutos é perigosa para a saúde, conforme relatado pelo *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) (NIOSH, 2017). Ademais, o Padrão Regulatório do Brasil (NR15), determina que uma pessoa está limitada a ser exposta à 4 ppm de NO<sub>2</sub> por 48 horas semanais (LABOR, 2011).

Outro gás tóxico é o CO, tendo como características principais ser incolor e inodor, sendo indetectável para os humanos, o que torna necessário o desenvolvimento de dispositivos sensores que detectem este gás. Em geral, o seu processo de produção ocorre na combustão incompleta de combustíveis orgânicos, tais como petróleo, óleo e gás, sendo comumente encontrado na exaustão de automóveis. As moléculas de CO, quando inalado por seres humanos, se ligam irreversivelmente ao ferro central na hemoglobina não permitindo que oxigênios adsorvam nela. Isto resulta na redução da

capacidade respiratória, levando a morte quando ocorre a exposição a altos níveis de CO. Este gás pode ser encontrado em elevadas concentrações em áreas industriais, as quais fazem a utilização de combustíveis fósseis, e em cidades que possuem alto tráfego de automóveis. O *National Institute for Occupational Safety and Health* indica que a exposição humana à 35 ppm por 8 horas ao CO é o limite para um ser humano não ser afetado pelo gás, e o máximo de concentração é de 200 ppm. (FINE et al., 2010; WETCHAKUN et al., 2011)

Por último, o H<sub>2</sub> é um gás que tem sido muito estudado para substituir combustíveis fósseis em aplicações domésticas e de transporte na forma de células de combustível, pois este gás queima de forma limpa não liberando poluentes ou gases de efeito estufa. Entretanto, em concentrações entre 4 e 75% o H<sub>2</sub> é altamente inflamável, e além disso possui um alto coeficiente de difusão no ar que é de 0,61 cm<sup>2</sup>/s. Nesse contexto, o desenvolvimento de sensores, altamente sensíveis e de resposta rápida, que consigam detectar vazamentos de H<sub>2</sub> é um tema desafiador. (NIKFARJAM; FARDINDOOST; IRAJI ZAD, 2013; SARAVANAN et al., 2017)

#### 1.4. Síntese de micro e nanomateriais de WO<sub>x</sub>

Diversas rotas de sínteses podem ser utilizadas para a obtenção materiais de óxido de tungstênio, em escala micro e nanométrica, que apresentem diferentes características e propriedades. Neste trabalho estão em destaque os métodos *electrospinning*, hidrotermal convencional e hidrotermal assistido por micro-ondas, os quais apresentam baixo custo e alta eficiência na síntese de WO<sub>x</sub> (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; HUANG et al., 2003; LENG et al., 2011; LIDSTRÖM et al., 2001; LIU et al., 2009; NÜCHTER et al., 2004; OFORI et al., 2015; SHI et al., 2013).

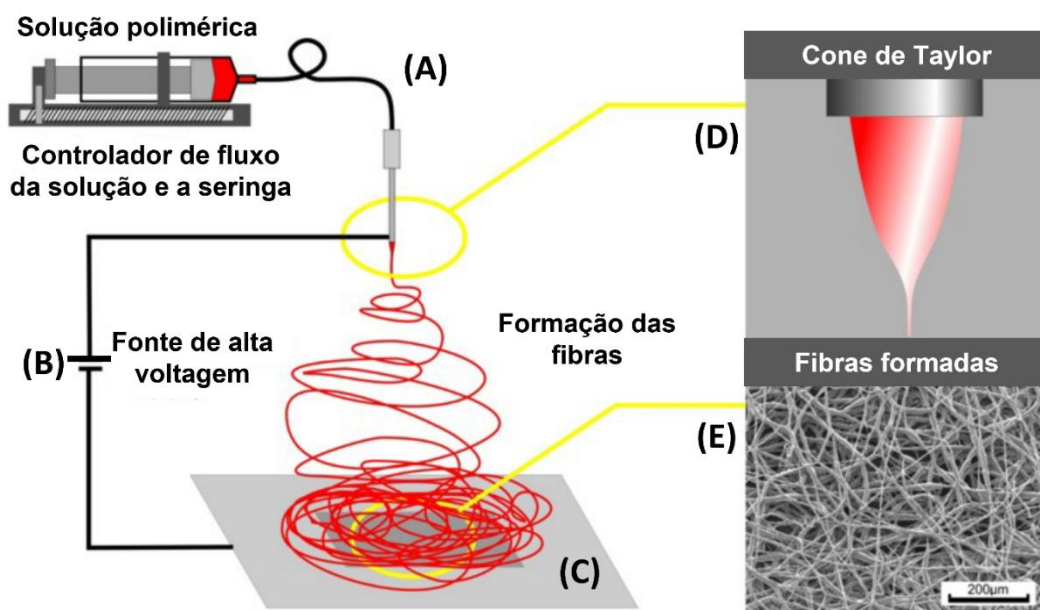
##### 1.4.1. Método por *electrospinning*

A técnica *electrospinning*, eletrofiação em tradução livre, tem sido utilizada em maior volume desde aproximadamente o ano de 1994. Entretanto, a ideia fundamental do método é datada dos anos de 1934 e 1944 quando Formalas (FORMALAS, 1934, 1939, 1940, 1943, 1944) publicou diversas patentes desse tema, nas quais descreveu um procedimento experimental para a produção de filamentos de polímeros utilizando força eletrostática. Em suma, a síntese por *electrospinning* é baseada no uso de uma solução polimérica e a aplicação de um potencial nessa solução, a qual por sua vez passa por um orifício de pequeno diâmetro para a formação de fibras (HUANG et al., 2003).

A Figura 4 mostra uma representação do aparato experimental e do procedimento de síntese por *electrospinning*. Inicialmente é feita uma solução polimérica viscosa, contendo a composição química de interesse, e colocada em uma seringa que está ligada por um tubo até uma agulha de metal, por onde irá sair essa solução (Figura 4A). Então, a solução é bombeada para fora da seringa a uma taxa específica, enquanto uma diferença de potencial (ddp) é criada entre a agulha e o coletor (Figura 4B), os quais são posicionados a uma distância específica (Figura 4C). Para essa ddp ser gerada, um alto potencial elétrico é aplicado na extremidade da agulha ( $>10$  kV) criando um campo elétrico entre os eletrodos (agulha e coletor), o que causa a criação de jatos da solução polimérica carregados eletricamente para fora da agulha. Teoricamente, uma vez passada a solução por um percurso de metal de pequeno diâmetro (normalmente  $<1$  mm), os jatos da solução evaporam e se moldam em fibras devido à orientação do campo elétrico (DEITZEL et al., 2001; HUANG et al., 2003). O potencial aplicado na agulha causa a indução das cargas da solução para a sua superfície, a qual está na ponta (saída) da agulha retida pela tensão superficial. Logo, nesse momento existe uma mútua repulsão entre as cargas que estão sob a atuação da força elétrica, a qual é direcionada ao coletor e contrária à tensão superficial (FANG; RENEKER, 1997; HUANG et al., 2003). Com o aumento da intensidade do campo elétrico há a formação de uma superfície hemisférica e alongada na superfície da solução, conhecida como cone de Taylor (Figura 4D) (TAYLOR; VAN DYKE, 1969). Quando a intensidade do campo elétrico for aumentada até um valor crítico, a força de repulsão eletrostática irá se sobrepor à tensão superficial e um jato da solução, carregado eletricamente, será ejetado da ponta do cone (HUANG et al., 2003). A diferença de potencial a ser gerada depende diretamente da viscosidade

da solução, do fluxo utilizado para o bombeamento da solução através da seringa, do peso molecular do polímero e da distância entre os dois eletrodos. Destacando que, os parâmetros importantes de síntese para a obtenção de fibras via *electrospinning*, como representado na Figura 4E, são: a viscosidade da solução, a taxa de saída da solução, o diâmetro da agulha (calibre), a distância entre a agulha e o coletor e a diferença de potencial gerada entre eles.

Figura 4: Representação do experimento de síntese de fibras pelo método de *electrospinning*.



Fonte: Representação adaptada da referência (TAYLOR; VAN DYKE, 1969).

Possuindo como base esses procedimentos, essa síntese é muito reportada para a obtenção de fibras de materiais óxidos semicondutores em escala nanométrica. De maneira geral, o material precursor do óxido é dissolvido em um solvente, que permite a sua dissociação iônica, e as nanofibras formadas são compostas pelo polímero utilizado

e os íons metálicos do óxido de interesse. Estas nanofibras são submetidas a um tratamento térmico para a remoção do polímero, seguido pela formação e crescimento dos cristais do óxido. Em particular, nanofibras de  $WO_x$  via *electrospinning* são reportadas para várias aplicações, pois podem apresentar vantajosas propriedades, como, por exemplo, grande área superficial, alta porosidade, tamanhos de grãos  $\leq 25$  nm e dimensões de material 1D. Nesse contexto, podem ser citadas as áreas de estudo em sensores de gás (BAI et al., 2014b; GIANCATERINI et al., 2016; HO; JUN; KIM, 2013; JAROENAPIBAL et al., 2018; LENG et al., 2011; NGUYEN et al., 2011), *water splitting* (FANG et al., 2015), fotodetectores (HE et al., 2015) e fotocatalise (OFORI et al., 2015; SZILÁGYI et al., 2013). Além disso, essa técnica de síntese possibilita do uso de diferentes precursores de tungstênio, tais como, ácido túngstico ( $H_2WO_4$ ), (meta)tungstato de amônio ( $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ),  $WO_3$  em pó e cloreto de tungstênio ( $WCl_6$ ).

#### **1.4.2. Métodos hidrotermal convencional e assistido por micro-ondas**

O uso do método de síntese hidrotermal é bastante conhecido para sínteses de micro e nanomateriais baseados em óxido metálicos, inclusive o óxido de tungstênio. Sendo destaque, a possibilidade de obtenção de várias morfologias de  $WO_x$  (ZHENG et al., 2011). Para a obtenção de nanomateriais, essa técnica se baseia em reações em solventes aquosos ou mineralizadores em altas temperaturas de pressão e vapor em

ambientes selados, sendo considerado um limite mínimo em torno de 100 °C e 1 atm. Dessa forma, processos de dissolução e recristalização de materiais que são insolúveis em condições normais podem ser conduzidos, o que permite um controle das etapas de nucleação, crescimento e aumento da cristalinidade do material final (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; DE SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

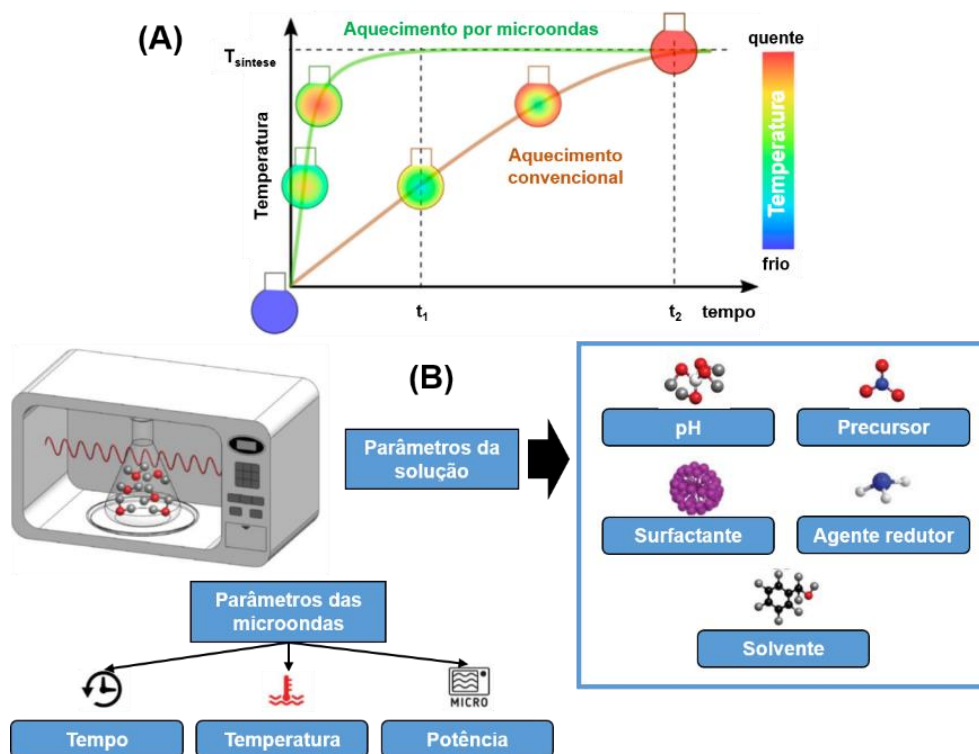
No método hidrotermal tido como “convencional” (MHC), as sínteses geralmente são realizadas em temperaturas inferiores ou iguais à 100 °C, sendo alcançada utilizando-se banho de óleo, forno, ou outro método que cause transferência de calor para o reator selado, o qual contém os materiais precursores e os reagentes necessários para a formação do produto (SCHÜTZ et al., 2018). Além disso, são necessárias mais do que duas horas de reação, e cada procedimento pode demandar tempos variados para cada morfologia pretendida, como, por exemplo, nanofios (2-24 h) (GU et al., 2005), nanobastões (2-72 h) (GU et al., 2006) e nanofitas (2-72 h) (GU et al., 2006). Diferentemente do MHC, no método hidrotermal assistido por micro-ondas (MHAM) o aquecimento ocorre pela interação entre as ondas eletromagnéticas e as moléculas contidas no reator de síntese, o que causa um aumento da pressão (pressão autógena) para aquecer o solvente acima do seu ponto de ebulição em condição ambiente. Diferente do método convencional, sínteses via micro-ondas podem ser conduzidas em recipientes abertos, de maneira que um condensador de refluxo é usado em um sistema de micro-ondas para condensar os solventes superaquecidos (MOHAMMADI et al., 2018; SCHÜTZ et al., 2018).

Comparando os dois métodos, observa-se vantagens na utilização do MHAM perante o MHC. No método convencional, o aquecimento se dá primeiramente nas

paredes do recipiente e é formado um gradiente decrescente de temperatura das extremidades para o seu centro, e o máximo de temperatura homogênea em todo o solvente é lentamente alcançado. Já no método assistido por micro-ondas, a superfície do reator não é aquecida sob ação das micro-ondas, resultando em uma temperatura menor da superfície em relação ao solvente, como representado na Figura 5A. Nesta síntese é possível provocar rampas com altas taxas de aquecimento e de resfriamento do solvente, que é um parâmetro crucial para se obter nanomateriais homogêneos com reações que necessitam de poucos minutos. Isto resulta em reações que podem ser realizadas até quase mil vezes mais rápidas que em comparação ao método convencional, devido ao rápido aquecimento e a geração de micro zonas quentes no meio da reação, também chamadas de *hot spots* (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; MOHAMMADI et al., 2018; NÜCHTER et al., 2004; SCHÜTZ et al., 2018).

Várias grandezas e parâmetros são trabalhados no MHAM para a obtenção de nanomateriais de óxidos, os quais são referentes às micro-ondas e à solução (Figura 5B). Para o primeiro, o tempo de síntese, temperatura da solução e potência das micro-ondas, são parâmetros modificáveis. Com relação à solução, podem ser trabalhados o valor do pH da solução, quantidades de precursor, surfactante, agente redutor e de solvente.

Figura 5: (A) Representação da diferença no aquecimento da solução via método hidrotermal convencional e via micro-ondas. (B) Parâmetros das micro-ondas e da solução que podem ser ajustados.



Fonte: Representação adaptada das referências (MOHAMMADI et al., 2018; SCHÜTZ et al., 2018).

A radiação do micro-ondas corresponde à radiação eletromagnética de baixa frequência, e está localizada entre as frequências de ondas de infravermelho e de rádio na frequência de 0,3-300 GHz. Os reatores de micro-ondas comerciais e os fornos micro-ondas domésticos operam no comprimento de onda de 12,2 cm, que é igual a frequência de 2,45 GHz, justamente para evitar interferências nas bandas de frequência de comunicação, por exemplo de telefones celulares (MOHAMMADI et al., 2018; SCHÜTZ et al., 2018).

Nesse contexto, o aquecimento por micro-ondas é baseado na habilidade dos materiais de absorverem e transformarem essa energia eletromagnética em calor. A

interação dos materiais com as micro-ondas são descritas e separadas em três tipos: refletores, transmissores e absorvedores (SCHÜTZ et al., 2018). Os materiais refletores de micro-ondas são como os metais que não apresentam um aquecimento eficiente utilizando micro-ondas. Os transmissores de micro-ondas são materiais transparentes à estas (e.g. teflon), logo são ótimos materiais para serem usados na fabricação do reator de síntese. Por último, os materiais absorvedores são materiais ou substâncias que interagem e absorvem a energia do campo de micro-ondas e se aquecem muito rapidamente, sendo essa energia eletromagnética transformada em energia térmica (SCHÜTZ et al., 2018).

A capacidade do solvente de converter a energia eletromagnética em calor, é definida pela componente tangente de perda, expresso por  $\tan \delta$ , ou também chamado de fator de perda (DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; GU et al., 2006; KAPPE, 2004; NÜCHTER et al., 2004; SCHÜTZ et al., 2018; TSUJI et al., 2005). As substâncias que são classificadas como absorvedoras de micro-ondas possuem um alto valor de fator de perda, como são os casos das substâncias de moléculas polares, tais como, a água, acetonitrilo, etilenoglicol, etanol e DMF, os quais são facilmente aquecidos por um campo de micro-ondas externo. Em oposição, substâncias com baixo valor de fator de perda na frequência utilizada não são suscetíveis ao aquecimento por meio de micro-ondas, como, por exemplo, o dietil eter, benzeno e tolueno. O fator de perda é expresso por  $\tan \epsilon'/\epsilon''$ , sendo que  $\epsilon'$  é chamado de constante dielétrica e descreve a habilidade das moléculas de serem polarizadas por um campo elétrico externo, e  $\epsilon''$  é chamado de perda dielétrica e descreve a eficiência com que uma radiação eletromagnética é convertida em calor (DE

LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; GU et al., 2006; KAPPE, 2004; NÜCHTER et al., 2004; SCHÜTZ et al., 2018; TSUJI et al., 2005).

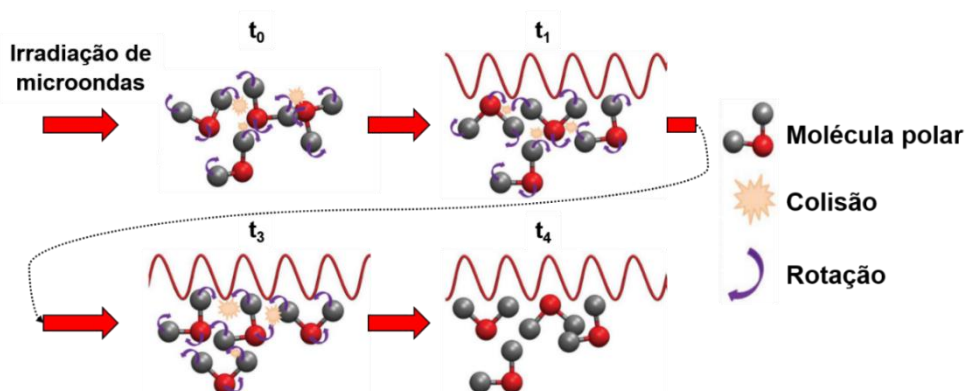
Para um valor fixo de frequência das micro-ondas (e.g. 2,5 GHz), a constante dielétrica de um solvente somente irá ser alterada por mudanças na temperatura do mesmo. Neste caso, o aumento da temperatura irá causar a diminuição da sua constante dielétrica (MOHAMMADI et al., 2018; PIMENTEL et al., 2015). Caso forem adicionados aditivos ao solvente, como materiais precursores e surfactantes, naturalmente a pressão e a temperatura do solvente irão diminuir se comparando com o solvente puro, pois foi diminuído o fator de perda (MOHAMMADI et al., 2018). Em contraste, adição de líquidos/solventes iônicos, mesmo que em pequenas quantidades, em soluções com substâncias de baixo  $\tan \delta$ , podem melhorar drasticamente a absorção de micro-ondas devido à sua natureza iônica (SCHÜTZ et al., 2018). Estes líquidos iônicos são definidos como sais fundidos com baixo ponto de fusão (<100 °C), e apresentam pressão de vapor insignificante, alta solubilidade, estabilidade térmica e química e uma ampla janela eletroquímica (MOHAMMADI et al., 2018; SCHÜTZ et al., 2018).

No contexto de moléculas, o aquecimento da solução de síntese depende da natureza do solvente (DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; SCHÜTZ et al., 2018) e é consequência da perda dielétrica causada pela polarização dipolar e a condução iônica. Considerando que o campo elétrico de micro-ondas é oscilante, os dipolos das moléculas se alinham a este campo criando um movimento de rotação, e os íons destas moléculas começam a oscilar para direções opostas entre si promovendo colisões entre as moléculas e átomos vizinhos em um processo de fricção interna, o que resulta na

formação de calor (DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; SCHÜTZ et al., 2018). A

Figura 6 mostra uma representação deste fenômeno.

Figura 6: Representação da reação de moléculas polares ao serem irradiadas por micro-ondas.



Fonte: Representação adaptada da referência (MOHAMMADI et al., 2018).

A frequência do campo elétrico aplicado e a viscosidade da solução exercem influência no alinhamento das moléculas da solução (MOHAMMADI et al., 2018). Em baixas frequências de radiação as moléculas rotacionam com a oscilação do campo, o que gera um ganho de energia pelas moléculas, mas no sistema como um todo, o aquecimento que ocorre é baixo. Para altas frequências de radiação, os dipolos das moléculas não têm tempo suficiente para responder ao campo oscilante e assim não conseguem executar o movimento de rotação. Com isso, não há transferência de energia e nem o aquecimento da substância (MOHAMMADI et al., 2018). Dessa forma, o aquecimento vai ocorrer de forma efetiva se a frequência da radiação aplicada estiver no intervalo da radiação de micro-ondas, e também se ela for suficientemente baixa para fornecer aos dipolos tempo suficiente para que eles respondam ao campo variável, de

forma a ficarem disponíveis para continuar se realinhando ao longo da direção do campo aplicado resultando em uma transferência de energia mais eficiente (MOHAMMADI et al., 2018). Particularmente para solução que contenha íons, a aplicação de um campo elétrico em uma solução resulta na mobilidade livre destas espécies. O campo aplicado influencia diretamente na velocidade de colisão dos íons com outros íons ou moléculas, o que gera a conversão da energia cinética em energia térmica (LARHED; MOBERG; HALLBERG, 2002; LIDSTRÖM et al., 2001; MOHAMMADI et al., 2018).

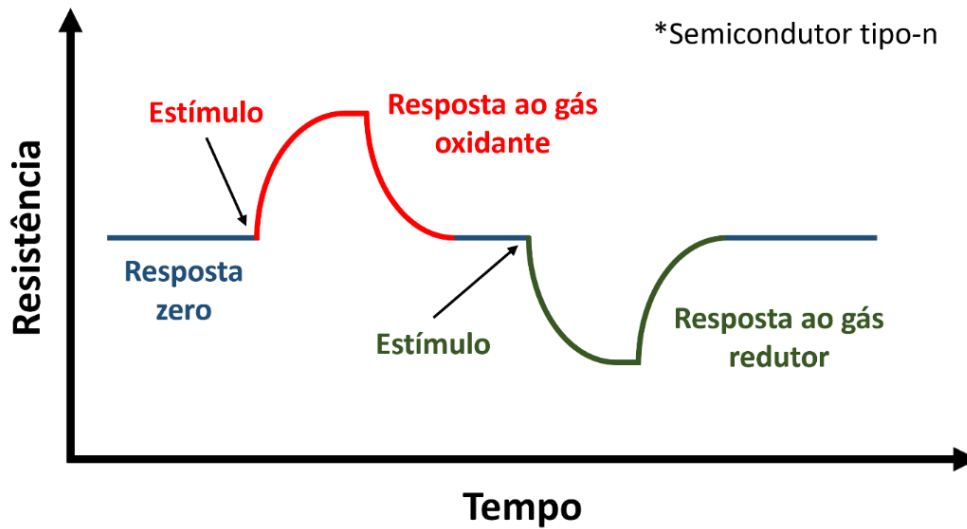
A partir dos pontos abordados, é possível destacar que o processo de aquecimento via micro-ondas independe da condutividade térmica das substâncias presentes na síntese (SCHANCHE, 2003), pois o processo está diretamente ligado à polaridade das moléculas e à sua habilidade de se alinhar ao campo eletromagnético de micro-ondas (LIDSTRÖM et al., 2001).

Particularmente para óxidos metálicos, a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas oferece uma série de vantagens, das quais podem ser citadas: pode ser aplicada para a síntese de diferentes óxidos, alto rendimento, rápida otimização de síntese devido ao curto tempo demandado, e uma abordagem química verde, pois necessita de uma pouca quantidade de solventes, como a água (BOSE et al., 1997; NÜCHTER et al., 2004). Ademais, esse método se destaca pelas diversas possibilidades de controle de morfologia e estrutura cristalina, e oferece um potencial a ser explorado para promover o desenvolvimento de tecnologias que se utilizam de materiais químicos (SCHÜTZ et al., 2018).

## **1.5. Sensores de gás baseados em óxidos metálicos semicondutores**

Os sensores de gás baseados em óxidos semicondutores são classificados de acordo com a direção da mudança da condutância elétrica devido ao estímulo causado pela exposição ao gás analito, também chamado de resposta do sensor. Em geral, para óxidos semicondutores tipo-n, observa-se a diminuição da resistência elétrica quando estes são expostos à gases redutores (e.g. CO, H<sub>2</sub> e vapor de H<sub>2</sub>O), enquanto o contrário ocorre para semicondutores do tipo-p. Por outro lado, quando expostos à gases oxidantes (e.g. NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>) um comportamento inverso é observado, ou seja, aumento da resistência para semicondutores tipo-n e diminuição para tipo-p (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006; WILLIAMS, 1999). A Figura 7 representa sinteticamente esses comportamentos descritos.

Figura 7: Representação da resposta do sensor, baseado em semicondutor tipo-n, causada pelo estímulo do gás analito oxidante e redutor.



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, para a classificação de um sensor de gás quanto à sua performance é necessária a análise da amplitude da resposta do sensor causada pela presença do gás analito em relação ao comportamento anterior, a velocidade com que o estado de equilíbrio da resposta do sensor é alcançado e o estímulo mínimo que pode ser detectado. A partir destas características, podem ser mensuradas as seguintes figuras de mérito (GURLO et al., 2004; GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006):

- Sinal do sensor ( $S$ ) – refere-se à relação, em termos da condutância/resistência elétrica, entre a resposta do sensor na presença do gás analito ( $R_{gás}$ ) e ao seu comportamento quando estável, resposta zero ( $R_{ar}$  – geralmente obtida em atmosfera de ar sintético). O modo de obtenção do sinal do sensor depende do tipo de semicondutor utilizado e o tipo do gás analito. Para semicondutores do tipo-n, que é o caso do  $WO_x$ ,

a resistência tem o seu aumento quando exposto à gases oxidantes e a sua diminuição quando à gases redutores, como representado na Figura 8A. Por isso, para o primeiro caso, o cálculo do sinal do sensor se dá por meio da relação  $S = R_{gás}/R_{ar}$ , e para o segundo o inverso, sendo  $S = R_{ar}/R_{gás}$ .

- Limite de detecção (LD) – corresponde ao mínimo de concentração do gás analito que pode ser detectado por um dado sensor, estando relacionado com a resposta ao analito ( $R_{gás}$ ) e as flutuações estatísticas na resposta zero ( $R_{ar}$ ). Pode-se expressar o LD como:

$$LD = f^{-1}(R_{min}); R_{min} = \bar{R}_0 + 3\sigma_0 \quad \text{Equação 1}$$

onde  $R_{min}$  é a mínima resposta do sensor em termos de resistência,  $\bar{R}_0$  é a média dos valores da resistência de resposta zero e  $\sigma_0$  é o desvio padrão das flutuações na resposta zero.

- Tempo de resposta e de recuperação – é considerado como tempo de resposta ( $t_{resposta}$ ) o tempo necessário para o sensor atingir o valor de resistência igual à:

$$t_{resposta} \rightarrow R_{t_{resposta}} = R_{ar} + 90\% \times (R_{gás} - R_{ar}) \quad \text{Equação 2}$$

Igualmente, o tempo de recuperação ( $t_{\text{recuperação}}$ ) é relativo ao tempo necessário para o sensor alcançar o valor de resistência dado pela seguinte equação:

$$t_{\text{recuperação}} \rightarrow R_{t_{\text{recuperação}}} = R_{\text{gás}} - 90\% \times (R_{\text{gás}} - R_{\text{ar}}) \quad \text{Equação 3}$$

A Figura 8B representa uma resposta de um sensor e as regiões delimitadas como tempo de resposta e recuperação.

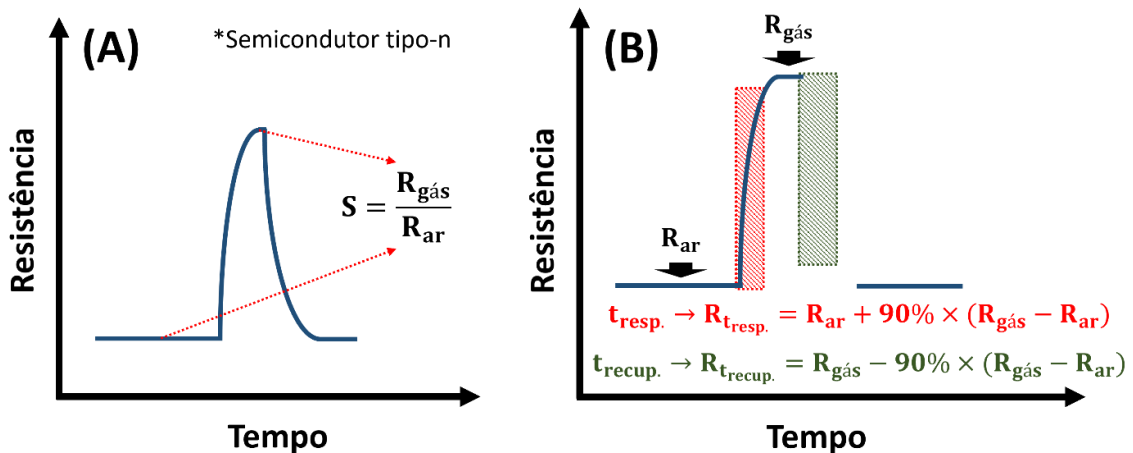
- Seletividade – pode ser definida pela comparação entre o sinal do sensor de um estímulo causado por um gás de interesse e um gás interferente. Podendo ser expressa por  $S_{12} = R_{\text{gás1}}/R_{\text{gás2}}$ .
- Sensitividade parcial – é descrita pela alteração da resposta do sensor causada pelo estímulo do gás analito, em função da sua concentração. Quanto mais alto for a sensibilidade do sensor, mais significativa será a resposta causada por uma pequena concentração do gás. Em termos matemáticos, a sensibilidade parcial pode ser expressa por:

$$m = \frac{dR}{dc} \quad \text{Equação 4}$$

sendo R a resposta do sensor e c a concentração do gás analito. Obtendo-se a função que corresponde ao comportamento da resposta do sensor

para diferentes concentrações do gás, é calculada a derivada dessa função para alcançar a seletividade parcial.

Figura 8: Representação do cálculo do (A) sinal do sensor e do (B) tempo de resposta e de recuperação para sensores baseados em semicondutor tipo-n.



Fonte: Próprio autor.

### 1.5.1. Princípio de operação do sensor

Para a aplicação da grande maioria dos óxidos como sensor de gás são utilizadas temperaturas superiores à 100 °C, buscando observar uma maior resposta do material ao gás analito e promover reações de adsorção/dessorção reversíveis em um determinado tempo. Logo, o mecanismo que rege o funcionamento do sensor não é tão simples de ser definido, e ainda depende de outros parâmetros, tais como: a espessura da camada sensível do material; o substrato utilizado; a forma de aquecimento do sistema; condição do ambiente sensor (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006). Por sua vez,

a resposta do sensor é transduzida em sinal elétrico medido por eletrodos que possuem estruturas apropriadas (e.g. dispositivos com eletrodos interdigitados).

A mudança na condutância/resistência elétrica possui relação direta com a transferência de carga devido às interações de adsorção e dessorção das espécies gasosas na superfície do óxido, bem como o mecanismo de transporte dessas cargas na camada sensora. As cargas transferidas entre as espécies adsorvidas e o óxido semicondutor podem ser direcionadas para a banda de condução ou para a estrutura do material, de uma maneira localizada. No primeiro caso ocorrerá uma alteração na concentração de portadores livres de carga do óxido, e isso causará uma alteração na condutividade elétrica da camada sensora, de acordo com a concentração do gás reagente. Quanto à ocorrência da transferência de carga de maneira localizada, não será observado um impacto direto na condução elétrica do material, mantendo a mesma densidade de estados. As etapas de interação entre o gás e a superfície do óxido metálico semicondutor precisam ser bem entendidas e descritas para alcançar uma completa descrição do mecanismo que governa este tipo de sensor de gás. (BARSAN; WEIMAR, 2001; FRANKE; KOPLIN; SIMON, 2006; GURLO; BARSAN; WEIMAR, 2006)

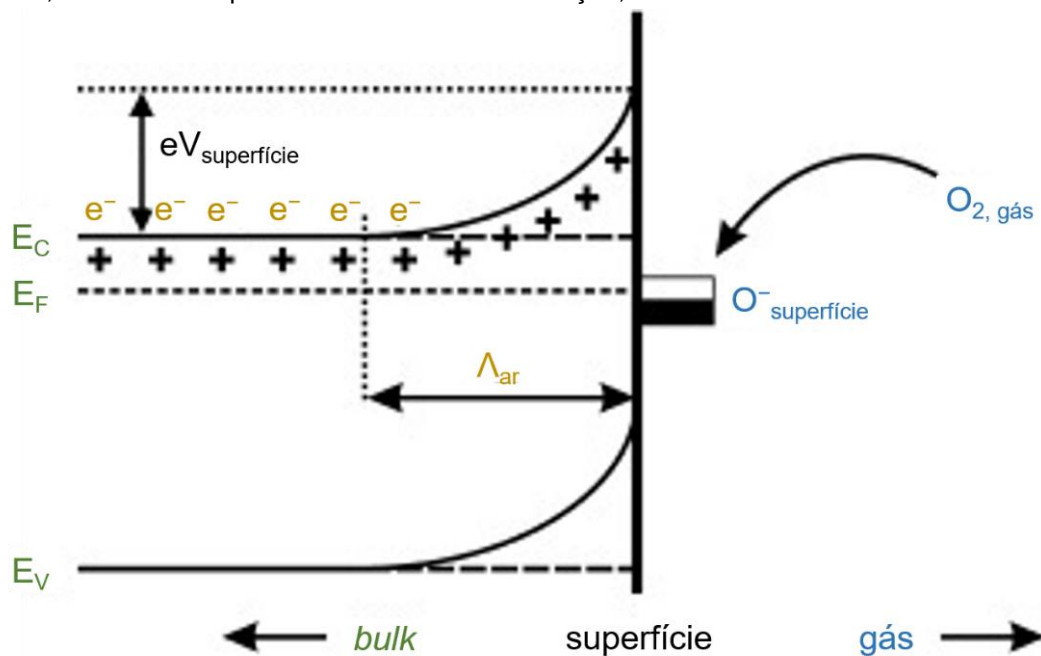
De forma mais detalhada, o tipo de interação, como aceitador ou como doador de elétrons, que ocorre entre o gás e o sólido é descrito pelo modelo de transferência de carga. Neste modelo é necessário distinguir a quimisorção localizada e a não localizada, chamada de ionosorção. A quimisorção localizada é devido à transferência de carga entre o adsorbante (e.g. átomos ou grupos de átomos da superfície) e o adsorvido (e.g. espécies gasosas), não promovendo mudanças na resistência elétrica da camada sensora. Por outro lado, no processo de ionosorção ocorre a transferência de portadores

livres de carga (elétrons) aumentando ou diminuindo a concentração destes no óxido, os quais são uma propriedade coletiva do material. A mudança na concentração destes portadores causa uma flexão da banda (do inglês, *band bending*), em consequência da alteração na resistência elétrica da superfície do material sensor (BARSAN; WEIMAR, 2001; FRANKE; KOPLIN; SIMON, 2006; GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006). Portanto, se o material receber elétrons, ele irá diminuir a sua resistência elétrica, e se este doar elétrons, a resistência elétrica aumentará.

