

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

Tarcísio Micheli Perfecto

Sensores à base de óxido de grafeno reduzido-WO<sub>3</sub> e Ag-WO<sub>3</sub> obtidos por spray ultrassônico assistido por micro-ondas e depositados em substratos flexíveis para detecção de compostos orgânicos voláteis

> São José do Rio Preto 2018

Tarcísio Micheli Perfecto

Sensores à base de óxido de grafeno reduzido-WO<sub>3</sub> e Ag-WO<sub>3</sub> obtidos por spray ultrassônico assistido por micro-ondas e depositados em substratos flexíveis para detecção de compostos orgânicos voláteis

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

Financiadora: FAPESP - 2016/04371-1

Orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

São José do Rio Preto 2018 Perfecto, Tarcísio Micheli

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

71 f. : il.

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

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

CDU - 547.313

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE UNESP - Campus de São José do Rio Preto

# Tarcísio Micheli Perfecto

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

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

Financiadora: FAPESP – 2016/04371-1

# Comissão Examinadora

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

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

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos UNESP – Rio Claro

> São José do Rio Preto 5 de março de 2018

#### AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

## RESUMO

O presente trabalho estuda a influência da combinação dos métodos de nebulização por spray ultrassônico (NSU) e hidrotérmico assistido por microondas (HAM) para a síntese de materiais com fase cristalina ortorrômbica de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e de seus compósitos com nanopartículas de prata ou óxido de grafeno reduzido (RGO), na proporção de 1, 5 e 10% em massa em relação a WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, sendo aplicados como sensores para diferentes compostos orgânicos voláteis, em destaque isopropanol, na faixa de partes por milhão (ppm). As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados de DRX, FEG-MEV e MET ajudaram a compreender o mecanismo de formação e crescimento dos materiais, bem como sua pureza. Com as técnicas TG e FTIR, foi possível estudar a estabilidade térmica dos materiais, bem como verificar a presença do RGO nos materiais. Para estudar o desempenho dos materiais como sensor, foi realizada a confecção de eletrodos interdigitais em polietileno tereftalato (PET), e a deposição dos materiais nesses eletrodos. Os materiais foram expostos a acetona, etanol, isopropanol, ácido acético e metanol, para determinar sua seletividade. Os materiais apresentaram boa seletividade para isopropanol. Foi realizado teste de sensibilidade dos materiais expondo-os a isopropanol em uma faixa de concentração de 1 – 200 ppm em condições de temperatura ambiente e 55% U.R. (umidade relativa). Pode-se concluir que o compósito 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O apresentou а maior sensibilidade, com resposta (Resistênciavoc/Resistênciaar) de 1,2 para 1 ppm e de 8,6 para 200 ppm e que o compósito 1%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O apesar de apresentar sensibilidade inferior ao compósito de RGO (1,13 para 1 ppm e 5,97 para 200 ppm), apresentou a melhor seletividade frente a diferentes VOCs.

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

# ABSTRACT

The present work studies the influence of a combination of the ultrasonic spray nozzle (USN) and microwave-assisted hydrothermal (MAH) methods for the formation of new materials with the single orthorhombic crystalline phase of WO3 0.33H2O. The composites of this materials with silver or reduced graphene oxide(RGO) was studied, in the proportion of 1, 5 and 10% by mass in relation to the material. The materials (WO3.0.33H2O, RGO-WO3.0.33H2O, and Ag-WO3.0.33H2O) was applied as sensors for different volatile organic compounds, in particular, isopropanol, in the parts per million (ppm) range. The synthesized samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results of XRD, FE-SEM and TEM helped to understand the growth mechanism of the material as well as their purity. With the TG and FTIR techniques, it was possible to study the thermal stability of the materials, as well as to verify the presence of the RGO in the materials. To investigate the performance of the materials as a sensor, we made the interdigital electrodes in polyethylene terephthalate (PET), and the deposition of the materials in these electrodes. The materials were exposed to acetone, ethanol, isopropanol, acetic acid and methanol to determine their selectivity. The materials showed good selectivity for isopropanol. Sensitivity testing of the materials was carried out by exposing them to isopropanol in a concentration range of 1 - 200 ppm at ambient temperature and 55% U.R. It can be concluded that the composite of 5%-RGO-WO3.0.33H2O presented the highest sensitivity, with a response of 1.2 to 1 ppm and 8.6 to 200 ppm. The composite of 1%-Ag-WO3.0.33H2O despite having lower sensitivity to RGO composite (1.13 to 1 ppm and 5.97 to 200 ppm), showed the best selectivity against different VOCs.

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

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Moléculas de VOCs sendo exalados na respiração13
Figura 2 – Via cetogênica e conversão de acetona a isopropanol via álcool desidrogenase
Figura 3 – Mecanismo geral de resposta e composição de OMS do tipo-n quando expostos a VOCs redutores
Figura 4 – Mudança da fase cristalina de WO <sub>3</sub> promovida pelo aquecimento 19
Figura 5 – Ilustração da rota de obtenção de óxido de grafeno reduzido partindo de grafite
Figura 6 - Mecanismo de sensibilização eletrônica de um OMS por um MCat, alterando a camada de depleção. O mecanismo é demonstrado em atmosfera de ar e em presença de VOC redutor
Figura 7 – Ilustração da comparação do aquecimento promovido pela radiação micro-ondas e pelo método de aquecimento convencional
Figura 8 – Ilustração de substrato interdigital flexível funcionando como sensor de gás
Figura 9 – Esquema geral da montagem do aparato para a síntese pela união dos métodos de NSU e HAM. (a) Bomba seringa, (b) ponteira de spray ultrassônico, (c) gerador de ultrassom, (d) agitador magnético, (e) forno de micro- ondas, (f) amostra final
Figura 10 – (a – c) Fotografia das trilhas de prata impressas em PET, (d – e) fotos em detalhes dos interdigitais, (f – h) microscopia ótica dos interdigitais 34
Figura 11 – Ilustração do sistema de medida sensora para VOCs a temperatura ambiente
Figura 12 – Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas variando-se os parâmetros de tempo e temperatura
Figura 13 - Digratogramas de raios-x dos compósitos de RGO-WO <sub>3</sub> ·0.33H <sub>2</sub> O de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura
Figura 14 - Digratogramas de raios-x dos compósitos de Ag-WO <sub>3</sub> ·0.33H <sub>2</sub> O de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura
Figura 15 - Espetro de infravermelho dos compósitos de RGO-WO <sub>3</sub> ·0.33H <sub>2</sub> O de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura
Figura 16 - Espetro Raman dos compósitos de RGO-WO3·0.33H2O de 1, 5, 10% e da amostra pura na região do RGO
Figura 17 - Espetro de infravermelho dos compósitos de Ag-WO <sub>3</sub> ·0.33H <sub>2</sub> O de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura40
Figura 18 – Análise termogravimétrica dos compósitos de RGO-WO <sub>3</sub> ·0.33H <sub>2</sub> O de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura

Figura 20 - Imagens de FEG-MEV do (a) WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O puro, (b) 1%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (c) 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e (d) 10%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O ..... 43

Figura 21 - Imagens de FEG-MEV do (a) WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O puro, (b) 1%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (c) 5%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e (d) 10%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O......44

Figura 22 – Imagens de MET de (a)  $WO_3 \cdot 0.33H_2O_1$ , (b) 1%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O_1$ 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (d) 10%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (e) 1%-Ag-(C) WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (f) 5%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e (g) 10%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O. Imagens de alta magnificação de MET de (h) WO<sub>3</sub> 0.33H<sub>2</sub>O, (i) 1%-RGO-WO<sub>3</sub> 0.33H<sub>2</sub>O, 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (k) 10%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (j) (I) 1%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (m) 5%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e (n) 10%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O. Padrão de SAED de (o) WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (p) 1%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (q) 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (r) 10%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (s) 1%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, (t) 5%-

Figura 24 - Esquema de crescimento e formação de RGO-WO $_3$ ·0.33H<sub>2</sub>O pela união dos métodos de NSU e HAM. (a) formação de agregados de GO-H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> promovido pelo método de NSU, (b) cristalização da fase ortorrômbica de WO $_3$ ·0.33H<sub>2</sub>O e redução de GO a RGO e formação do compósito RGO-WO $_3$ ·0.33H<sub>2</sub>O pelo método HAM.

Figura 26 – Gráfico de seletividade da amostra pura em comparação com os compósitos de RGO-WO<sub>3</sub> $\cdot$ 0.33H<sub>2</sub>O de 1, 5 e 10%......50

Figura 27 - Gráfico de seletividade da amostra pura em comparação com os compósitos de Ag-WO<sub>3</sub> $\cdot$ 0.33H<sub>2</sub>O de 1, 5 e 10%......51

Fig	jura 3	32 - G	ráfico	de resposta	a para i	isopropano	ol na f	aixa d	e concer	ntraç	ão c	le 1	
_	200	ppm	das	amostras	WO <sub>3</sub> .	0.33H <sub>2</sub> O,	1%-A	.g-WC	3·0.33H₂	О,	5%-	-Ag-	•
W	J₃·0.	33H <sub>2</sub> C	) e 10	%-Ag-WO₃·	0.33H <sub>2</sub>	20						55	
											~		

# LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

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

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	, 11
1.1	Introdução	, 11
1.2	Revisão Bibliográfica	. 13
	1.2.1 Compostos Orgânicos Voláteis	. 13
	1.2.2 Óxidos metálicos semicondutores químio-resistivos	. 15
	1.2.3 Trióxido de tungstênio e seus hidratos cristalinos	. 18
	1.2.4 Óxido de grafeno reduzido: Síntese e propriedades	. 20
	1.2.5 Metais catalisadores	. 22
	1.2.6 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas e nebulização por sp ultrassônico	<b>ray</b> . 24
	1.2.7 Substratos interdigitais flexíveis e descartáveis	. 26
2.	OBJETIVO	. 28
3.	MATERIAL E MÉTODOS	. 28
3.1	Material	. 28
	3.1.1 Reagentes	. 28
	3.1.2 Instrumentos	. 28
3.2	Métodos	. 30
	3.2.1 Síntese do óxido de grafite	. 30
	3.2.2 Montagem do sistema de síntese por NSU-HAM	. 30
	3.2.3 Síntese das estruturas de WO <sub>3</sub> ·0.33H <sub>2</sub> O	. 31
	3.2.4 Síntese dos compósitos RGO-WO3·0.33H2O	. 32
	3.2.5 Síntese dos compósitos de Ag-WO <sub>3</sub> ·0.33H <sub>2</sub> O	. 33
	3.2.6 Confecção dos interdigitais e preparo do sensor	. 33
	3.2.7 Montagem do sistema de medidas desempenho dos materiais co sensor	mo . 34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	. 36
4.1	Caracterização dos materiais	. 36
	4.1.1 Difratometria de Raios-X	. 36
	4.1.2 Espectrofotometria na Região do Infravermelho e Raman	. 38
	4.1.3 Análise Termogravimétrica	. 40
	4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão Campo	de . 43

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

# 1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 1.1 Introdução

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

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

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

Como alternativa, o uso de óxidos metálicos semicondutores (OMS) tem sido proposto para sua aplicação como sensores de gases e VOCs (BARSAN; KOZIEJ; WEIMAR, 2007; FINE et al., 2010; SHANKAR et al., 2015). Dentre os OMS, diversos materiais têm apresentado um ótimo desempenho como sensores de VOCs, com excelentes tempos de resposta e recuperação, além de ótima seletividade. Entre esses materiais, destacam-se sensores de etanol (ZITO, C. A. C. A.; PERFECTO; VOLANTI, 2017), isopropanol (LI, S. H. et al., 2016) e acetona (LI, Xiaowei et al., 2015). A grande limitação associado a esses sensores é a necessidade de altas temperaturas (>100 °C) para ativar o OMS, permitindo que ele responda como sensor para esses compostos, o que acaba dificultando sua aplicação. Por outro lado, é reportado na literatura o uso de OMS baseados em trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>) como sensores de gás (NO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>) (JIE et al., 2015; NGUYEN; DANG; NGUYEN, 2015), a temperatura ambiente, porém, há poucos trabalhos apresentando resultados para VOCs a temperatura ambiente.

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

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

Nesse trabalho, propôs-se pela primeira vez na literatura, a combinação dos métodos nebulização por spray ultrassônico (NSU) e hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) para o preparo e síntese de compósitos de RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e sua deposição em substratos flexíveis para detecção de VOCs a temperatura ambiente e na presença de umidade.



Figura 1 - Moléculas de VOCs sendo exalados na respiração.

Fonte: Autor desse trabalho.

## 1.2 Revisão Bibliográfica

## 1.2.1 Compostos Orgânicos Voláteis

Compostos orgânicos voláteis são definidos como qualquer composto orgânico que possua alta pressão de vapor sob condições normais de pressão e temperatura passando facilmente para o estado gasoso. Exemplo disso são os álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos de cadeia curta e aromáticos. Detectar esses compostos na fase volátil é de grande interesse. Além de garantir a segurança nos ambientes, sejam eles internos ou externos, garante uma melhora na qualidade de vida das pessoas, minimiza a emissão de poluentes e garante o controle da qualidade do ar (WOLKOFF, 1995). Os VOCs estão presentes também na respiração humana. O ar exalado na respiração contém basicamente nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, água e traços de VOCs. Os VOCs encontrados na respiração estão em concentrações muito baixas, na faixa de ppb (partes por bilhão) à ppm (partes por milhão) (PHILLIPS et al., 1999). Esses VOCs, podem estar correlacionados com a exposição do indivíduo a um ambiente contendo o VOC, metabolitos gerados no organismo, alimentação, vícios, e em destaque, certas doenças.

Quando um VOCs está correlacionado a uma doença, podemos chamalo de biomarcador. Diversos trabalhos recentes têm sido publicados correlacionando certos VOCs com doenças, funcionando assim como biomarcadores (JONES, A. E.; SUMMERS, 2000; PATEL, 2012). Exemplos de biomarcadores de algumas doenças, a acetona e o isopropanol estão associados ao diabetes (ANGELICA; FONG, 2008; JONES, A. E.; SUMMERS, 2000), tolueno ao câncer de pulmão (DROZ; GUILLEMIN, 1986; ROSS, 2008), e a 2-butanona à desregulação das funções do fígado e câncer de fígado (VELDE, VAN DEN et al., 2008).

Como exemplo, a origem da acetona e isopropanol em pessoas com diabetes é ilustrada na **Figura 2**. Como diabéticos não possuem insulina suficiente para metabolizar a glicose, o metabolismo de carboidratos é limitado e as células partem para as reservas de energia na gordura, via rota oxidativa. A via principal do metabolismo de carboidratos é afetada, isso acaba gerando um acumulo de corpos cetônicos, em particular acetona, que é convertida em isopropanol via álcool desidrogenase (JONES, A. E.; SUMMERS, 2000; LEBOVITZ, 1995).

Quando esses VOCs são exalados na respiração de pessoas doentes, encontram-se em concentrações acima do normal. Por exemplo, a quantidade de acetona exalada por pacientes com diabetes excede 1,8 ppm, o que é de 2–6 vezes mais elevado do que em pessoas saudáveis (0,3–0,9 ppm) (RYABTSEV et al., 1999; SMITH et al., 2011). Assim, a sensibilidade de detecção de acetona abaixo de 1 ppm é necessária para um diagnóstico preciso de diabetes.



Figura 2 – Via cetogênica e conversão de acetona a isopropanol via álcool desidrogenase.

Fonte: Adaptação da figura disponível em: <u>http://www.namrata.co/ketosis-part-1/</u>, acesso em: Abril de 2017.

#### 1.2.2 Óxidos metálicos semicondutores químio-resistivos

Sensor químio-resistivo é todo material que possui uma camada sensitiva que reage com algum agente químico, e essa interação pode ser detectada e convertida em um sinal eletrônico mensurável. Os óxidos metálicos semicondutores (OMS) apresentam essa característica. Esses materiais quando expostos a um gás ou volátil oxidante ou redutor, tem sua resistência alterada, e essa mudança de resistividade pode ser detectada (YAMAZOE, 2005). Os óxidos metálicos semicondutores têm sido investigados intensamente por diversos grupos que estudam sensores de gás. Sua grande atenção deve-se pelo fato desses materiais possuírem aplicação como sensores de gás em condições brandas (baixa pressão e temperatura) a um baixo custo, produção versátil, uso simplificado, possibilidade de miniaturização, e possuem uma vasta gama de aplicação na detecção de diversos gases e compostos orgânicos voláteis (KIM, Y. S. et al., 2005; WANG, C. et al., 2010).

Trabalhos tem apresentado resultados significativos na aplicação de OMS como sensores. Por exemplo, materiais à base de WO<sub>3</sub> com morfologia controlada de esferas ocas têm sido aplicados como sensores de NO<sub>2</sub> a baixas temperaturas (<200 °C), obtendo repostas extremamente altas para concentrações na faixa de ppb (LI, Jinwei et al., 2015). Compósitos funcionalizados de WO<sub>3</sub> com grafeno foram testados e apresentaram um grande potencial no diagnóstico de doenças (CHOI, S.-J. J. et al., 2014). Compósitos de RGO-SnO<sub>2</sub> foram testados em alta concentração de umidade como sensores de etanol e apresentaram um resultado extremamente promissor (ZITO, C. A. C. A.; PERFECTO; VOLANTI, 2017). Sensores à base de CuO preparados por método hidrotérmico foram aplicados como sensor de VOCs e apresentaram detecção abaixo de 1 ppm (XIA et al., 2014). Além desses, inúmeros outros materiais tem apresentado potencial como sensores, entre eles Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, SrO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O (KANAZAWA et al., 2001).

O funcionamento de um OMS como sensor, é baseado em reações de superfície do material. Quando exposto a uma atmosfera de ar, espécies de oxigênio reagem com a superfície do material, criando uma camada sensora. Essa camada, ao reagir com gases oxidantes ou redutores, acarretam em uma mudança na estrutura eletrônica do material, modificando sua condução e gerando produtos de reação. O mecanismo geral de funcionamento de um sensor de VOCs baseado em OMS do tipo-n é exemplificado na **Figura 3**.



Figura 3 – Mecanismo geral de resposta e composição de OMS do tipo-n quando expostos a VOCs redutores.



De forma geral, um OMS do tipo-n quando exposto a uma atmosfera contendo O<sub>2</sub>, é submetido a reações na sua superfície com o O<sub>2</sub> e elétrons (e<sup>-</sup>) do seu *bulk* condutor. Ao reagir, espécies de oxigênio são adsorvidas na superfície do material (no exemplo O<sup>-</sup>), consumindo os elétrons da região condutora, dando origem a uma camada de depleção, sendo essa a região com propriedades sensoras do material. Ao reagir com um VOC, as espécies de oxigênio são consumidas, tendo como produtos CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e elétrons são devolvidos para região condutora, fazendo com que ela aumente. Essa mudança no tamanho da região condutora pode ser detectada como mudança de resistência do material. Nesse caso, a resistência do material deve diminuir quando for exposto a VOCs redutores.

Para os OMSs sensores de gás, existem diferentes parâmetros que precisam ser monitorados para garantir e estudar a qualidade, eficiência e performance da medida sensora. Entre elas estão:

- Condutância e Resistência: O parâmetro inicial e mais importante, ele que define a medida, é o sinal eletrônico associado a interação química.
- Linha de base: É importante controlar a linha de base, ou seja, a resistência/condutância onde não há interação com a substância, para saber se a dessorção da substância no material está sendo efetiva.

- Resposta sensora: A razão entre a variação da resistência, ou condutividade, e a concentração da substância a ser mensurada são de extrema relevância. Essa resposta é definida como (S em analito)/(S em ar), onde S é a condutância (JONES, T. A., 1987).
- Tempo resposta: O tempo necessário para que o sinal atinja o último valor de condutância, sendo esse determinado no caso de o sensor ter aplicabilidade ou não.
- Seletividade: A razão entre a resposta do gás alvo e a resposta de possíveis espécies interferentes.
- Estabilidade: As reações químicas que ocorrem na superfície do material ao acontecer a interação podem gerar problemas a longo prazo (produtos tóxicos da degradação catalítica).