Geralmente, o gás utilizado como ambiente estável para medidas de sensor de gás é o ar sintético (aproximadamente 20% de oxigênio e o restante de N<sub>2</sub>), o qual pode ou não ser úmido, permitindo simular um ambiente em condições próximas às reais para aplicação do sensor (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006). Tomando como exemplo um óxido semicondutor tipo-n, o oxigênio interage com a sua superfície pelo mecanismo de ionosorção, o qual pode ocorrer predominantemente na forma molecular (O<sub>2</sub><sup>-</sup> abaixo de 150 °C) ou atômica (O<sup>-</sup> entre 150 °C e 400 °C; O<sup>2-</sup> acima de 400 °C). Tais espécies ionosorvidas atuam como aceitadoras de elétrons, devido a sua favorável posição energética com relação ao nível de Fermi (E<sub>F</sub>) (FRANKE; KOPLIN; SIMON, 2006; GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006). Os elétrons são extraídos da banda de condução do óxido (E<sub>C</sub>) e presos na superfície, o que resultará em uma *band bending* da banda de condução (em eV), e na criação de uma região com falta de elétrons nesse material, a qual é chamada de camada de depleção. Este fenômeno está representado na Figura 9. A espessura dessa região de depleção é dada pelo comprimento da região de flexão da banda, denominada por “camada de carga espacial”  $\Lambda_{ar}$  (do inglês, *space-charge layer*). Essa reação das espécies de oxigênio com a superfície causam uma mudança nos

portadores de cargas do material, resultando na flexão da banda e consequentemente na diminuição da condutividade. Ainda considerando a condição de um óxido na presença de ar sintético, os gases oxidantes e redutores podem interagir com os oxigênios já adsorvidos, mas também diretamente com a superfície. Com isso, conforme ocorrer a mudança na concentração do gás analito, a resistência elétrica do óxido pode ser alterada (BARSAN; WEIMAR, 2001; FRANKE; KOPLIN; SIMON, 2006; GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006).

Figura 9: Representação do processo de *band bending* em óxidos semicondutores, sendo  $E_C$ ,  $E_F$  e  $E_V$  correspondentes à banda de condução, nível de Fermi e banda de valência.



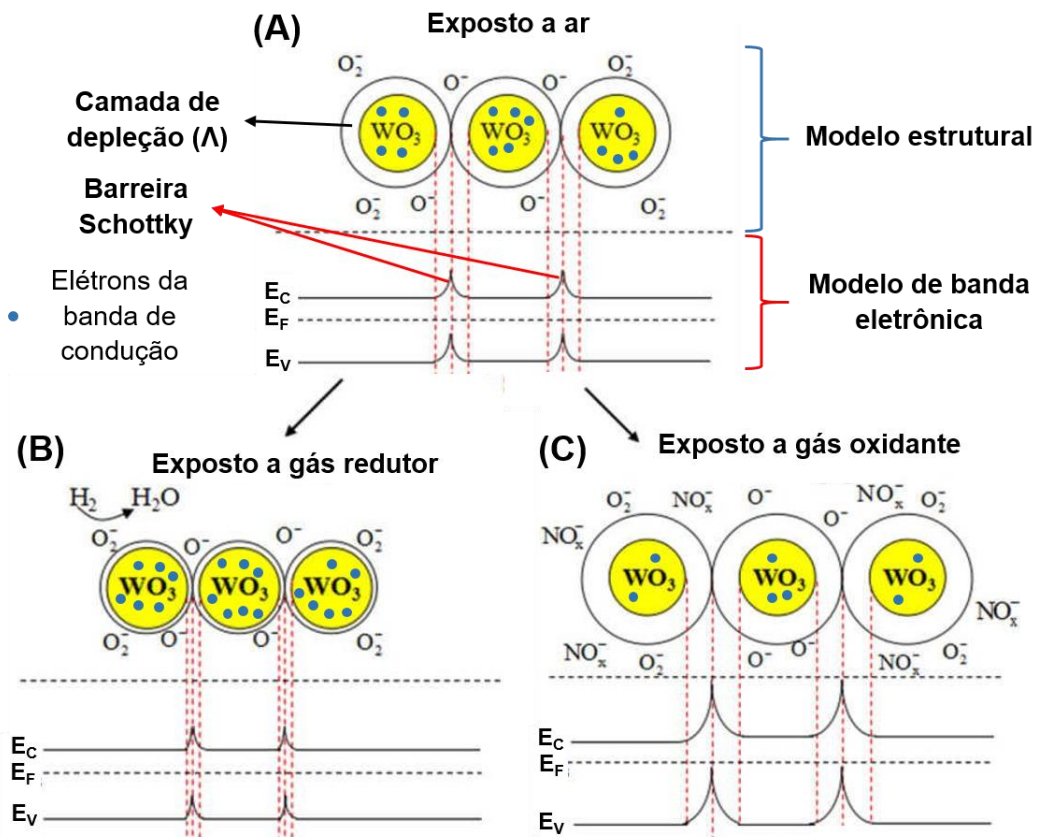
Fonte: Representação adaptada das referências (BARSAN; WEIMAR, 2001; FRANKE; KOPLIN; SIMON, 2006).

Particularmente, o óxido de tungstênio, sendo um semicondutor do tipo-n, possui os comportamentos representados na Figura 10 quando exposto na presença de

ar e gases oxidantes ou redutores. Neste caso, é considerado que os grãos estão em contato entre si. Quando os grãos de  $WO_x$  são expostos ao ar (Figura 10A), as espécies de oxigênio adsorvem na superfície dos grãos e extraem os elétrons do interior para a sua superfície, gerando uma camada de depleção de portadores de cargas o que causa a criação de barreiras de potencial *Schottky* nos limites dos grãos, como representado no modelo de banda eletrônica na Figura 10. Estas barreiras dificultam a transferência de cargas entre os grãos (elétrons para semicondutores tipo-n), sendo isto dependente da altura das barreiras. Isto, por consequência, causa o aumento da resistência elétrica do material. Dessa forma, a altura da barreira está diretamente relacionada à espessura da camada de depleção. (BARSAN; WEIMAR, 2001; GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006)

Na sequência, se este material for exposto a gases redutores (Figura 10B), como o  $H_2$ , por exemplo, ocorrerá a interação do gás com as espécies de oxigênio adsorvidas liberando elétrons para o óxido, o que provoca a diminuição da espessura da camada de depleção e, conseqüentemente, o aumento da condutividade elétrica. Substituindo os gases redutores por oxidantes (Figura 10C), tais como os gases compostos de óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), a interação destes gases poderá acontecer com as espécies de oxigênio adsorvidas, ou diretamente com a superfície do óxido. Esta interação irá promover a extração de elétrons da banda de condução e o aumento da espessura da camada de depleção, dificultando a transferência de carga entre os grãos e a diminuição da condutividade elétrica. (BARSAN; WEIMAR, 2001; GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006)

Figura 10: Representação da interação de (A) ar, (B) H<sub>2</sub> e (C) NO<sub>2</sub> com a superfície de óxido de tungstênio.



Fonte: Representação adaptada da referência (YAO et al., 2019).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos gerais

Os objetivos gerais desse trabalho de doutorado foram a síntese de diferentes morfologias de óxido de tungstênio por meio de diferentes métodos de síntese, a caracterização morfológica e estrutural desses materiais, seguida pela aplicação como sensores de gás.

### 2.2. Objetivos específicos

De forma detalhada, os objetivos desse trabalho foram:

- Sintetizar diferentes morfologias de óxido de tungstênio pelos métodos *electrospinning*, hidrotermal assistido por micro-ondas e hidrotermal convencional;
- Observar a influência de diferentes taxas de aquecimento no tratamento térmico dos materiais obtidos por *electrospinning*;
- Estudar a influência da variação das quantidades de reagentes na síntese por hidrotermal assistido por micro-ondas;

- Caracterização morfológica dos materiais sintetizados para verificação de aspectos morfológicos e de superfície;
- Caracterização química e estrutural de forma a investigar a composição química dos materiais;
- Estudo da estabilidade térmica dos materiais por meio de análise termogravimétrica;
- Utilização desses materiais na fabricação de dispositivos para aplicação como sensores de gás, para gases redutores e oxidantes;
- Estudo da resposta sensora desses materiais em diferentes temperaturas de operação e em variadas concentrações dos gases;
- Estudo dos resultados de cada morfologia de forma a obter o melhor sensor para a comparação dos diferentes materiais sintetizados;
- Estudo analítico e comparação das figuras de mérito dos sensores fabricados a partir de diferentes materiais, tais como sinal do sensor, seletividade, tempo de resposta e recuperação e limite de detecção;
- Proposição de mecanismos de sensor que possam explicar os resultados na detecção dos gases.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

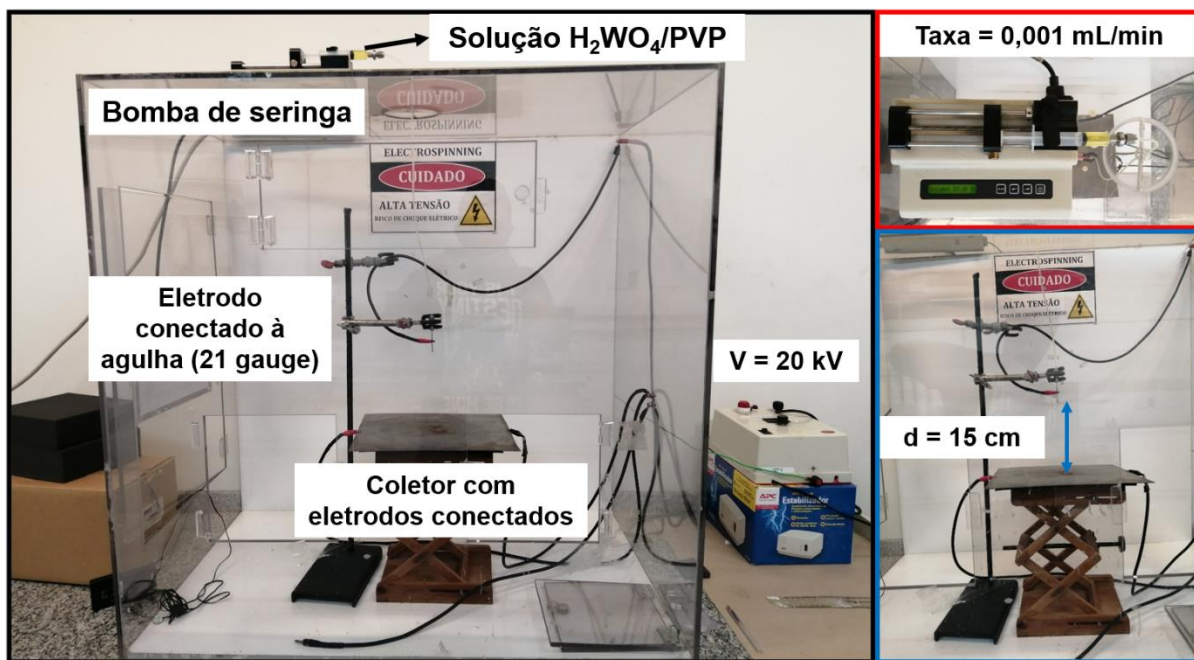
Nesta seção estão descritas em detalhes as sínteses que resultaram nos materiais de óxido de tungstênio, e as técnicas aplicadas nas caracterizações morfológicas e estruturais. Além disso, está descrita a metodologia empregada para a aplicação dos materiais como sensor de gás. Os dados obtidos por meio das técnicas de caracterizações estruturais e de sensor de gás foram analisados utilizando o programa Origin versão 9.0, assim como os gráficos construídos.

#### 3.1. Síntese pelo método *electrospinning*

Para esta síntese foram dissolvidos 1,5 g de  $H_2WO_4$  (pureza de 99,9%, adquirido da Sigma Aldrich) em 10 mL de  $H_2O_2$  (30%) utilizando um agitador de banho ultrassônico por 30 minutos. Em outro recipiente foram colocados 1,5 g de PVP (polivinilpirrolidona, MM = 3.000.000 g/mol, adquirido da Sigma Aldrich) em 10 mL de etanol sob vigorosa agitação e mantido à 70 °C por 2 h. Ao final dessas preparações, as duas soluções foram misturadas e colocadas sob agitação por 48 horas em temperatura ambiente. Para a formação das nanofibras, essa solução resultante da mistura das duas iniciais foi colocada em uma seringa, a qual foi conectada a uma mangueira de material polimérico e em seguida foi montado o aparato mostrado nas fotos organizadas na Figura

11. O coletor foi posicionado à 15 cm da ponta da agulha, e a solução foi bombeada a uma taxa de 0,001 mL/h. Ao mesmo tempo foi aplicado uma diferença de potencial (ddp) de 20 kV entre a agulha e o coletor, a qual possui um diâmetro interno de 0,514 mm (21 gauge). O material coletado foi submetido a um tratamento térmico de 500 °C em ar ambiente por 3 horas nas diferentes taxas de aquecimento de 1, 5 e 10 °C/min, e na taxa de resfriamento de 10 °C/min.

Figura 11: Fotos do aparato experimental utilizado para a síntese das nanofibras de óxido de tungstênio.

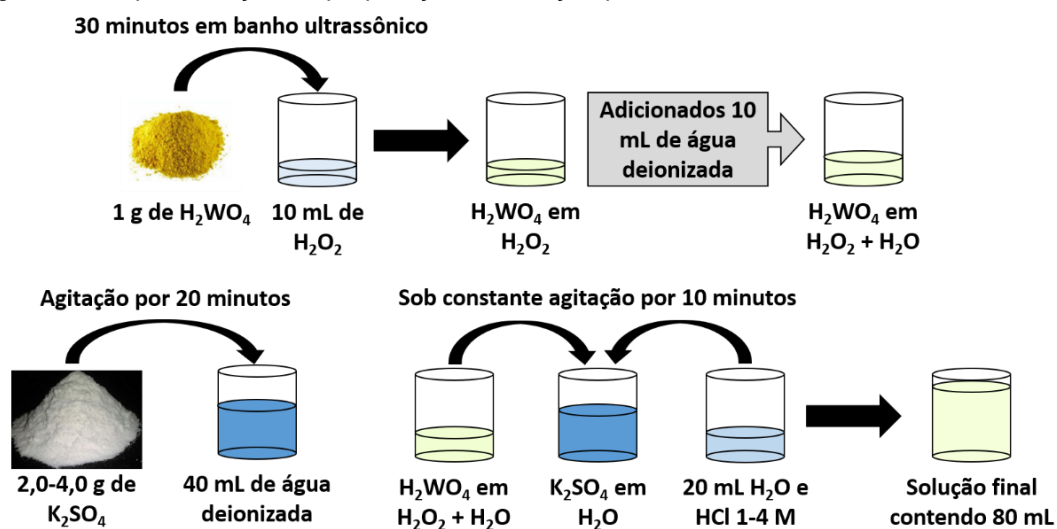


Fonte: Próprio autor.

### 3.2. Síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas

A Figura 12 mostra uma representação da preparação das soluções utilizadas para a síntese feita pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Inicialmente, de 1 a 4 g de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) foram dissolvidos em 40 mL de água deionizada por 20 minutos sob vigorosa agitação. Em seguida, em outro béquer, foi dissolvido 1 g de ácido túngstico ( $H_2WO_4$ , adquirido da Sigma Aldrich) em 10 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 30%) em um equipamento de banho ultrassônico por 30 minutos, sendo posteriormente adicionados a esta solução 10 mL de água deionizada. Mantendo a primeira solução sob constante agitação, foi nela adicionada a solução do precursor  $H_2WO_4$ , e na sequência, foram acrescentados 20 mL de água deionizada ou 20 mL de ácido clorídrico (HCl) de concentração variando entre 1 e 4 M.

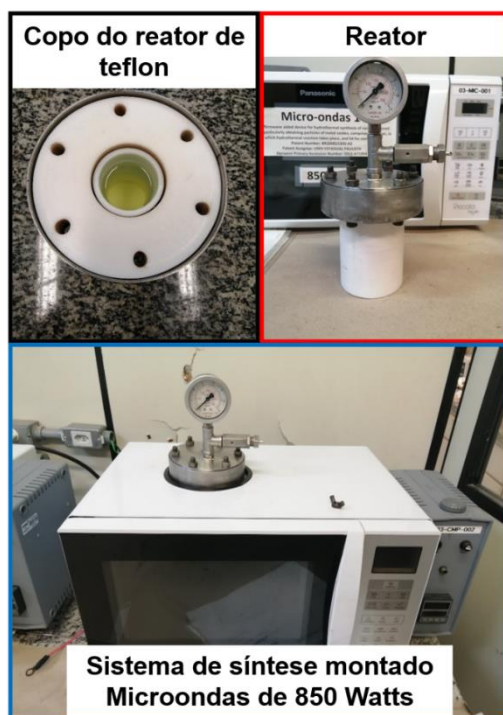
Figura 12: Representação da preparação da solução para síntese hidrotermal via micro-ondas.



Fonte: Próprio autor.

Na etapa seguinte, a solução resultante foi colocada em um reator de teflon, o qual foi colocado em um micro-ondas de potência de 850 Watts, os quais correspondem às fotos mostradas na Figura 13. A solução foi aquecida à 150 °C em um tempo de 15 minutos, e mantida por tempos variando entre 15 e 120 minutos. O controle de temperatura foi possível por meio da utilização de um termostato, o qual foi colocado em contato com a solução de síntese. O material obtido foi centrifugado à 10.000 rpm utilizando água deionizada e colocado para secagem em uma estufa à 80 °C por 12 h. Na sequência, o material foi submetido a um tratamento térmico de 400 °C em ar ambiente por 3 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e de resfriamento de 10 °C/min.

Figura 13: Fotos do reator, do copo de Teflon e do micro-ondas utilizados na síntese hidrotermal assistido por micro-ondas.



Fonte: Próprio autor.

### **3.3. Síntese pelo método hidrotermal convencional**

Inicialmente, foram dissolvidos 0,125 g de ácido túngstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ , adquirido da Sigma Aldrich) em 5 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%) em um equipamento de banho ultrassônico por 30 minutos. Nesta solução foram adicionados primeiramente 5 mL de ácido clorídrico (HCl) de concentração 1 M e em seguida 2,5 mL de água deionizada. A solução final foi inserida em um frasco reagente de vidro (reator) de volume igual à 50 mL, sendo posteriormente hermeticamente fechado e colocado em um banho de glicerol instalado sob uma chapa de aquecimento. Desse modo, a síntese foi conduzida mantendo a solução sob vigorosa agitação e à 80 °C por 8 h. O material sintetizado foi centrifugado à 10.000 rpm utilizando água deionizada e colocado para secagem em uma estufa à 80 °C por 12 h. Por último, o pó resultante foi submetido a um tratamento térmico à 500 °C por 1 ½ h em ar ambiente a uma taxa de aquecimento de resfriamento de 10 °C/min.

### **3.4. Caracterizações morfológicas e estruturais**

Os materiais sintetizados tiveram suas características morfológicas observadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – Canhão de Emissão por Campo (do inglês *Scanning electron microscopy – Field Emission Gun*,

SEM-FEG; JEOL, modelo 7500F), pelo qual foi possível observar aspectos qualitativos da superfície dos materiais, como por exemplo, tamanho de grãos e defeitos. Em geral, as medidas foram conduzidas utilizando uma voltagem de 2 kV, magnificações variando de 1× até 100.000× e distância de trabalho entre 5 e 8 mm. Além disso, um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET, do inglês *Transmission Electronic Microscopy*, TEM; PHILIPS, modelo CM 200 SUPER TWIN) foi utilizado na voltagem entre 100 e 120 kV, sendo possível realizar observações mais detalhadas da superfície dos materiais em baixa e alta resolução, possibilitando a identificação de planos atômicos e aspectos mono e policristalinos existentes. Ambos os microscópios, MEV e TEM, estão instalados no Laboratório Interdisciplinar de Nanoestruturas e Semicondutores (LINSE), situado no Instituto de Química da Unesp, em Araraquara-SP (IQ-Unesp).

A estrutura cristalina dos materiais foi analisada utilizando a técnica de Difração de Raio-X, no intervalo de difração  $2\theta$  de 10 a 75°. O equipamento utilizado nessa medida foi o difratômetro Rigaku, modelo RINT 2000, pertencente ao IQ-Unesp, e o difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, instalado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As larguras a meia altura dos picos dos difratogramas foram obtidos utilizando o programa Origin, versão 9.0, e posteriormente foram calculados os tamanhos de cristalito a partir da equação de Scherrer (ACEVEDO; MARANGONI, 2015; GARCÍA-ESCOBAR et al., 2016; SCHERRER, 1912; SCHILLER; WEISS; LANDFESTER, 2010), expressa por:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 5}$$

onde  $k$  é a constante de Scherrer sendo o valor usado igual a 0,9,  $\lambda$  o comprimento de onda da fonte de raios-X que foi de 0,154 nm,  $\beta$  a largura a meia altura do pico e  $\theta$  o ângulo de Bragg.

Também nas dependências do IQ-Unesp, foram realizados experimentos para estimar o valor de área superficial específica dos materiais, por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) baseados na adsorção/dessorção de gás N<sub>2</sub> no material e utilizando o equipamento Micromeritics Instrument (modelo ASAP 2000). Os experimentos foram feitos após a amostra ser colocada por 48 horas em uma estufa à 70 °C. Técnicas de infra-vermelho por transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR*; Bruke, modelo VERTEX 70), no intervalo de 4.000 a 800 cm<sup>-1</sup>, e de espalhamento Raman (Horiba Jobin Yvon, modelo Lab HAM HR) de 100 a 2.000 cm<sup>-1</sup>, foram utilizados para estudar a composição química dos materiais. Além disso, um espectrofotômetro na região do UV-Vis (Perkin Elmer, modelo Lambda 1050) juntamente com uma esfera integradora foram empregues para a obtenção do valor de *bandgap* das amostras por meio do método de Kubelka-Munk (MURPHY, 2006, 2007), sendo as medidas feitas de 200 a 900 nm. Todas essas análises espectroscópicas foram conduzidas no IQ-Unesp. Assim como, as medidas de termogravimetria (TA Instruments, modelo SDT 2960) partindo da temperatura ambiente até 1.000 °C, que permitiram observar os efeitos causados nas amostras devido ao aumento de temperatura.

### **3.5. Fabricação dos dispositivos baseados nos materiais sintetizados e aplicação como sensor de gás**

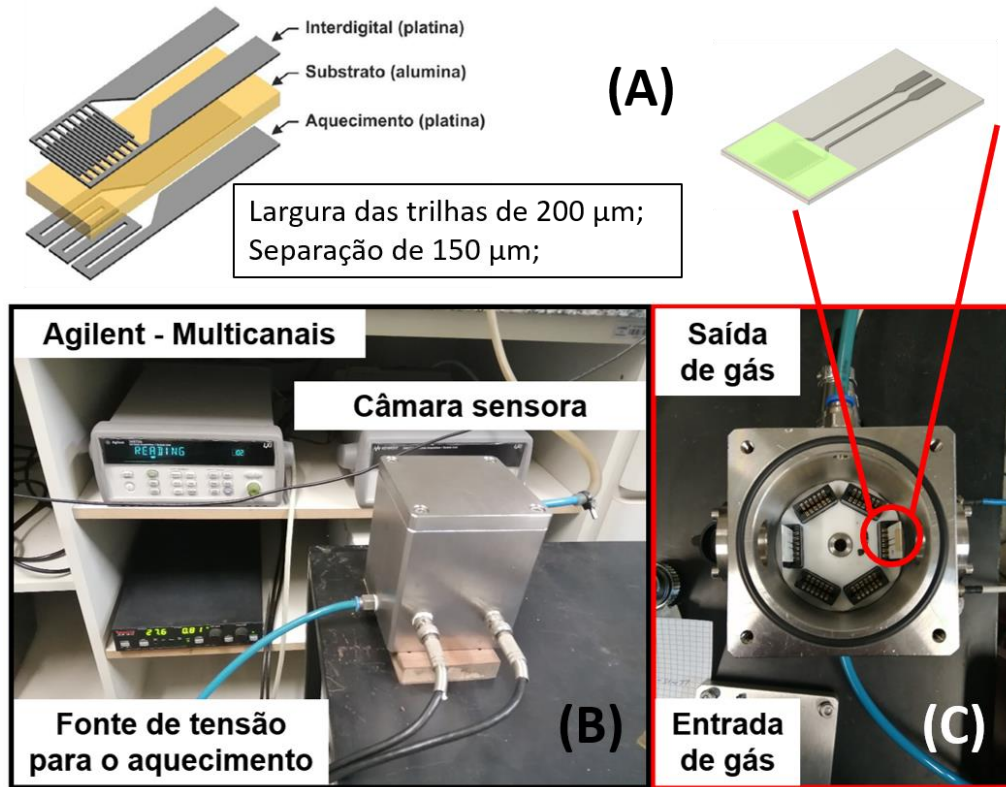
A fabricação dos dispositivos utilizados nas medidas sensoras se baseou na utilização de substratos de alumina, contendo eletrodos de platina interdigitados (trilhas de Pt com largura de 200  $\mu\text{m}$  e separados por 150  $\mu\text{m}$ ). Na face oposta, os substratos de platina possuem eletrodos de platina utilizados para promover o aquecimento do dispositivo quando aplicada uma voltagem, sendo estes dispositivos operados como *self-heating*. Esses substratos foram desenvolvidos e fabricados pelo próprio grupo de pesquisa do Prof. Dr. Marcelo O. Orlandi, no Laboratório Interdisciplinar de Nanoestruturas e Semicondutores (LINSE), sendo a deposição feita utilizando a técnica de *sputtering* (Denton Vacuum, modelo DV-502A).

Para a deposição das nanofibras sobre os eletrodos interdigitados, estes foram colocados na região do coletor do aparato experimental que está mostrado na Figura 11. As nanofibras foram depositadas diretamente sobre os eletrodos por um tempo de 30 minutos na região das trilhas interdigitadas (Figura 14A). Por outro lado, para os materiais obtidos pelos métodos hidrotermais assistido por micro-ondas e convencional, soluções de concentração igual a 30 mg/mL foram produzidas. Essas soluções foram depositadas por gotejamento na região de trilhas interdigitadas do eletrodo (Figura 14A).

Após a deposição dos materiais nos substratos, os dispositivos foram colocados na câmara sensora que possui conexões para medida de seis dispositivos simultaneamente e de entrada e saída de gás, como mostrado nas Figuras 14B,C.

Tomando como padrão para as medidas, sempre foram utilizados seis dispositivos na câmara, e em duplicata para cada material estudado, com o propósito de se observar a reprodução das respostas dos sensores e alcançar uma melhor confiabilidade nos dados. Dispositivos contendo as nanofibras foram medidos juntos, e os materiais de morfologia microfiores e nanopartículas foram medidos na mesma câmara. Importante destacar que, os materiais medidos em duplicata apresentaram resultados semelhantes, e por isto na Secção 4 estão apresentados os resultados de apenas um dos dois sensores. Nas medidas de detecção, os sensores foram expostos à ar sintético super seco (umidade <3 ppm) por 12 horas para que se alcançasse um estado de equilíbrio do sensor com relação a sua resistência elétrica para cada uma das temperaturas utilizadas. Na sequência, pulsos dos gases analitos NO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>, diluídos em ar sintético nas concentrações de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm foram liberados por 20 minutos na câmara sensora, seguidos por fluxo de ar por 60 minutos. Em todas as medidas o fluxo de gás foi mantido em 100 sccm com o auxílio de controladores mássicos para gases (MKS), os quais também foram utilizados nas diluições dos gases. O monitoramento da resistência elétrica dos materiais durante a exposição ao ar e aos gases analitos, foi feito pelo equipamento Agilent (modelo 34972A multicanais, Figura 14B). Por fim, as temperaturas de operação variaram entre 100 e 300 °C, as quais foram produzidas pela fonte de tensão mostrada na Figura 14B.

Figura 14: (A) Esquema representativo dos substratos de alumina contendo trilhas de platina interdigitadas. Fotos (B) do sistema sensor e (C) da câmara sensora utilizadas nas medidas.



Fonte: Próprio autor.

Utilizando como referência os trabalhos de Gurlo, Bârsan e Weimar (GURLO; BÂRSAN; WEIMAR, 2006) e Gurlo et. al (GURLO et al., 2004), as seguintes equações foram utilizadas para os cálculos das respectivas figuras de mérito para óxido de tungstênio, semiconductor tipo-n, como explicitadas na Secção 1.5:

- Sinal do sensor para gás oxidante e redutor:

$$S = R_{\text{gás}}/R_{\text{ar}} \quad \text{Equação 6}$$

$$S = R_{\text{ar}}/R_{\text{gás}} \quad \text{Equação 7}$$

- Limite de detecção:

$$LD = f^{-1}(R_{\min}); R_{\min} = \bar{R}_0 + 3\sigma_0 \quad \text{Equação 8}$$

- Tempos de resposta e recuperação:

$$t_{\text{resposta}} \rightarrow R_{t_{\text{resposta}}} = R_{\text{ar}} + 90\% \times (R_{\text{gás}} - R_{\text{ar}}) \quad \text{Equação 9}$$

$$t_{\text{recuperação}} \rightarrow R_{t_{\text{recuperação}}} = R_{\text{gás}} - 90\% \times (R_{\text{gás}} - R_{\text{ar}}) \quad \text{Equação 10}$$

- Seletividade:

$$S_{12} = R_{\text{gás1}}/R_{\text{gás2}} \quad \text{Equação 11}$$

- Sensitividade parcial:

$$m = \frac{dR}{dc} \quad \text{Equação 12}$$

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. Nanofibras de WO<sub>3</sub>**

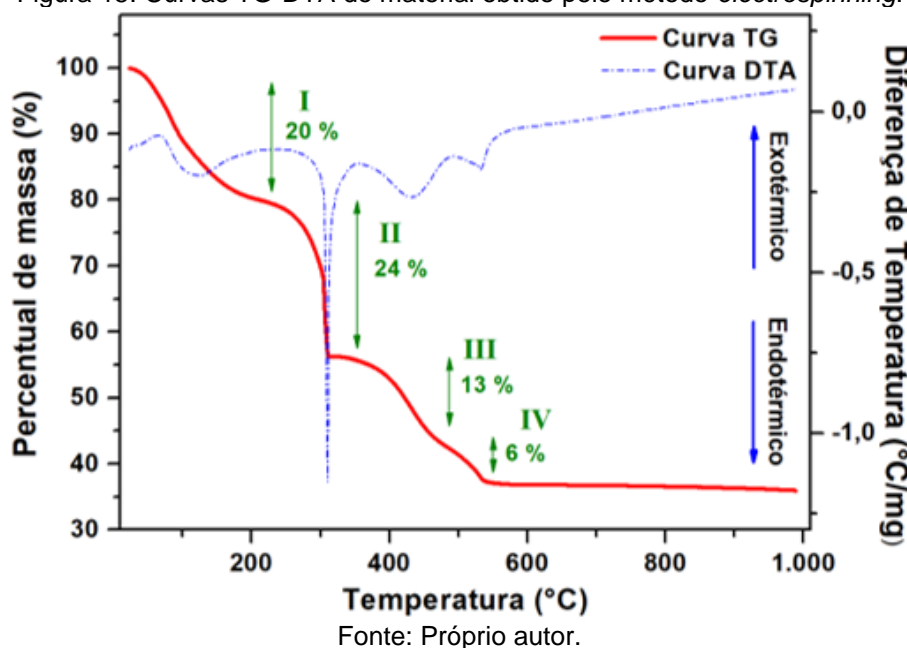
#### **4.1.1. Caracterização morfológica, estrutural e química**

A síntese descrita na subsecção 3.1 é o procedimento otimizado de várias sínteses, nas quais foram estudados outros parâmetros. Essas sínteses anteriores foram conduzidas utilizando diferentes valores de ddp, distância entre eletrodos, taxa de saída da solução e proporções de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> para PVP em gramas, as quais foram de 2:1 (1,5:0,75), 4:3 (1,75 g:1,1 g), 3:2 (1,5 g:1,1 g), 1:1 (1,2 g:1,2 g), destacando que tanto o H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> quanto o PVP sempre foram dissolvidos em 10 mL de solvente. No geral, foram observadas a formação de nanofibras para todas essas proporções. No entanto, após o processo de calcinação ocorreu o crescimento de grãos em quantidade insuficiente para a formação de nanofibras contínuas. Alguns trabalhos (HO; JUN; KIM, 2013; NGUYEN et al., 2011) reportaram a obtenção de nanofibras contínuas com sucesso utilizando proporções semelhantes à 1:1 (1,1 g:1,2 g) de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e PVP utilizando agulha de 0,26 mm (26 gauge). Com base nisso, e considerando que a agulha utilizada neste trabalho possui um maior diâmetro (21 gauge), foi necessário o aumento da quantidade dos reagentes.

As nanofibras obtidas utilizando o procedimento otimizado foram inicialmente submetidas à análise TG-DTA no intervalo de 25 a 1.000 °C, buscando-se determinar a

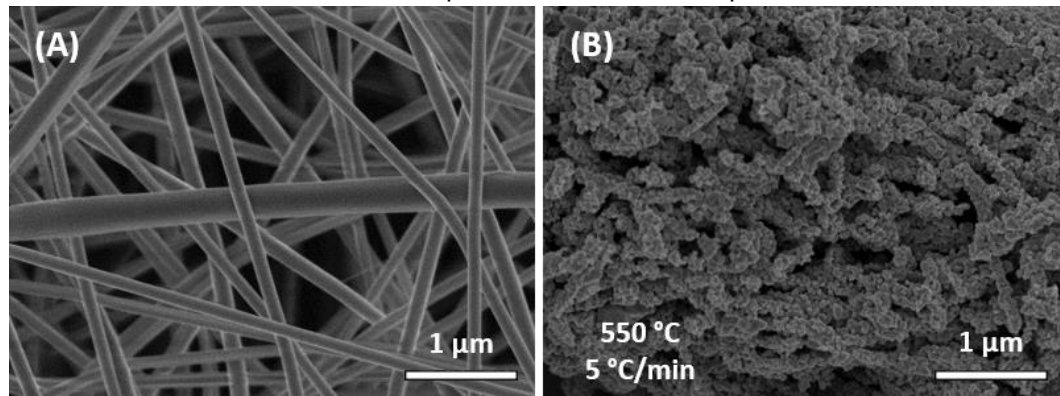
temperatura de cristalização do material em cristais de óxido de tungstênio, a temperatura de remoção do polímero e dos outros solventes. As curvas dos dados da análise TG-DTA, mostradas na Figura 15, exibem quatro estágios de perda de massa. No estágio I, que se inicia na temperatura ambiente (~25 °C) e alcança 226 °C, 20% da massa foi perdida por um processo endotérmico, relativo à remoção de moléculas de água adsorvidas e de etanol (CAO et al., 2012; SZILÁGYI et al., 2011). A abrupta perda de massa verificada no estágio II (de 226 a 315 °C), atingindo 24%, está relacionada à decomposição dos grupos laterais (pirrolidona) do polímero PVP que foram oxidados e liberados (SZILÁGYI et al., 2011). Além disso, podem ter ocorrido a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, contida na solução H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, nas espécies H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e o processo inicial de cristalização das estruturas de óxido de tungstênio (CAO et al., 2012). Como base para essas afirmações, Yamaguchi et al. (YAMAGUCHI et al., 1987) relataram a formação de WO<sub>3</sub> de estrutura cúbica no intervalo de 200 a 310 °C, ocorrendo primeiro a formação de óxido de tungstênio hidratado (WO<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O), seguida pela eliminação dessas moléculas de água presentes na estrutura entre as camadas de WO<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub> (CAO et al., 2012; YAMAGUCHI et al., 1987). Por último, podemos relacionar os estágios III (de 315 a 475 °C) e IV (de 475 a 544 °C) ao processo de cristalização e à pirólise do carbono residual, respectivamente (SZILÁGYI et al., 2011). Nenhuma perda de massa significativa ocorre acima de 544 °C, o que indica a completa degradação do PVP.

Figura 15: Curvas TG-DTA do material obtido pelo método *electrospinning*.



Com base nos resultados das curvas TG-DTA as nanofibras, como obtidas (Figura 16A), foram submetidas a um tratamento térmico de 550 °C a uma taxa de 5 °C/min por 3 horas, para garantir a remoção total do PVP. Como resultado, foram obtidas nanofibras inferiores à 1 µm de comprimento (Figura 16B), a qual é abaixo da dimensão reportada por vários trabalhos quanto à síntese de nanofibras de WO<sub>3</sub> (AN et al., 2012; FANG et al., 2015; GIANCATERINI et al., 2016; HO; JUN; KIM, 2013; JAROENAPIBAL et al., 2018; LENG et al., 2011; NGUYEN et al., 2011; OFORI et al., 2015; SZILÁGYI et al., 2011; WANG et al., 2006; XU et al., 2019). Similarmente à esta morfologia, Szilágyi et al. (SZILÁGYI et al., 2011) reportou a formação de estruturas menores que 10 µm de comprimento. Ademais, outros autores reportaram a quebra de nanofibras utilizando tratamento térmico de 600 °C (AZAD; MATTHEWS; SWARY, 2005; PENZA; MARTUCCI; CASSANO, 1998; WANG et al., 2006).

Figura 16: Imagens por MEV-FEG das nanofibras (A) como obtidas, (B) após calcinação em 550 °C na taxa de aquecimento de 5 °C/min por 3 horas.

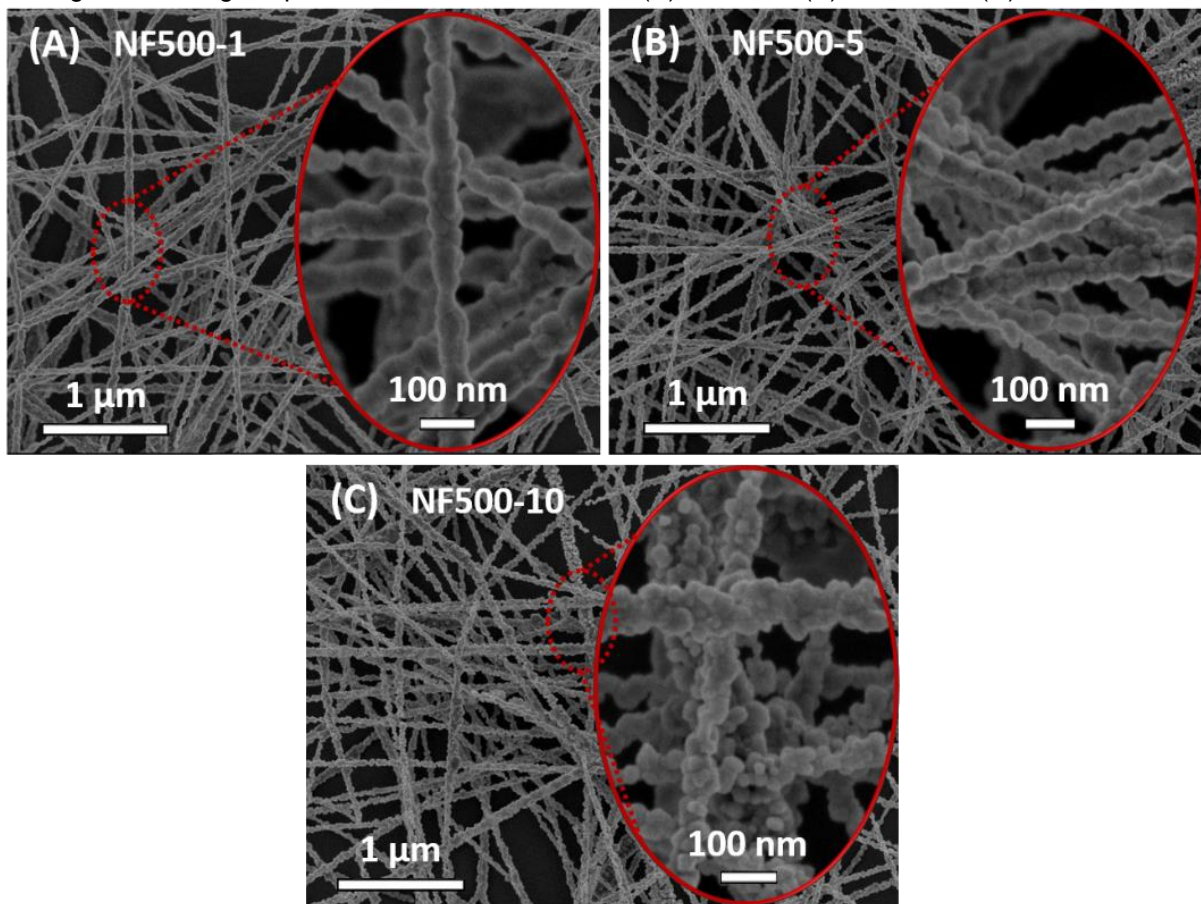


Fonte: Próprio autor.

Considerando como base os resultados em 550 °C, e alguns trabalhos da literatura, foi empregada a temperatura de calcinação de 500 °C para obtenção de nanofibras contínuas (BAI et al., 2014b; FANG et al., 2015; HO; JUN; KIM, 2013; NGUYEN et al., 2011; OFORI et al., 2015). Para facilitar a identificação das amostras no texto, as nanofibras calcinadas à 500 °C e nas taxas de 1, 5 e 10 °C/min estão nomeadas como NF500-1, NF500-5 e NF500-10, respectivamente. A Figura 17 apresenta imagens feitas por MEV das nanofibras obtidas à 500 °C. Nas imagens podem ser observadas nanofibras contínuas que possuem comprimento da ordem de dezenas de micrômetros para as três diferentes taxas de aquecimento (Figuras 17B-D). Considerando que na temperatura de 500 °C ainda pode haver resíduos do PVP, uma explicação para diferença morfológica com relação à 550 °C é que carbono residual proveniente da carbonização do PVP forneceu suporte estrutural para manter a integridade das nanofibras de óxido de tungstênio, prevenindo o colapso, ou a ruptura, durante a cristalização do material (XU et al., 2019). Nas imagens ampliadas em destaque nas Figuras 17A-C, é possível observar que existe uma considerável diferença no tamanho

dos grãos entre as amostras. Além disso, pequenas disparidades entre as espessuras das nanofibras nas diferentes taxas de aquecimento foram verificadas. Geralmente, as espessuras das nanofibras podem ser alteradas com a modificação da viscosidade da solução (BHAARATHY et al., 2014), entretanto no caso das nanofibras da Figura 17, as soluções possuem viscosidades iguais, então a variação da espessura deve estar relacionada com os diferentes tamanhos de grãos.

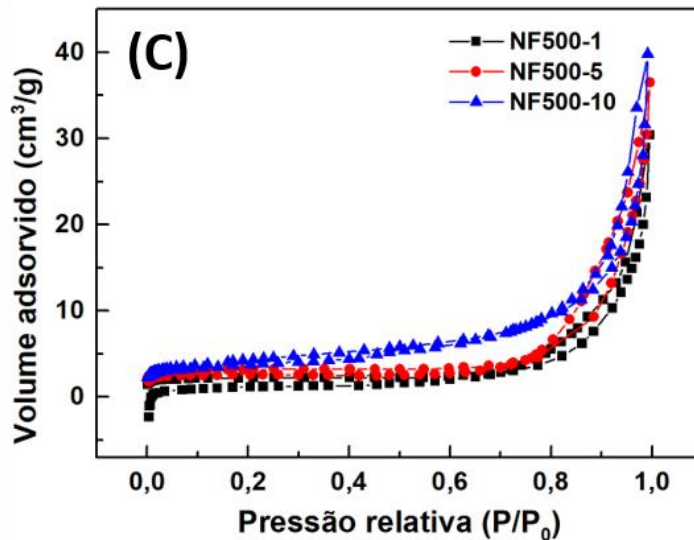
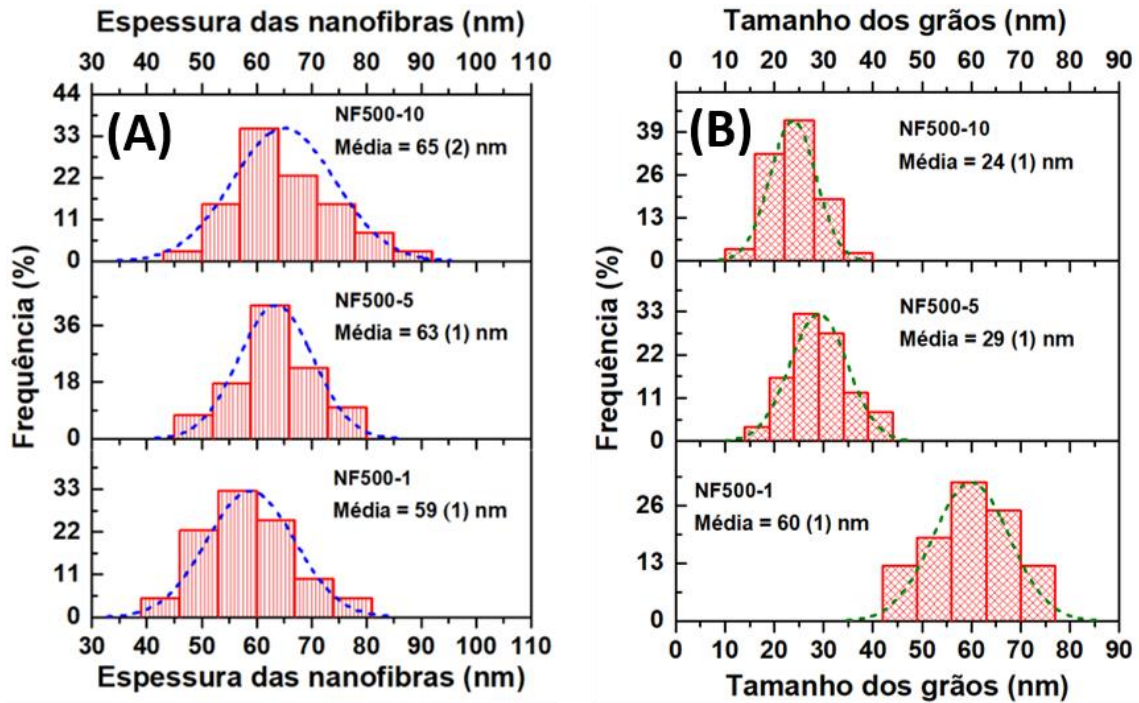
Figura 17: Imagens por MEV-FEG das nanofibras (A) NF500-1, (B) NF500-5 e (C) NF500-10.



Fonte: Próprio autor.

A partir das imagens feitas por MEV, foram realizadas as análises de espessura das nanofibras e tamanho dos grãos obtendo-se perfis de distribuição normal, que estão mostrados nas Figuras 18A,B. Foi observado que a espessura média (Figura 18A) aumentou de 59 nm (erro padrão – ep. 1 nm) para 65 nm (ep. 2 nm) nm em função da elevação da taxa de aquecimento, o que pode estar relacionado à mais rápida remoção do polímero (FAN et al., 2011). Em direção contrária, a média do tamanho dos grãos (Figura 18B) diminuiu de acordo com o aumento da taxa de aquecimento, reduzindo de 60 nm (ep. 1 nm) para 24 nm (ep. 1 nm). Tal fato pode ser atribuído ao maior tempo de calcinação em menores taxas de aquecimento. De forma complementar, nas análises por BET as três amostras apresentaram isotermas de adsorção/dessorção com perfis do tipo II, o qual é proposto quando a interação de N<sub>2</sub> ocorre por meio da adsorção em mono e multicamadas em materiais não porosos, ou naqueles que possuem predominantemente macroporos (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019; BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; EMMETT; BRUNAUER, 1937). Em termos quantitativos, NF500-1 apresentou a menor área superficial específica, sendo de 7 m<sup>2</sup>/g, enquanto um gradativo aumento para 10 m<sup>2</sup>/g e 15 m<sup>2</sup>/g foi apresentado para NF500-5 e NF500-10, respectivamente. Isto pode estar relacionado ao menor tamanho de grão e maior porosidade das nanofibras para maiores taxas de aquecimento.

Figura 18: Curvas de distribuição (A) da espessura das nanofibras e (B) do tamanho dos grãos. (C) Isotermas de adsorção/dessorção das amostras NF500-1, NF500-5 e NF500-10.

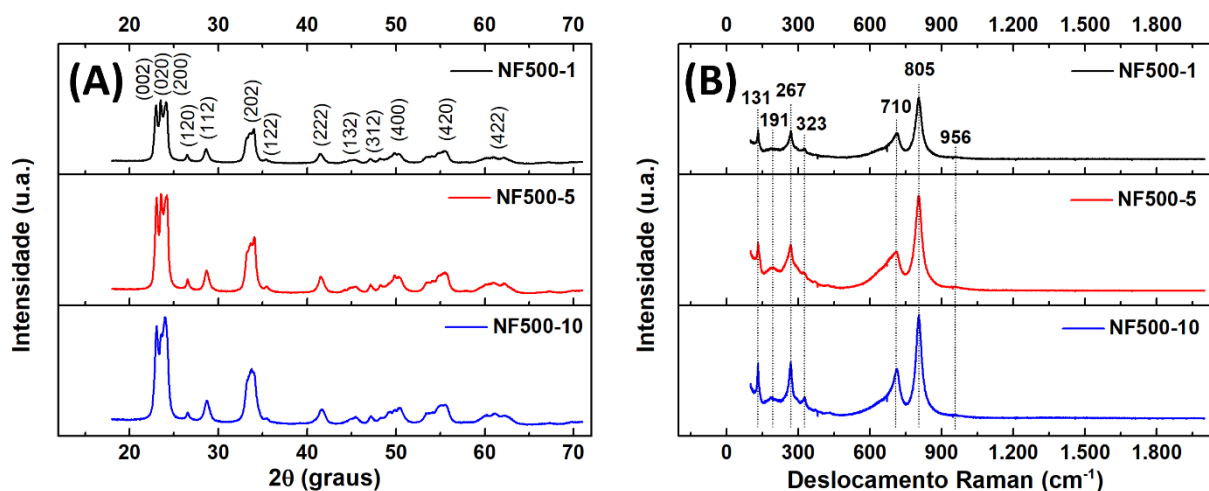


Fonte: Próprio autor

A análise por DRX (Figura 19A) revelou semelhantes padrões de difração para as três amostras, os quais são atribuídos à composição estequiométrica do tipo trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) e fase cristalina monoclinica (indexada no JCPDS ficha nº 83-0950).

Assim como mostrado na ficha nº 83-0950, os picos de maior intensidade obtidos são referentes aos planos (002), (020), (200) e (202). Como a intensidade dos picos é relativa ao grau de ocorrência da difração de Bragg, pode-se inferir que esses planos estão alinhados ao ângulo de difração em maior número, considerando que os planos cristalinos dos grãos estão distribuídos de forma estatisticamente aleatória em relação ao ângulo de difração (HOLDER; SCHAAK, 2019). Por meio da aplicação da equação de Scherrer (ACEVEDO; MARANGONI, 2015; GARCÍA-ESCOBAR et al., 2016; SCHERRER, 1912; SCHILLER; WEISS; LANDFESTER, 2010) nos picos dessa região foi verificada a diminuição do tamanho de cristalito de 16,9 nm (NF500-1), para 15,3 nm (NF500-5), e para 13,5 nm (NF500-10), de acordo com o aumento da taxa de aquecimento, a qual ocorreu de forma similar para o tamanho das partículas. Como análise complementar, no espectro obtido por espalhamento Raman, no intervalo entre 100 e 2.000  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 19B), podem ser observados picos que correspondem à fase monoclinica do  $\text{WO}_3$ , o qual é reportado ser formado por clusters de  $\text{O} - \text{W} - \text{O}$  conectados uns aos outros por ligações  $\text{W} - \text{O} - \text{W}$ , terminados por ligações  $\text{W} = \text{O}$  na superfície (SICILIANO et al., 2008). Ainda em relação ao espectro obtido, destaque para o intenso pico simétrico em 805  $\text{cm}^{-1}$ , o qual é típico de  $\text{WO}_3$  monoclinico e corresponde à vibração de alongamento ( $\nu$ , do inglês *stretching*) de pontes de oxigênio (DÍAZ-REYES et al., 2008; SICILIANO et al., 2008). Além disso, o acentuado pico localizado em 267  $\text{cm}^{-1}$  é um indicativo do alto grau de cristalinidade presente no material (DÍAZ-REYES et al., 2008). Importante enfatizar que acima de 1.000  $\text{cm}^{-1}$  não foram identificados quaisquer picos. A Tabela 2 sumariza os picos revelados por espalhamento Raman e as respectivas vibrações atribuídas.

Figura 19: Gráficos das análises por (A) DRX e (B) espectroscopia Raman das nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 2: Resumo dos dados obtidos por espalhamento Raman para NF500-1, NF500-5 e NF500-10, sendo que  $\nu_s$ ,  $\nu_a$  e  $\delta$  correspondem às vibrações por alongamento simétrico, alongamento assimétrico e flexão, respectivamente.

Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrações da rede	Referências
956	$\nu_s(W = 0)$	(DÍAZ-REYES et al., 2008)
805	$\nu_a(W - 0 - W)$	(BEHERA; CHANDRA, 2018; DÍAZ-REYES et al., 2008; SICILIANO et al., 2008)
710	$\nu(W - 0 - W)$	(SICILIANO et al., 2008)
323 e 267	$\delta(W - 0 - W)$ das pontes de oxigênio	(SICILIANO et al., 2008)
<200	Vibrações da rede cristalina	(DÍAZ-REYES et al., 2008; SICILIANO et al., 2008)

Fonte: Próprio autor.

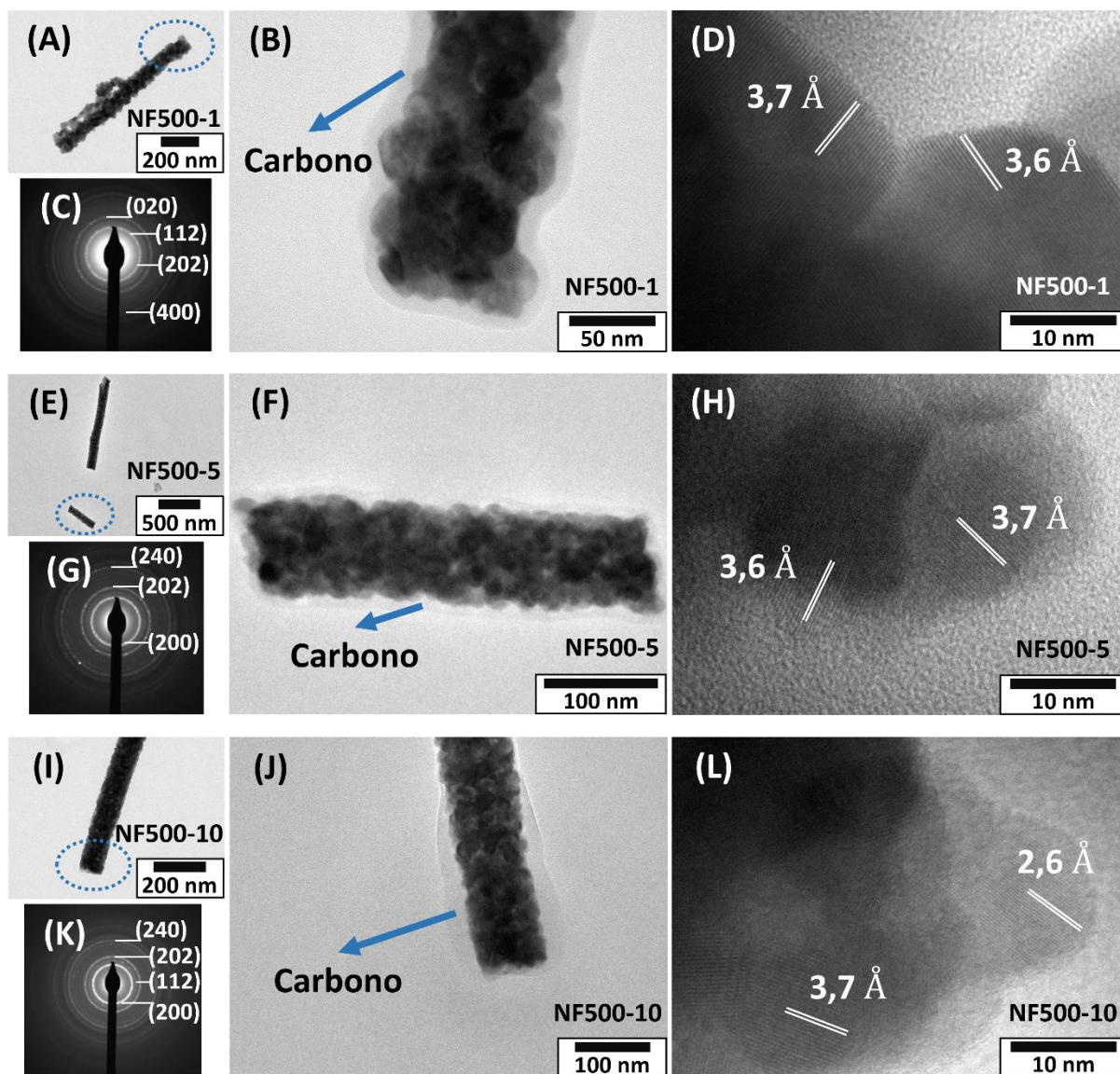
A Figura 20 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das nanofibras NF500-1 (Figuras 20A-D), NF500-5 (Figuras 20E-H) e

NF500-10 (Figuras 20I-L). As imagens apresentadas nas Figuras 20A,E,I foram obtidas no modo de baixa resolução, e mostram nanofibras de comprimentos menores em relação às aquelas observadas nas imagens por MEV. Isto se deve ao fato das amostras terem sido dispersas por cerca de 15 minutos em álcool isopropílico por meio de um equipamento de banho ultrassônico, o que promoveu a quebra das nanofibras em estruturas de centenas de nanômetros de comprimento. Além disso, nas imagens de maior magnificação (Figura 20B,F,J), que são relativas às regiões destacadas em azul nas Figuras 20A,E,I, foi verificado o aparecimento de uma camada amorfa de carbono cobrindo a superfície das nanofibras. Isto corrobora as análises de TG, mostrando que o processo de calcinação à 500 °C não resultou na total remoção do polímero, sendo este apenas carbonizado. É importante destacar que o surgimento desse carbono na superfície das nanofibras ocorreu devido à exposição ao feixe de elétrons do MET, sendo assim, as nanofibras não são originalmente revestidas por carbono.

As análises por difração de elétrons (SAED – do inglês *selected area electron diffraction*) das amostras NF500-1 (Figura 20C) NF500-5 (Figura 20G) e NF500-10 (Figura 20K), resultaram em padrões de estrutura policristalina exibindo em maior intensidade os anéis concêntricos referentes aos planos (020), (200) e (202). Similarmente, tais planos também correspondem aos picos de maior intensidade identificados no difratograma das amostras. Por fim, utilizando as imagens de alta resolução dos grãos e suas respectivas escalas, as distâncias interplanares foram medidas em 3,7 Å e 3,6 Å para NF500-1 e NF500-5 (Figuras 20D-H) e 3,7 Å e 2,6 Å para NF500-10 (Figura 20L). Sendo feita a associação desses valores com o card. N<sup>o</sup>.

83-0950, verificou-se que correspondem à exatos 3,77 Å, 3,65 Å e 2,62 Å, os quais são relativos aos planos (020), (200) e (202), respectivamente.

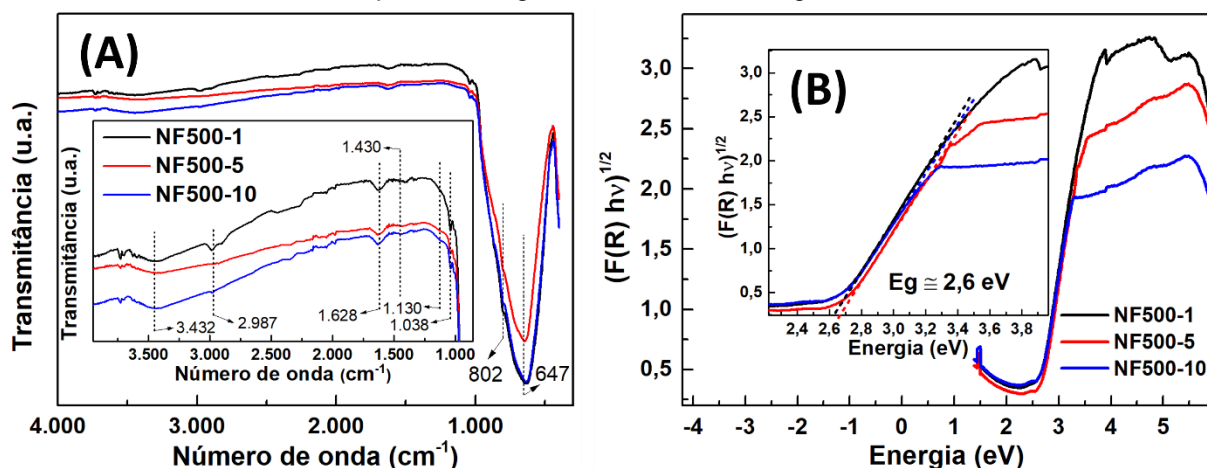
Figura 20: Imagens de análises por MET das nanofibras (A-D) NF500-1, (E-H) NF500-5 e (I-L) NF500-10, sendo estas referentes à: imagens em baixa magnificação (A,B), (E,F) e (I,J); difração de elétrons (C), (G) e (K); imagens em alta magnificação (D), (H) e (L).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 21A apresenta o espectro de FT-IR das nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10 no intervalo de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , o qual apresentou similares bandas de absorção. Na região de maior número de onda, entre 3.550 e 2.900  $\text{cm}^{-1}$ , foram identificadas bandas que podem ser relacionadas aos modos de vibração de ( $\nu(-\text{OH})$ ) e de ligação contendo carbono ( $\delta(\text{C}-\text{H})$ ) (WANG et al., 2018; YANG et al., 2017). Igualmente, ligações contendo carbono, do tipo  $\text{C}=\text{C}$ , podem ser atribuídas à acentuada absorção em 1.628  $\text{cm}^{-1}$  (WANG et al., 2018; YANG et al., 2017). Com base na literatura, no intervalo entre 1.453 e 600  $\text{cm}^{-1}$  se encontram as principais vibrações referentes ao óxido de tungstênio, sendo estas localizadas no espectro em 1.430, 1.038, 802 e 647  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo às vibrações  $\nu(\text{W}-\text{O})$ ,  $\delta(\text{W}-\text{OH})$ ,  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$  e  $\gamma(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ , respectivamente. A Tabela 3 sumariza as bandas de absorção identificadas juntamente com as ligações químicas correspondentes, e estes resultados indicam a presença de carbono nas amostras. De forma a avaliar o intervalo óptico de banda (*bandgap*) das nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10, foi utilizada a função Kubelka-Munk no espectro UV-Vis juntamente com a análise da região linear do gráfico da Figura 21B. Com isso, o *bandgap* estimado foi de 2,6 eV para os três materiais, como destacado no gráfico inserido na Figura 21B, estando este valor de acordo com resultados reportados na literatura (CHANG et al., 2007; GILLET et al., 2004; GONZÁLEZ-BORRERO et al., 2010).

Figura 21: (A) Espectro por FT-IR das nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10 no intervalo de 4.000-400  $\text{cm}^{-1}$  e ampliação feita no intervalo entre 3950-850  $\text{cm}^{-1}$ . (B) Curva calculada a partir do espectro UV-Vis utilizando a função de Kubelka-Munk para as nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10 e imagem ampliada da região linear da curva do gráfico.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 3: Bandas de absorção das amostras NF500-1, NF500-5 e NF500-10 identificadas no espectro obtido por FT-IR e as respectivas ligações químicas.

Bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ligações químicas	Referências
3.550-3.300 e 3.000-2.900	$\nu(-\text{OH})$ e $\delta(\text{C}-\text{H})$	(WANG et al., 2018)
1.628	$\text{C}=\text{C}$	(WANG et al., 2018; YANG et al., 2017)
1.430	$\nu(\text{W}-\text{O})$	(DÍAZ-REYES et al., 2008; PFEIFER et al., 1995)
1.150-1.100	$\text{C}-\text{OH}$	(YANG et al., 2017)
1.038	$\delta(\text{W}-\text{OH})$	(DÍAZ-REYES et al., 2008; PFEIFER et al., 1995)
802	$\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$	(HARGITTAI et al., 1971)
647	$\gamma(\text{W}-\text{O}-\text{W})$	(PFEIFER et al., 1995)

Fonte: Próprio autor

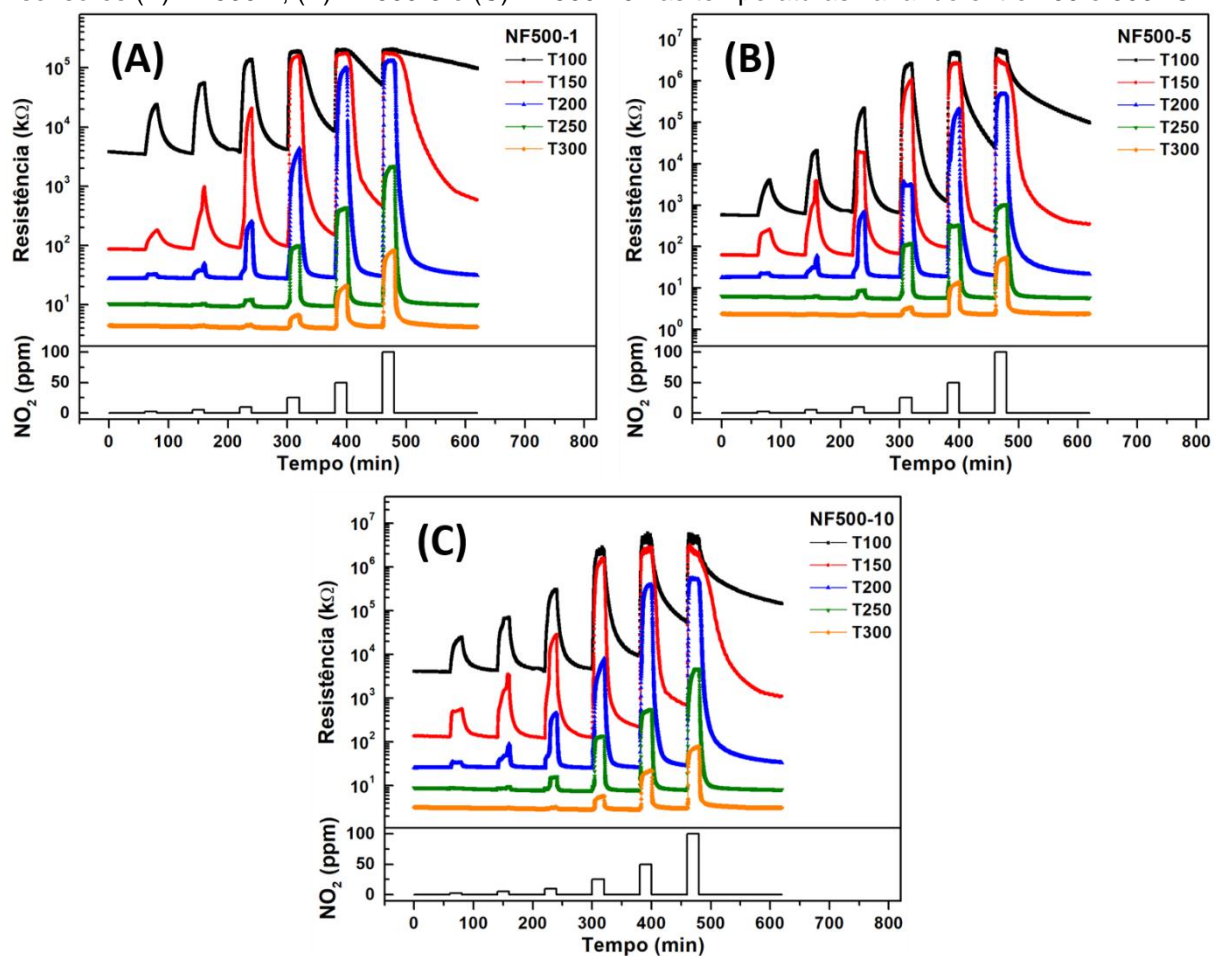
#### 4.1.2. Nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10, aplicadas na detecção de gases

As Figuras 22A,B,C mostram as curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de NO<sub>2</sub>, nas quais podem ser observadas as respostas sensoras das nanofibras NF500-1, NF500-5 e NF500-10 para as concentrações de NO<sub>2</sub> variando entre 2 e 100 ppm nas temperaturas de 100 a 300 °C. Para os três sensores, foi observada a diminuição da resistência elétrica de linha base de acordo com o aumento da temperatura de operação. Isto está relacionado ao aumento da densidade de elétrons livres no semicondutor, devido à crescente excitação dos elétrons intrínsecos de acordo com o aumento da temperatura, promovendo-os para a banda de condução (CALLISTER; RETHWISCH, 2013; WANG et al., 2020a). Com a exposição ao NO<sub>2</sub>, foi observado o aumento da resistência elétrica do material, sendo este relativo à resposta sensora, que devido à interação das espécies de NO<sub>2</sub> com superfície dos grãos de WO<sub>3</sub> promovem a captura dos elétrons do material (e.g.  $\text{NO}_{2(\text{gas})} + e^- \rightarrow \text{NO}_{2(\text{ads})}^-$ ) (WANG et al., 2013; YOU et al., 2011). De acordo com a diminuição da temperatura notou-se um aumento da resposta, o que deve estar associado ao aumento da taxa de reação de adsorção na superfície. Em contrapartida, em altas temperaturas, a baixa profundidade de difusão das espécies de NO<sub>2</sub> nas nanofibras pode ter levado à diminuição da resposta (WANG et al., 2013; YOU et al., 2011).

Os sensores NF500-1, NF500-5 e NF500-10 exibiram processos de adsorção/dessorção reversíveis para todas as concentrações nas temperaturas de 150

°C e maiores, dentro dos tempos de 20 min de exposição ao NO<sub>2</sub> e 60 min ao ar sintético. Por outro lado, à 100 °C foram observados processos reversíveis apenas para 2, 5, 10 e 25 ppm do analito, sendo que para 50 ppm e 100 ppm houve uma lenta dessorção do gás na superfície dos grãos de WO<sub>3</sub>. Embora seja importante conhecer o comportamento dos sensores em maiores concentrações de NO<sub>2</sub>, é importante ressaltar que esses sensores apresentaram reversibilidade para as menores concentrações que são as de interesse, conforme alguns órgãos regulatórios indicam (LABOR, 2011; NIOSH, 2017).

Figura 22: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de NO<sub>2</sub> de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm dos sensores (A) NF500-1, (B) NF500-5 e (C) NF500-10 nas temperaturas variando entre 100 e 300 °C.



Fonte: Próprio autor.

Sendo o NO<sub>2</sub> um gás oxidante, a equação  $S = R_{NO_2}/R_{ar}$  foi aplicada nas curvas de reposta do sensor para os cálculos de sinal do sensor (S), resultando nos gráficos apresentados nas Figuras 23A,B,C referentes à NF500-1, NF500-5 e NF500-10, respectivamente. Em geral, todos os dispositivos exibiram um aumento do sinal de acordo com o aumento da concentração de NO<sub>2</sub> e similares perfis de tendência, sendo os maiores sinais observados nas temperaturas de 100 °C e 150 °C com uma abrupta queda de acordo com o aumento da temperatura. Esse resultado está relacionado à competição entre a adsorção e a dessorção de moléculas que ocorre em altas temperaturas, nas quais a dessorção é favorecida (WANG et al., 2010). Além disso, nas temperaturas acima de 200 °C os três dispositivos apresentaram um aumento de sinal com perfil linear, que deve estar relacionada às maiores temperaturas de operação.