No entanto, OMS sensores para gás possuem alguns problemas, como temperatura de operação, desativação por umidade, baixa seletividade e estabilidade. Além disso, em alguns casos a reação com certos gases causa uma ação não reversível do material, fazendo com que ele não volte para a sua condição inicial, desativando o sensor (MORRISON, 1987). Nesse contexto, a busca por materiais que contornem tais dificuldades têm sido o foco de trabalhos da literatura (HU et al., 2014; MIAO et al., 2015; PRADHAN et al., 2015).

## 1.2.3 Trióxido de tungstênio e seus hidratos cristalinos

Dentre os OMSs, um material que se destaca é o trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>) e seus hidratos cristalinos. Diversos trabalhos têm demostrado um grande potencial desse material como sensor de gás, principalmente para acetona (KIM, N.-H. et al., 2016;WANG, Z. et al., 2013, 2014;ZHANG, H. et al., 2014). Dentre as vantagens apresentadas para os materiais a base de WO<sub>3</sub> está a sua baixa temperatura de operação e alta sensibilidade e seletividade para VOCs (CHEN et al., 2013; KIM, N.-H. et al., 2016).

O WO<sub>3</sub> possui uma vasta gama de aplicações além de sensor de gás. Possuí propriedades super-hidrofóbicas, atividade fotocatalítica, boa performance em baterias, conversão de energia solar, proteção ambiental e estoque de energia (YIN et al., 2013).

O WO<sub>3</sub> possui estruturas cristalinas bem variadas, e é melhor descrito em um campo tridimensional de seu octaedro WO<sub>6</sub>. Todos seus polimorfos podem ser descritos como uma estrutura do tipo ReO3 com diferentes graus de distorções estruturais devido a inclinação do octaedro rígido [WO6] ou ao deslocamento do íon tungstênio do octaedro (WALKINGSHAW; SPALDIN; ARTACHO, 2004). A estrutura do WO<sub>3</sub> tem uma dependência direta com a temperatura, como por exemplo, passa da fase ortorrômbica WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O estável a temperatura ambiente para a fase hexagonal h-WO3 com aquecimento a 400 °C (Figura 4) (PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016). Diversas fases cristalinas têm sido reportadas na literatura e cada fase apresenta características próprias, como sensibilidade, seletividade, baixa temperatura de operação e baixa suscetibilidade ao efeito negativo da água (GAO et al., 2012; GERAND et al., 1979; ZHENG, H. et al., 2011). Além dos óxidos, os hidratos cristalinos de WO3 tem tido destaque, por possuírem propriedades diferentes dos óxidos puros e terem apresentado bons resultados como sensores à temperatura ambiente (AYYAPPAN; RANGAVITTAL, 1997; BALÁZSI, Cs, 1999; BALÁZSI, Csaba; PFEIFER, 2002; GERAND; NOWOGROCKI; FIGLARZ, 1981; GOTIĆ et al., 2000; PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016).



Figura 4 – Mudança da fase cristalina de WO<sub>3</sub> promovida pelo aquecimento.

Fonte: Autor desse trabalho.

Os principais hidratos cristalinos de WO<sub>3</sub> são WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (AYYAPPAN; RANGAVITTAL, 1997; GERAND; NOWOGROCKI; FIGLARZ, 1981; MIAO et al., 2015). Trabalhos recentes sobre o hidrato cristalino WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O tem demonstrado grande potencialidade de aplicação em diversas áreas, inclusive como sensor de gás a temperatura ambiente (LI, Jiayin et al., 2013; PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016; ZHENG, Y. et al., 2014). Não obstante, diferentes modificações vêm sido propostas para aprimorar a performance do material como sensor de gás, como sua seletividade e sensibilidade. Entre as modificações propostas está a modificação com compostos de grafeno (BAI et al., 2015; ZHANG, H. et al., 2014; ZHENG, W. et al., 2009), metais nobres (CHEN et al., 2013; DING et al., 2015; DONG et al., 2014; ZHENG, W. et al., 2009) e novos métodos de síntese (BAI et al., 2015; SALMAOUI; SEDIRI; GHARBI, 2010).

#### 1.2.4 Óxido de grafeno reduzido: Síntese e propriedades

Recentemente, materiais à base de grafeno têm sido propostos para preparação de sensores químicos (ZOU et al., 2013). O grafeno constitui-se como uma monocamada de grafite e tem atraído grande interesse nos últimos anos, devido as suas propriedades únicas de sua estrutura bidimensional (2D) (MEYER et al., 2007). Suas excelentes propriedades físicas e químicas (GEIM, 2009) incluem: alta condutividade térmica e elétrica, alta área de superfície e alta sensitividade às perturbações elétricas pela adsorção de moléculas de gás devido a sua espessura ultrafina (SCHEDIN et al., 2007).

O método desenvolvido por Hummers e Offeman propõe a oxidação do grafite usando uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio (HUMMERS et al., 1958). Esse processo químico rompe a ligação sp<sup>2</sup> da rede e introduz grupos hidroxila ou epóxido no plano basal (MATTEVI et al., 2009), enquanto que grupos como carbonila, carboxila, lactona, fenol e quinona se anexam às bordas. A introdução de tais grupos funcionais torna o GO (óxido de grafite) extremamente hidrofílico, permitindo sua dispersão em solventes polares (LI, Z. et al., 2015), especialmente em água (LI, Xiaolin et al., 2008).



Figura 5 – Ilustração da rota de obtenção de óxido de grafeno reduzido partindo de grafite.

Fonte: Autor desse trabalho.

A posterior redução do GO a óxido de grafeno reduzido (RGO), eliminando os grupos funcionais, é uma das formas mais comuns de se obter estruturas de grafeno. Esse processo permite a recuperação das características, estrutura e desempenho do grafeno (LI, Z. et al., 2015), além de ser uma forma de produção em grande quantidade a baixo custo (YUAN; SHI, 2013). Entretanto, obtêm-se um material defeituoso, o que é desejável para aplicação como sensores de gás, pois defeitos estruturais são geralmente favoráveis para adsorção de gás. O procedimento geral para obtenção de RGO é ilustrado na **Figura 5.** 

Para redução do GO, diversos métodos são propostos, como a redução química, utilizando hidrazina (GÓMEZ-NAVARRO et al., 2007), hidreto (BOURLINOS et al., 2003), e hidroquinona (BOURLINOS et al., 2003). Além disso, a redução do GO simultaneamente à formação de partículas de OMSs também tem sido reportada, sendo que o processo de redução é atribuído à radiação micro-ondas combinada com o poder de redução do solvente utilizado (NERI et al., 2013). Dessa forma, é possível o preparo do compósito WO<sub>3</sub>-RGO em uma única etapa pelo método de micro-ondas.

Com efeito, o RGO pode influenciar positivamente o desempenho dos sensores à base de WO<sub>3</sub> pela atuação como aceptor de elétrons advindos das estruturas de WO<sub>3</sub> que resulta na alteração no gap de energia do WO<sub>3</sub>, além da facilitação da interação entre o WO<sub>3</sub> e os vapores dos VOCs por interações químicas do tipo  $\pi$ - $\pi$  (CHOI, S.-J. J. et al., 2014). Além disso, pode manter a dispersão e dificultar a aglomeração dos materiais, aumentando a área superficial do compósito (SCHEDIN et al., 2007; WANG, H.-X. et al., 2013; YAVARI; KORATKAR, 2012; YUAN; SHI, 2013). Assim, os principais benefícios dos compósitos OMS-RGO no desempenho dos dispositivos sensores seriam o

aumento o processo de adsorção nos dispositivos, o aumento da sensibilidade, reversibilidade e limites de detecção dos dispositivos e detecção dos VOCs em condições adversas de pressão e temperatura (BASU; BHATTACHARYYA, 2012; UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014; YAVARI; KORATKAR, 2012; YUAN; SHI, 2013). Nesse sentido, outra propriedade importante e desejável conferida pelo RGO na sensibilidade dos OMSs é a possibilidade de detecção de gases a temperatura ambiente em decorrência das suas propriedades eletrônicas (GHOSH et al., 2015; JIE et al., 2015; MENG et al., 2015; ZHANG, D. et al., 2015).

#### 1.2.5 Metais catalisadores

De modo a melhorar a resposta do sensor de gás, bem como a cinética de recuperação, metais catalisadores (MCats) tais como Pt (FU et al., 2013), Pd (KOLMAKOV et al., 2005; YANG et al., 2010), Ag (DING et al., 2015; XU et al., 2013) e Au (VALLEJOS et al., 2013) têm sido introduzidos para funcionalizar as superfícies de OMS. Estes catalisadores podem afetar significativamente o comportamento de detecção de um sensor de gás e portanto resultar em respostas mais rápidas e menores tempos de recuperação, com aumento da sensibilidade ou seletividade, atrelada a uma melhor reprodutibilidade (2005; XU et al., 2013). Logo, a síntese de sensores com distribuição homogênea destas pequenas partículas catalisadoras na superfície do sensor pode melhorar drasticamente a sensibilidade, contudo o teor de metal catalisador, assim como a dispersão das nanopartículas na superfície do OMS, configura um problema que deve ser resolvido.

Dois mecanismos diferentes são propostos para explicar a influência do MCat na superfície do OMS: sensibilização eletrônica e sensibilização química (GÖPEL; SCHIERBAUM, 1995; MORRISON, 1987; YAMAZOE, 1991). No primeiro caso, o metal em seu estado oxidado atua como forte aceptor de elétrons do OMS, induzindo a uma depleção eletrônica da camada de carga espacial próximo a interface, alterando o nível de Fermi. Ao reagir com um gás analito redutor, o metal é reduzido liberando de volta os elétrons para o semicondutor, como demonstrado na **Figura 6**.