Apenas para a temperatura de 100 °C observou-se uma diminuição do sinal para concentrações acima de 25 ppm, que é relativo à irreversibilidade na dessorção do analito, como anteriormente mencionado. Dessa forma, o sinal do sensor para esse caso não será considerado, tendo em vista que todas as medidas foram feitas utilizando parâmetros padronizados. Observou-se que as tendências do sinal do sensor para os três dispositivos aproximam-se de um comportamento linear de acordo com o aumento da temperatura, o que pode estar relacionado à influência da temperatura na cinética de adsorção do NO<sub>2</sub> na superfície dos grãos de WO<sub>3</sub>. Os maiores sinais exibidos pelo dispositivo NF500-1 variaram entre as temperaturas de 100 °C para 2 e 5 ppm, 150 °C para 10 e 25 ppm, e 200 °C para 50 e 100 ppm de NO<sub>2</sub>, como mostrado na Figura 23A. Ambos os sensores NF500-5 (Figura 23B) e NF500-10 (Figura 23C), apresentaram os maiores valores de sinal do sensor à 150 °C, sendo que para 2 e 5 ppm à 100 e 150 °C

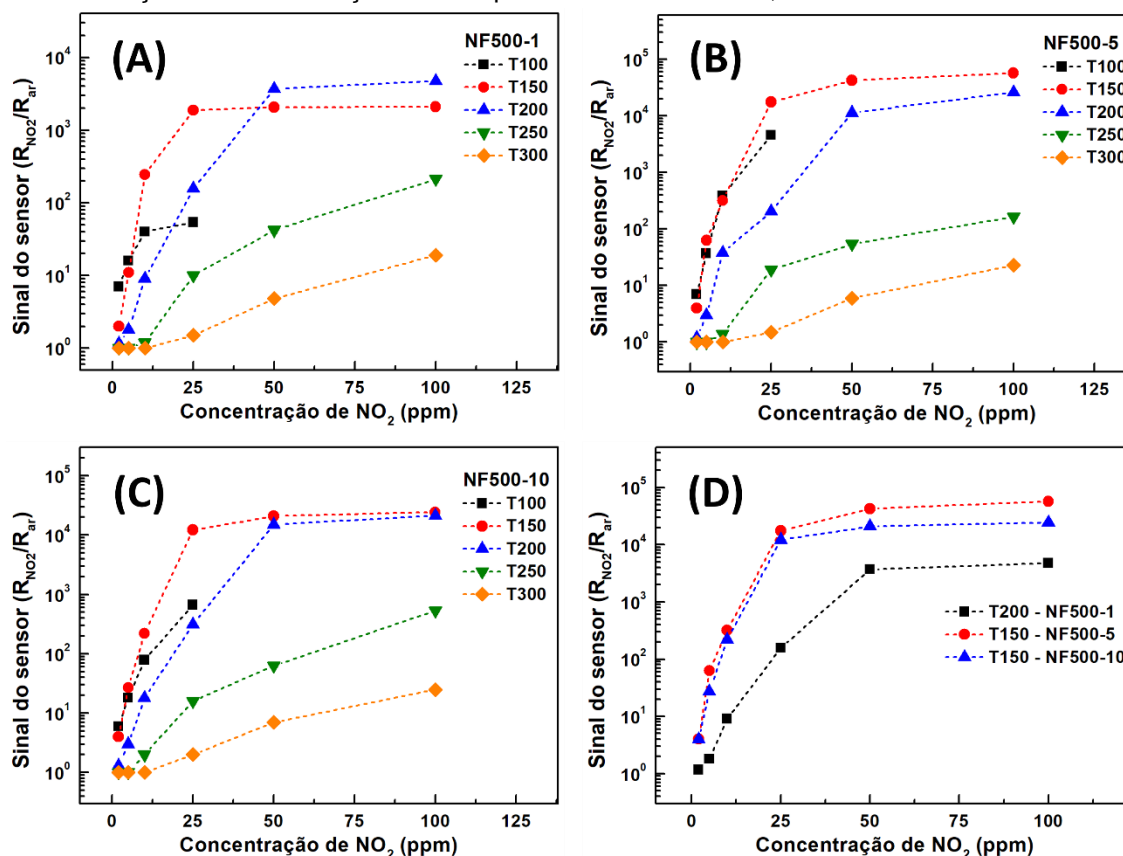
os valores são próximos. Utilizando estas análises, foram comparados os maiores sinais obtidos nas melhores temperaturas de operação do sensor, mostrados na Figura 23D, e que correspondem à NF500-1 para 200°C, e ambos NF500-5 e NF500-10 para 150 °C. Com isto, foi verificado que NF500-5 apresentou os maiores sinais para todas as concentrações em relação aos outros dois sensores, sendo o maior sinal da ordem de  $50 \times 10^3$  para 100 ppm de NO<sub>2</sub>. Em oposição, os menores sinais são atribuídos à NF500-1, o qual apresentou o maior sinal da ordem de  $5 \times 10^3$  para 100 ppm. Complementarmente, NF500-10 exibiu para 100 ppm um sinal da ordem de  $24 \times 10^3$ . A Tabela 4 sumariza os valores de sinal do sensor apresentados na Figura 23D. Em suma, nota-se que os três sensores exibiram altos valores de sinal do sensor para o NO<sub>2</sub>.

Tabela 4: Valores de sinal do sensor exibidos por NF500-1 a 200°C, e NF500-5 e NF500-10 a 150 °C na detecção de NO<sub>2</sub>.

<b>Sinal do sensor</b> <b>Concentração de NO<sub>2</sub> (ppm)</b>	<b>NF500-1 (200 °C)</b>	<b>NF500-5 (150 °C)</b>	<b>NF500-10 (150 °C)</b>
<b>2</b>	1,2	4	4
<b>5</b>	2	63	27
<b>10</b>	9	319	220
<b>25</b>	160	17.500	12.100
<b>50</b>	3.700	42.000	20.800
<b>100</b>	4.700	57.000	24.400

Fonte: Próprio autor.

Figura 23: Curvas do Sinal do sensor em função da Concentração de  $\text{NO}_2$  de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm, dos dispositivos (A) NF500-1, (B) NF500-5 e (C) NF500-10 entre 100 e 300 °C. (D) Gráfico do Sinal do sensor em função da Concentração de  $\text{NO}_2$  para NF500-1 a 200 °C, e NF500-5 e NF500-10 a 150 °C.



Fonte: Próprio autor.

Os maiores sinais exibidos por NF500-5 e NF500-10, em relação à NF500-1, têm direta relação com o tamanho dos grãos de  $\text{WO}_3$  de cada amostra, o que influencia nas características de superfície e na resposta sensora. Primeiro, foi notado que grãos menores geraram nanofibras com maiores áreas superficiais, podendo corresponder à uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a interação de moléculas de  $\text{NO}_2$  com a superfície. Além disso, menores grãos podem criar uma maior quantidade de contatos intergranulares e, conseqüentemente, maior número de barreiras de potencial *Schottky* que levam à geração de uma larga região de depleção e o aumento da

resistência elétrica das nanofibras. Segundo, o tamanho dos grãos também pode exercer influência no transporte elétrico que ocorre através deles, pois a resposta sensora de um material tende a aumentar conforme o tamanho do grão for menor que o tamanho crítico, o qual corresponde à duas vezes a espessura da camada de carga espacial (WANG et al., 2020b; YAMAZOE; SHIMANOE, 2009). Nesta condição o grão é totalmente envolvido pela camada de carga espacial (BARSAN; WEIMAR, 2001), o que permite considerar a influência da superfície na mobilidade dos portadores de cargas livres, sendo devido às colisões dos portadores livres de carga que ocorrem no *bulk* se tornarem comparáveis ao número de colisões na superfície, que por sua vez é influenciado pelas espécies adsorvidas que atuam como centros de espalhamentos adicionais (KOROTCENKOV, 2008; WANG et al., 2010).

Tamaki et al. (TAMAKI et al., 1994a) reporta para o  $WO_3$  um tamanho crítico de grão de 30-33 nm. Portanto, tanto NF500-5 e NF500-10 apresentam tamanho de grão menor que o tamanho crítico, os quais são de 29 nm e 24 nm. Diferentemente, NF500-1 é composto por grãos maiores que o tamanho crítico, sendo de 60 nm. Ainda no estudo de Tamaki et al., observou-se que o aumento da resposta sensora ocorreu conforme menor era o grão até o tamanho igual à 25 nm, e abaixo deste valor a resposta sensora diminuiu. A redução excessiva do tamanho dos grãos pode causar a ocorrência de fuga de corrente e/ou a perda da estabilidade estrutural (KOROTCENKOV et al., 2005; TAMAKI et al., 1994b), o que afeta tanto a superfície quanto as propriedades catalíticas do material (RAO et al., 2002; WANG et al., 2010). Nesse caso, isto explica o menor sinal exibido por NF500-10 em comparação com NF500-5, mesmo o primeiro tendo apresentado maior área superficial específica.

Nos gráficos de Resistência vs. Tempo/Concentração mostrados nas Figuras 24A,B,C e Figuras 24D,E,F, os quais são relativos às detecções dos gases redutores  $H_2$  e CO, foram observadas baixas respostas sensoras. Em geral, os dispositivos exibiram maiores valores de sinal do sensor para o  $H_2$  à 300 °C e para o CO à 200 °C. Todavia, esses valores se mantiveram muito baixos, próximos à 1,1. Além disso, foi observado que para esses gases ocorreu uma inversão de direção da resposta em certas temperaturas, principalmente entre 100 e 200 °C, obtendo-se um aumento da resistência elétrica, ou seja, o semicondutor tipo-n se comportou como tipo-p.

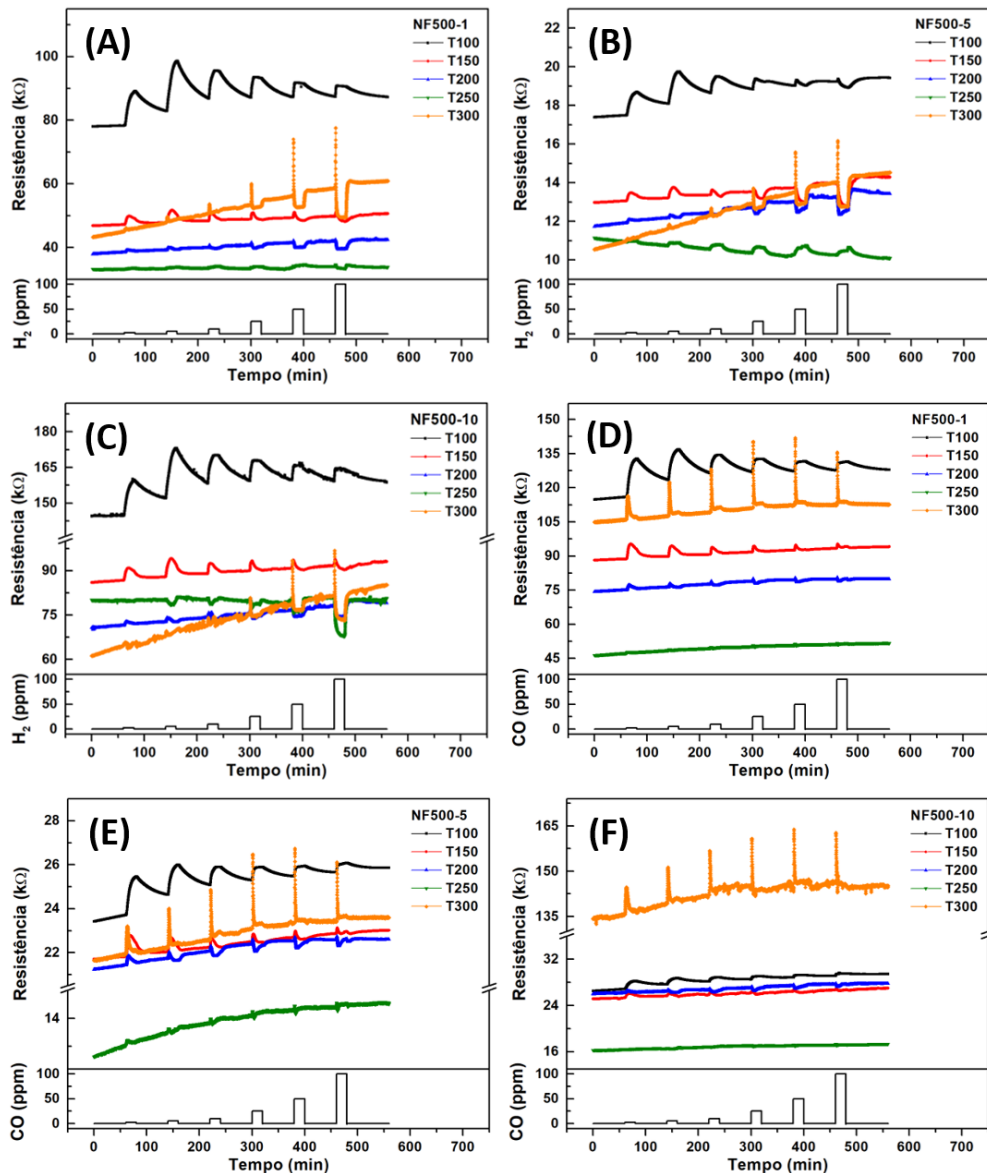
Gurlo et al. (GURLO et al., 2004) por meio de estudos da função trabalho e medidas de condutância, acerca da mudança de resposta de tipo-p para -n do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na detecção de gases redutores, forneceu evidências do mecanismo responsável por esse fenômeno, o qual é eletrônico. Como primeiro fato a ser considerado, a ionosorção de oxigênio na forma de  $O_2^-$  e  $O^-$  promovem a formação de uma carga negativa na superfície dos grãos, aumentando a resistência superficial de tal forma que a curvatura de banda superficial se torna tão elevada que determina uma condutividade tipo-p ao material. Desse modo, os portadores livres de carga na superfície do semicondutor passam a ser as vacâncias. Com a exposição aos gases redutores, ocorre a interação entre eles e a superfície do óxido fornecendo elétrons ao material, que retornam à banda de condução. Dessa forma, a altura da banda superficial diminui, assim como os portadores livres de cargas dominantes na superfície, as vacâncias. Quanto maior a concentração do gás redutor ao que o material está exposto, maior será a transferência de elétrons para ele, reduzindo assim a banda superficial de modo que em certo momento resultará na inversão do comportamento tipo-p para o -n.

No caso desse trabalho, nas curvas de detecção de H<sub>2</sub> mostradas nas Figuras 24A-C, observa-se para NF500-1, NF500-5 e NF500-10 comportamento tipo-p à 100 °C para todas as concentrações do analito. Entre 150 e 250 °C a inversão do tipo-p para -n ocorre para concentrações cada vez menores de acordo com o aumento da temperatura. Até que, para 300 °C, as nanofibras se comportam como tipo-n entre 2 e 100 ppm de H<sub>2</sub>. Quanto à detecção de CO, em todas as temperaturas de operação e para os três dispositivos foram identificados comportamento tipo-p, sendo as maiores respostas obtidas à 100 °C. Similar ao verificado para o H<sub>2</sub>, foram identificados decréscimos da resposta sensora em função do aumento da concentração de CO, os quais são menos acentuados do que para H<sub>2</sub> devido à menor resposta sensora para o CO. Desse modo, observa-se que as espécies O<sub>2</sub><sup>-</sup> à 100 °C promoveram uma maior curvatura de banda do que para maiores temperaturas (O<sup>-</sup>). Além disso, para as nanofibras de WO<sub>3</sub> pode-se afirmar que os comportamentos tipo-n e tipo-p do sensor dependem tanto da temperatura de operação, o que influencia nos tipos de espécies de oxigênio, quanto da concentração do analito.

Outro fenômeno observado nas curvas de detecção dos gases redutores H<sub>2</sub> e CO, especificamente nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C (Figura 24), foram os chamados *overshoots*, que são abruptas respostas do sensor imediatamente quando exposto ao analito. Para as nanofibras de WO<sub>3</sub>, de acordo com o aumento da temperatura e da concentração dos gases ocorreu o aumento dos *overshoots*. As curvas de detecção de H<sub>2</sub> na temperatura de 300 °C (Figuras 24A-C), mostram claramente o aumento de resistência seguido pela sua diminuição. Além disso, os *overshoots* tiveram sempre a direção do aumento da resistência elétrica dos materiais. Isto indica que mesmo à 300

°C, em um primeiro momento de interação com os gases, as nanofibras podem estar se comportando como semicondutor tipo-p, de forma análoga àquela discutida para a resposta sensora. Logo após a homogênea difusão dos gases redutores na superfície dos grãos, o comportamento tipo-n acontece.

Figura 24: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de H<sub>2</sub> e CO de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm dos dispositivos (A,D) NF500-1, (B,E) NF500-5 e (C,F) NF500-10 nas temperaturas entre 100 e 300 °C.



Fonte: Próprio autor.

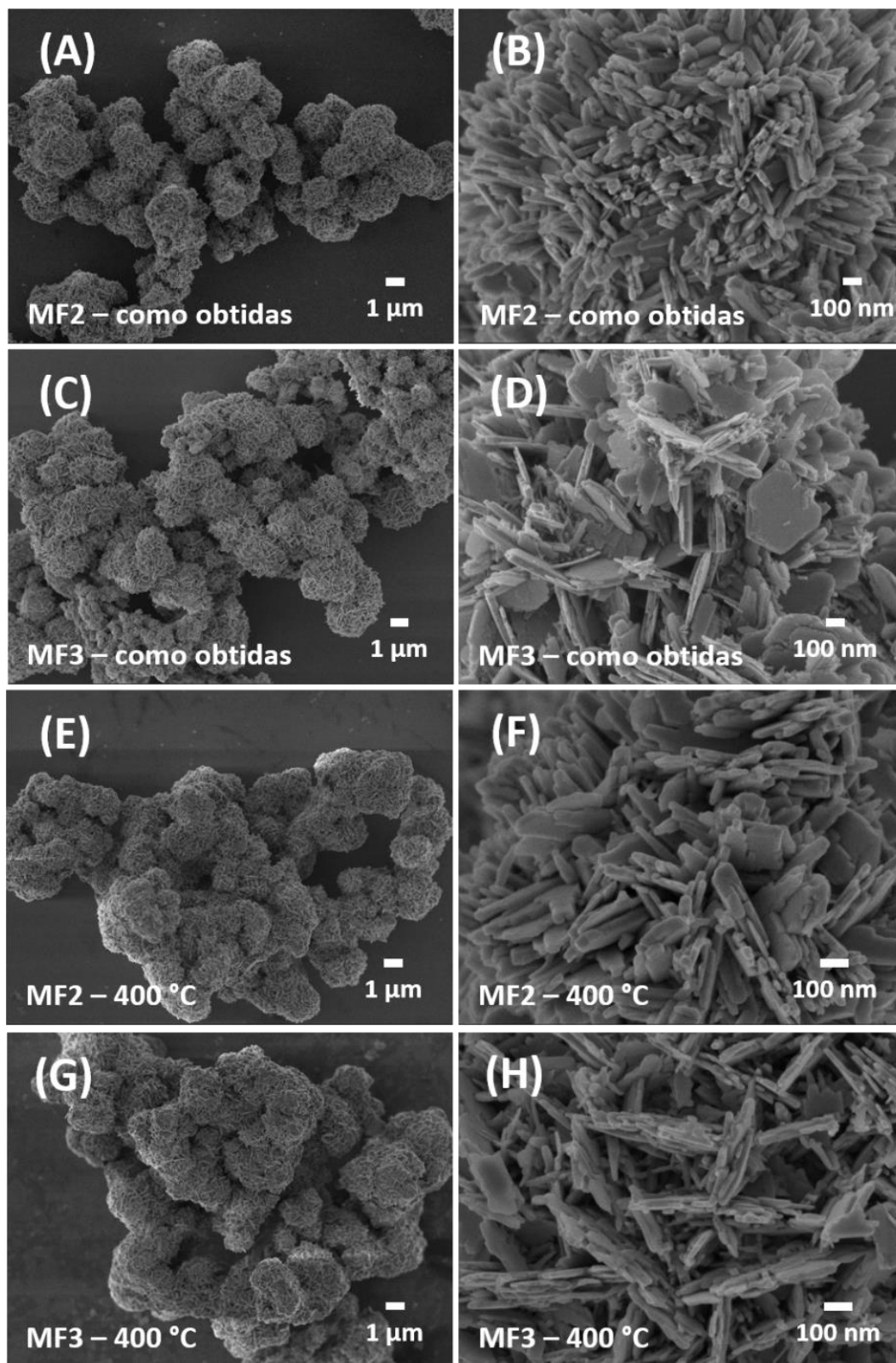
Com base nas curvas de resposta dos sensores NF500-1, NF500-5 e NF500-10 para os três gases, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO, notam-se maiores respostas para a detecção do NO<sub>2</sub> em todas as temperaturas de operação e concentração de analito estudadas. Considerando as mudanças de comportamento das nanofibras de tipo-n para tipo-p em várias temperaturas de operação, e utilizando a seguinte razão  $S_{12} = R_{\text{gás1}}/R_{\text{gás2}}$  para o cálculo da seletividade, observa-se uma maior seletividade ao NO<sub>2</sub> à 150 °C, pois de maneira geral nessa temperatura foram observados os maiores sinais para este gás. De forma a utilizar o sensor NF500-5 como exemplo, para 100 ppm de H<sub>2</sub> e de CO à 150 °C foi obtido sinais de 1,09 e 1,01, e nestas condições para NO<sub>2</sub> o sensor alcançou sinal de 57.000. Logo, a seletividade ao NO<sub>2</sub> em relação ao H<sub>2</sub> e CO é de 52.293 e de 56.435. Por outro lado, a menor seletividade ao NO<sub>2</sub> contra o H<sub>2</sub> foi observada à 300 °C, sendo os sinais para 100 ppm destes gases de 19 e 1,1, e a seletividade ao NO<sub>2</sub> de 17,27. Para o CO à 300 °C não foi possível calcular a seletividade devido à falta de resposta de semicondutor tipo-n exibida pelo sensor NF500-5.

## **4.2. Microflores de WO<sub>3</sub>**

### **4.2.1. Caracterização Morfológica, Estrutural e Química**

Microestruturas de óxido de tungstênio de morfologia do tipo microflores foram obtidas via método hidrotermal assistido por micro-ondas a partir da utilização do tempo de síntese igual à 30 min, HCl de concentração 3 M, e 2 e 3 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo as amostras nomeadas como MF2 e MF3 com referência à quantidade do sal empregado. As Figuras 25A-B e Figuras 25C-D mostram as microflores como obtidas utilizando 2 g e 3 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente. Tais estruturas são organizadas em aglomerados de diâmetro de 1-3 μm, apresentando placas nanométricas em sua superfície. Para 2 g do sal foi notado a formação de placas com menor largura do que para 3 g. Ao serem submetidas ao tratamento térmico de 400 °C em ar ambiente por 3 horas, foi verificada a manutenção das estruturas na morfologia inicial, como mostrado nas Figuras 25E-H que correspondem à MF2 e MF3.

Figura 25: Imagens feitas por MEV das amostras como obtidas (A,B) MF2 e (C,D) MF3, e após submetidas ao tratamento térmico à 400 °C por 3 horas (E,F) MF2 e (G,H) MF3.



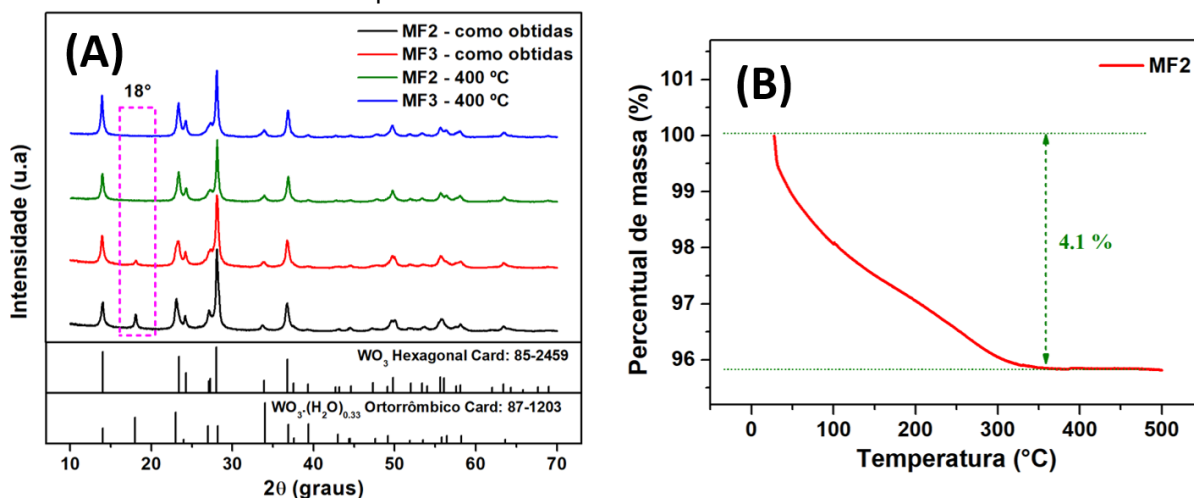
Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas obtidos a partir das análises de DRX das amostras MF2 e MF3, que estão apresentados na Figura 26A, revelaram que a síntese hidrotermal via micro-ondas resultou na formação de óxido de tungstênio hidratado de composição  $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  e fase cristalina ortorrômbica (card. JCPDS nº. 87-1203). No entanto, o tratamento térmico realizado em MF2 e MF3 causou a retirada da água presente na estrutura cristalina ortorrômbica hidratada, provocando a transição de fase para hexagonal e composição trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) (card. JCPDS nº 85-2459), a qual é caracterizada pelo desaparecimento do pico em  $18^\circ$  (LIU et al., 2009; PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016). Além disso, por meio da equação de Scherrer aplicada aos difratogramas das amostras MF2 e MF3 no intervalo de  $10^\circ$  a  $40^\circ$ , foi observado um aumento no tamanho do cristalito devido ao tratamento térmico à  $400^\circ\text{C}$ . Para MF2 foi notado um aumento do cristalito de 20,9 nm para 22,8 nm, enquanto para MF3 um incremento de 18,9 nm para 22,8 nm.

Complementarmente, o perfil obtido pela análise termogravimétrica das microflores MF2 (Figura 26B), realizada a partir da temperatura ambiente até  $500^\circ\text{C}$ , exibiu um perfil de perda de massa que pode estar associado à transição de fase revelada por DRX. Na curva TG, a perda de massa ocorreu no intervalo entre 28 e  $360^\circ\text{C}$ , correspondendo à 4,1% da massa total. Esta perda pode estar relacionada a três processos de acordo com o aumento da temperatura: (I) remoção de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas no material, podendo ocorrer até por volta de  $210\text{--}230^\circ\text{C}$  (CAO et al., 2012; PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016; SZILÁGYI et al., 2011); (II) de 210 a  $360^\circ\text{C}$ , moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  são eliminadas da estrutura do óxido ao mesmo tempo que o processo de cristalização ocorre, de modo que a condensação de dois grupos W – OH adjacentes

resulta em uma molécula de água e a ligação W – O – W, originando a fase hexagonal observada por DRX (KANAN et al., 2002; LIU et al., 2009; PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016). Com base em um cálculo teórico, é possível concluir que da perda de massa experimental de 4,1%, a mudança da composição  $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  (237,78 g/mol) para  $\text{WO}_3$  (231,84 g/mol) corresponde à 2,5%. A partir de 360 °C a 490 °C não foi observada alteração na massa da amostra.

Figura 26: (A) Difratogramas das amostras MF2 e MF3 como obtidas e após o tratamento térmico. (B) Curva por análise TG da amostra MF2 como obtida.

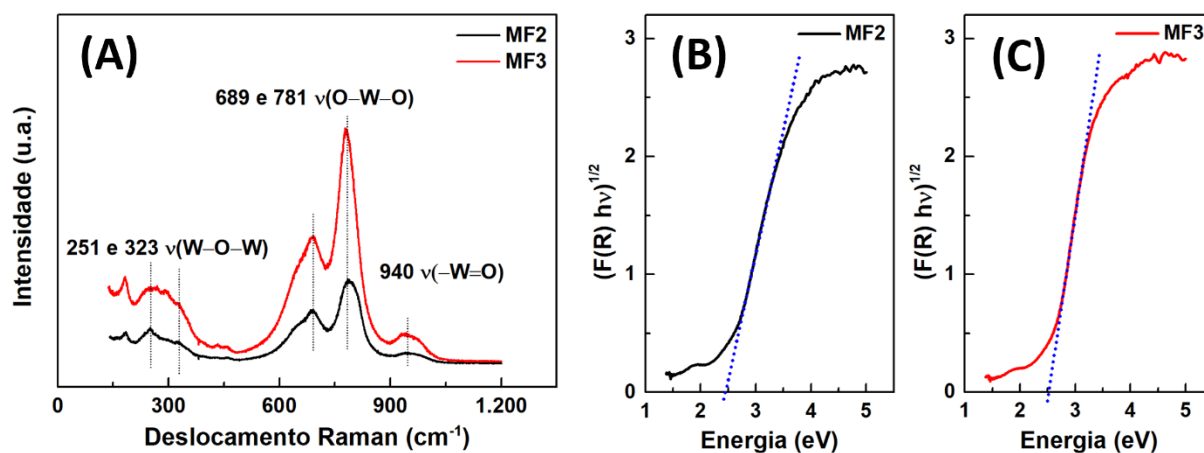


Fonte: Próprio autor

O espectro obtido por espalhamento Raman para MF2 e MF3 (Figura 27B) mostrou bandas referentes às vibrações do tipo alongamento entre tungstênio e oxigênio. Os comprimentos de onda de  $251 \text{ cm}^{-1}$  e  $323 \text{ cm}^{-1}$  correspondem à  $\nu(\text{W} - \text{O} - \text{W})$  (DJAOUED; BALAJI; BRÜNING, 2012), em  $689 \text{ cm}^{-1}$  e  $781 \text{ cm}^{-1}$  temos  $\nu(\text{O} - \text{W} - \text{O})$  (DJAOUED; BALAJI; BRÜNING, 2012), e por último,  $940 \text{ cm}^{-1}$  é relativo à vibração

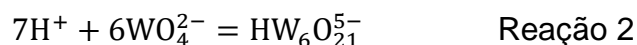
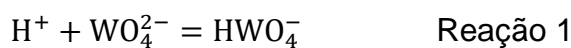
$\nu(\text{W}^{6+} = \text{O})$  (DANIEL et al., 1987). As vibrações abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$  são comumente atribuídas às vibrações da rede cristalina (DÍAZ-REYES et al., 2008; SICILIANO et al., 2008). Além disso, aplicando o método de Kubelka-Munk em medidas de reflectância difusa foram obtidos valores de *bandgap* de aproximadamente 2,5 eV para ambas as amostras, como mostrado nas Figuras 27B,C, o qual está em acordo com a literatura.

Figura 27: Espectros das análises de MF2 e MF3 por (A) espalhamento Raman e (B,C) reflectância difusa.



Fonte: Próprio autor.

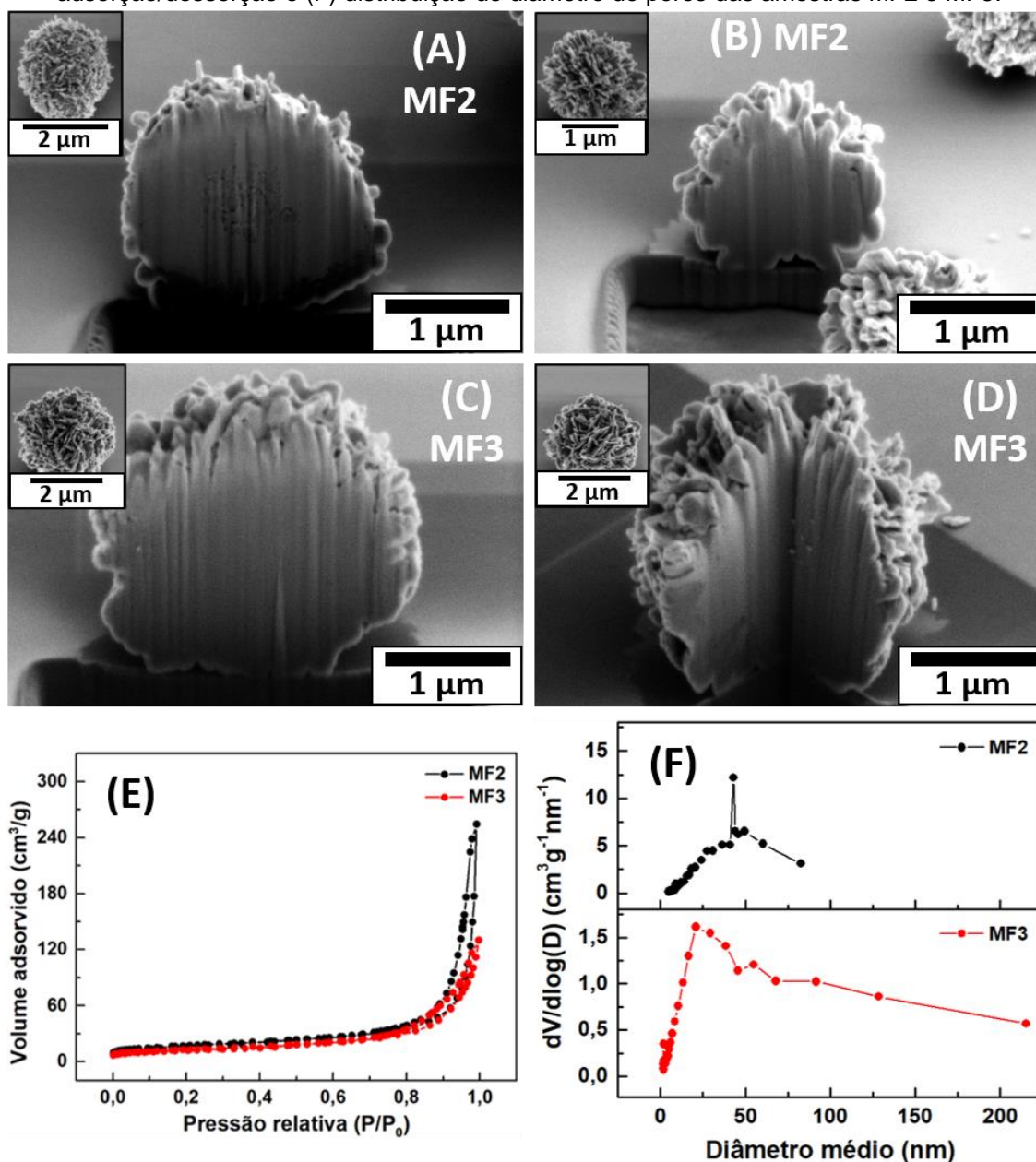
O ácido túngstico, utilizado como precursor para as sínteses, é um composto muito sensível ao pH, e a sua dissolução em solução aquosa pode formar alguns íons politungstato, tais como:



onde há predominância das espécies  $WO_4^{2-}$  para meios com  $pH > 7$  e  $HW_6O_{21}^{5-}$  para  $pH < 7$ , podendo a última espécie dissociar-se para a forma  $WO_4^{2-}$  respeitando o equilíbrio das reações (BAI et al., 2014a; DI NATALE; LANCIA, 2007). Segundo BAI (BAI et al., 2014a), no seu estudo por método hidrotermal convencional, a adição controlada de um ácido inorgânico, como o HCl (3 M), em solução aquosa contendo  $WO_4^{2-}$  causa a gelificação gradual destes íons e posterior formação de nanopartículas de  $WO_3$  durante o processo hidrotermal, o que pode levar à formação de partículas maiores (GUI et al., 2016a; MENG et al., 2015; PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016).