Figura 6 - Mecanismo de sensibilização eletrônica de um OMS por um MCat, alterando a camada de depleção. O mecanismo é demonstrado em atmosfera de ar e em presença de VOC redutor.

Fonte: Autor desse trabalho.

Já na sensibilização química, as nanopartículas de MCat na superfície fornecem sítios específicos de adsorção e ativação para o gás analito, tendo como resultado fragmentos ativados, os quais fluem para o semicondutor e reagem com o oxigênio ionosorvido. Assim, a camada da superfície com oxigênio é diminuída e há uma alteração na condutância, enquanto as próprias nanopartículas permanecem inalteradas.

De modo a exemplificar o desempenho catalítico do MCat, tubos de WO<sub>3</sub> funcionalizados com nanopartículas de Pt foram aplicados para detecção de acetona visando diagnóstico de diabetes (CHOI, S.-J. et al., 2013). Essa heteroestrutura apresentou excelente resposta sensora para acetona, sendo possível a detecção de 0,12 ppm do gás, além da maior seletividade à acetona comparado a outros gases de estudo como tolueno, etanol e H<sub>2</sub>S. Nesse contexto, a prata vem sendo escolhida entre os metais nobres utilizados como MCats como uma alternativa de preparação de sensores de menor custo (DING

et al., 2015; RAI et al., 2015), atrelado à sua facilidade de preparação (PAN et al., 2013).

As nanopartículas (NPs) deste metal melhoram o desempenho dos sensores de WO<sub>3</sub> pelo aumento da seletividade e também pela redução da temperatura de operação. O possível mecanismo para essa propriedade está atrelado ao fato das NPs de Ag atuarem como sítios de adsorção seletiva das moléculas do gás analito. Ademais, os defeitos Schottky na interface Ag-WO<sub>3</sub> podem reduzir a energia de ativação e acelerar a taxa de reação, resultando na melhoria na resposta sensora (CHEN et al., 2013).

Além disso, a aplicação de heteroestruturas de Ag-WO<sub>3</sub> demonstrou possibilidade para detecção de NO (CHEN et al., 2013), e NO<sub>2</sub> (WANG, Y. et al., 2016), a temperaturas relativamente baixas (inferiores a 100 °C), inclusive obtendo-se resposta sensora à temperatura ambiente.

Para deposição das nanopartículas de MCats na superfície dos OMS, diversos métodos têm sido propostos, como: evaporação de Au e Pt em WO<sub>3</sub> por deposição por vapor químico (VALLEJOS et al., 2013), deposição de Au e Pt em microbastões de ZnO por síntese assistida por aminoácidos,(LIU et al., 2010) evaporação de Ag por feixe eletrônico em nanofios de SnO<sub>2</sub> (HWANG et al., 2011), deposição de Pt sobre fibras de SnO<sub>2</sub> pelo método poliol (SHIN et al., 2013). Entretanto, alguns desses métodos são caros ou deixam resíduos indesejados de moléculas orgânicas na superfície do OMS. Como alternativa a esses métodos de deposição, é possível realizar a síntese do compósito de Ag-WO<sub>3</sub> utilizando-se NaBH<sub>4</sub> como redutor. Esse material promove a formação de nano-partículas do metal devido a sua ação redutora instantânea.

1.2.6 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas e nebulização por spray ultrassônico

Métodos de síntese química assistidos por micro-ondas têm sido propostos para a obtenção de estruturas de OMS altamente porosos, o que resulta em alta sensibilidade a vapores de VOCs (GUO et al., 2012; HOA; EL-SAFTY, 2011; LOU et al., 2013; WANG, D. et al., 2013). Essas estruturas podem contribuir com o aumento do número de sítios de reação da superfície, permitindo a fluidez da densidade eletrônica através do volume total das partículas dos óxidos, ao invés de apenas uma camada de depleção estreita oriundas das secções transversais nanométricas.

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) tem como princípio de funcionamento a interação das ondas eletromagnéticas de forma homogênea e seletiva com os dipolos elétricos do solvente que instantaneamente promove um aquecimento do sistema, elevação da pressão e solubilidade, como ilustrado na **Figura 7** (HAYES, 2002).

Estudos recentes apontam as vantagens da cristalização de OMS via reações assistidas por micro-ondas (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010; LU et al., 2013; NUCHTER et al., 2004; PAN et al., 2013; POLSHETTIWAR; NADAGOUDA; VARMA, 2009; POLSHETTIWAR; VARMA, 2010; SHI; SONG; ZHANG, 2013). Dentre as vantagens deste processo podem ser citadas: a formação simultânea de vários núcleos sem sofrer efeitos térmicos, a ativação seletiva do precursor alvo para iniciar a nucleação e o subsequente crescimento e a reprodutibilidade da síntese.



Figura 7 – Ilustração da comparação do aquecimento promovido pela radiação micro-ondas e pelo método de aquecimento convencional.

Fonte: Autor desse trabalho.

A irradiação de micro-ondas também tem sido utilizada para crescimento de nanoestruturas de OMS na superfície do RGO (LI, L. et al., 2012; SHI; SONG; ZHANG, 2013; XIANG; YU; JARONIEC, 2011). Esse método é vantajoso em sínteses em uma única etapa, pois favorece a rápida absorção da radiação de micro-ondas por GO em solventes polares com consequente aumento de temperatura, o que deve facilitar a redução GO para RGO (WANG, B. et al., 2012). Simultaneamente à formação do RGO, ocorre a interação *in situ* dos primeiros núcleos do OMS no mesmo meio reacional, culminando com interação mais efetiva dos dois materiais.

Além disso, o método de HAM pode ser combinado com uma etapa previa de nebulização por spray ultrassônico (NSU) para ajudar e facilitar a formação de novos materiais com morfologia controlada sem o uso de qualquer solvente ou reagente que possa causar danos ao ambiente (ESPINAL et al., 2007; NYUTU et al., 2008). A combinação dessas duas técnicas pode promover uma melhor dispersão dos precursores dos OMS, aumento da área superficial e também controlar o tamanho de partícula, ajustando-se o fluxo do spray, o que pode resultar em materiais com alta porosidade e uma grande área superficial.

#### 1.2.7 Substratos interdigitais flexíveis e descartáveis

Comumente utiliza-se substratos cerâmicos de alumina com trilhas interdigitais de ouro como suporte para materiais semicondutores em medidas sensoras (XIA et al., 2014). Esse tipo de substrato é utilizado para obtenção de medidas elétricas de boa qualidade quando se trabalha a altas temperaturas com o material semicondutor. Entretanto, esses suportes possuem um alto custo, necessitam ser reutilizados e demandam um tempo elevado para sua produção. Pensando em medidas a temperatura ambiente e em diagnósticos não invasivos por intermédio de materiais semicondutores, não há necessidade de o material do suporte resistir a altas temperaturas, além disso, em caso de diagnósticos é interessante que o material seja descartável. Levando em consideração esses pontos, a utilização de papel ou PET (polietileno tereftalato) pode substituir o substrato cerâmico e as trilhas de ouro ou platina por trilhas de grafite, prata ou alumínio, como já foi reportado na literatura (LIN et al., 2014; MANZOLI et al., 2011; STEFFENS et al., 2009; YAQOOB; UDDIN; CHUNG, 2016; YU et al.,

2016). Entre as vantagens de utilizar o papel como substrato está o fato de ser um material de baixo custo e acessível, poder ser facilmente utilizado em impressões e tecnologias de tratamento de superfície, além de poder ser empregado como substrato para sensores e dispositivos eletrônicos (AMMU et al., 2012; BARR et al., 2011; MARTINEZ et al., 2007; MIRICA et al., 2012; SIEGEL et al., 2010; TOBJÖRK; ÖSTERBACKA, 2011; WANG, L. et al., 2009). Entre as vantagens apresentadas em utilizar-se PET é que o material além de ser flexível e reciclável, possuí propriedades óticas (material transparente) desejáveis na atualidade (ZHENG, Z. Q. et al., 2015). A **Figura 8** ilustra o conceito do interdigital flexível aplicado como sensor de gás.

Figura 8 – Ilustração de substrato interdigital flexível funcionando como sensor de gás.



Fonte: (CHO et al., 2014)

## 2. OBJETIVO

Levando em consideração as limitações apresentadas para a detecção de VOCs em condições de umidade e temperatura ambiente, esse trabalho destinase a aplicação de um novo método de síntese, combinando as técnicas de nebulização por spray ultrassônico (NSU) e síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (HAM) para preparar sensores de VOCs baseados em compósitos de RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O em diversas concentrações para melhorar o desempenho dos materiais como sensor, e deposita-los em substratos interdigitais flexíveis, transparentes e descartáveis

# 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Material

#### 3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para preparo das soluções são de grau analítico e de extrema pureza, utilizando água deionizada purificada através do sistema Milli-Q (18,2 MΩ<sup>-1</sup> Millipore).

Os reagentes utilizados, tungstato de sódio dihidratado, ácido clorídrico e nitrato de prata foram adquiridos da Sigma-Aldrich com alto grau de pureza (maior que 99%). Os reagentes para síntese do óxido de grafeno como, nitrato de sódio, permanganato de potássio, e grafite natural foram adquiridos da Synth. O ácido sulfúrico e o peróxido de hidrogênio utilizados na síntese do óxido de grafeno foram adquiridos da Synth. O PET utilizado na confecção dos interdigitais tem pureza >99%, com 125 µm de espessura. A tinta para a impressão dos interdigitais em PET é própria da impressora, *Silver inkjet ink* – InkTech, número de série TEC-IJ-010, disponível comercialmente.