Utilizando Microscópio de Feixe Duplo (FIB), foram feitos cortes transversais em microfiores das amostras MF2 (Figuras 28A,B) e MF3 (Figuras 28C,D) que revelaram a presença de núcleos predominantemente maciços existindo poros nanométricos nas regiões mais distantes do centro, os quais podem ser devido aos espaços existentes entre as placas na superfície. Além disso, a área superficial específica das microfiores e o tamanho dos poros foram obtidos pelo método BET, resultando nas isotermas de adsorção tipo III, e na curva de tendência da derivada do volume em função do diâmetro do poro mostradas nas Figuras 28E,F. A amostra MF2 apresentou maior área superficial específica do que MF3, sendo os valores iguais à  $61 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $46 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esta superioridade pode estar relacionada ao maior tamanho médio de poro exposto por MF2, o qual foi de  $43 \text{ nm}$ , sendo obtido  $21 \text{ nm}$  para MF3. Os valores de tamanho médio de poro foram obtidos através do método de adsorção BJH (Barret, Joyner e Halenda).

Figura 28: Imagens de cortes feitos por FIB nas microflore (A,B) MF2 e (C,D) MF3. (E) Isotermas de adsorção/dessorção e (F) distribuição de diâmetro de poros das amostras MF2 e MF3.

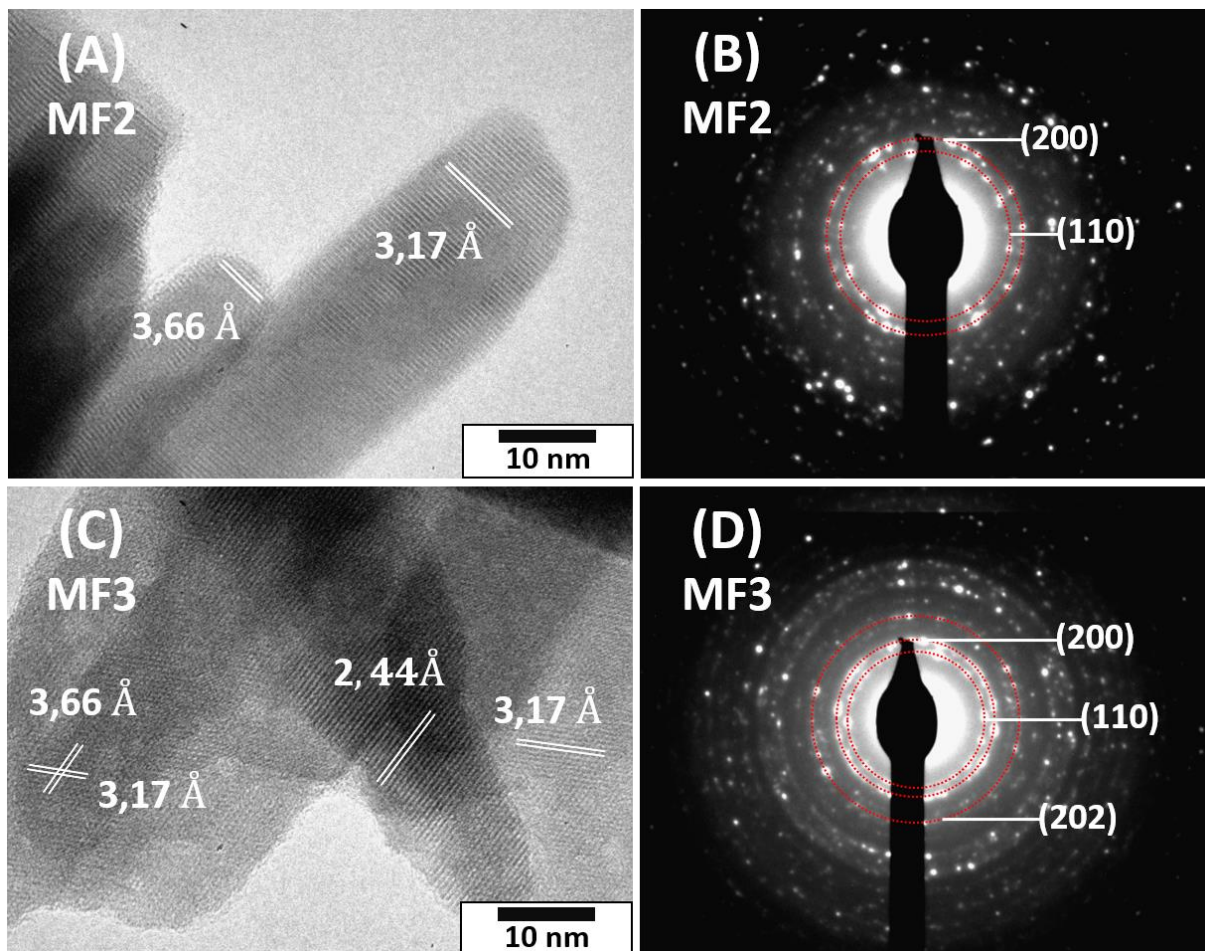


Fonte: Próprio autor

As imagens em alta resolução obtidas por MET das amostras MF2 e MF3 estão mostradas nas Figuras 29A-D. Nessas imagens é possível verificar que as placas presentes em MF3 possuem uma maior largura que em MF2, assim como mostrado pelas

imagens feitas por MEV. Além disso, as placas de ambas amostras apresentaram alta cristalinidade sendo possível a medição das distâncias interplanares. Dessa forma, para MF2 foram obtidas as distâncias de 3,66 Å e 3,17 Å (Figura 29A), as quais correspondem respectivamente aos planos (110) e (200) que correspondem aos anéis concêntricos exibidos na difração de elétrons (SAED) mostrados na Figura 29B. Similarmente, nas microfiores MF3 foram observadas as distâncias de 3,66 Å, 3,17 Å e 2,44 Å que são relativas aos planos (110), (200) e (202) (Figuras 29C-D), respectivamente.

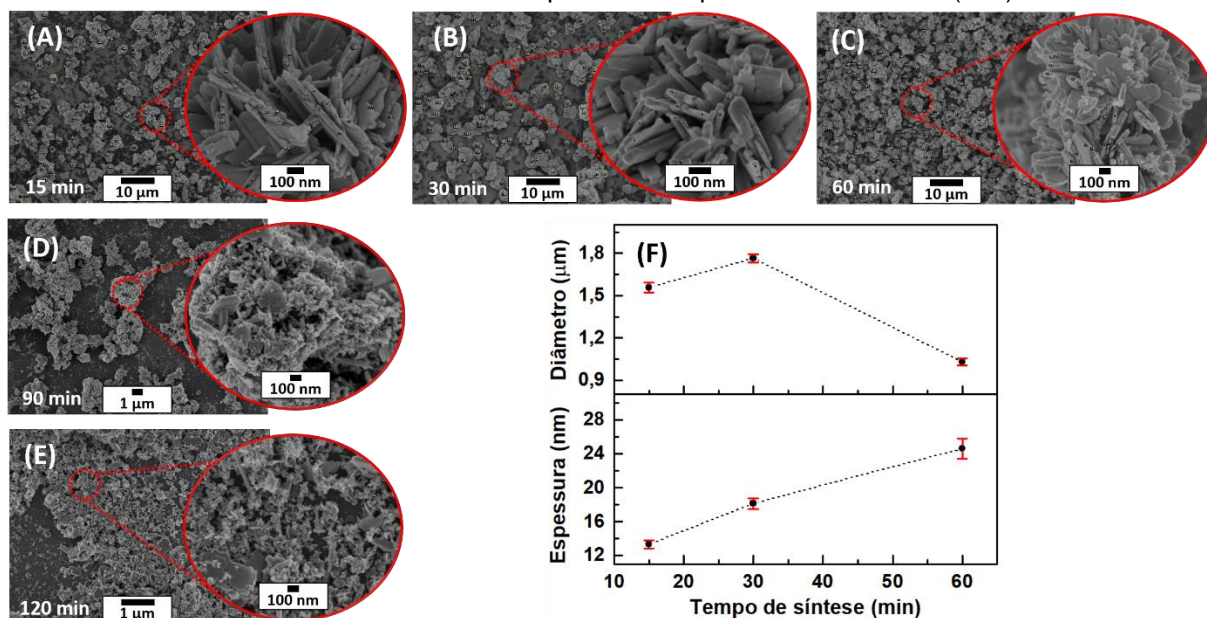
Figura 29: Imagens de análises por MET e difração de elétrons das microfiores (A,B) MF2 e (C,D) MF3.



Fonte: Próprio autor.

O estudo da influência da variação dos parâmetros de síntese (tempo de síntese, concentração de HCl e quantidade de  $K_2SO_4$ ) no diâmetro das microfiores e espessura das placas formadas foi feito através de imagens obtidas por MEV. As Figuras 30A-E apresentam as imagens que são representativas daquelas utilizadas para obtenção dos dados para o estudo de tempo de síntese, os quais resultaram nos gráficos de tendência mostrados na Figura 30F. Sumariamente, os resultados mostraram que o aumento do tempo partindo de 15 minutos até 60 minutos causou a diminuição do diâmetro das microfiores de  $1,56 \mu\text{m}$  (ep. 0,03) para  $1,03 \mu\text{m}$  (ep. 0,03) e o aumento da espessura das placas de  $13,3 \text{ nm}$  (ep. 0,5) para  $24,6 \text{ nm}$  (ep. 1,2). Para tempos de reação maiores, de 90 e 120 minutos, não houve a formação de microfiores, mas sim de heteroestruturas compostas de placas e partículas. Então, fica indicado que o aumento do tempo de reação tende a formar núcleos menores ao passo que aumenta a agregação de partículas na formação de placas mais espessas, podendo ser este fenômeno atribuído ao processo dissociação e recristalização das estruturas (LIANG et al., 2012). Neste processo, é possível propor que durante a síntese os núcleos formados com estrutura  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$  foram mantidos, e íons  $WO_4^{2-}$  presentes na solução interagem com sítios insaturados na superfície dos núcleos levando à formação das placas. Desse modo, um maior o tempo de síntese decorreu em uma maior quantidade de íons  $WO_4^{2-}$  disponíveis em reação, o que pode ter resultado na formação de placas mais espessas.

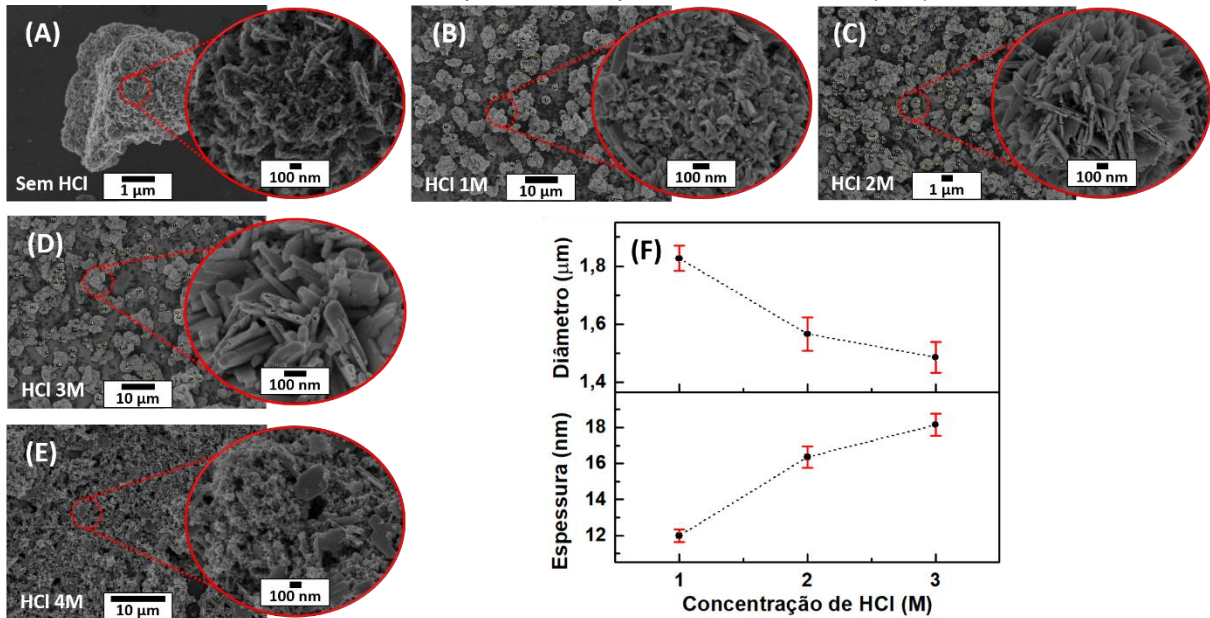
Figura 30: Imagens feitas por MEV das amostras sintetizadas utilizando 2 g de  $K_2SO_4$ , HCl 3M e (A) 15 min, (B) 30 min, (C) 60 min, (D) 90 min e (E) 120 min de tempo de síntese. (F) Valores estimados de diâmetro das microflores e espessura das placas das amostras (A-E).



Fonte: Próprio autor

A partir do estudo da variação da concentração de HCl, foram obtidas as imagens mostradas nas Figuras 31A-E. Nos materiais sintetizados no intervalo entre 1 e 3 M, foi observada a diminuição do diâmetro das microflores em oposição ao aumento da espessura das placas (Figura 31F), sendo a alteração do diâmetro e da espessura de 1,83 μm (ep. 0,04) para 1,49 μm (ep. 0,05) e 12,0 nm (ep. 0,3) para 18,2 nm (ep. 0,6), respectivamente. A nucleação de partículas menores, de acordo com o aumento da concentração do ácido, pode explicar a diminuição do diâmetro das microflores, o que ao mesmo tempo favoreceu o processo de dissociação e recristalização para o aumento da espessura. Complementarmente, o resultado observado quando utilizado HCl 4 M indica condições inadequadas para a formação de microflores, sendo observadas a formação de heteroestruturas contendo pequenas nanopartículas (<50 nm).

Figura 31: Imagens feitas por MEV das amostras sintetizadas utilizando 30 min de tempo de síntese, 2 g de  $K_2SO_4$  e (A) sem HCl, (B) HCl 1M, (C) 2M, (D) 3M e (E) 4M. (F) Valores estimados de diâmetro das microfiores e espessura das placas das amostras (A-E).

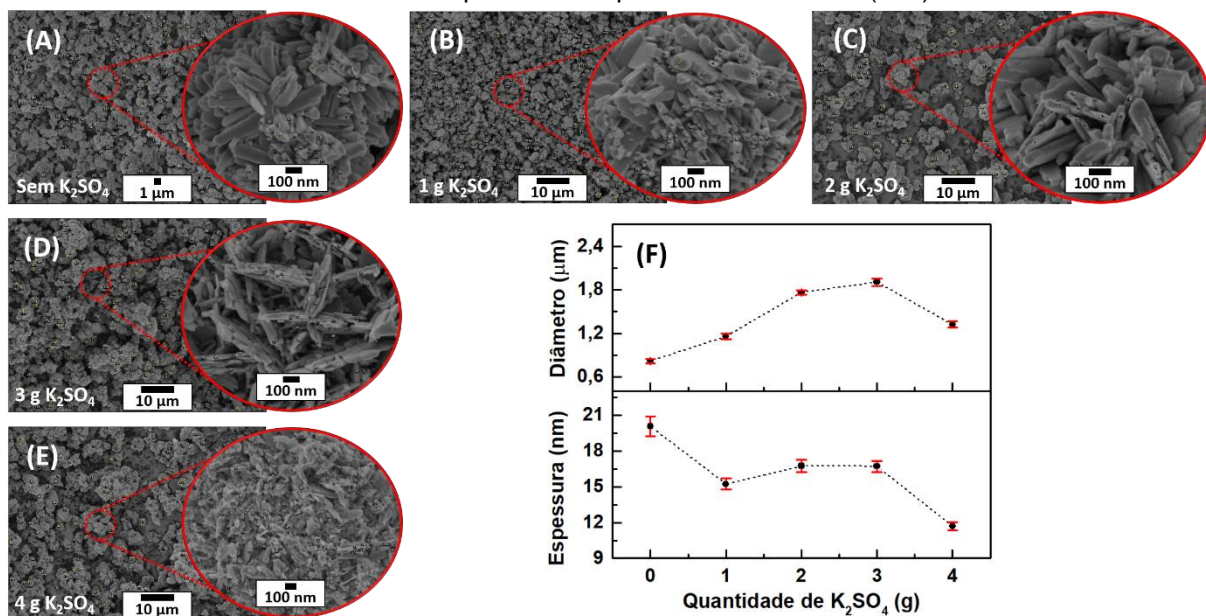


Fonte: Próprio autor.

Diferentemente dos resultados para os outros parâmetros, todas as quantidades utilizadas de sulfato de potássio resultaram em microfiores, como mostram as Figuras 32A-E, o que corrobora a relação entre a formação do núcleo e a utilização do HCl. Além disso, o aumento da quantidade do sal a partir de 0 a 4 g, causou uma tendência da variação das grandezas diâmetro e espessura contrária à observada nos estudos de tempo e concentração de HCl, como mostra o gráfico da Figura 32F. Trabalhos citam que o grupo  $SO_4^{2-}$  atua como agente de adsorção seletivo em específicas faces cristalinas, promovendo o crescimento em direções específicas (SHI et al., 2013; SHIRKE; POREL MUKHERJEE, 2017; YU et al., 2016). Utilizando a variação entre 0 e 3 g de  $K_2SO_4$  o diâmetro das estruturas aumentou de 0,82 µm (ep. 0,03) para 1,90 µm (ep. 0,05), analogamente ao aumento do tamanho de cristalito observado para o uso de 2 g e

3 g de  $K_2SO_4$ . Por outro lado, ocorreu diminuição do diâmetro para  $1,32 \mu m$  (ep. 0,04) quando utilizados 4 g do sal, o que produziu microfiores que apresentaram mais formas particuladas do que placas na superfície. Em tendência contrária, a espessura das placas diminuiu de  $20,1 \text{ nm}$  (ep. 0,8) para  $11,7 \text{ nm}$  (ep. 0,3), destacando que de 1 g a 3 g a espessura pode ser considerada constante. Isto pode ser devido ao aumento do processo de dissociação para maiores quantidades de  $K_2SO_4$ .

Figura 32: Imagens feitas por MEV das amostras sintetizadas utilizando 30 min de tempo de síntese, HCl 3M e (A) 0 g, (B) 1 g, (C) 2 g, (D) 3 g e (E) 4 g de  $K_2SO_4$ . (F) Valores estimados de diâmetro das microfiores e espessura das placas das amostras (A-E).



Fonte: Próprio autor

Baseando-se nos resultados, pode ser considerado que o mecanismo inicial de crescimento das microfiores se dá pela nucleação de partículas de óxido de tungstênio seguida pela formação de núcleos com diâmetro em torno de  $1-2 \mu m$  durante o processo

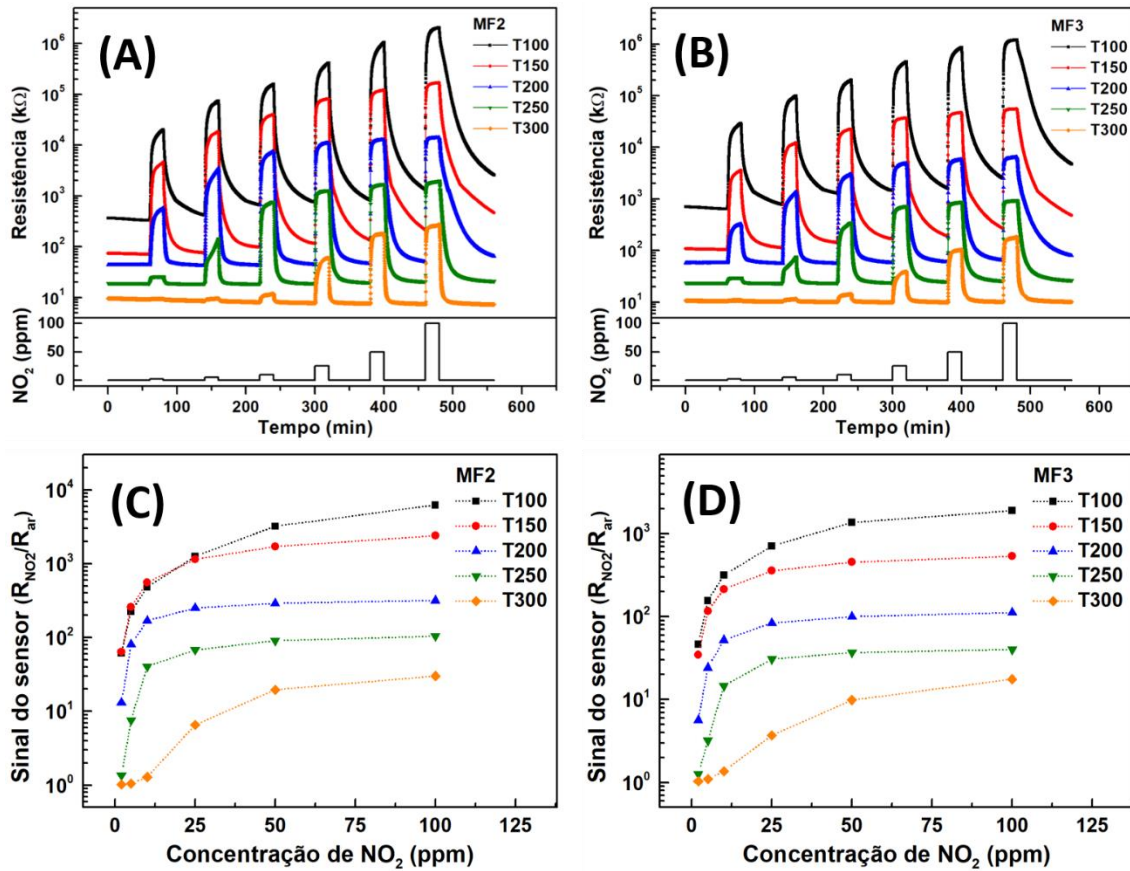
hidrotermal. Em seguida, se inicia a nucleação superficial preferencialmente nos sítios de defeitos da superfície (WANG et al., 2014) ao mesmo tempo que os grupos  $SO_4^{2-}$  adsorvem nas faces cristalográficas específicas promovendo a estruturação das placas por dissociação e recristalização (LI et al., 2015; SHI et al., 2013; SHIRKE; POREL MUKHERJEE, 2017). A obtenção da composição  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$  é devido à presença dos íons  $K^+$  na solução, como acontece para íons  $Na^+$  (SHI et al., 2013; YU et al., 2016), os quais afetam na taxa de desidratação das faces do cristal podendo resultar na formação de morfologias de óxidos de tungstênio hidratados.

#### **4.2.2. Aplicação das microfiores de $WO_3$ na detecção de gases**

As Figuras 33A,B apresentam as curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de  $NO_2$  das amostras MF2 e MF3 para a detecção de 2 à 100 ppm de  $NO_2$  nas temperaturas variando de 100 a 300 °C. Primeiramente, a resistência de linha base diminuiu de acordo com o aumento da temperatura de operação, semelhante ao verificado para as nanofibras de  $WO_3$  (subsecção 4.1.2), podendo ser explicado pelos mesmos conceitos (CALLISTER; RETHWISCH, 2013). Além disso, em todas as temperaturas ocorreram aumentos da resistência elétrica quando ambas as amostras foram expostas ao  $NO_2$ , sendo estas respostas sensoras amplificadas para maiores concentrações do analito e menores temperaturas (WANG et al., 2013; YOU et al., 2011).

Calculados os sinais do sensor para o gás oxidante, a partir da equação  $S = R_{NO_2}/R_{ar}$ , foram construídos os gráficos de tendência mostrados nas Figuras 33C,D. Tanto para MF2 quanto para MF3, foi verificado o aumento do sinal do sensor de acordo com a diminuição da temperatura o qual possui comportamento de tendência semelhante para todas as temperaturas, apresentando maiores sinais à 100 °C e menores à 300 °C (WANG et al., 2013; YOU et al., 2011). Na análise do sinal do sensor, a amostra MF2 exibiu superioridade em relação à MF3 para todas as concentrações e para todas as temperaturas de operação. Representativamente, a Tabela 5 sumariza os valores de sinal do sensor de ambos os dispositivos nas temperaturas de operação de 100 e 150 °C. Importante destacar que, para a menor concentração de NO<sub>2</sub> ambas as amostras apresentaram sinais de sensor nas temperaturas de 100 e 150 °C. Nestas temperaturas MF2 e MF3 exibiram sinais em torno de 60 e 40, respectivamente. Além disso, os maiores sinais obtidos foram à 100 °C para 100 ppm do gás, correspondendo aos valores de 6.250 para MF2 e 1.903 para MF3. A superioridade de MF2 pode ser atribuída à sua maior área superficial específica mostrada por BET, o que pode resultar em mais sítios ativos para a interação com o gás analito.

Figura 33: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de NO<sub>2</sub> e de Sinal do sensor em função da concentração de NO<sub>2</sub> de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm dos dispositivos (A,C) MF2 e (B,D) MF3 nas temperaturas variando entre 100 e 300 °C.



Fonte: Próprio autor.

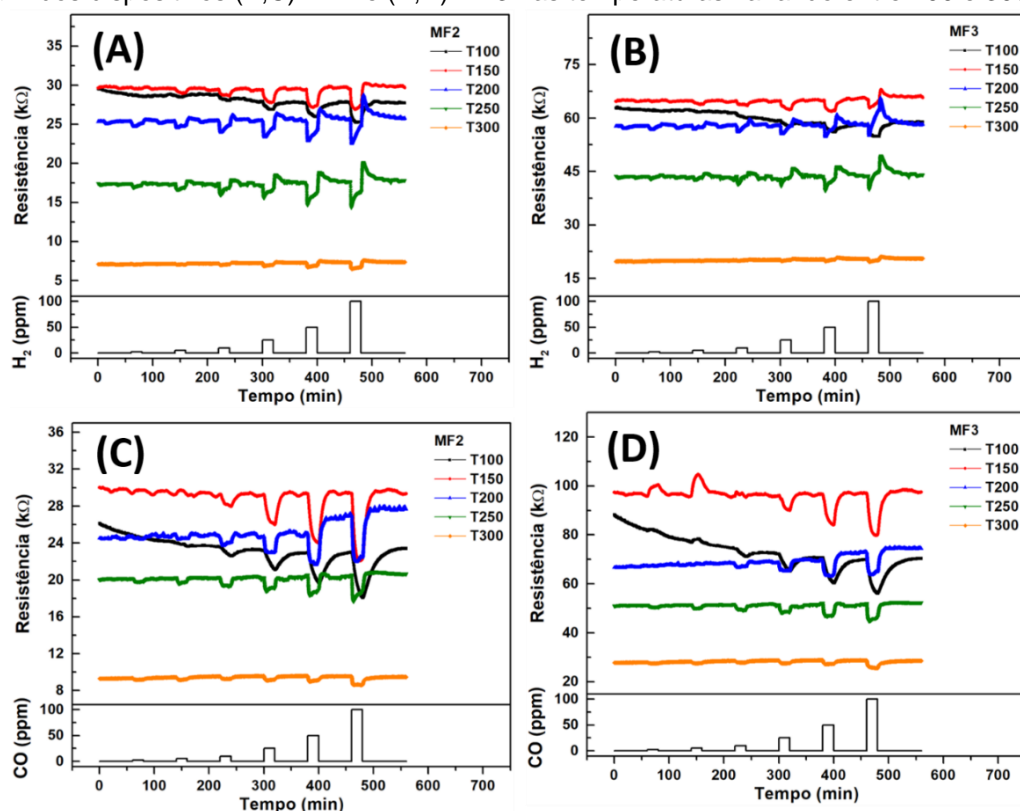
Tabela 5: Valores de sinal do sensor na detecção de NO<sub>2</sub> exibidos por MF2 e MF3 nas temperaturas de 100 e 150 °C na detecção de NO<sub>2</sub> entre 2 e 100 ppm.

Concentração de NO <sub>2</sub> (ppm)	Sinal do sensor			
	MF2 (100 °C)	MF3 (100 °C)	MF2 (150 °C)	MF3 (150 °C)
2	62	46	64	34
5	225	156	260	117
10	480	315	559	215
25	1.264	713	1.147	356
50	3.225	1.365	1.712	454
100	6.250	1.903	2.399	536

Fonte: Próprio autor

A análise de seletividade mostrou que há uma baixa resposta das microfloreas MF2 e MF3 para os interferentes redutores  $H_2$  e  $CO$ , como mostrado na Figura 34. Em geral, foram observadas diminuições da resistência elétrica das amostras quando exposta a esses gases para todas as temperaturas, o qual é um comportamento esperado para semicondutores tipo-n quando exposto à gases redutores. Além disso, os sinais dos sensores, que podem ser obtidos através da equação  $S = R_{ar}/R_{H_2/CO}$ , resultaram em valores próximos de 1 em todas as temperaturas, os quais são muito menores do que àqueles calculados para o  $NO_2$ , apontando alta seletividade das microfloreas para as temperaturas e concentrações estudadas.

Figura 34: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de  $H_2$  e  $CO$  de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm dos dispositivos (A,C) MF2 e (B,D) MF3 nas temperaturas variando entre 100 e 300 °C.



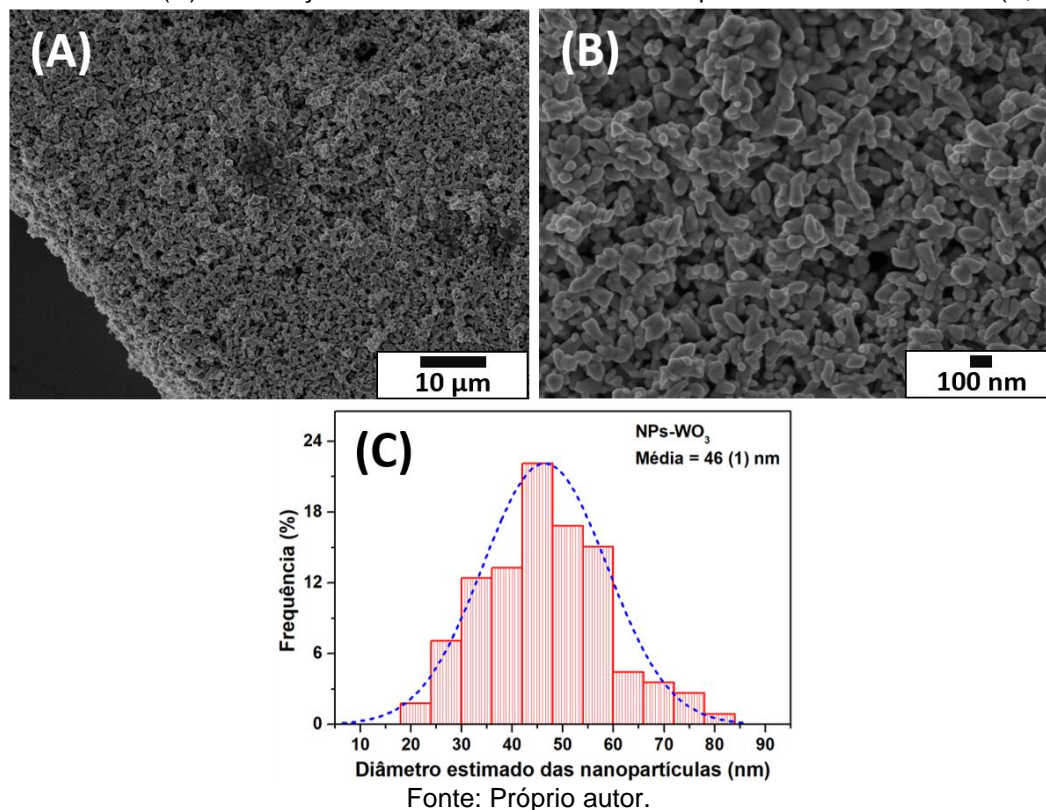
Fonte: Próprio autor.

### **4.3. Nanopartículas de WO<sub>3</sub> via hidrotermal convencional**

#### **4.3.1. Caracterização morfológica e estrutural**

As nanopartículas sintetizadas apresentaram uma morfologia irregular, sendo composta de partículas arredondadas e alongadas, como mostrado nas Figuras 35A,B, que mostram imagens feitas por MEV. Em geral, o tamanho das partículas é inferior à 100 nm, e por meio do gráfico de distribuição normal mostrado na Figura 35C foi estimado o tamanho médio como sendo de 46 (ep. 1) nm. Em processo semelhante ao abordado na secção 4.2.1, propõe-se que a formação das nanopartículas se iniciaram pelo processo de gelificação dos íons  $WO_4^{2-}$  devido à adição controlada de HCl, seguida pela formação de nanopartículas de óxido de tungstênio durante o processo hidrotermal (GUI; LIU, Zhendong; et al., 2016; MENG, D. et al., 2015; PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016).

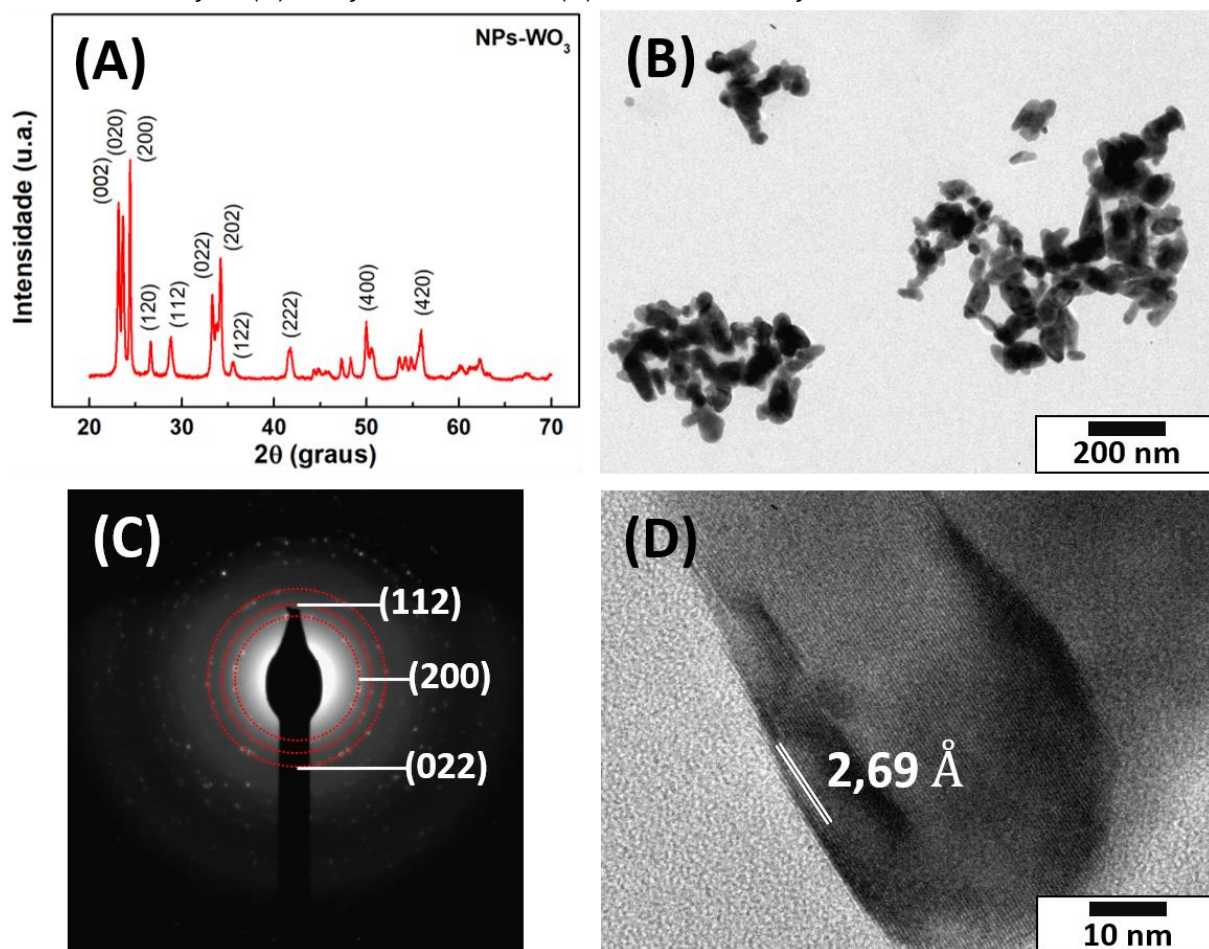
Figura 35: (A,B) Imagens feitas por MEV das nanopartículas sintetizadas via método hidrotermal convencional. (C) Distribuição normal do tamanho das nanopartículas mostradas em (A,B).