## 3.1.2 Instrumentos

- Spray ultrassônico da marca SONICs, modelo VCX 134 ATFT, frequência de 40 kHz, 130W de potência, operado a 90% de amplitude.
- Bomba seringa da marca KD scientific, modelo KDS 100, com fluxo de injeção de 150 ml/h

- Aparato assistido por micro-ondas para síntese hidrotérmica, patente número PI0815393 operado à frequência de 2,45 GHz e 800W de potência;
- Difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Mini Flex 300 operado com radiação Cu Kα= 1,54184Å e ângulo incidência com a superfície (2θ) de 10 a 70°, 30 kV e 10 mA.
- Analisador térmico da marca Perkin-Elmer, modelo TGA 4000, taxa de aquecimento de 50 °C/min na faixa de temperatura de 50°C a 800°C para os compósitos de RGO e 20 °C/min de 50°C a 800°C para os compósitos de Ag, utilizando atmosfera de N<sub>2</sub> com um fluxo de 20 mL/min.
- Espectrofotômetro de Infravermelho com refletância total atenuada, marca Perkin Elmer, operando na região de 400-4000cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> sendo cada espectro coletado com média de 128 scans.
- Espectrômetro Raman HORIBA T64000 triple grid com laser de excitação de 633 nm.
- Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com canhão de emissão de campo da marca JEOL, modelo 7500F operado com tensão de aceleração de 5kV.
- Microscópio eletrônico de transmissão da marca FEI Tecnai, modelo G2 F20, operado numa tensão de aceleração de 200 kV.
- Fonte medidora da marca Keithley, modelo SourceMeter 2400, para geração de tensão e medida da resistência nas medidas sensoras. Operação de 2V.
- Termo-higrômetro portátil com sonda U.R da marca HANNA, modelo
  HI 9564 para as medidas simultâneas de umidade e temperatura.
- Impressora Inkjet Dimatix Materials Printer modelo DMP-2800 Series, utilizada para impressão dos interdigitais de PET.

#### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Síntese do óxido de grafite

O óxido de grafite foi sintetizado pela adaptação do método de Hummers(HUMMERS et al., 1958), usando grafite natural como precursor. Neste método adaptado, foram pesados 1 g de NaNO<sub>3</sub>, 1 g de grafite e 6g de KMnO<sub>4</sub>. As massas de NaNO<sub>3</sub> e grafite foram colocadas em um béquer de 250 mL. Em seguida, 46 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado foi adicionado ao béquer contendo a mistura. A reação procedeu por 30 min em banho de gelo mantido abaixo dos 5 °C e sob agitação.

Após os 30 min, adicionou-se aos poucos a massa de KMnO<sub>4</sub> para evitar a elevação da temperatura do meio reacional (a adição de KMnO<sub>4</sub> acarretou uma reação exotérmica que é característica de reações de oxidação). A reação permaneceu sob agitação em banho de gelo por mais 2h.

Após 2h, a mistura foi aquecida para 35 °C sob agitação, permanecendo por mais 2h nessa condição. Em seguida, 46 mL de água deionizada foi lentamente adicionada no béquer contendo a mistura de coloração preta e então a temperatura foi elevada a 98 °C e mantida por 15 min. Durante esse tempo, a mistura tornou-se marrom escura.

Após os 15 min, o béquer foi removido do aquecimento e adicionou-se mais 100 mL de água deionizada e 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) e então a solução marrom escura tornou-se amarela-castanha com um sólido de mesma cor em suspensão. Ao fim das reações, a mistura foi lavada várias vezes com água deionizada e centrifugada a 3500 rpm por 10min até que a água de lavagem apresentasse teste qualitativo negativo para precipitação de íons sulfato pela adição de solução de cloreto de bário. O material final foi seco em estufa a 80 °C e armazenado para posterior utilização.

#### 3.2.2 Montagem do sistema de síntese por NSU-HAM

Todo o processo de síntese pela combinação dos métodos está ilustrado na **Figura 9**. Na primeira etapa, as soluções aquosas diluídas são pulverizadas em meio ácido de concentração conhecida com o auxílio de um spray ultrassônico de 130 W de potência da marca SONICS, modelo VCX 134 ATFT, frequência de 40 kHz e operado a 90% de amplitude. O fluxo da solução de 150 mL/h é controlado com uma bomba seringa da marca KD Scientific, Modelo KDS 100. Em seguida, as espécies precipitadas durante a pulverização em meio ácido são hidrotermalizadas em tempos e temperaturas variados num forno de microondas com frequência de 2,5 GHz e 800 W de potência (patente nº PI0815393-0). Por fim, os produtos precipitados da solução hidrotermalizada são centrifugados, lavados com água e etanol para retirar o excesso de íons dos sais de partida e posteriormente secos em estufa.

Figura 9 – Esquema geral da montagem do aparato para a síntese pela união dos métodos de NSU e HAM. (a) Bomba seringa, (b) ponteira de spray ultrassônico, (c) gerador de ultrassom, (d) agitador magnético, (e) forno de micro-ondas, (f) amostra final.



Fonte: Autor desse trabalho.

#### 3.2.3 Síntese das estruturas de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O

Para a síntese do material desejado, WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, adicionou-se 1 mmol de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,332 g) em 20 mL de água deionizada, e agitou-se por 15

min para a completa homogeinização. A solução de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O foi transferida para uma seriga e acoplada a bomba seringa. A solução foi bombeada para o spray ultrasonico e a solução foi nebulizada sobre 50 mL de uma solução preparada de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> sob agitação. Ao fim do processo, a solução foi mantida sob agitação por 15 min. A solução tornou-se turva, indicando a formação do ácido tungistico (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>). A mistura foi então transferia para um reator de politetrafluroetileno (PTFE) selado com aço inoxidavel. O reator foi colocado no sistema de micro-ondas e aquecido em diferentes tempos e temperaturas, até obtenção da fase única e pura de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, confirmado pela DRX. Os tempos utilizados foram 10 min e 1h, e as temperaturas utilizadas foram de 140 °C e 160 °C. Após o final da síntese, o reator foi resfriado naturalmente em temperatura ambiente. Os pós brancos foram coletados e centrifugados à 7000 RPM, sendo lavados com água deionizada 3 vezes e 1 vez com etanol. Por fim as amostras foram secas à 80 °C por 2 h.

#### 3.2.4 Síntese dos compósitos RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O

Para a síntese dos compósitos, utilizou-se diferentes massas de óxido de grafite, equivalendo à 1% (3,3 mg), 5% (16,5 mg) e 10% (30 mg) em relação a massa do sal. A massa de óxido de grafite, juntamente com 1 mmol de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O foram adicionados em 20 mL de água deionizada e agitados por 15 min. Após, a mistura foi levada a um banho ultrassônico por 60 min, para a esfoliação do óxido de grafite, levando a formação de óxido de grafeno (GO). Em seguida, a mistura foi transferida para a seringa e pulverizada sob a solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e mantida sob agitação por 15 min. A solução turbida escura foi transferida para o reator e levado ao sistema de micro-ondas por 1h à 160 °C. Após o final da síntese, o reator foi resfriado naturalmente em temperatura ambiente. Os pós foram coletados e centrifugados à 7000 RPM, sendo lavados com água deionizada 3 vezes e 1 vez com etanol. Por fim as amostras foram secas à 80 °C por 2 h. Percebeu-se um aumento da intensidade da cor escura no pó com o aumento da concentração de grafeno. As amostras sintetizadas 1%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O 10%-RGOforam е  $WO_3 \cdot 0.33H_2O_1$ 

#### 3.2.5 Síntese dos compósitos de Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O

Para a síntese dos compósitos de prata, o procedimento foi feito em duas etapas. A primeira é a síntese do material puro WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, conforme descrito no item **3.2.2**, e posterior deposição de Ag, para formação dos compósitos. Três composições foram preparadas, 1%, 5% e 10% de Ag em relação a massa dos materiais sintetizados.

Primeiramente foi preparada uma solução de AgNO<sub>3</sub> de concentração 10 mg/mL. Em seguida, pesou-se a amostra de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, anotou-se a massa e fez-se uma dispersão da amostra em água deionizada em uma relação de 2 mg/mL. Levou-se a agitação por 15 minutos e mais 15 minutos em ultrassom para completa dispersão da amostra. Levou-se novamente a dispersão para agitação e gotejou-se solução de AgNO<sub>3</sub>, 200, 1020 e 2030 µL para os compósitos de 1%, 5% e 10% respectivamente. Deixou-se sob agitação por 15 min. Pesou-se borohidreto de sódio (NaBH4) em uma relação de duas vezes a quantidade de mols de Ag adicionados a mistura. Adicionou-se a massa de NaBH<sub>4</sub> e deixou-se sob agitação por 15 min para completa redução da Ag. Os pós foram coletados e centrifugados à 7000 RPM, sendo lavados com água deionizada 3 vezes e 1 vez com etanol. Por fim as amostras foram secas à 80 °C por 2 h. Percebeu-se um aumento da intensidade da cor marrom no pó com o aumento da concentração de Ag, visto que nanoparticulas de prata tem cor em tons de laranja e marrom. As amostras sintetizadas foram 1%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, 5%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e 10%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O.

#### 3.2.6 Confecção dos interdigitais e preparo do sensor

Para a impressão de trilhas de prata em PET, fez o preenchimento do cartucho da impressora Inkjet Dimatix Materials Printer com tinta de prata. O cartucho foi acoplado a impressora, e utilizou-se folhas de PET para a impressão. Após a impressão, as trilhas foram secas em estufa a vácuo a 100 °C por 12h, revelando as trilhas condutoras de prata (**Figura 10**).


Figura 10 – (a - c) Fotografia das trilhas de prata impressas em PET, (d - e) fotos em detalhes dos interdigitais, (f - h) microscopia ótica dos interdigitais.

Fonte: Autor desse trabalho.

Os pós dos materiais sintetizados foram dispersos utilizando-se um banho ultrassônico por 10 min. Em seguida, foi realizada a deposição dessa dispersão nos interdigitais de PET com trilhas de prata, sob aquecimento de 100 °C. O sensor preparado foi aquecido à 150 °C por 15 min para melhor aderência e acomodação entre as trilhas e remoção de quaisquer resíduos de solventes e umidade.