As nanopartículas submetidas à análise por difração de raio-X resultaram em um difratograma (Figura 36A) que apresenta picos acentuados, o que evidência a cristalinidade do material, e correspondente à fase monoclinica (indexada no JCPDS Card N<sup>o</sup>. 83-0950), sendo os picos de maior intensidade referentes aos planos (002), (020), (200) e (202), semelhante aos difratogramas obtidos para as nanofibras de WO<sub>3</sub> (secção 4.1.1). Através da análise desses picos no intervalo entre 20° e 40°, e com base na equação de Scherrer, foi calculado para as nanopartículas o tamanho de cristalito de 28,4 nm. A imagem da Figura 36B obtida por TEM, confirma que as partículas possuem tamanhos inferiores à 100 nm, e além disso, a difração de elétrons (SAED) dessa amostra

gerou padrões que evidenciam os planos cristalinos (111), (200) e (112), mostrados na Figura 36C. Entretanto, na imagem em alta resolução (Figura 36D) somente foi identificada a distância interplanar de 2,62 Å, a qual é referente ao plano (202), o quarto pico mais intenso no difratograma.

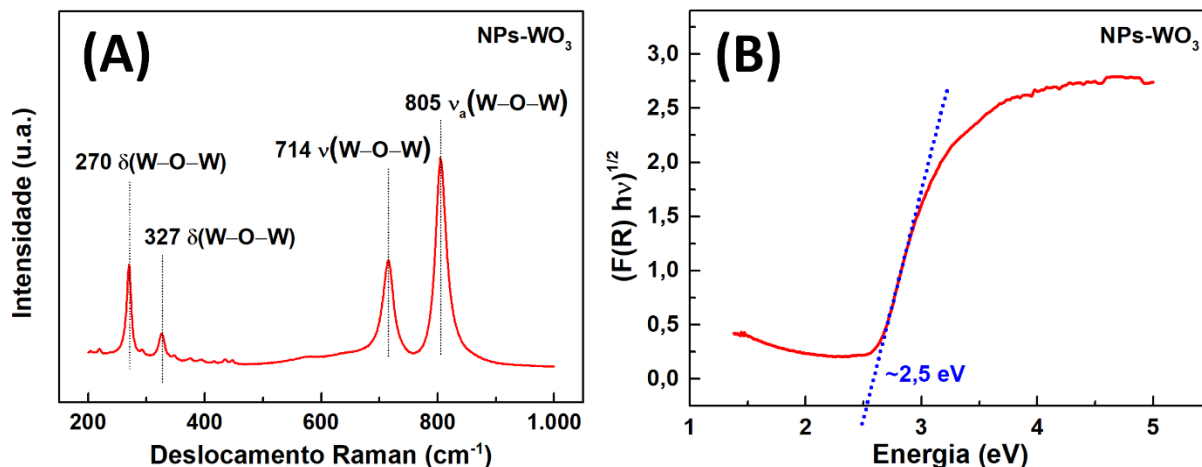
Figura 36: (A) Difratograma obtido por DRX da amostra NPs-WO<sub>3</sub>. (B) Imagem feita por MET em baixa resolução, (C) difração de elétrons e (D) em alta resolução da amostra NPs-WO<sub>3</sub>.



Fonte: Próprio autor.

Os picos que correspondem às vibrações oriundas da estrutura das nanopartículas foram observadas na análise por espalhamento Raman em 270, 327, 714 e 805  $\text{cm}^{-1}$ . Sabendo da existência da fase monoclinica nesse material, esses picos podem ser relacionadas às vibrações  $\delta(\text{W-O-W})$ ,  $\nu(\text{W-O-W})$  e  $\nu_a(\text{W-O-W})$  (BEHERA; CHANDRA, 2018; DÍAZ-REYES et al., 2008; SICILIANO et al., 2008), como mostrado na Figura 37A. Além disso, o *bandgap* calculado utilizando método *Kubelka-Munk* aplicado na medida de reflectância difusa, mostrada na Figura 37B, resultou no valor estimado de 2,5 eV, que é próximo ao reportado para  $\text{WO}_3$  monoclinico (CHANG et al., 2007; GILLET et al., 2004; GONZÁLEZ-BORRERO et al., 2010).

Figura 37: Espectros das análises de NPs- $\text{WO}_3$  por (A) espalhamento Raman e (B) reflectância difusa.



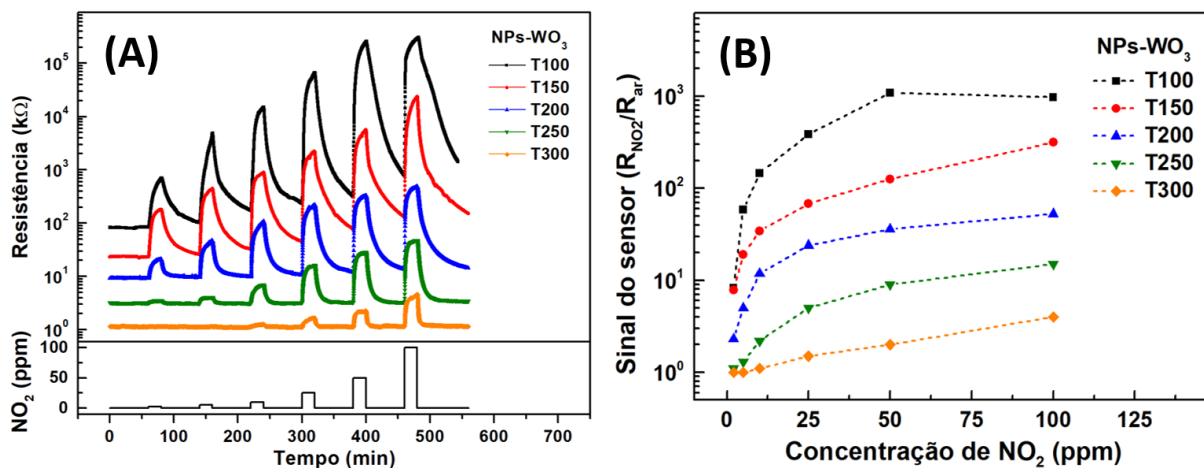
Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.2. Aplicação das nanopartículas de $\text{WO}_3$ na detecção de gases

As nanopartículas de  $\text{WO}_3$  (NPs- $\text{WO}_3$ ) apresentaram significativa resposta sensora para o  $\text{NO}_2$  nas temperaturas de 100 a 300 °C e concentração do analito de 2 a 100 ppm, como pode ser observado na Figura 38A. O material apresentou uma diminuição na resistência de linha base com o aumento da temperatura de operação, sendo tal fenômeno já discutido para as nanofibras e microfiores (Secções 4.1.2 e 4.2.2). Ademais, foi verificada a diminuição da resposta com o aumento da temperatura, enquanto para todas as temperaturas ocorreu o aumento da resposta de acordo com que a concentração do analito foi acrescida. É importante ressaltar que para as temperaturas de 100 e 150 °C houve uma lenta dessorção do analito na superfície das nanopartículas, ocorrendo grande histerese no processo para os tempos utilizados de exposição ao gás e ao ar. Sendo este fenômeno considerado nos cálculos de sinal do sensor para essas temperaturas, o valor de linha base ( $R_{ar}$ ) ponderado para cada concentração foi o menor valor de resistência alcançado no processo de dessorção da concentração anterior. Dessa forma, foi construído o gráfico de sinal do sensor que mostra a sua tendência de variação, como mostrado na Figura 38B. Devido à lenta dessorção do  $\text{NO}_2$  à 100 °C, foi observada uma diminuição no sinal na concentração de 50 para 100 ppm do gás, a qual foi de 1.089 para 974, respectivamente. Apesar disso, em 100 °C as nanopartículas apresentaram os maiores sinais. Para as outras temperaturas, foi obtido o aumento do sinal de acordo com que a concentração foi aumentada. Todas as curvas de tendência apresentaram o mesmo perfil de aumento do sinal do sensor, o qual possui uma relação

de potência com a concentração do NO<sub>2</sub>, exceto para 300 °C onde foi exibido um perfil de tendência linear.

Figura 38: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de NO<sub>2</sub> e de sinal do sensor em função da concentração de NO<sub>2</sub> de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm, do dispositivo NPs-WO<sub>3</sub> nas temperaturas variando entre 100 e 300 °C.

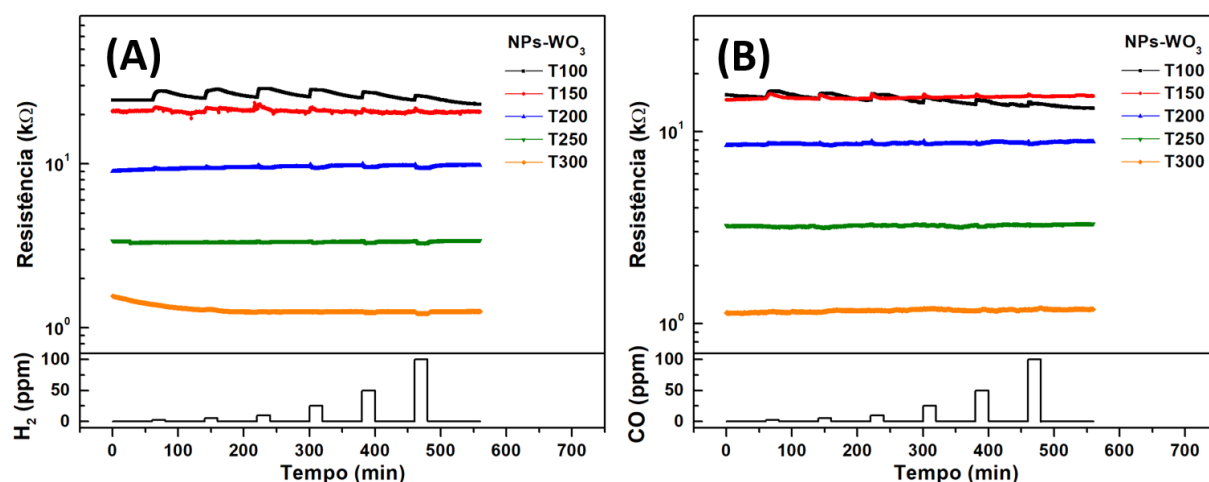


Fonte: Próprio autor.

Para os gases redutores H<sub>2</sub> e CO (Figura 39), pode ser considerado que as nanopartículas não apresentaram resposta sensora. Além disso, a detecção de ambos os gases nas temperaturas de 100 e 150 °C resultou em uma resposta contrária ao esperado para um semicondutor tipo-n. Isto pode ser atribuído ao processo de formação de cargas negativas na superfície das nanopartículas devido à interação das espécies O<sub>2</sub><sup>-</sup> em baixas temperaturas, assim como observado na detecção de H<sub>2</sub> e CO pelas nanofibras (Secção 4.1.2). Para a temperatura de 200 °C as curvas de detecção do H<sub>2</sub> apresentaram uma discreta diminuição na resistência para concentrações acima de 25 ppm, como pode ser visto na Figura 39A. Esta resposta resulta em um sinal do sensor

próximo de 1, ou seja, praticamente nulo se comparado aos sinais observados para o  $\text{NO}_2$ . Por outro lado, na detecção do CO à 200 °C e acima, não foram observadas quaisquer diminuições da resistência que possa ser relacionada com a interação do CO na superfície (Figura 39B).

Figura 39: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de (A)  $\text{H}_2$  e (B) CO de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm do dispositivo NPs- $\text{WO}_3$  nas temperaturas variando entre 100 e 300 °C.



Fonte: Próprio autor

#### 4.4. Estudo analítico e comparação das figuras de mérito dos sensores NF500-5, MF2 e nanopartículas de $\text{WO}_3$

As medidas de detecção de gases mostraram que todos os materiais estudados foram altamente responsivos ao  $\text{NO}_2$ . Desse modo, o estudo analítico e de comparação da detecção deste gás foi realizado entre os dispositivos NF500-5 e MF2

(Secções 4.1.2 e 4.2.2), que apresentaram os maiores sinais do sensor dentre suas morfologias, e também foram utilizadas nesse estudo as NPs-WO<sub>3</sub> (Secção 4.3.2). Além disso, essa análise foi baseada nos resultados obtidos à 150 °C, a qual foi considerada a melhor temperatura de trabalho, pois nas medidas em temperatura menor de 150 °C observou-se uma lenta dessorção do analito para os tempos utilizados quanto à exposição aos gases, enquanto em temperaturas maiores que 150 °C uma acentuada diminuição do sinal do sensor ocorreu.

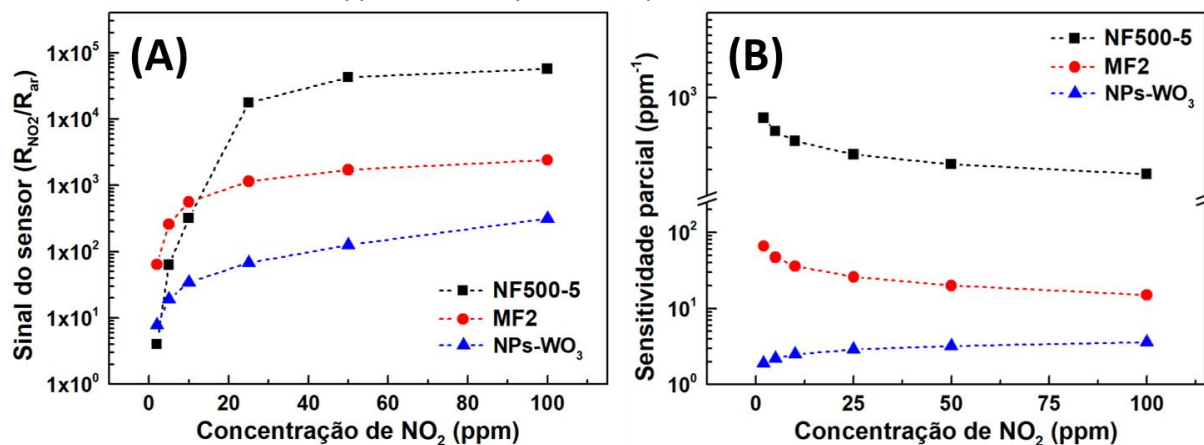
A Figura 40A mostra o gráfico de tendência do sinal do sensor em função da concentração de NO<sub>2</sub> para os sensores NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub>. Foi observado que todos os sensores apresentaram um perfil de tendência correspondente a uma relação de potência entre o sinal e a concentração. O sensor NF500-5 exibiu sinais de uma a duas ordens de grandeza maiores para as concentrações de 25 ppm e acima, e MF2 apresentou sinais superiores em uma ordem de grandeza em relação aos outros sensores para as concentrações de 2, 5 e 10 ppm. Importante destacar que, apesar dos sinais exibidos por NF500-5 para as concentrações iguais ou maiores que 25 ppm serem muito elevados, um dos maiores interesses na pesquisa de sensores é a obtenção de materiais que sejam sensíveis à menor concentração possível do analito.

A partir da curva de calibração que representa o comportamento do aumento de sinal do sensor em função da concentração para NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub>, foi obtida a função de calibração para cada dispositivo. Aplicando a derivada em relação à concentração de NO<sub>2</sub> em cada função (Equação 12) foram obtidos os valores de sensibilidade parcial estão apresentados na forma de gráfico na Figura 40B. As equações encontradas, as suas respectivas derivadas e os valores das constantes estão

sumarizados na Tabela 6. Observou-se para NF500-5 e MF2 uma diminuição da sensibilidade em função do aumento da concentração do analito, enquanto NPs-WO<sub>3</sub> apresentou um aumento da sensibilidade. O sensor NF500-5 exibiu para todas as concentrações sensibilidade de uma ordem de grandeza maior que MF2 e de duas ordens para NPs-WO<sub>3</sub>, o que pode ser atribuído ao maior sinal do sensor e também à maior inclinação da curva de calibração nas concentrações analisadas. Entretanto, a curva de calibração de NF500-5 resultou em um  $R^2 = 0,93$ , que é menor do que os encontrados para MF2 ( $R^2 = 0,98$ ) e NPs-WO<sub>3</sub> ( $R^2 = 0,99$ ). Isto indica que o sensor NF500-5 apresenta maior probabilidade de o sinal não seguir o comportamento da função encontrada.

Como reportado na subseção 1.3.3, a faixa de concentração de NO<sub>2</sub> de maior interesse para detecção do NO<sub>2</sub> é igual e abaixo de 25 ppm. Desse modo, comparando as figuras de mérito dos sensores, para a concentração de 25 ppm, observou-se um maior sinal de sensor e sensibilidade para NF500-5. Os valores de sinal do sensor e sensibilidade exibidos por NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub>, foram de 17.557/ 630 ppm<sup>-1</sup>, 1.146 / 26 ppm<sup>-1</sup>, 68 / 2,9 ppm<sup>-1</sup>.

Figura 40: Curvas de (A) Sinal do sensor e (B) Sensitividade em função da concentração de NO<sub>2</sub> de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm à 150 °C para os dispositivos NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub>.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6: Dados sumarizados da função de calibração, derivadas da função de calibração, valores das constantes, sinal do sensor e sensibilidade calculados para NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub>.

Sensores	NF500-5	MF2	Nanopartículas
<b>Função de calibração</b>	$S = a + b * c_{NO_2}^d$		
<b>Derivada da função (dS/dc)</b>	$S' = d * b * c_{NO_2}^{(d-1)}$		
<b>Valores das constantes e R<sup>2</sup></b>	b = 1040,94	b = 135,85	b = 1,48
	d = 0,88	d = 0,63	d = 1,16
	R <sup>2</sup> = 0,93	R <sup>2</sup> = 0,98	R <sup>2</sup> = 0,99
<b>Concentração de NO<sub>2</sub> (ppm)</b>	Sinal do sensor (R <sub>NO<sub>2</sub>/R<sub>ar</sub>) / Sensitividade (ppm<sup>-1</sup>)</sub>		
<b>2</b>	4 / 847	64,2 / 66	8 / 1,9
<b>5</b>	63 / 761	260 / 47	19 / 2,2
<b>10</b>	319 / 701	559 / 36	34 / 2,4
<b>25</b>	17.557 / 630	1.146 / 26	68 / 2,9
<b>50</b>	42.400 / 581	1.711 / 20	126 / 3,2
<b>100</b>	57.020 / 536	2.399 / 15	315 / 3,6

Fonte: Próprio autor.

Em termos de comparação dos sensores desse trabalho com a literatura, a Tabela 7 sumariza o sinal do sensor exibido por NF500-5, MF2, NPs-WO<sub>3</sub> para as concentrações de 5 e 25 ppm de NO<sub>2</sub>, e também os sinais já reportados para variadas morfologias de materiais baseados em óxido de tungstênio. Essa comparação coloca NF500-5 e MF2 acima de vários materiais já estudados, em termos do sinal do sensor.

Tabela 7: Comparação do sinal do sensor apresentado por NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub> com o sinal de outros materiais da literatura.

Material	Concentração de NO <sub>2</sub> (ppm)	Temperatura (°C)	Sinal do sensor (R <sub>NO<sub>2</sub></sub> /R <sub>air</sub> )	Referência
N500-5			63 / 17.557	Este trabalho
MF2	5 / 25	150	260 / 1.146	
NPs-WO <sub>3</sub>			19 / 68	
Nanofibras de WO <sub>3</sub>	5	250	12	(JAROENAPIBAL et al., 2018)
Microesferas e nanobastões de WO <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	20	200	525**	(LIU et al., 2009)
Pó de WO <sub>3</sub>	20	150	~450	(XIA et al., 2008)
Nanotubos de WO <sub>3</sub>	~20	365	~20	(LIU et al., 2018)
Nanotubos WO <sub>3</sub> porosos modificados	20	340	302	
Nanocolunas de WO <sub>3</sub>	10	110	20.5	(HORPRATHUM et al., 2013)
Nanobastões de WO <sub>3</sub>	10	209	200	(RIGHETTONI; AMANN; PRATSINIS, 2015b)
Mesocages de WO <sub>3</sub>	20	250	170%*	(HOA; EL-SAFETY, 2011)
Nanofios de WO <sub>3</sub>	20	250	5,300%*	

Fonte: Próprio autor

\*Sensor signal (%) = 100x(R<sub>NO<sub>2</sub></sub> - R<sub>air</sub>)/R<sub>air</sub>

\*\*Sensor signal = (R<sub>NO<sub>2</sub></sub> - R<sub>air</sub>)/R<sub>air</sub>

Com base na Tabela 7, observa-se que os sensores NF500-5 e MF2 exibiram sinais do sensor superiores a outros micro e nanomateriais, e isto pode ser atribuído à alguns importantes fatores. Primeiro, a boa qualidade cristalina alcançada nesses materiais por meio de tratamento térmico em temperaturas  $\geq 400$  °C, o que permite uma favorável condição para o transporte eletrônico, com menos armadilhas para os elétrons (JIMÉNEZ et al., 2003; SLOAN et al., 1999; WANG et al., 2013). Além disso, tratamentos térmicos acima dessa temperatura podem promover a transferência das deficiências de oxigênio do *bulk* para a superfície, tornando essas deficiências em sítios reativos (e.g. ligações insaturadas) para a adsorção de NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (ALIWELL et al., 2001; IVANOVSKAYA; GURLO; BOGDANOV, 2001; JIMÉNEZ et al., 2003). Por último, o fato do tamanho dos grãos do sensor NF500-5 serem menores que o tamanho crítico e a elevada área superficial específica exibida por MF2.

Os tempos de resposta e de recuperação também foram calculados na temperatura de 150 °C. As Figuras 41A,C,E mostram as curvas de NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub> obtidas na detecção de NO<sub>2</sub> à 150 °C, utilizadas para a obtenção dos valores de  $t_{\text{resposta}}$  e de  $t_{\text{recuperação}}$  por meio das Equações 2 e 3. Importante destacar que os intervalos referentes à resposta (resistência no tempo de 20 minutos) e recuperação (resistência no tempo de 60 minutos) dos sensores foram simulados, quando indispensável, para a obtenção do tempo necessário para o sensor atingir a máxima resposta ao NO<sub>2</sub> (saturação), e para alcançar o valor de linha base após o estímulo do gás.

A partir dos valores calculados foram construídos os gráficos que estão apresentados nas Figuras 41B,D,F. O sensor NF500-5 apresentou tempos de resposta

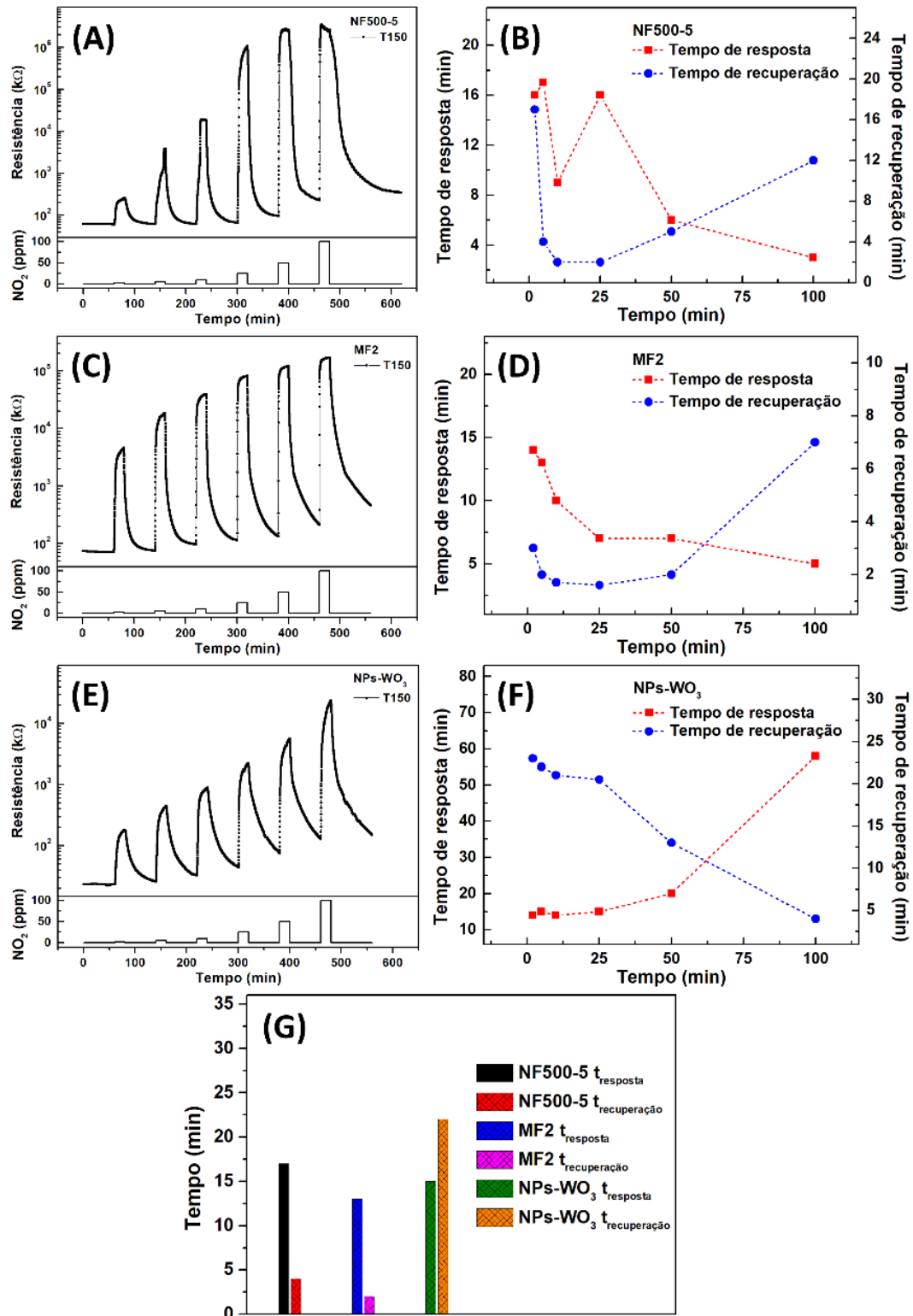
em função da concentração que não seguiram uma tendência fixa no sentido crescente ou decrescente (Figura 41B). Os valores para 2, 5 e 25 ppm foram próximos, entre 16 e 17 minutos, e para 10 ppm observou-se uma queda para 9 minutos. Com o aumento da concentração para 50 e 100 ppm ocorreu uma queda no tempo para 6 e 3 minutos, respectivamente. No tempo de recuperação notou-se uma diminuição abrupta de 17 para 4 minutos entre 2 e 5 ppm de NO<sub>2</sub>, e no intervalo de 5 a 25 ppm ocorreu uma queda de somente 2 minutos. Sendo que, acima de 25 ppm o tempo de recuperação se tornou crescente alcançando 12 minutos para 100 ppm. Isto indica uma lenta dessorção das moléculas de NO<sub>2</sub> em altas concentrações do gás, contrastando com os tempos para baixas concentrações.

Os tempos de resposta apresentados por MF2 diminuíram de acordo com o aumento da concentração de NO<sub>2</sub>, seguindo tendência semelhante à uma função potência decrescente, como mostra a Figura 41D. Foi verificado que a diminuição entre 2 e 100 ppm foi de 14 para 5 minutos. Isto sugere que uma maior quantidade de moléculas do gás causa uma depleção mais rápida dos portadores de cargas de MF2, alcançando mais rapidamente a resistência máxima. Na análise dos tempos de recuperação foi observado um comportamento semelhante à NF500-5. No entanto, a diminuição do tempo entre 2 e 25 ppm é menor, sendo de 3 para 1,6 minutos. Seguida por um aumento de 1,6 para 7 minutos de 25 a 100 ppm.

Apenas o sensor NPs-WO<sub>3</sub> exibiu padrões fixos de variação (Figura 41F). Entretanto, estes comportamentos são em orientação contrária aos apresentados por NF500-5 e MF2, ou seja, crescente para o tempo de resposta e decrescente para o tempo de recuperação em função do aumento da concentração de NO<sub>2</sub>. Isto sugere que a

depleção eletrônica das nanopartículas ocorre mais rapidamente para menores concentrações do gás, em contrapartida a uma lenta dessorção. Entre 2 e 10 ppm o  $t_{\text{resposta}}$  se manteve praticamente constante. No entanto, entre 2 e 100 ppm ocorreu uma variação de 14 minutos para 58 minutos, respectivamente. Além disso, neste mesmo intervalo de concentração, o  $t_{\text{recuperação}}$  diminuiu de 23 minutos para 4 minutos. Na comparação entre NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub> para baixas concentrações de NO<sub>2</sub>, as nanofibras e as microfiores apresentaram melhor desempenho na combinação dos  $t_{\text{resposta}}$  e  $t_{\text{recuperação}}$ , sendo os tempos exibidos pelas nanopartículas muito superiores. A Figura 41G mostra uma comparação dos tempos dos três sensores para 5 ppm de NO<sub>2</sub>, ficando evidente que os menores tempos foram exibidos por MF2 que foi o material que apresentou elevada área superficial específica, seguido pelos tempos de NF500-5.

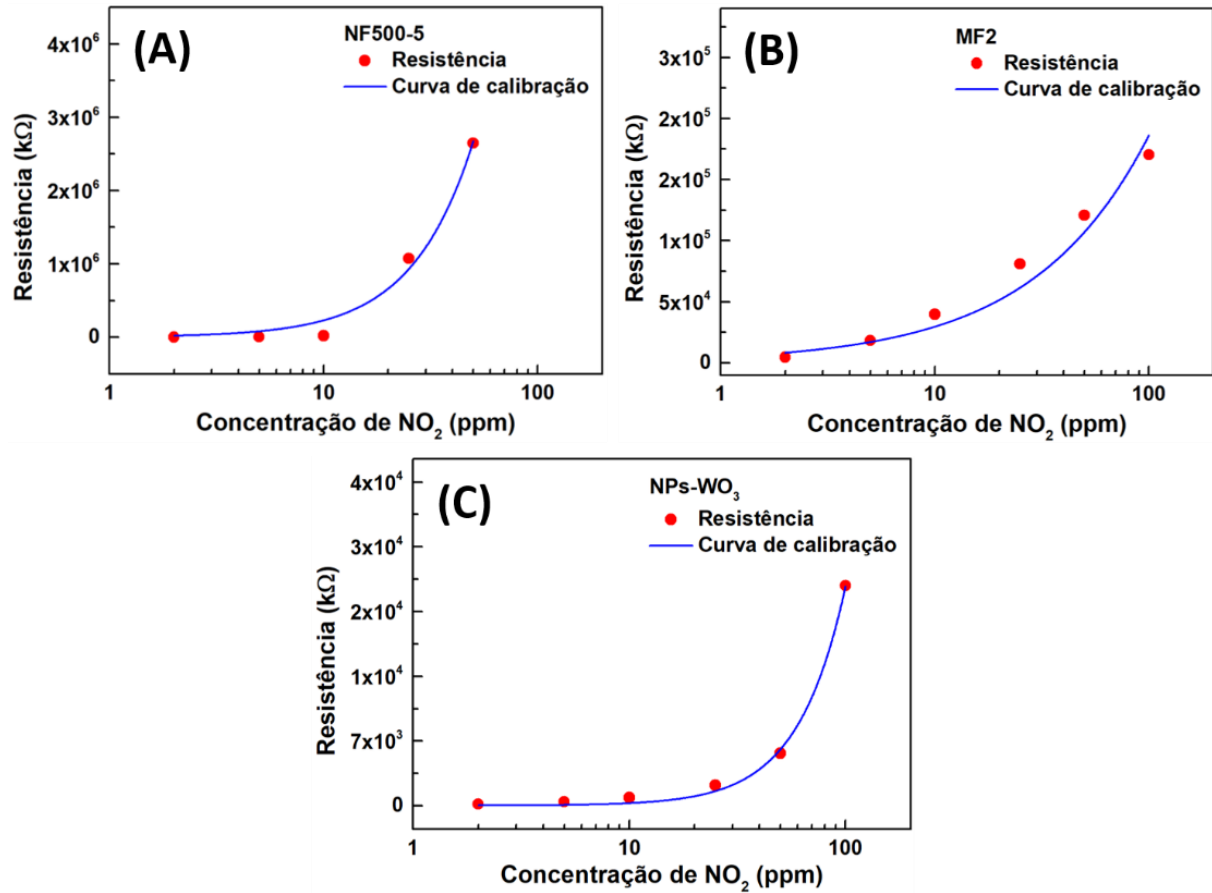
Figura 41: Curvas de Resistência vs. Tempo/Concentração de NO<sub>2</sub> de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm à 150 °C dos sensores (A) NF500-5, (C) MF2 e (E) NPs-WO<sub>3</sub>. Curvas de t<sub>resposta</sub> e t<sub>recuperação</sub> calculados para os sensores (B) NF500-5, (D) MF2 e (F) NPs-WO<sub>3</sub>. (G) Comparação dos t<sub>resposta</sub> e t<sub>recuperação</sub> dos três sensores para 25 ppm de NO<sub>2</sub>.



Fonte: Próprio autor.

Complementarmente, os limites de detecção dos sensores NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub> foram estimados aplicando a Equação 6 nas curvas de Resistência vs. concentração de NO<sub>2</sub>. As Figuras 42A,B,C mostram respectivamente a resposta sensora de NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub> para cada concentração de NO<sub>2</sub>, e além disso a curva de calibração que representa a variação da resistência. É importante destacar que para NF500-5 não foi possível obter uma curva de calibração que resultasse em um R<sup>2</sup> próximo à 0,99. Para alcançar esse valor foi excluída da análise o valor de resistência relativo à concentração igual à 100 ppm de NO<sub>2</sub>, pois era o valor de resistência limitador para o aumento do R<sup>2</sup>. Dessa forma, obtendo as funções de calibração e realizando os cálculos sumarizados na Tabela 8, foram estimados os valores limites para a detecção de NO<sub>2</sub> que são de 0,01 ppm, 1,2x10<sup>-5</sup> ppm e 0,62 ppm para os sensores NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub>, respectivamente. O menor limite de detecção obtido para MF2 pode estar associado à sua área superficial específica, a qual tem estreita relação com a porosidade do material.

Figura 42: Gráficos de Resistência vs. Concentração de NO<sub>2</sub> de 2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm contendo as respectivas curvas de calibração para os dispositivos (A) NF500-5, (B) MF2 e (C) NPs-WO<sub>3</sub>.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8: Funções referentes às curvas de calibração dos gráficos apresentados na Figura 42, equação  $LD = f^{-1}(R_{\min})$  aplicada no cálculo do limite de detecção e os valores das constantes e variáveis utilizadas para cada sensor.

Sensores	NF500-5	MF2	NPs-WO <sub>3</sub>
<b>Função de calibração</b>	$R_{\min} = R_0 + b * c_{NO_2}^d$		
	Sendo que $R_{\min} = \bar{R}_0 + (3 * \sigma_0)$		
$LD = f^{-1}(R_{\min})$	$f^{-1}(R_{\min}) = c_{NO_2} = \sqrt[d]{\frac{\bar{R}_0 + (3 * \sigma_0) - R_0}{b}}$		
<b>Valores das constantes e R<sup>2</sup></b>	$\bar{R}_0 = 62184,10$ $\sigma_0 = 628,26$ $R_0 = 61162,37$ $b = 7445020,00$ $d = 1,72$ $R^2 = 0,98$	$\bar{R}_0 = 72447,90$ $\sigma_0 = 890,40$ $R_0 = 71019,38$ $b = 8166640,00$ $d = 0,67$ $R^2 = 0,98$	$\bar{R}_0 = 23415,90$ $\sigma_0 = 318,29$ $R_0 = 23258,80$ $b = 2836,45$ $d = 1,96$ $R^2 = 0,99$
<b>Limite de detecção (ppm)</b>	0,01	$1,2 \times 10^{-5}$	0,62

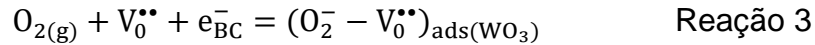
Fonte: Próprio autor.

#### 4.5. Mecanismo de detecção do NO<sub>2</sub> para WO<sub>3</sub>

##### 4.5.1. Interação do NO<sub>2</sub> com o WO<sub>3</sub> com base na literatura

O mecanismo de resposta sensora para a detecção do NO<sub>2</sub> apresentada pelos dispositivos NF500-5, MF2 e NPs-WO<sub>3</sub> nas temperaturas entre 100 e 300 °C, é conhecido na literatura. Trióxido de tungstênio, quando exposto à um ambiente de ar sintético sem umidade, sofre oxidação devido à adsorção de oxigênio na sua superfície, que pode ocorrer predominantemente na forma molecular ( $O_2^-$ , abaixo de 150 °C) ou atômica ( $O^-$ , entre 150 e 400 °C;  $O^{2-}$ , acima de 400 °C). Dessa forma, na temperatura de operação de

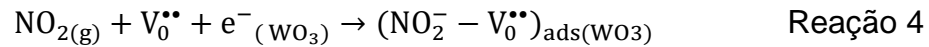
150 °C e utilizando a notação Kröger-Vink, a adsorção de oxigênio na superfície do WO<sub>3</sub> na condição de equilíbrio pode ser expressa como:



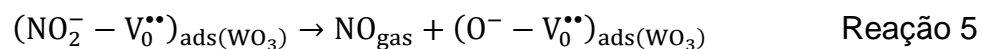
onde  $e_{BC}^-$  representa os elétrons da banda de condução,  $V_0^{\bullet\bullet}$  é uma vacância positiva de oxigênio com carga dupla, e  $(O_2^- - V_0^{\bullet\bullet})_{ads(WO_3)}$  é o oxigênio ionosorvido e acoplado à  $V_0^{\bullet\bullet}$  (GIANCATERINI et al., 2016), o que gera barreiras de potencial no limite de grão do WO<sub>3</sub> (LIU et al., 2009). Isto leva à variação da espessura da camada espacial de cargas livres que é responsável pela mudança na condutividade superficial do WO<sub>3</sub> (WANG et al., 2020b).

Em temperaturas iguais ou menores que 150 °C a interação entre as moléculas de NO<sub>2</sub> e os íons O<sub>2</sub><sup>-</sup> é improvável (URASINSKA-WOJCIK et al., 2017). De maneira geral, a interação de moléculas de NO<sub>2</sub> com a superfície de um óxido metálico semicondutor tende a ocorrer através da reação com os sítios de vacâncias de oxigênio (EPIFANI et al., 2008). Han e Yin (HAN; YIN, 2016) por meio de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”) reportaram que a adsorção de moléculas de NO<sub>2</sub> em terminações WO – no plano (001) do WO<sub>3</sub> preenchem um sítio de vacância. Dessa forma, como afirmado por Staerz et al. (STAERZ et al., 2020b), este resultado indica a existência de um grande número de vacâncias superficiais, relativas à terminação WO –, ou de vacâncias na estrutura cristalina (ausência do átomo de oxigênio), que são mais adequados para a adsorção do NO<sub>2</sub> do

que os oxigênios adsorvidos na superfície do  $WO_3$ . Portanto, a adsorção de uma molécula de  $NO_2$  na superfície do  $WO_3$  pode ser expressa da seguinte forma:



a qual mostra que no processo de adsorção a molécula de  $NO_2$  é acoplada à  $V_0^{\bullet\bullet}$ . A ionosorção do  $NO_2$ , mostrada na Reação 4, causa um aumento na região de depleção de elétrons criando uma barreira de potencial (barreira *Schottky*) no limite dos grãos que, conseqüentemente, causa um aumento na resistência elétrica do material (URASINSKA-WOJCIK et al., 2017). Desse modo, em função da concentração de  $NO_2$  ocorre a modulação da condução de elétrons através dos grãos (WANG et al., 2010). É importante destacar que, a reversibilidade da Reação 4 é improvável, mas a dissociação das espécies de  $NO_2$  em moléculas  $NO$  e oxigênio adsorvido na superfície do  $WO_3$  é possível, como mostra a Reação 5.



#### 4.5.2. Mecanismo de detecção do NO<sub>2</sub> a partir de medidas DRIFTS in operando do sensor NF500-5

Análises a partir de medidas DRIFTS in-situ forneceram informações acerca da interação do NO<sub>2</sub> com a superfície das nanofibras NF500-5. As medidas foram feitas utilizando o equipamento Vertex80v contendo um detector de telureto de mercúrio e cádmio de banda média (MCT) (Bruker) com uma resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. Foi utilizado uma câmara de gás com janela KBr e modo de autoaquecimento (*self-heating*). Usando a Equação 13, proposta por Olinger e Griffiths (OLINGER; GRIFFITHS, 1988), os espectros de absorbância foram obtidos:

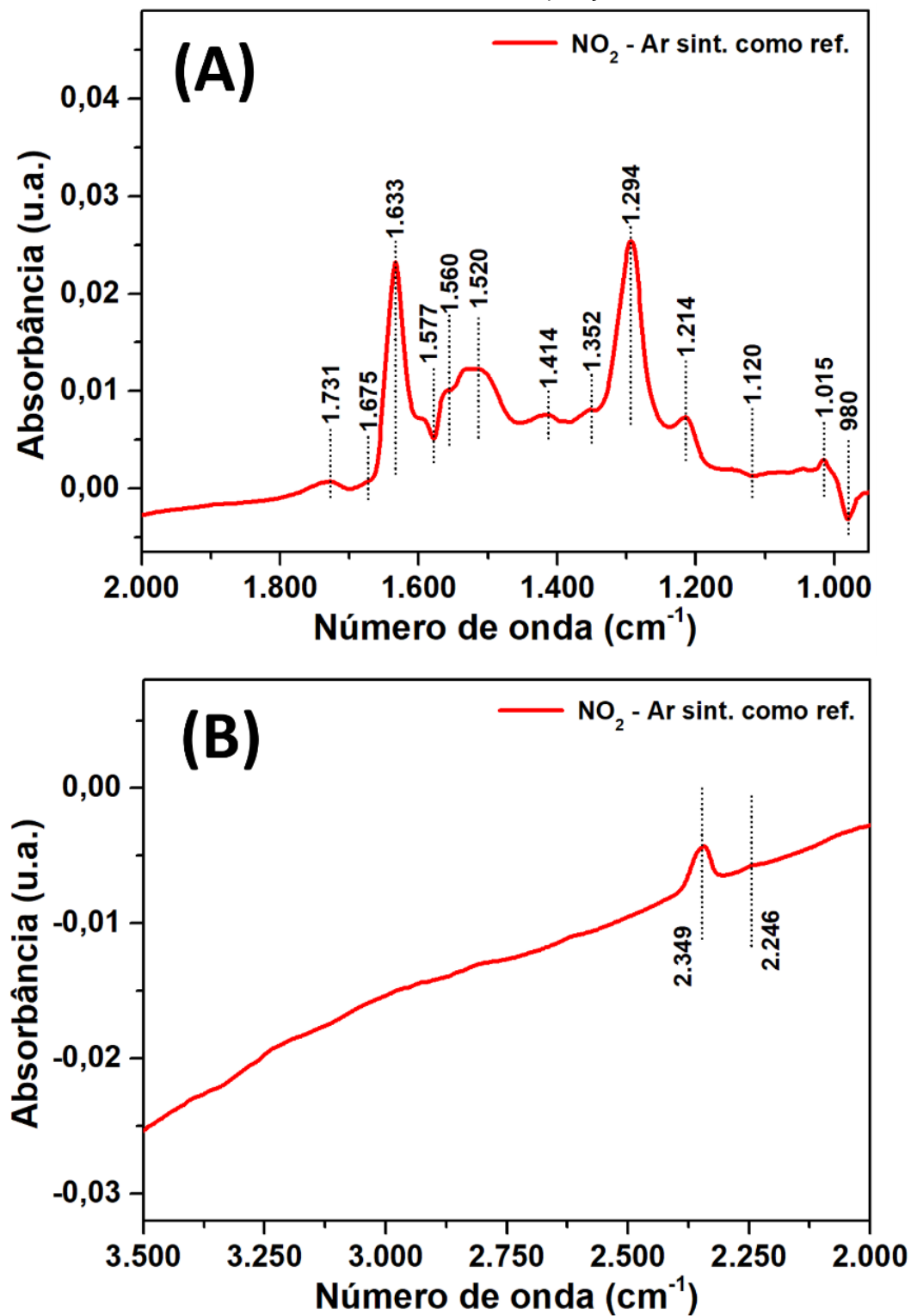
$$\text{Absorbância (A)} = -\log\left(\frac{A_{\text{gás de interesse}}}{A_{\text{gás referência}}}\right) \quad \text{Equação 13}$$

Espectros de absorbância, no intervalo entre 3.500 e 950 cm<sup>-1</sup>, foram obtidos durante a exposição à N<sub>2</sub>, ar sintético super seco, 2 ppm de NO<sub>2</sub> e 2 ppm de CO, ambos misturados em ar, na temperatura de 150 °C e fluxo total e constante de 200 sccm. As medidas foram conduzidas no seguinte tempo de exposição e ordem dos gases: N<sub>2</sub> por 6 horas → 1° ar sintético por 6 horas → NO<sub>2</sub> por 3 horas → 2° ar sintético por 6 horas → CO por 3 horas. O espectro relativo à exposição ao primeiro ar sintético foi obtido com referência ao espectro de N<sub>2</sub>. Isto resultou em um espectro que foi utilizado como referência para identificar as bandas de absorbâncias decorrentes da exposição ao NO<sub>2</sub> e CO.

As Figuras 43A,B apresentam o espectros obtidos para o NO<sub>2</sub> nos intervalos entre 2.000 e 950 cm<sup>-1</sup> e entre 3.500 e 2.000 cm<sup>-1</sup>. Para o primeiro intervalo (Figura 43A), a banda de fraca absorbância em 1.731 e 1.675 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas à formação de espécies N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e nitrito na superfície dos grãos (CHI; CHUANG, 2000). Notou-se duas bandas mais acentuadas em 1.633 e 1.294 cm<sup>-1</sup>, que são relativas à adsorção de espécies nitrato bidentado (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (CHI; CHUANG, 2000) e nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) (STAERZ et al., 2020a), respectivamente. Ademais, duas largas bandas observadas nas regiões de 1.560 a 1.520 cm<sup>-1</sup>, e bandas de menor intensidade em 1.414, 1.352, 1.214 e 1.015 cm<sup>-1</sup>, são atribuídas à diferentes espécies nitrato, as quais estão sumarizadas na Tabela 9.

Ao passo que as bandas relativas à espécies de NO<sub>2</sub> aumentaram, duas bandas que correspondem às ligações entre tungstênio e oxigênio, em 1.577, 1.120 e 980 cm<sup>-1</sup> exibiram diminuição de absorbância (MIYAZAKI et al., 2015). Isto indica que a adsorção das moléculas de NO<sub>2</sub> pode ter ocorrido tanto em sítios livres na superfície quanto em sítios que previamente estavam ocupados por moléculas de oxigênio, as quais estavam ligadas ao tungstênio da rede. Na Figura 43B, as bandas em 2.349 e 2.246 cm<sup>-1</sup> correspondem às espécies CO<sub>2</sub> e CO (STAERZ et al., 2016). Este carbono pode ser devido à camada amorfa presente nas nanofibras que foi observado nas imagens por TEM. Desse modo, destaca-se que a adsorção das moléculas de NO<sub>2</sub> causou o aumento das ligações das moléculas de oxigênio com o carbono. Isto sugere que enquanto o NO<sub>2</sub> ocupa os sítios antes preenchidos pelos oxigênios, ocorre um aumento de interação das moléculas de oxigênio com o carbono.

Figura 43: Medidas DRIFTS in operando do sensor NF500-5 entre (A) 2.000 e 950  $\text{cm}^{-1}$  e (B) 3.500 e 2.000  $\text{cm}^{-1}$  à 150  $^{\circ}\text{C}$  durante a exposição ao  $\text{NO}_2$ .



Fonte: Próprio autor.

Tabela 9: Espécies nitrato identificadas na superfície das nanofibras NF500-5 por medidas DRIFTS.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espécies nitrato
1.560, 1352	bidentado NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (CHI; CHUANG, 2000; FANG et al., 2020)
1.520, 1015	monodentado NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (CHI; CHUANG, 2000; YU et al., 2007)
	bidentado NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (CHI; CHUANG, 2000; FANG et al., 2020)
1.414	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (AKAMATSU et al., 2013; HUANG; LONG; YANG, 2001); possivelmente como estado monodentado (CHI; CHUANG, 2000)
1214	bidentado como ligante de ponte NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (CHI; CHUANG, 2000; YANG et al., 2019)

Fonte: Próprio autor.

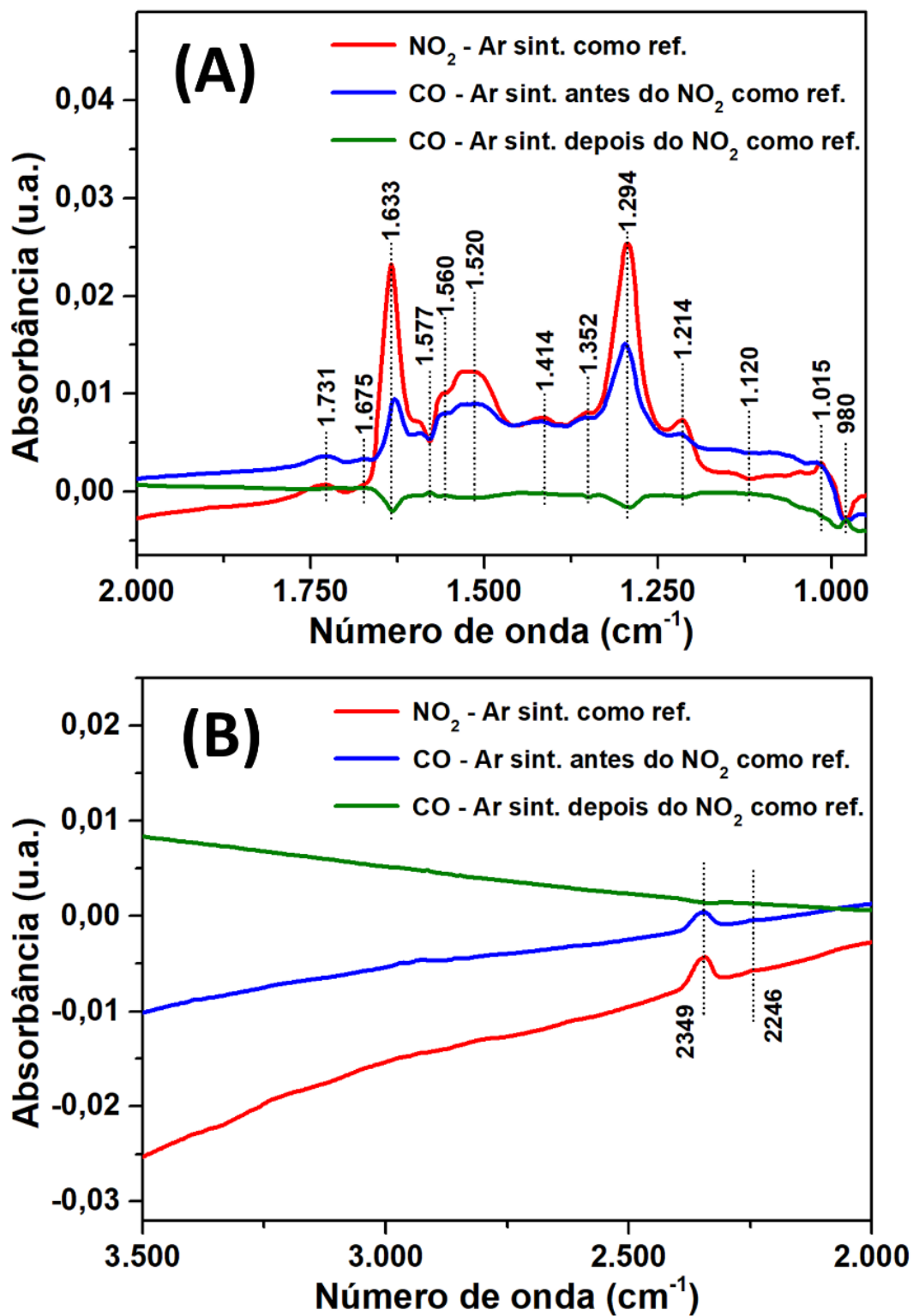
Os espectros obtidos para as nanofibras sob a exposição ao CO, com referência ao ar antes e depois do NO<sub>2</sub> estão mostrados nas Figuras 44A,B, assim como a curva para o NO<sub>2</sub>. Em primeira análise do gráfico da Figura 44A, comparando o espectro do CO, com referência ao primeiro ar (curva verde), com o espectro de cor vermelha (NO<sub>2</sub>), é possível verificar que ocorreu uma diminuição de absorvância da maioria das bandas, indicando o processo de dessorção das espécies de NO<sub>2</sub>. Por outro lado, nas bandas em 1.731, 1.675 e 1.015 cm<sup>-1</sup> não foram observadas diminuições de absorvância após a exposição ao ar sintético, seguido pelo CO. Desse modo, observa-se que o NO<sub>2</sub> possui uma lenta taxa de dessorção da superfície, visto que as diminuições das bandas foram parciais após 9 horas de exposição a outros gases, e também algumas espécies podem permanecer adsorvidas na superfície das nanofibras.

No espectro de curva verde, CO em referência ao ar sintético depois do NO<sub>2</sub>, foi verificada a diminuição das bandas em 1,633, 1,560, 1,520, 1,414, 1,294, 1,214 e 1,015 cm<sup>-1</sup> para absorvâncias negativas, o que indica que as espécies de NO<sub>2</sub>

continuaram em processo de dessorção da superfície das nanofibras durante a exposição ao CO. Em contrapartida, um aumento de absorvância das bandas relativas às ligações entre o W e o O ( $1.577$ ,  $1.120$  e  $980\text{ cm}^{-1}$ ) foi observado. Isto corrobora que, a interação do  $\text{NO}_2$  deve ter ocorrido em sítios não ocupados, como também em sítios antes ocupados por oxigênio. Sendo considerado que, com a dessorção do  $\text{NO}_2$ , moléculas de oxigênio voltam a ocupar os sítios vazios.

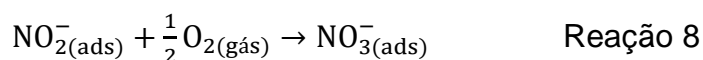
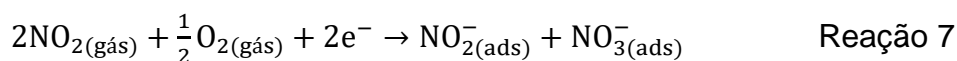
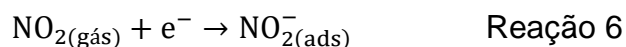
A partir da comparação dos espectros apresentados na Figura 44B, pôde-se verificar que as espécies  $\text{CO}_2$  e CO são observadas em maior intensidade durante a exposição ao  $\text{NO}_2$  do que após a exposição ao segundo ar sintético e depois ao CO. Isto reforça que a adsorção de moléculas de oxigênio na camada de carbono é intensificada durante a exposição ao  $\text{NO}_2$  do que ao ar ou ao CO. Dessa forma, pode-se apontar que na ausência de  $\text{NO}_2$  as moléculas de oxigênio preferencialmente interagem na superfície dos grãos de  $\text{WO}_3$ . Por outro lado, na presença do  $\text{NO}_2$ , as ligações entre o oxigênio e a superfície do óxido são quebradas para a adsorção do  $\text{NO}_2$ , e os oxigênios retirados, por sua vez, ligam-se à camada de carbono.

Figura 44: Medidas DRIFTS in operando do sensor NF500-5 entre (A) 2.000 e 950  $\text{cm}^{-1}$  e (B) 3.500 e 2.000  $\text{cm}^{-1}$  a 150  $^{\circ}\text{C}$  durante a exposição ao  $\text{NO}_2$  (curva vermelha) e CO (curvas azul e verde).



Fonte: Próprio autor.

Em complemento, a inexistência de bandas de absorvância nas posições 2.065 e 1.858  $\text{cm}^{-1}$  implica que a superfície dos grãos de  $\text{WO}_3$  não foram oxidadas pelo preenchimento das vacâncias por moléculas de  $\text{NO}_2$ , mas sim pela formação de diversas espécies de nitrogênio (AKAMATSU et al., 2013; STAERZ, ANNA; RUSS, TAMARA; WEIMAR, UDO; BARSAN, 2019; STAERZ et al., 2020b; YANG et al., 2019). Em suma, as Reações 6, 7 e 8, podem ser utilizadas para expressar a adsorção do  $\text{NO}_2$  e sua posterior formação em espécies nitrito (STAERZ et al., 2016; YANG et al., 2019) e nitrato (YANG et al., 2019) a partir da captura de elétrons do material, e também pela interação com moléculas de oxigênio na forma de gás.



## 5. CONCLUSÃO

Com base nas várias sínteses e caracterizações realizadas, foi possível alcançar os processos otimizados quanto aos métodos *electrospinning*, hidrotermal assistido por micro-ondas e hidrotermal convencional para obtenção de nanofibras, microflores e nanopartículas de  $\text{WO}_3$ . Notou-se a grande influência da taxa de aquecimento na morfologia das nanofibras de fase monoclinica, sendo observada como principal mudança a diminuição do tamanho de grão e do cristalito de acordo com o aumento da taxa de aquecimento, o que resultou na síntese de grãos menores que o tamanho crítico para o  $\text{WO}_3$ . Além disso, a diminuição do grão deve estar relacionada ao aumento da área superficial específica. Nas medidas sensoras os dispositivos NF500-1, NF500-5 e NF500-10 exibiram elevados sinais do sensor para o  $\text{NO}_2$ , bem como alta seletividade contra os interferentes  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ . Dentre os três sensores, NF500-5 apresentou os maiores valores de sinal, alcançando valores da ordem de  $10^4$  para maiores concentrações do analito à  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Isto pode estar relacionado ao tamanho de grão menor que o tamanho crítico, o que promove uma total depleção dos grãos.

Após um extenso estudo dos parâmetros de síntese, microflores uniformes de  $\text{WO}_3$  e fase hexagonal foram alcançadas em quantidades de 2 e 3 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . As diferenças de superfície observadas são diretamente relacionadas aos reagentes utilizados, sendo verificada maior área superficial de MF2 em relação à MF3. Ambos os materiais exibiram acentuada resposta e seletividade ao  $\text{NO}_2$  em comparação com  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , sendo verificado sinal do sensor da ordem de  $10^3$  para 100 ppm de  $\text{NO}_2$  nas

temperaturas de 100 e 150 °C. Entretanto, MF2 exibiu superioridade em relação à MF3, o que pode ser devido à sua maior área superficial específica e tamanho médio de poro.

As nanopartículas de  $WO_3$  apresentaram fase monoclinica e tamanho médio de 46 nm. A reação conduzida a baixa temperatura promoveu a formação de nanoestruturas a partir da gelificação dos íons  $WO_4^{2-}$  e adição controlada do HCl. Assim como observado para os outros materiais, as NPs- $WO_3$  exibiram relevante sinal do sensor para o  $NO_2$  alcançando valores de ordem de  $10^2$ - $10^3$  nas temperaturas de 100 e 150 °C. Além disso, foi verificada alta seletividade ao  $NO_2$  em comparação com os gases redutores.

Na comparação dos três dispositivos NF500-5, MF2 e NPs- $WO_3$  de cada morfologia que apresentaram uma maior resposta sensora para o  $NO_2$  na temperatura de operação otimizada de 150 °C, foi verificada a superioridade do sinal do sensor exibido por NF500-5 nas concentrações entre 25 e 100 ppm. Para as menores concentrações do analito que são de maior interesse no estudo de sensores de gás, entre 2 e 10 ppm, o sensor MF2 apresentou os maiores sinais do sensor. Sendo importante destacar que, de maneira geral, os sinais exibidos pelos três sensores são superiores à diversos trabalhos já reportados.

Quanto à sensibilidade parcial, NF500-5 exibiu os maiores valores, o que pode ser atribuído aos abruptos aumentos do sinal do sensor de acordo com o incremento da concentração do analito. Embora o elevado sinal do sensor apresentado por NF500-5, o limite de detecção alcançado por MF2 à 150 °C foi a figura de mérito mais relevante obtido nesse estudo, o qual foi da ordem de ppb, sendo de  $1,2 \times 10^{-5}$  ppm. Além de também ter apresentado melhores tempos de resposta e recuperação para menores

concentrações de  $\text{NO}_2$ . Portanto, o estudo das três morfologias mostrou que a detecção de baixas concentrações de  $\text{NO}_2$ , da ordem de ppb, pode ser possível utilizando materiais baseados em óxido de tungstênio que apresentam maior área superficial específica. Desse modo MF2 se tornou o material em destaque na comparação das morfologias, podendo ser utilizado em trabalhos futuros para detecção de  $\text{NO}_2$  em concentrações em ppb. Enquanto, sinais do sensor que atingem altíssimas ordens de grandeza podem ser alcançados por materiais formados por tamanho de grãos menores que o tamanho crítico.

As análises realizadas por DRIFTS no sensor NF500-5 permitiram verificar que o  $\text{NO}_2$  interage com a superfície do  $\text{WO}_3$  resultando na formação de diversas espécies, tais como nitratos e nitritos. A comparação dos espectros de  $\text{NO}_2$  e CO indicaram uma lenta dessorção dessas espécies tanto em exposição ao ar sintético quanto em CO, podendo ser devido à baixa temperatura de operação. Além disso, foi possível deduzir que o mecanismo de adsorção do  $\text{NO}_2$  na superfície dos grãos de  $\text{WO}_3$  ocorreu pela captura de elétrons do material.

## 6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados nesse trabalho permitiram estreitar objetivos para novos trabalhos, os quais podem acarretar em relevantes resultados que coloquem o sensor MF2 como candidato para ser aplicado na detecção de um amplo intervalo de concentrações de NO<sub>2</sub>, desde ppb a ppm. Além disso, análises complementares de superfície e de propriedades eletrônicas das microfiores possuem relevância. Nesse contexto, será importante realizar nesse material:

- Análises por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês “*X-ray photoelectron spectroscopy*”);
- Estudo do transporte de cargas utilizando estruturas do tipo transístores de efeito de campo;
- Aplicação do sensor MF2 em intervalos de temperaturas menores entre 100 e 150 °C;
- Medidas de detecção de MF2 para concentrações de NO<sub>2</sub> da ordem de ppb;
- Utilização de maiores tempos de exposição do sensor ao ar sintético super seco e ao NO<sub>2</sub>;
- Medidas de detecção do NO<sub>2</sub> sob ambientes com umidade, principalmente em condições próximas à atmosférica;
- Análise da seletividade do NO<sub>2</sub> em relação a outros potenciais interferentes, assim como gases orgânicos voláteis (VOCs);

Por fim, estudos fenomenológicos para NF500-5 e MF2 durante a exposição de NO<sub>2</sub>, tais como DRIFTS e medidas de função trabalho, podem fornecer informações que permitam um melhor entendimento dos mecanismos de superfície que resultam em uma excelente detecção do NO<sub>2</sub>.

## 7. REFERÊNCIAS

- ACEVEDO, N. C.; MARANGONI, A. G. Nanostructured Fat Crystal Systems. **Annual Review of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 71–96, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-food-030713-092400>>
- AKAMATSU, T.; ITOH, T.; IZU, N.; SHIN, W. NO and NO<sub>2</sub> sensing properties of WO<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based gas sensors. **Sensors (Switzerland)**, [s. l.], v. 13, n. 9, p. 12467–12481, 2013.
- AKIYAMA, M.; TAMAKI, J.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor Highly Sensitive to NO and NO<sub>2</sub>. **Chemistry Letters**, [s. l.], v. 20, n. 9, p. 1611–1614, 1991. Disponível em: <<http://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/cl.1991.1611>>
- ALIWELL, S. R.; HALSALL, J. F.; PRATT, K. F. E.; O'SULLIVAN, J.; JONES, R. L.; COX, R. A.; UTEMBE, S. R.; HANSFORD, G. M.; WILLIAMS, D. E. Ozone sensors based on WO<sub>3</sub>: a model for sensor drift and a measurement correction method. **Measurement Science and Technology**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 684–690, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/12/6/305>>
- AN, S.; PARK, S.; KO, H.; LEE, C. Enhanced NO<sub>2</sub> gas sensing properties of WO<sub>3</sub> nanorods encapsulated with ZnO. **Applied Physics A**, [s. l.], v. 108, n. 1, p. 53–58, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-012-7000-9>>
- AZAD, A.-M.; MATTHEWS, T.; SWARY, J. Processing and characterization of electrospun Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> (YSZ) and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> (GDC) nanofibers. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 123, n. 3, p. 252–258, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092151070500440X>>
- BAI, S.; ZHANG, K.; SHU, X.; CHEN, S.; LUO, R.; LI, D.; CHEN, A. Carboxyl-directed hydrothermal synthesis of WO<sub>3</sub> nanostructures and their morphology-dependent gas-sensing properties. **CrystEngComm**, [s. l.], v. 16, n. 44, p. 10210–10217, 2014. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CE01167H>>
- BAI, X.; JI, H.; GAO, P.; ZHANG, Y.; SUN, X. Morphology, phase structure and acetone sensitive properties of copper-doped tungsten oxide sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 193, p. 100–106, 2014. b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513014093>>
- BARDESTANI, R.; PATIENCE, G. S.; KALIAGUINE, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 97, n. 11, p. 2781–2791, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjce.23632>>
- BARSAN, N.; WEIMAR, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. **Journal of Electroceramics**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 143–167, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1014405811371>>
- BEHERA, B.; CHANDRA, S. Synthesis of WO<sub>3</sub> nanorods by thermal oxidation technique for NO<sub>2</sub> gas sensing application. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.],

l.], v. 86, p. 79–84, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800118309107>>

BHAARATHY, V.; VENUGOPAL, J.; GANDHIMATHI, C.; PONPANDIAN, N.; MANGALARAJ, D.; RAMAKRISHNA, S. Biologically improved nanofibrous scaffolds for cardiac tissue engineering. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 44, p. 268–277, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493114005037>>

BIELAŃSKI, A.; DERENÍ, J.; HABER, J. Electric Conductivity and Catalytic Activity of Semiconducting Oxide Catalysts. **Nature**, [s. l.], v. 179, n. 4561, p. 668–669, 1957. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/179668a0>>

BOSE, A. K.; MANHAS, M. S.; GANGULY, S. N.; SHARMA, A. H.; BANIK, B. K. **Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing**. London: Springer Netherlands, 1997.

BOULOVA, M.; LUCAZEAU, G. Crystallite Nanosize Effect on the Structural Transitions of WO<sub>3</sub> Studied by Raman Spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 167, n. 2, p. 425–434, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459602996490>>

BRATTAIN, W. H.; BARDEEN, J. Surface properties of germanium. **The Bell System Technical Journal**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 1–41, 1953.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>>

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, [s. l.], v. 53, n. 2, p. 117–166, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960897407000150>>

CALLISTER, W. D. .; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9<sup>a</sup> ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.

CAO, J.; LUO, B.; LIN, H.; XU, B.; CHEN, S. Thermodecomposition synthesis of WO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 111–112, p. 288–296, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311004802>>

CHANG, M.-T.; CHOU, L.-J.; CHUEH, Y.-L.; LEE, Y.-C.; HSIEH, C.-H.; CHEN, C.-D.; LAN, Y.-W.; CHEN, L.-J. Nitrogen-Doped Tungsten Oxide Nanowires: Low-Temperature Synthesis on Si, and Electrical, Optical, and Field-Emission Properties. **Small**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 658–664, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/smll.200600562>>

CHI, Y.; CHUANG, S. S. C. Infrared and TPD Studies of Nitrates Adsorbed on Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, and MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 104, n. 19, p. 4673–4683, 2000.

CHOI, S.-J.; CHATTOPADHYAY, S.; KIM, J. J.; KIM, S.-J.; TULLER, H. L.; RUTLEDGE, G. C.; KIM, I.-D. Coaxial electrospinning of WO<sub>3</sub> nanotubes functionalized with bio-inspired Pd catalysts and their superior hydrogen sensing performance. **Nanoscale**, [s.

l.], v. 8, n. 17, p. 9159–9166, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5NR06611E>>

CHU, W. F.; LEONHARD, V.; ERDMANN, H.; ILGENSTEIN, M. Thick-film chemical sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 321–324, 1991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092540059180130C>>

DANIEL, M. F.; DESBAT, B.; LASSEGUES, J. C.; GERAND, B.; FIGLARZ, M. Infrared and Raman study of  $WO_3$  tungsten trioxides and  $WO_3 \cdot xH_2O$  tungsten trioxide hydrates. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 67, n. 2, p. 235–247, 1987. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459687903598>>

DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, Á.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 164–178, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B411438H>>

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, p. 679–696, 2015. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=6215](http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6215)>

DEB, S. K. Opportunities and challenges in science and technology of  $WO_3$  for electrochromic and related applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 92, n. 2, p. 245–258, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024807003303>>. Acesso em: 4 set. 2019.

DEITZEL, J. M.; KLEINMEYER, J. D.; HIRVONEN, J. K.; BECK TAN, N. C. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. **Polymer**, [s. l.], v. 42, n. 19, p. 8163–8170, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101003366>>

DESRÉ, P. J. A thermodynamic model for the nanocrystal to glass transition of intermetallic compounds subjected to high deformation by mechanical attrition—Application to L12 phases. **Nanostructured Materials**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 687–701, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0965977397002250>>

DI NATALE, F.; LANCIA, A. Recovery of Tungstate from Aqueous Solutions by Ion Exchange. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 46, n. 21, p. 6777–6782, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie061691w>>

DÍAZ-REYES, J.; DORANTES-GARCÍA, V.; PÉREZ-BENÍTEZ, A.; BALDERAS-LÓPEZ, J. A. Obtaining of films of tungsten trioxide ( $WO_3$ ) by resistive heating of a tungsten filament. **Superficies y vacío**, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 12–17, 2008. Disponível em: <[http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1665-35212008000200003&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-35212008000200003&lng=es&nrm=iso)>

DINI, D.; DECKER, F.; MASETTI, E. A comparison of the electrochromic properties of  $WO_3$  films intercalated with  $H^+$ ,  $Li^+$  and  $Na^+$ . **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 647–653, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00253464>>

DJAOUED, Y.; BALAJI, S.; BRÜNING, R. Electrochromic Devices Based on Porous

Tungsten Oxide Thin Films. **Journal of Nanomaterials**, [s. l.], v. 2012, p. 674168, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2012/674168>>

DWYER, D. J. Surface chemistry of gas sensors: H<sub>2</sub>S on WO<sub>3</sub> films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 155–159, 1991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092540059180237E>>

EMMETT, P. H.; BRUNAUER, S. The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 59, n. 8, p. 1553–1564, 1937. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01287a041>>

EPIFANI, M.; PRADES, J. D.; COMINI, E.; PELLICER, E.; AVELLA, M.; SICILIANO, P.; FAGLIA, G.; CIRERA, A.; SCOTTI, R.; MORAZZONI, F.; MORANTE, J. R. The Role of Surface Oxygen Vacancies in the NO<sub>2</sub> Sensing Properties of SnO<sub>2</sub> Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 112, n. 49, p. 19540–19546, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp804916g>>

FAN, H.-T.; XU, X.-J.; MA, X.-K.; ZHANG, T. Preparation of LaFeO<sub>3</sub> nanofibers by electrospinning for gas sensors with fast response and recovery. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 22, n. 11, p. 115502, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/22/11/115502>>

FANG, S.; TAKAGAKI, A.; WATANABE, M.; ISHIHARA, T. The direct decomposition of NO into N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over copper doped Ba<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 10, n. 8, p. 2513–2522, 2020.

FANG, X.; RENEKER, D. H. DNA fibers by electrospinning. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 169–173, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00222349708220422>>

FANG, Y.; LEE, W. C.; CANCIANI, G. E.; DRAPER, T. C.; AL-BAWI, Z. F.; BEDI, J. S.; PERRY, C. C.; CHEN, Q. Thickness control in electrophoretic deposition of WO<sub>3</sub> nanofiber thin films for solar water splitting. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 202, p. 39–45, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510715002238>>

FINE, G. F.; CAVANAGH, L. M.; AFONJA, A.; BINIONS, R. **Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring**, 2010.