### 3.2.7 Montagem do sistema de medidas desempenho dos materiais como sensor

Montou-se um aparato para realizar as medidas do material como sensor de VOCs à temperatura ambiente. O sistema está ilustrado na **Figura 11**. O sistema consiste de uma bomba de ar, que tem seu fluxo controlado passando por um filtro de ar que contém sílica gel que remove a umidade do ar e gases interferentes, em seguida, o fluxo de ar limpo e seco passa por um recipiente contendo uma solução saturada de NaBr, que confere ao seu *headspace* uma umidade relativa (UR) controlada de ~55%, e por fim o fluxo passa pela câmara contendo o sensor, formando assim a linha de base. Para a injeção do VOC, o fluxo é interrompido, e então com o auxílio de uma seringa, o VOC de concentração conhecida é injetado na câmara, onde encontra-se a amostra depositada em um substrato de PET com trilhas de prata. A mudança de resistência promovida pelas reações do sensor com o VOC é medida por uma Keithley 2400, e esse sinal é convertido via software em um gráfico de tempo por resistência. A UR do fluxo de ar é medida com o auxílio de um termo higrômetro.



Figura 11 – Ilustração do sistema de medida sensora para VOCs a temperatura ambiente

Fonte: Autor desse trabalho.

Para o preparo dessas concentrações foi utilizada a equação(ZHANG, D. et al., 2015):

$$C = \frac{22,4\rho T V_s}{273MV} X1000$$

Onde C é a concentração (ppm),  $\rho$  é a densidade do volátil (g mL<sup>-1</sup>), T é a temperatura no momento do teste (K), V<sub>s</sub> é o volume do volátil (µL), M é a massa molecular do volátil (g mol<sup>-1</sup>), e V é o volume da câmara de análise (L).

O desempenho sensor foi estudado pela exposição a diferentes concentrações de VOCs, entre 1 e 200 ppm. A resposta do sensor para gases redutores é definida como a razão entre a resistência do gás e do ar (Rgás/ Rar).

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Caracterização dos materiais

### 4.1.1 Difratometria de Raios-X

Iniciou-se os estudos de caracterização dos materiais pela difratometria de raios X (DRX) de acordo com a **Figura 12**. Por essa técnica foi possível acertar os parâmetros de síntese para obtenção dos materiais de fase cristalina única. Para as sínteses com parâmetro de tempo e temperatura iguais a 140 °C/10min, 140°C/1h e 160 °C/10min, foi possível indexar fases secundárias a amostra de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, a fase WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, (ficha cristalográfica JCPDS 84-886). Para o procedimento de síntese a 160 °C por 1h, foi possível indexar apenas a fase WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O ortorrômbica do material (ficha cristalográfica JCPDS 72-199), não observando picos referentes a fases secundárias.

Para os DRX dos compósitos contendo RGO, **Figura 13**, não foi possível indexar nenhum pico de difração correspondente ao RGO devido ao limite de detecção do equipamento. No mais, nenhum pico correspondente a fases secundarias foi identificado, sendo indexado apenas a fase WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O ortorrômbica do material (ficha cristalográfica JCPDS 72-199).







Para os DRX dos compósitos de Ag, **Figura 14**, foi possível na amostra com composição de 10% de Ag, indexar o plano (111) referente a ficha JCPDS 89-3722 da prata metálica. No entanto, devido à baixa concentração para o limite de detecção do equipamento, o pico tem intensidade muito baixa, e não foi possível indexar nas demais concentrações. No mais, nenhum pico correspondente a impurezas ou outra fase de WO<sub>3</sub> foi identificado, sendo indexado apenas a fase  $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  ortorrômbica do material (ficha cristalográfica JCPDS 72-199).





#### 4.1.2 Espectrofotometria na Região do Infravermelho e Raman

A fim de identificar a presença de possíveis grupos funcionais presentes nas amostras, o estudo espectroscópico na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizado para as amostras sintetizadas.

Os espectros para os compósitos de RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O em comparação com a amostra pura de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O estão apresentados na **Figura 15.** 

Comparando os espectros no infravermelho dos compósitos de RGO com a amostra pura na figura 14, foi possível verificar bandas de absorção em comum para todas as amostras. Na região de 3500 cm<sup>-1</sup>, essa banda é atribuída ao estiramento vibracional simétrico da ligação intermolecular O-H da água (SILVERSTEIN et al., 2014). Essa banda é proveniente das águas de cristalização do material e pode também ser atribuída a água adsorvida. A banda observada para todas as amostras na região de 1605 cm<sup>-1</sup> também pode ser atribuída a H<sub>2</sub>O devido a vibração de flexão das ligações O-H da água. A banda observada em 1000 cm<sup>-1</sup> corresponde a ligação curta de W-O de oxigênio terminal e as bandas em 695 e 620 cm<sup>-1</sup> correspondem a vibração da ligação W-O-W (CHEMSEDDINE; BABONNEAU; LIVAGE, 1987). A banda pouco intensa observada para os compósitos de 5% e 10% na região de 1730 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento vibracional da ligação C=O dos grupos funcionais remanescentes do RGO.

Figura 15 - Espetro de infravermelho dos compósitos de RGO-WO $_3$ ·0.33H<sub>2</sub>O de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura.



A banda observada na região de 1230 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento vibracional da ligação C-O de grupos funcionais (SILVERSTEIN et al., 2014). Nota-se que a radiação micro-ondas não é suficiente para remover completamente os grupos funcionais inseridos durante a síntese do óxido de grafite. Nota-se também que, quanto maior a concentração de RGO, maior a intensidade dessas bandas.

Para evidenciar a presença do RGO nos compósitos, as amostras foram submetidas a espectroscopia Raman (**Figura 16**). Na região de 1200 a 1700 cm<sup>-1</sup> é possível ver as bandas características de materiais baseados em grafeno. A amostra pura não apresenta essa banda, e quanto maior a concentração de grafeno, maior é a intensidade dessas bandas. Essas são chamadas de banda D (de 1250 a 1400 cm<sup>-1</sup>), está relacionado com as imperfeições estruturais no modo vribracional A<sub>1g</sub>, e banda G (de 1500 a 1650 cm<sup>-1</sup>) resulta da dispersão do primeiro modo vibracional E<sub>2g</sub> (KIM, M.-S. et al., 2016; VESSALLI et al., 2017; ZITO, C. A.; PERFECTO; VOLANTI, 2017).

Os espectros para os compósitos de Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O em comparação com a amostra pura de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O estão apresentados na **Figura 17.** 



Figura 16 - Espetro Raman dos compósitos de RGO-WO3·0.33H2O de 1, 5, 10% e da amostra pura na região do RGO.



Figura 17 - Espetro de infravermelho dos compósitos de Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura.

Analisando os espectros no infravermelho dos compósitos de Ag, como esperado, não é notada diferença significante. A banda na região 3500 cm<sup>-1</sup>, é atribuída ao estiramento vibracional simétrico da ligação intermolecular O-H da água (SILVERSTEIN et al., 2014). A banda observada na região de 1605 cm<sup>-1</sup> é atribuída a H<sub>2</sub>O devido a vibração de flexão das ligações O-H da água. A banda observada em 1000 cm<sup>-1</sup> corresponde a ligação curta de W-O de oxigênio terminal e as bandas em 695 e 620 cm<sup>-1</sup> correspondem a vibração da ligação W-O-W (CHEMSEDDINE; BABONNEAU; LIVAGE, 1987).

#### 4.1.3 Análise Termogravimétrica

Os compósitos de RGO e a amostra pura foram submetidas à análise termogravimétrica (TG), conforme a **Figura 18**, para que fosse possível avaliar a estabilidade térmica da amostra bem como a presença dos hidratos cristalinos e do RGO nos compósitos.

Figura 18 – Análise termogravimétrica dos compósitos de RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O de 1, 5 e 10% em comparação com a amostra pura.



Analisando a curva de TG obtida para as amostras, é possível notar dois eventos de perda de massa para a amostra pura e três para os compósitos, sendo os dois presentes na amostra pura, também presentes no compósito. O primeiro evento de perda de massa ocorre até 210 °C. Esse evento está associado a remoção de moléculas de água fisicamente ligadas ao material, adsorvidas provenientes da umidade. Essa perda de massa equivale a 2,3% para a amostra pura e ~1,3% para os compósitos. Essa diferença de massa nos leva a uma conclusão prévia de que os compósitos possuem menos água adsorvida em sua superfície, podendo ser atrelada a um aumento da hidrofobicidade do material. O segundo evento de perda de massa ocorre entre 210 °C até 440 °C. Essa etapa está associada a eliminação de moléculas de água de constituição, que estão quimicamente ligadas. Essa água de constituição é referente ao hidrato cristalino da fase WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e também aos grupos funcionais oxigenados remanescentes no RGO, que são eliminados como CO<sub>2</sub> e água. Nota-se que quanto maior a concentração de RGO maior a perda de massa nessa etapa, devido a maior quantidade de grupos funcionais, no entanto, não é superior a perda de massa da pura. A perda para a amostra pura foi de 3,4% nessa etapa e de 1,8, 2,2 e 2,6% para os compósitos de 1%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O. 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O е 10%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O respectivamente. A terceira etapa de perda de massa ocorre entre 440 °C até

650 °C, evidenciada apenas para os compósitos está associada a eliminação do esqueleto carbônico do RGO, na forma de CO<sub>2</sub>. A perda de massa para essa etapa para os compósitos de 1, 5 e 10% de RGO foram respectivamente 0,9, 2,8 e 4,9%.

Os compósitos de Ag foram submetidos à análise termogravimétrica (TG), conforme a **Figura 19**, e comparados com a amostra pura para que fosse possível avaliar a estabilidade térmica da amostra.

Para a curva de TG dos compósitos de prata apresentaram o mesmo perfil de perda de massa. Apresentam comportamento semelhante aos compósitos de RGO em relação a adsorção de água proveniente da umidade. No primeiro evento de perda de massa, até 210 °C, referente a remoção de água adsorvida, os compósitos perderam o equivalente a 1,8% de massa enquanto que a amostra pura 2,3%. Nota-se que as amostras de RGO continuam sendo a com menor quantidade de água adsorvida. O segundo evento de perda de massa ocorre entre 210 °C até 440 °C. Essa etapa está associada a eliminação de moléculas de água de constituição, os compósitos tiveram perda de massa equivalente a 2,04% enquanto que a amostra pura perdeu 3,4%. Para os compósitos de Ag, notou-se que acima de 500 °C começou a ocorrer um ganho de massa. Esse ganho pode estar associado a oxidação da Ag a Ag<sub>2</sub>O.