FORMALAS, A. **Process and apparatus for preparing artificial threads**, 1,975,504, 1934.

FORMALAS, A. **Method and apparatus for spinning**, 2,160,962, 1939.

FORMALAS, A. **Artificial thread and method of producing same**, 2,187,306, 1940.

FORMALAS, A. **Production of artificial fibers from fiber forming liquids**, 2,323,025, 1943.

FORMALAS, A. **Method and apparatus for spinning**, 2,349,950, 1944.

FRANKE, M. E.; KOPLIN, T. J.; SIMON, U. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter? **Small**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 36–50, 2006.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/sml.200500261>>

GARCÍA-ESCOBAR, C. H.; NICHOL, M. E.; HU, H.; ALVARADO-TENORIO, G.; ALTUZAR-COELLO, P.; CADENAS-PLIEGO, G.; HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, D. Effect of Microwave Radiation on the Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) and the Subsequent Photovoltaic Performance of CdS/P3HT Solar Cells. **International Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 2016, p. 1926972, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2016/1926972>>

GERAND, B.; NOWOGROCKI, G.; GUENOT, J.; FIGLARZ, M. 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. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459679901993>>

GIANCATERINI, L.; EMAMJOMEH, S. M.; DE MARCELLIS, A.; PALANGE, E.; RESMINI, A.; ANSEMI-TAMBURINI, U.; CANTALINI, C. The influence of thermal and visible light activation modes on the NO<sub>2</sub> response of WO<sub>3</sub> nanofibers prepared by electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 229, n. C, p. 387–395, 2016.

GILLET, M.; AGUIR, K.; LEMIRE, C.; GILLET, E.; SCHIERBAUM, K. The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO<sub>3</sub> thin films. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 467, n. 1, p. 239–246, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060900400464X>>

GODBOLE, R.; AMEEN, S.; NAKATE, U. T.; SHAHEER AKHTAR, M.; SHIN, H.-S. Low temperature HFCVD synthesis of tungsten oxide thin film for high response hydrogen gas sensor application. **Materials Letters**, [s. l.], v. 254, p. 398–401, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X19310961>>

GONZÁLEZ-BORRERO, P. P.; SATO, F.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; BALDISSERA, G.; PERSSON, C.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G.; FERREIRA DA SILVA, A. Optical band-gap determination of nanostructured WO<sub>3</sub> film. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 96, n. 6, p. 61909, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3313945>>

GU, Z.; MA, Y.; YANG, W.; ZHANG, G.; YAO, J. Self-assembly of highly oriented one-dimensional h-WO<sub>3</sub> nanostructures. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 28, p. 3597–3599, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B505429J>>

GU, Z.; ZHAI, T.; GAO, B.; SHENG, X.; WANG, Y.; FU, H.; MA, Y.; YAO, J. Controllable Assembly of WO<sub>3</sub> Nanorods/Nanowires into Hierarchical Nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 110, n. 47, p. 23829–23836, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp065170y>>

GUI, Y.; LIU, Z.; FANG, S.; TIAN, J.; GONG, F. Synthesis of flower-like WO<sub>3</sub>/graphene nanocomposite by microwave-assisted hydrothermal method and the enhanced gas-sensing properties to aniline. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 2890–2895, 2016. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-015-4106-9>>

GUI, Y.; ZHAO, J.; WANG, H.; TIAN, J.; ZHANG, H. Microwave-assisted gas–liquid interfacial synthesis of WO<sub>3</sub> precursor and nano-WO<sub>3</sub> for gas-sensing application.

**Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 27, n. 6, p. 6445–6451, 2016. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-016-4584-4>>

GULLAPALLI, S. K.; VEMURI, R. S.; RAMANA, C. V. Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 96, n. 17, p. 171903, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3421540>>

GURLO, A.; BÂRSAN, N.; WEIMAR, U. Metal Oxides. In: FIERRO, J. L. G. (Ed.). **Metal Oxides: Chemistry and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 683–729.

GURLO, A.; SAHM, M.; OPREA, A.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. A p- to n-transition on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based thick film sensors studied by conductance and work function change measurements. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 102, n. 2, p. 291–298, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540050400214X>>

HAN, X.; YIN, X. Density functional theory study of the NO<sub>2</sub>-sensing mechanism on a WO<sub>3</sub> (001) surface: the role of surface oxygen vacancies in the formation of NO and NO<sub>3</sub>. **Molecular Physics**, [s. l.], v. 114, n. 24, p. 3546–3555, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1246758>>

HARGITAI, I.; HARGITAI, M.; SPIRIDONOV, V. P.; EROKHIN, E. V. An electron diffraction study on the vapors of tungsten trioxide. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 31–41, 1971. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002228607180039X>>

HE, Z.; LIU, Q.; HOU, H.; GAO, F.; TANG, B.; YANG, W. Tailored Electrospinning of WO<sub>3</sub> Nanobelts as Efficient Ultraviolet Photodetectors with Photo-Dark Current Ratios up to 1000. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 7, n. 20, p. 10878–10885, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.5b02020>>

HEILAND, G. Zum Einfluß von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. **Zeitschrift für Physik**, [s. l.], v. 148, n. 1, p. 15–27, 1957. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01327362>>

HO, T. A.; JUN, T.-S.; KIM, Y. S. Material and NH<sub>3</sub>-sensing properties of polypyrrole-coated tungsten oxide nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 185, p. 523–529, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513006126>>

HOA, N. D.; EL-SAFETY, S. A. Gas nanosensor design packages based on tungsten oxide: mesocages, hollow spheres, and nanowires. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 22, n. 48, p. 485503, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/22/48/485503>>

HOLDER, C. F.; SCHAACK, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 7359–7365, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>>

HORPRATHUM, M.; LIMWICHEAN, K.; WISITSORAAT, A.; EIAMCHAI, P.; AIEMPANAKIT, K.; LIMNONTAKUL, P.; NUNTAWONG, N.; PATTANTSETAKUL, V.; TUANTRANONT, A.; CHINDAUDOM, P. NO<sub>2</sub>-sensing properties of WO<sub>3</sub> nanorods

prepared by glancing angle DC magnetron sputtering. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 176, p. 685–691, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400512009902>>

HUANG, H. Y.; LONG, R. Q.; YANG, R. T. The Promoting Role of Noble Metals on NO<sub>x</sub> Storage Catalyst and Mechanistic Study of NO<sub>x</sub> Storage under Lean-Burn Conditions. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 205–213, 2001.

HUANG, Z.-M.; ZHANG, Y.-Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353803001787>>

IVANOVSKAYA, M.; GURLO, A.; BOGDANOV, P. Mechanism of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> detection and selectivity of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 77, n. 1, p. 264–267, 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400501007080>>

JAROENAPIBAL, P.; BOONMA, P.; SAKSILAPORN, N.; HORPRATHUM, M.; AMORNKITBAMRUNG, V.; TRIROJ, N. Improved NO<sub>2</sub> sensing performance of electrospun WO<sub>3</sub> nanofibers with silver doping. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 255, p. 1831–1840, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517316362>>

JIMÉNEZ, I.; ARBIOL, J.; DEZANNEAU, G.; CORNET, A.; MORANTE, J. R. Crystalline structure, defects and gas sensor response to NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S of tungsten trioxide nanopowders. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 93, n. 1, p. 475–485, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400503001989>>

KANAN, S. M.; LU, Z.; COX, J. K.; BERNHARDT, G.; TRIPP, C. P. Identification of Surface Sites on Monoclinic WO<sub>3</sub> Powders by Infrared Spectroscopy. **Langmuir**, [s. l.], v. 18, n. 5, p. 1707–1712, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la011428u>>

KAPPE, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 43, n. 46, p. 6250–6284, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.200400655>>

KOROTCENKOV, G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [s. l.], v. 61, n. 1, p. 1–39, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X08000156>>

KOROTCENKOV, G.; BRINZARI, V.; IVANOV, M.; CERNEAVSCHI, A.; RODRIGUEZ, J.; CIRERA, A.; CORNET, A.; MORANTE, J. Structural stability of indium oxide films deposited by spray pyrolysis during thermal annealing. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 479, n. 1, p. 38–51, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609004016906>>

KUTI, L. M.; BHELLA, S. S.; THANGADURAI, V. Revisiting Tungsten Trioxide Hydrates (TTHs) Synthesis - Is There Anything New? **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 48, n. 14, p. 6804–6811, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ic900738m>>

LABOR, M. of. NR15 – Unhealthy activities and operations. In: **Brazilian regulatory standards**. Brasilia: BR: Federal Government: Ministry of Labor, 2011. p. 62–66.

LARHED, M.; MOBERG, C.; HALLBERG, A. Microwave-Accelerated Homogeneous Catalysis in Organic Chemistry. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 35, n. 9, p. 717–727, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar010074v>>

LEE, C.-Y.; KIM, S.-J.; HWANG, I.-S.; LEE, J.-H. Glucose-mediated hydrothermal synthesis and gas sensing characteristics of WO<sub>3</sub> hollow microspheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 142, n. 1, p. 236–242, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400509006637>>

LEIDINGER, M.; HUOTARI, J.; SAUERWALD, T.; LAPPALAINEN, J.; SCHÜTZE, A. Selective detection of naphthalene with nanostructured WO<sub>3</sub> gas sensors prepared by pulsed laser deposition. **J. Sens. Sens. Syst.**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 147–156, 2016. Disponível em: <<https://www.j-sens-sens-syst.net/5/147/2016/>>

LENG, J.; XU, X.; LV, N.; FAN, H.; ZHANG, T. Synthesis and gas-sensing characteristics of WO<sub>3</sub> nanofibers via electrospinning. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 356, n. 1, p. 54–57, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979710013573>>

LI, T.; ZENG, W.; MIAO, B.; ZHAO, S.; LI, Y.; ZHANG, H. Urchinlike hex-WO<sub>3</sub> microspheres: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties. **Materials Letters**, [s. l.], v. 144, p. 106–109, 2015.

LI, X.-L.; LOU, T.-J.; SUN, X.-M.; LI, Y.-D. Highly Sensitive WO<sub>3</sub> Hollow-Sphere Gas Sensors. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 43, n. 17, p. 5442–5449, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ic049522w>>

LIANG, S.; ZHU, S.; CHEN, Y.; WU, W.; WANG, X.; WU, L. Rapid template-free synthesis and photocatalytic performance of visible light-activated SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanosheets. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 2670–2678, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1JM14307G>>

LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis—a review. **Tetrahedron**, [s. l.], v. 57, n. 45, p. 9225–9283, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402001009061>>

LIU, W.; XU, L.; SHENG, K.; CHEN, C.; ZHOU, X.; DONG, B.; BAI, X.; ZHANG, S.; LU, G.; SONG, H. APTES-functionalized thin-walled porous WO<sub>3</sub> nanotubes for highly selective sensing of NO<sub>2</sub> in a polluted environment. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 6, n. 23, p. 10976–10989, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8TA02452A>>

LIU, Z.; MIYAUCHI, M.; YAMAZAKI, T.; SHEN, Y. Facile synthesis and NO<sub>2</sub> gas sensing of tungsten oxide nanorods assembled microspheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 140, n. 2, p. 514–519, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400509003967>>

LONG, H.; ZENG, W.; ZHANG, H. Synthesis of WO<sub>3</sub> and its gas sensing: a review. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 26, n. 7, p. 4698–4707,

2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-015-2896-4>>
- MAEKAWA, T.; TAMAKI, J.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Gold-Loaded Tungsten Oxide Sensor for Detection of Ammonia in Air. **Chemistry Letters**, [s. l.], v. 21, n. 4, p. 639–642, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1246/cl.1992.639>>
- MAKAROV, V. O.; TRONTELJ, M. Sintering and electrical conductivity of doped WO<sub>3</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 16, n. 7, p. 791–794, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0955221995002049>>
- MARDARE, C. C.; HASSEL, A. W. Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings. **physica status solidi (a)**, [s. l.], v. 216, n. 12, p. 1900047, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pssa.201900047>>
- MARQUES, A. C.; SANTOS, L.; COSTA, M. N.; DANTAS, J. M.; DUARTE, P.; GONÇALVES, A.; MARTINS, R.; SALGUEIRO, C. A.; FORTUNATO, E. Office Paper Platform for Bioelectrochromic Detection of Electrochemically Active Bacteria using Tungsten Trioxide Nanoprobes. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 5, p. 9910, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep09910>>
- MAY, R. A.; KONDRACHOVA, L.; HAHN, B. P.; STEVENSON, K. J. Optical Constants of Electrodeposited Mixed Molybdenum–Tungsten Oxide Films Determined by Variable-Angle Spectroscopic Ellipsometry. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 111, n. 49, p. 18251–18257, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp075835b>>
- MENG, D.; WANG, G.; SAN, X.; SONG, Y.; SHEN, Y.; ZHANG, Y.; WANG, K.; MENG, F. Synthesis of WO<sub>3</sub> flower-like hierarchical architectures and their sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 649, p. 731–738, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815305399>>
- MIYAZAKI, H.; ISHIGAKI, T.; SUZUKI, H.; OTA, T. Controlling the photochromic properties of tungsten oxide based photochromic composite films using boron-, carbon-, and sulfur- tungstic heteropoly acids. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, [s. l.], v. 123, n. 1441, p. 884–887, 2015.
- MOHAMMADI, E.; ALIOFKHAZRAEI, M.; HASANPOOR, M.; CHIPARA, M. Hierarchical and Complex ZnO Nanostructures by Microwave-Assisted Synthesis: Morphologies, Growth Mechanism and Classification. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 475–541, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1397501>>
- MURPHY, A. B. Modified Kubelka–Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 39, n. 16, p. 3571–3581, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/16/008>>
- MURPHY, A. B. Optical properties of an optically rough coating from inversion of diffuse reflectance measurements. **Applied Optics**, [s. l.], v. 46, n. 16, p. 3133–3143, 2007. Disponível em: <<http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-46-16-3133>>
- NGUYEN, T.-A.; PARK, S.; KIM, J. B.; KIM, T. K.; SEONG, G. H.; CHOO, J.; KIM, Y. S. Polycrystalline tungsten oxide nanofibers for gas-sensing applications. **Sensors and**

**Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 160, n. 1, p. 549–554, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400511007519>>

NIKFARJAM, A.; FARDINDOOST, S.; IRAJI ZAD, A. Fabrication of Pd Doped WO<sub>3</sub> Nanofiber as Hydrogen Sensor. **Polymers**, v. 5, n. 1, p. 45-55, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym5010045>>

NIOSH. **LIFE or HEALTH**. Cincinnati, OH: US: Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication, 2017.

NÜCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; BONRATH, W.; GUM, A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 128–141, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B310502D>>

OFORI, F. A.; SHEIKH, F. A.; APPIAH-NTIAMOAH, R.; YANG, X.; KIM, H. A Simple Method of Electrospun Tungsten Trioxide Nanofibers with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. **Nano-Micro Letters**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 291–297, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40820-015-0042-8>>

OLINGER, J. M.; GRIFFITHS, P. R. Quantitative effects of an absorbing matrix on near-infrared diffuse reflectance spectra. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 60, n. 21, p. 2427–2435, 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ac00172a022>>

PENZA, M.; MARTUCCI, C.; CASSANO, G. NO<sub>x</sub> gas sensing characteristics of WO<sub>3</sub> thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 52–59, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400598001567>>

PERFECTO, T. M.; ZITO, C. A.; VOLANTI, D. P. Room-temperature volatile organic compounds sensing based on WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, hexagonal-WO<sub>3</sub>, and their reduced graphene oxide composites. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 107, p. 105171–105179, 2016.

PFEIFER, J.; GUIFANG, C.; TEKULA-BUXBAUM, P.; KISS, B. A.; FARKAS-JAHNKE, M.; VADASDI, K. A reinvestigation of the preparation of tungsten oxide hydrate WO<sub>3</sub>·1/3H<sub>2</sub>O. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 119, n. 1, p. 90–97, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245969580013F>>

PIMENTEL, A.; RODRIGUES, J.; DUARTE, P.; NUNES, D.; COSTA, F. M.; MONTEIRO, T.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E. Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 50, n. 17, p. 5777–5787, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-015-9125-7>>

POLACZEK, A.; PEKALA, M.; OBUSZKO, Z. Magnetic susceptibility and thermoelectric power of tungsten intermediary oxides. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [s. l.], v. 6, n. 39, p. 7909–7919, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/6/39/011>>

RAO, C. N. R.; KULKARNI, G. U.; THOMAS, P. J.; EDWARDS, P. P. Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals. **Chemistry – A European Journal**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 28–35, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/1521->

3765(20020104)8:1%3C28::AID-CHEM28%3E3.0.CO>

RIGHETTONI, M.; AMANN, A.; PRATSINIS, S. E. Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors. **Materials Today**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 163–171, 2015. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114003009>>

ROUT, C. S.; GANESH, K.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R. Sensors for the nitrogen oxides, NO<sub>2</sub>, NO and N<sub>2</sub>O, based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> nanowires. **Applied Physics A**, [s. l.], v. 85, n. 3, p. 241–246, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-006-3707-9>>

SALJE, E. K. H.; REHMANN, S.; POBELL, F.; MORRIS, D.; KNIGHT, K. S.; HERRMANNSDÖRFER, T.; DOVE, M. T. Crystal structure and paramagnetic behaviour of ε-WO<sub>3-x</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [s. l.], v. 9, n. 31, p. 6563–6577, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/9/31/010>>

SARAVANAN, A.; HUANG, B.-R.; KATHIRAVAN, D.; PRASANNAN, A. Natural Biowaste-Cocoon-Derived Granular Activated Carbon-Coated ZnO Nanorods: A Simple Route To Synthesizing a Core–Shell Structure and Its Highly Enhanced UV and Hydrogen Sensing Properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 9, n. 45, p. 39771–39780, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.7b11051>>

SCHANCHE, J.-S. Microwave synthesis solutions from personal chemistry. **Molecular Diversity**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 291–298, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/B:MODI.0000006866.38392.f7>>

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen BT - Kolloidchemie Ein Lehrbuch. In: ZSIGMONDY, R. (Ed.). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912. p. 387–409.

SCHILLER, R.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Phase stability and photocatalytic activity of Zr-doped anatase synthesized in miniemulsion. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 21, n. 40, p. 405603, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/21/40/405603>>

SCHÜTZ, M. B.; XIAO, L.; LEHNEN, T.; FISCHER, T.; MATHUR, S. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides. **International Materials Reviews**, [s. l.], v. 63, n. 6, p. 341–374, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1402158>>

SEIYAMA, T.; KATO, A.; FUJIISHI, K.; NAGATANI, M. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 34, n. 11, p. 1502–1503, 1962. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ac60191a001>>

SHENDAGE, S. S.; PATIL, V. L.; VANALAKAR, S. A.; PATIL, S. P.; HARALE, N. S.; BHOSALE, J. L.; KIM, J. H.; PATIL, P. S. Sensitive and selective NO<sub>2</sub> gas sensor based on WO<sub>3</sub> nanoplates. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 240, p. 426–433, 2017. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516314101>>

SHI, J.; HU, G.; CONG, R.; BU, H.; DAI, N. Controllable synthesis of WO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O

microcrystals with various morphologies by a facile inorganic route and their photocatalytic activities. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 37, n. 5, p. 1538–1544, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3NJ41159A>>

SHIRKE, Y. M.; POREL MUKHERJEE, S. Selective synthesis of  $\text{WO}_3$  and  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  nanostructures: ligand-free pH-dependent morphology-controlled self-assembly of hierarchical architectures from 1D nanostructure and sunlight-driven photocatalytic degradation. **CrystEngComm**, [s. l.], v. 19, n. 15, p. 2096–2105, 2017.

SICILIANO, T.; TEPORE, A.; MICOCCHI, G.; SERRA, A.; MANNO, D.; FILIPPO, E.  $\text{WO}_3$  gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 133, n. 1, p. 321–326, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400508001536>>

SIVACHANDIRAN, L.; THEVENET, F.; GRAVEJAT, P.; ROUSSEAU, A. Investigation of NO and  $\text{NO}_2$  adsorption mechanisms on  $\text{TiO}_2$  at room temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 142–143, p. 196–204, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313002907>>

SLOAN, J.; HUTCHISON, J. L.; TENNE, R.; FELDMAN, Y.; TSIRLINA, T.; HOMYONFER, M. Defect and Ordered Tungsten Oxides Encapsulated Inside 2H- $\text{WX}_2$  (X=S and Se) Fullerene-Related Structures. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 144, n. 1, p. 100–117, 1999. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459698981257>>

SONG, C.; LI, C.; YIN, Y.; XIAO, J.; ZHANG, X.; SONG, M.; DONG, W. Preparation and gas sensing properties of partially broken  $\text{WO}_3$  nanotubes. **Vacuum**, [s. l.], v. 114, p. 13–16, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X14004151>>

SONG, W.; ZHANG, R.; BAI, X.; JIA, Q.; JI, H. Exposed crystal facets of  $\text{WO}_3$  nanosheets by phase control on  $\text{NO}_2$ -sensing performance. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 610–620, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02565-6>>

SRIVASTAVA, V.; JAIN, K. Highly sensitive  $\text{NH}_3$  sensor using Pt catalyzed silica coating over  $\text{WO}_3$  thick films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 133, n. 1, p. 46–52, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400508000932>>

STAERZ, ANNA; RUSS, TAMARA; WEIMAR, UDO; BARSAN, N. UNDERSTANDING THE SENSING MECHANISM OF  $\text{WO}_3$  BASED GAS SENSORS Anna Staerz , Tamara Russ , Udo Weimar , and Nicolae Barsan. In: 2019 IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OLFACTION AND ELECTRONIC NOSE (ISOEN) 2019, Fukuoka, Japan, Japan. **Anais...** Fukuoka, Japan, Japan: IEEE, 2019.

STAERZ, A.; BERTHOLD, C.; RUSS, T.; WICKER, S.; WEIMAR, U.; BARSAN, N. The oxidizing effect of humidity on  $\text{WO}_3$  based sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 237, p. 54–58, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516309236>>

STAERZ, A.; SOMACESCU, S.; EPIFANI, M.; KIDA, T.; WEIMAR, U.; BARSAN, N.  $\text{WO}_3$ -

Based Gas Sensors: Identifying Inherent Qualities and Understanding the Sensing Mechanism. **ACS Sensors**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 1624–1633, 2020. a.

STAERZ, A.; SOMACESCU, S.; EPIFANI, M.; KIDA, T.; WEIMAR, U.; BARSAN, N. WO<sub>3</sub>-Based Gas Sensors: Identifying Inherent Qualities and Understanding the Sensing Mechanism. **ACS Sensors**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 1624–1633, 2020. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00113>>

STAERZ, A.; WEIMAR, U.; BARSAN, N. Understanding the Potential of WO<sub>3</sub> Based Sensors for Breath Analysis. **Sensors (Basel, Switzerland)**, [s. l.], v. 16, n. 11, p. 1815, 2016. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27801881>>

SUMAN, P. H.; FELIX, A. A.; TULLER, H. L.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. Comparative gas sensor response of SnO<sub>2</sub>, SnO and Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanobelts to NO<sub>2</sub> and potential interferents. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 208, p. 122–127, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514013318>>

SZILÁGYI, I. M.; SANTALA, E.; HEIKKILÄ, M.; KEMELL, M.; NIKITIN, T.; KHRIACHTCHEV, L.; RÄSÄNEN, M.; RITALA, M.; LESKELÄ, M. Thermal study on electrospun polyvinylpyrrolidone/ammonium metatungstate nanofibers: optimising the annealing conditions for obtaining WO<sub>3</sub> nanofibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 105, n. 1, p. 73, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-011-1631-5>>

SZILÁGYI, I. M.; SANTALA, E.; HEIKKILÄ, M.; PORE, V.; KEMELL, M.; NIKITIN, T.; TEUCHER, G.; FIRKALA, T.; KHRIACHTCHEV, L.; RÄSÄNEN, M.; RITALA, M.; LESKELÄ, M. Photocatalytic Properties of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanofibers prepared by Electrospinning and Atomic Layer Deposition. **Chemical Vapor Deposition**, [s. l.], v. 19, n. 4-6, p. 149–155, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cvde.201207037>>

TAMAKI, J.; ZHANG, Z.; FUJIMORI, K.; AKIYAMA, M.; HARADA, T.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Grain-Size Effects in Tungsten Oxide-Based Sensor for Nitrogen Oxides. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 141, n. 8, p. 2207–2210, 1994. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1149/1.2055088>>

TAMAKI, J.; ZHANG, Z.; FUJIMORI, K.; AKIYAMA, M.; HARADA, T.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Grain-Size Effects in Tungsten Oxide-Based Sensor for Nitrogen Oxides. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 141, n. 8, p. 2207–2210, 1994. b.

TAYLOR, G. I.; VAN DYKE, M. D. Electrically driven jets. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, [s. l.], v. 313, n. 1515, p. 453–475, 1969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0205>>

TEOH, L. G.; HON, Y. M.; SHIEH, J.; LAI, W. H.; HON, M. H. Sensitivity properties of a novel NO<sub>2</sub> gas sensor based on mesoporous WO<sub>3</sub> thin film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 96, n. 1, p. 219–225, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400503005288>>

TSUJI, M.; HASHIMOTO, M.; NISHIZAWA, Y.; KUBOKAWA, M.; TSUJI, T. Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution. **Chemistry – A European Journal**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 440–452, 2005. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1002/chem.200400417>>

URASINSKA-WOJCIK, B.; VINCENT, T. A.; CHOWDHURY, M. F.; GARDNER, J. W. Ultrasensitive WO<sub>3</sub> gas sensors for NO<sub>2</sub> detection in air and low oxygen environment. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 239, p. 1051–1059, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516313132>>

VAN DANG, T.; DUC HOA, N.; VAN DUUY, N.; VAN HIEU, N. Chlorine Gas Sensing Performance of On-Chip Grown ZnO, WO<sub>3</sub>, and SnO<sub>2</sub> Nanowire Sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 8, n. 7, p. 4828–4837, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.5b08638>>

VENABLES, D. S.; BROWN, M. E. Reduction of tungsten oxides with carbon. Part 2. Tube furnace experiments. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 282–283, p. 265–276, 1996. a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603196028134>>

VENABLES, D. S.; BROWN, M. E. Reduction of tungsten oxides with carbon. Part 1: Thermal analyses. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 282–283, p. 251–264, 1996. b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603195028145>>

VOGT, T.; WOODWARD, P. M.; HUNTER, B. A. The High-Temperature Phases of WO<sub>3</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 144, n. 1, p. 209–215, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459699981732>>

WAGNER, T.; WAITZ, T.; ROGGENBUCK, J.; FRÖBA, M.; KOHL, C.-D.; TIEMANN, M. Ordered mesoporous ZnO for gas sensing. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 515, n. 23, p. 8360–8363, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007003318>>

WANG, C.; SUN, R.; LI, X.; SUN, Y.; SUN, P.; LIU, F.; LU, G. Hierarchical flower-like WO<sub>3</sub> nanostructures and their gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 204, p. 224–230, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540051400923X>>

WANG, C.; YIN, L.; ZHANG, L.; XIANG, D.; GAO, R. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. **Sensors (Basel, Switzerland)**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 2088–2106, 2010. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22294916>>

WANG, G.; JI, Y.; HUANG, X.; YANG, X.; GOUMA, P.-I.; DUDLEY, M. Fabrication and Characterization of Polycrystalline WO<sub>3</sub> Nanofibers and Their Application for Ammonia Sensing. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 110, n. 47, p. 23777–23782, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp0635819>>

WANG, G.; QIN, Y.; DAI, J.; YANG, S.; MA, Y.; ZOU, T.; ROTHS, J.; YANG, M. Performance-enhanced optical fiber hydrogen sensors based on WO<sub>3</sub>-Pd<sub>2</sub>Pt-Pt composite film with controlled optical heating. **Optical Fiber Technology**, [s. l.], v. 52, p. 101979, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1068520019302706>>

WANG, M.; WANG, Y.; LI, X.; GE, C.; HUSSAIN, S.; LIU, G.; QIAO, G. WO<sub>3</sub> porous nanosheet arrays with enhanced low temperature NO<sub>2</sub> gas sensing performance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 316, p. 128050, 2020. a. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400520303993>>

WANG, M.; WANG, Y.; LI, X.; GE, C.; HUSSAIN, S.; LIU, G.; QIAO, G. WO<sub>3</sub> porous nanosheet arrays with enhanced low temperature NO<sub>2</sub> gas sensing performance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 316, p. 128050, 2020. b.

WANG, R.; ZHANG, W.; ZHU, W.; YAN, L.; LI, S.; CHEN, K.; HU, N.; SUO, Y.; WANG, J. Enhanced visible-light-driven photocatalytic sterilization of tungsten trioxide by surface-engineering oxygen vacancy and carbon matrix. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 348, p. 292–300, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471830799X>>

WANG, Z.; SUN, P.; YANG, T.; GAO, Y.; LI, X.; LU, G.; DU, Y. Flower-like WO<sub>3</sub> 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. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513006965>>

WETCHAKUN, K.; SAMERJAI, T.; TAMA EKONG, N.; LIEWHIRAN, C.; SIRIWONG, C.; KRUEFU, V.; WISITSORAAT, A.; TUANTRANONT, A.; PHANICHPHANT, S. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 160, n. 1, p. 580–591, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400511007556>>

WILLIAMS, D. E. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 1–16, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400599001331>>

WOODWARD, P. M.; SLEIGHT, A. W.; VOGT, T. Ferroelectric Tungsten Trioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 131, n. 1, p. 9–17, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459697972686>>

XIA, H.; WANG, Y.; KONG, F.; WANG, S.; ZHU, B.; GUO, X.; ZHANG, J.; WANG, Y.; WU, S. Au-doped WO<sub>3</sub>-based sensor for NO<sub>2</sub> detection at low operating temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 134, n. 1, p. 133–139, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540050800292X>>

XU, H.; GAO, J.; LI, M.; ZHAO, Y.; ZHANG, M.; ZHAO, T.; WANG, L.; JIANG, W.; ZHU, G.; QIAN, X.; FAN, Y.; YANG, J.; LUO, W. **Mesoporous WO<sub>3</sub> Nanofibers With Crystalline Framework for High-Performance Acetone Sensing**, 2019. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2019.00266>>

YAMAGUCHI, O.; TOMIHISA, D.; KAWABATA, H.; SHIMIZU, K. Formation and Transformation of WO<sub>3</sub> Prepared from Alkoxide. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 70, n. 5, p. C-94-C-96, 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05010.x>>

YAMAZOE, N.; SHIMANO, K. Receptor Function and Response of Semiconductor Gas Sensor. **Journal of Sensors**, [s. l.], v. 2009, p. 875704, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2009/875704>>

YANG, G.; ZHANG, Y.-M.; CAI, Y.; YANG, B.; GU, C.; ZHANG, S. X.-A. Advances in nanomaterials for electrochromic devices. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 49, n. 23,

- p. 8687–8720, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0CS00317D>>
- YANG, J.; LI, W.; LI, J.; SUN, D.; CHEN, Q. Hydrothermal synthesis and photoelectrochemical properties of vertically aligned tungsten trioxide (hydrate) plate-like arrays fabricated directly on FTO substrates. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 34, p. 17744–17752, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2JM33199C>>
- YANG, L.; MARIKUTSA, A.; RUMYANTSEVA, M.; KONSTANTINOVA, E.; KHMELEVSKY, N.; GASKOV, A. Quasi Similar Routes of NO<sub>2</sub> and NO Sensing by Nanocrystalline WO<sub>3</sub>: Evidence by In Situ DRIFT Spectroscopy. **Sensors**, v. 19, n. 15, p. 3405, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/s19153405>>
- YANG, Q.; WANG, J.; ZHANG, W.; LIU, F.; YUE, X.; LIU, Y.; YANG, M.; LI, Z.; WANG, J. Interface engineering of metal organic framework on graphene oxide with enhanced adsorption capacity for organophosphorus pesticide. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 313, p. 19–26, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716317934>>
- YAO, Y.; YUAN, J.; CHEN, X.; TAN, L.; GU, Q.; ZHAO, W.; CHEN, J. In situ construction and sensing mechanism of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> composite coatings based on the semiconductor heterojunctions. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 3580–3588, 2019. Disponível em: <<http://www.jmrt.com.br/en-in-situ-construction-sensing-mechanism-articulo-S2238785419300651>>
- YOFFE, A. D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. **Advances in Physics**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 173–262, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00018739300101484>>
- YOU, L.; SUN, Y. F.; MA, J.; GUAN, Y.; SUN, J. M.; DU, Y.; LU, G. Y. Highly sensitive NO<sub>2</sub> sensor based on square-like tungsten oxide prepared with hydrothermal treatment. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 157, n. 2, p. 401–407, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400511003686>>
- YU, J. J.; WANG, X. P.; LI, L. D.; HAO, Z. P.; XU, Z. P.; LU, G. Q. Novel Multi-functional Mixed-oxide Catalysts for Effective NO<sub>x</sub> Capture, Decomposition, and Reduction. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 17, n. 17, p. 3598–3606, 2007.
- YU, Y.; ZENG, W.; XU, M.; PENG, X. Hydrothermal synthesis of WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O with different nanostructures from 0D to 3D and their gas sensing properties. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, [s. l.], v. 79, p. 127–132, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947715303313>>
- ZHAO, P. **Syntheses , structures and characterizations of novel arsenotungstates**. 2015. University of Bremen, [s. l.], 2015. Disponível em: <<https://elib.suub.uni-bremen.de/edocs/00104700-1.pdf>>
- ZHENG, H.; OU, J. Z.; STRANO, M. S.; KANER, R. B.; MITCHELL, A.; KALANTAR-ZADEH, K. Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 21, n. 12, p. 2175–2196, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>>

ZHU, L. F.; SHE, J. C.; LUO, J. Y.; DENG, S. Z.; CHEN, J.; XU, N. S. Study of Physical and Chemical Processes of H<sub>2</sub> Sensing of Pt-Coated WO<sub>3</sub> Nanowire Films. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 114, n. 36, p. 15504–15509, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp106460w>>

## 8. APÊNDICE – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

1. MORAIS, PAULO V.; SUMAN, PEDRO H.; SILVA, RANILSON A.; ORLANDI, MARCELO O. High gas sensor performance of WO<sub>3</sub> nanofibers prepared by electrospinning. **Journal Of Alloys and Compounds**, v. 864, p. 158745-158753, 2021.
2. MORAIS, PAULO V.; SILVA, ANIELLE C. A.; DANTAS, Noelio O.; SCHÖNING, MICHAEL J.; SIQUEIRA, JOSÉ R. Hybrid Layer-by-Layer Film of Polyelectrolytes-Embedded Catalytic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals as Sensing Units in Capacitive Electrolyte-Insulator-Semiconductor Devices. **Physica Status Solidi (A)**, v. 216, p. 1900044, 2019.
3. RODRIGUES, RAUL T.; MORAIS, PAULO V.; NORDI, CRISTINA S. F.; SCHÖNING, MICHAEL J.; SIQUEIRA, JOSÉ R.; CASELI, Luciano. Carbon Nanotubes and Algal Polysaccharides To Enhance the Enzymatic Properties of Urease in Lipid Langmuir-Blodgett Films. **Langmuir**, v. 34, p. 3082-3093, 2018.
4. MORAIS, PAULO V.; GOMES, VANDERLEY F.; SILVA, ANIELLE C. A.; DANTAS, Noelio O.; SCHÖNING, MICHAEL J.; SIQUEIRA, JOSÉ R. Nanofilm of ZnO nanocrystals/carbon nanotubes as biocompatible layer for enzymatic biosensors in capacitive field-effect devices. **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 12314-12325, 2017.
5. SCHOLL, FABIO A.; MORAIS, PAULO V.; GABRIEL, Rayla C.; SCHÖNING, MICHAEL J.; SIQUEIRA, JOSÉ R.; CASELI, Luciano. Carbon Nanotubes Arranged As Smart Interfaces in Lipid Langmuir-Blodgett Films Enhancing the Enzymatic

Properties of Penicillinase for Biosensing Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p. 31054-31066, 2017.