## 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo

As morfologias das amostras sintetizadas pela combinação dos métodos de NSU e HAM, bem como a influência do grafeno nos compósitos foi estuda com a técnica de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-MEV), mostrado na **Figura 20**.

Analisando as imagens, é possível verificar que a combinação dos métodos gera estruturas agregadas com tamanhos variados. A morfologia do material é semelhante a nano-agulhas, que se aglomeram formando uma estrutura maior com grande área e cavidades. Na **Figura 20c-d**, é possível notar uma mudança na forma como o material se agrega, de forma mais condensada na superfície das folhas de RGO, sendo possível ver a folha do RGO servindo de suporte e conferindo interconectividade das nano-agulhas. As folhas de RGO recobertas pelas nano-agulhas estão indicadas por setas.

A **Figura 21** mostra as imagens FEG-MEV para os compósitos de Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O em comparação com a amostra pura. A deposição da prata pela redução com NaBH<sub>4</sub> não afetou a morfologia da amostra, permanecendo como nano-agulhas aglomeradas.

Figura 20 - Imagens de FEG-MEV do (a)  $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  puro, (b) 1%-RGO-WO<sub>3</sub> $\cdot 0.33H_2O$ , (c) 5%-RGO-WO<sub>3</sub> $\cdot 0.33H_2O$  e (d) 10%-RGO-WO<sub>3</sub> $\cdot 0.33H_2O$ 



Figura 21 - Imagens de FEG-MEV do (a)  $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  puro, (b) 1%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (c) 5%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  e (d) 10%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ .



No entanto, a adição da prata foi evidenciada pela presença de pequenas esferas de dimensões nanométricas, em destaque na **Figura 21b-d**. Quando maior a porcentagem de Ag no compósito, maior é a quantidade de nanopartículas de Ag observada. Esse resultado confirma o sucesso no emprego do método de redução via NaBH<sub>4</sub>, formando nanoparticulas de Ag, homogeneamente, sem modificar o material.

### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Analisando as imagens de MET, **Figura 22a-g**, foi possível melhor visualizar a morfologia dos materiais, constituído de nano-agulhas facetadas bem definidas. Além disso, a técnica permitiu a melhor visualização das folhas de RGO, que serviram como suporte para o crescimento das nano-agulhas, e também as nano-partículas de Ag depositadas na superfície do material. Para a amostra 1%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, **Figura 22b**, é possível notar a presença de uma folha de grafeno suportando as estruturas de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O. Já nas amostras de 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e 10%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, a presença do RGO é bem mais detectável e facilmente visualizada na **Figura 22c-d**. Na **Figura 22e-g**, é possível ver a presença de nano-partículas de Ag, sendo identificadas pela diferença de contraste no material. Além disso, com o aumento da concentração na deposição de Ag, é possível ver o aumento do recobrimento do material, destaque para a **Figura 22g**.

A **Figura 22h-n**, traz imagens de alta magnificação das amostras, sendo possível visualizar o empilhamento atômico dos materiais. Foi possível medir a distâncias interplanares dos planos atômicos, de 0,49 nm, 0,38 nm e 0,33 nm, correspondentes aos planos (111), (002) e (022) da fase ortorrômbica do  $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , e as distâncias interplanares dos planos atômicos, de 0,23 nm e 0,20 nm, correspondentes aos planos (111) e (200) da fase cubica da Ag. Além disso, foi possível visualizar a presença do RGO, mas a indexação dos seus planos não foi possibilitada.

A **Figura 22o-u** contem imagens de difração de elétrons da área selecionada (SAED), técnica feita utilizando-se o MET. O perfil dos padrões de SAED obtidos em forma de halos indicam a natureza policristalina das amostras. Foi possível indexar os planos (020), (111), (002), (200), (220), (222) e (400) da fase ortorrômbica do WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, resultados esses que estão de acordo com aqueles apresentados nas análises de DRX. No mais, não foi observada presença de impurezas ou de fases secundarias pelas análises.

Figura 22 – Imagens de MET de (a)  $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (b) 1%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (c) 5%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (d) 10%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (e) 1%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (f) 5%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  e (g) 10%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ . Imagens de alta magnificação de MET de (h)  $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (i) 1%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (j) 5%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (k) 10%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (l) 1%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (m) 5%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  e (n) 10%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (m) 5%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  e (n) 10%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (l) 1%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (p) 1%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (q) 5%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (r) 10%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (s) 1%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (t) 5%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (c) 10%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , (c) 10%-Ag-



4.1.6 Mecanismo de síntese e formação dos materiais

O possível mecanismo de crescimento do cristal de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O pode ser explicado em duas etapas fundamentais. A inicial nucleação de um aglomerado de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (ácido tungstico) promovida pelo método de NSU (**Figura 23a**), e a cristalização da fase cristalina ortorrômbica de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O promovida pelo método HAM (**Figura 23b**). Primeiramente, quando a solução contendo Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> é pulverizada, micro-gotas de aproximadamente ~35 µm são geradas (**Figura 23a-I**). (LANG, 1962) A interação entre as gotas e a solução de HCI causa a quebra da microgota, gerando uma supersaturação ácida ao redor da quebra (**Figura 23a-II**). Nesse momento, a gota atua como um microrreator, nucleando rapidamente agregados amorfos de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (**Figura 23a-III**).

A segunda etapa ocorre via método HAM (**Figura 23b-I**). Esse estágio é crítico para a cristalização e formação da fase ortorrômbica das nano-agulhas de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O. Sobre condições HAM, ocorre o mecanismo de Ostwald ripening, onde as partículas menores são dissolvidas enquanto que as maiores crescem em uma direção preferencial.(LI, Jinwei et al., 2015; QIU et al., 2012) Então, as nano-agulhas se auto-montam formando um agregado de nano-agulhas (**Figura 23b-II**).

Figura 23 – Esquema de crescimento e formação de WO<sub>3</sub>· $0.33H_2O$  pela união dos metodos de NSU e HAM. (a) formação de agregados de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> promovido pelo metodo de NSU, (b) cristalização da fase ortorrômbica de WO<sub>3</sub>· $0.33H_2O$  e formação dos aglomerados de nano-agulhas pelo método HAM.



Fonte: Autor desse trabalho.

O possível mecanismo de crescimento de RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O pode ser explicado de forma semelhante ao da amostra pura e também é dividida em duas etapas. A inicial nucleação de um aglomerado de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (ácido tungstico) juntamente com a dispersão das folhas de GO promovida pelo método de NSU (**Figura 24a**), e a cristalização da fase cristalina ortorrômbica de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e redução do GO para RGO promovida pelo método HAM (**Figura 24b**). Primeiramente, quando a solução contendo Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e GO é pulverizada, microgotas de aproximadamente ~35 µm são geradas (**Figura 24a-I**) (LANG, 1962). A interação entre as gotas e a solução de HCI causa a quebra da micro-gota, gerando uma supersaturação ácida ao redor da quebra (**Figura 24a-II**). Nesse momento, a gota atua como um microrreator, nucleando rapidamente agregados amorfos de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> na solução e nanoparticulas de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> na superfície do GO, devido a adsorção do Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> na sua superfície. Ao fim, é formado uma dispersão GO-H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (**Figura 24a-II**).

A segunda etapa ocorre via método HAM (**Figura 24b-I**). Esse estágio é crítico para a cristalização e formação da fase ortorrômbica de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O ao mesmo tempo que ocorre a redução do GO a RGO. Sobre condições HAM, ocorre a formação das nano-agulhas na superfície do RGO. Então, as nano-agulhas se auto-montam formando um agregado de nano-agulhas, recobrindo a folha de RGO, formando o compósito (**Figura 24b-II**).

Figura 24 - Esquema de crescimento e formação de RGO-WO $_3$ ·0.33H<sub>2</sub>O pela união dos métodos de NSU e HAM. (a) formação de agregados de GO-H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> promovido pelo método de NSU, (b) cristalização da fase ortorrômbica de WO $_3$ ·0.33H<sub>2</sub>O e redução de GO a RGO e formação do compósito RGO-WO $_3$ ·0.33H<sub>2</sub>O pelo método HAM.



Fonte: Autor desse trabalho.

Para a síntese dos compósitos de prata, a partícula já está formada como discutido e exemplificado na **Figura 23**. A adição de solução de AgNO<sub>3</sub> e subsequente adição de NaBH<sub>4</sub> promove a nucleação e formação rápida de nanopartículas de Ag na superfície das nano-agulhas, como exemplificado na **Figura 25**.

Figura 25 – Deposição de nanopartícula de Ag e formação do compósito de Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O



Fonte: Autor desse trabalho.

# 4.2 Desempenho dos materiais como sensor de VOCs

#### 4.2.1 Seletividade

O primeiro passo para verificar o desempenho dos materiais foi verificar a sua sensibilidade para diferentes VOCs a temperatura ambiente (~20 °C) e na presença de umidade (55% UR). Os VOCs testados foram acetona, etanol, isopropanol, ácido acético e metanol. Esse teste é importante para estudar se os materiais têm certa seletividade para determinado VOCs. A seletividade é um parâmetro importante quando deseja-se aplicar um sensor para um determinado fim.

A **Figura 26**, apresenta o gráfico de seletividade da amostra pura em comparação com os compósitos de RGO ao expor as amostras a 100 ppm de acetona, etanol, isopropanol, ácido acético e metanol.

Analisando o gráfico da **Figura 26**, é possível verificar que de modo geral, as amostras possuem uma ótima seletividade para isopropanol. Os materiais possuem baixa sensibilidade para metanol, uma sensibilidade mediana para acetona, tem uma boa sensibilidade para etanol, ácido acético e apresenta uma excelente sensibilidade para isopropanol, sendo a resposta ~2x maior que a segunda maior resposta. Outra informação contida no gráfico é que, a melhor concentração de RGO nos compósitos é a de 5% para a maioria dos VOCs, com exceção da acetona, que teve sua melhor resposta com o compósito com 1% de RGO. O compósito com 10% de RGO teve desempenho pior que a amostra pura. Portanto, excesso de RGO é prejudicial à amostra.



Figura 26 – Gráfico de seletividade da amostra pura em comparação com os compósitos de RGO-WO $_3$ ·0.33H<sub>2</sub>O de 1, 5 e 10%.



Figura 27 - Gráfico de seletividade da amostra pura em comparação com os compósitos de Ag-

A **Figura 27**, apresenta o gráfico de seletividade da amostra pura em comparação com os compósitos de Ag ao expor as amostras a 100 ppm de acetona, etanol, isopropanol, ácido acético e metanol.

Analisando o gráfico da **Figura 27**, é possível ver que amostra segue uma tendência semelhante ao compósito de RGO. No entanto, a amostra mostrou-se mais seletiva a isoprapanol, possuindo sua resposta maior que 2x a segunda maior resposta para outro VOC. Além disso, a amostra de 1% de Ag apresentou o melhor resultado como sensor.

Comparando o melhor sensor de compósito de RGO e de Ag com a amostra pura, foi plotado o gráfico da Figura 28.



Figura 28 - Gráfico de seletividade da amostra pura em comparação com os compósitos de 1%-Ag-WO $_3$ ·0.33H<sub>2</sub>O e 5%-RGO-WO\_3·0.33H<sub>2</sub>O.

Com os dados do gráfico da **Figura 28**, podemos notar que o compósito 5%-RGO-WO<sub>3</sub> $\cdot$ 0.33H<sub>2</sub>O possui as maiores respostas, no entanto, o compósito 1%-Ag-WO<sub>3</sub> $\cdot$ 0.33H<sub>2</sub>O é o mais seletivo.

#### 4.2.2 Desempenho como sensor de isopropanol

Dado que as amostras tanto puras, quanto compósitos de RGO e Ag, apresentaram melhores resultados de sensibilidade e seletividade para o VOC isopropanol, foi realizado uma análise mais detalhada quando a propriedade dos materiais frente a diferentes concentrações de isopropanol. Os testes foram conduzidos em temperatura ambiente e 55% UR, com os materiais depositados em eletrodos interdigitais de prata com substrato de PET, sendo adicionada a concentração de isopropanol de 1, 10, 50, 100 e 200 ppm em cada etapa das medidas.

Na **Figura 29**, é apresentado os gráficos de tempo (s) por resistência (M $\Omega$ ) coletados durante a exposição das amostras WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, 1%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e 10%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, a uma faixa de 1 – 200 ppm de isopropanol. A região de resposta de 1 – 10 ppm foi adicionada aos gráficos na forma de *inset*.

Analisando os resultados da **Figura 29**, podemos ver claramente um aumento do sinal com o aumento da concentração do isopropanol. Nota-se que a amostra 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O possui a melhor estabilidade de sinal e a formação de picos bem definidos. No entanto, a amostra 10%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, apresentou uma resposta muito baixa, não sendo possível detectar concentração de isopropanol de 1 ppm.

Figura 29 – Gráficos de mudança de resistência para exposição a isopropanol na faixa de 1 – 200 ppm das amostras  $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , 1%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , 5%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  e 10%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ .



Para que seja possível comparar os resultados das amostras, foi calculado a resposta para o isopropanol. A resposta do sensor é definida como a razão entre a resistência do gás e do ar (Rgás/ Rar), coletados nos gráficos da **Figura 29**. As respostas estão apresentadas na **Figura 30**.

Figura 30 – Gráfico de resposta para isopropanol na faixa de concentração de 1 – 200 ppm das amostras  $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , 1%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , 5%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  e 10%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 



Com o gráfico apresentado na **Figura 30**, podemos concluir que a amostra 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O possui a melhor sensibilidade, tanto para baixas concentrações (1 ppm) tanto para altas concentrações (200 ppm). Outro fato interessante é a baixa resposta da amostra de 10%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O. A alta concentração de RGO afetou drasticamente a resposta do material, que teve uma resposta muito inferior as demais amostras. Isso pode ser explicado pelo recobrimento com RGO dos sítios reativos responsáveis pelas respostas como sensor do material, fazendo com que sua resposta fosse drasticamente reduzida.

Na **Figura 31**, é apresentado os gráficos de tempo (s) por resistência (M $\Omega$ ) coletados durante a exposição das amostras WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, 1%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, 5%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e 10%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, a uma faixa de 1 – 200 ppm de isopropanol. Da mesma forma como os compósitos de RGO, a um aumento do sinal com o aumento da concentração do isopropanol. É bem evidente que as amostras de Ag possuem uma menor estabilidade como sensor em comparação com a amostra de RGO. Devido a sua alta resistência, o material apresenta ruídos durante as medidas. Uma provável explicação para esse aumento da resistência pode ser proveniente da formação de Ag<sub>2</sub>O a partir das nanopartículas de prata.





Figura 32 - Gráfico de resposta para isopropanol na faixa de concentração de 1 – 200 ppm das amostras  $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , 1%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , 5%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  e 10%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 



Para que seja possível comparar os resultados das amostras, foi calculado a resposta para o isopropanol para os compósitos de Ag e apresentados na **Figura 32**.

Fica evidente com os resultados apresentados na **Figura 32** que os compósitos de Ag apresentam uma ótima resposta até 100 ppm, com exceção da amostra de 10% de Ag. Concentrações superiores a 100 ppm causam uma supersaturação dos sítios sensitivos do material, levando a uma tendência linear de resposta. Além disso, nota-se que a concentração de 10% de Ag diminui a resposta do material em comparação com a pura.

A fim de comparar os melhores resultados dos compósitos de Ag e RGO com a amostra pura, foi plotado o gráfico da **Figura 33**.

Figura 33 - Gráfico de resposta para isopropanol na faixa de concentração de 1 – 200 ppm comparando as amostras  $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ , 1%-Ag- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$  e 5%-RGO- $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ .



Analisando o gráfico da **Figura 33**, pode-se verificar que o compósito de 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O apresenta a melhor sensibilidade, tanto para baixas quanto para altas concentrações de isopropanol em comparação com 1%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O e WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O. O compósito de RGO possui uma tendência linear de resposta, quanto maior a concentração de isopropanol maior será sua resposta. Em contrapartida, o compósito de Ag possui uma tendência a saturação, respondendo melhor a baixas concentrações de isopropanol.

## 4.2.3 Mecanismo sensor

Nota-se que a resistência do material aumenta quando exposto a VOC redutor, característica essa de semicondutores do tipo-p. No entanto, WO<sub>3</sub> é um semicondutor do tipo-n, e esse efeito de inversão já foi observado na literatura e explicado pela adsorção de espécies de água e espécies de oxigênio a temperatura ambiente, que acabam formando uma camada sensitiva inversa, que responde para VOCs como um semicondutor do tipo-p (PERFECTO; ZITO; VOLANTI, 2016; XIAO-YING et al., 2014). O possível mecanismo sensor é exemplificado na **Figura 34**.





Fonte: Autor deste trabalho

O material semicondutor em seu estado inicial é exposto a um fluxo de ar atmosférico com umidade, ocorrendo assim a sorção de espécies de oxigênio (O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> e/ou O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) (MARTIN, 2012), e água na forma de OH. As espécies de oxigênio atuam como aceptores de elétrons formando uma camada de depleção na superfície do material (camada isolante), já a água, atua como doador de elétrons, formando uma camada de inversão condutor, como proposta na literatura (**Figura 34-I**). Assim, quando o material é exposto a um VOC (**Figura 34-II**), esse reage com o material consumindo espécies de oxigênio e removendo a água adsorvida, fazendo com que diminua a camada de inversão condutora, logo a resistência aumenta e o material apresenta comportamento de semicondutor do tipo-p. Por fim, ao expor novamente o material ao fluxo de ar com umidade, o material retorna ao seu estado inicial (**Figura 34-II**).

#### 5. CONCLUSÕES

Em suma, empregou-se a combinação dos métodos de NSU e HAM para a síntese de nano-agulhas de WO<sub>3</sub> 0.33H<sub>2</sub>O, e seus compósitos de RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O. Também foi possível a deposição de nanopartículas de Ag utilizando-se NaBH4 como agente redutor, para a formação do compósito Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O. Com o propósito de aplicar o material como sensor de VOCs, foram confeccionados eletrodos interdigitais de prata em substratos de PET, o conferiu as propriedades desejáveis, sendo elas, flexibilidade, que "descartabilidade" e transparência. Os materiais sintetizados foram depositados nesses eletrodos e foi possível estudar seu desempenho como sensor de VOCs a temperatura ambiente e na presença de 55% UR. Os materiais apresentaram ótima seletividade para isopropanol, sendo o compósito 5%-RGO-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O o mais sensitivo e o compósito 1%-Ag-WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O o mais seletivo.

Por intermédio das técnicas de DRX, FEG-MEV e MET, foi possível propor a formação das partículas até a sua estrutura final pela combinação dos métodos de NSU e HAM. Dessa forma, o método de NSU promoveu uma supersaturação ao redor das microgotas geradas, que atuam como micro-reatores quando em contato com HCI, promovendo uma rápida nucleação de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. O subsequente tratamento pelo método HAM leva a cristalização da fase única ortorrômbica de WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O, bem como o crescimento das nano-agulhas, sua aglomeração, ou recobrimento no compósito de RGO, culminando na melhoria do seu desempenho em sensitividade e seletividade à isopropanol. Além disso, as técnicas de TG e FTIR possibilitaram estudar a estabilidade térmica do material, bem como evidenciar a presença do RGO pela sua perda de massa, e presença de grupos funcionais no espectro do infravermelho e bandas D e G no espectro de Raman.

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

# 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMMU, S. et al. Flexible, all-organic chemiresistor for detecting chemically aggressive vapors. *Journal of the American Chemical Society*, [s.l.], v. 134, n° 10, p. 4553–4556, 2012. ISSN: 00027863, DOI: 10.1021/ja300420t.

ANGELICA, M. D.; FONG, Y. **NIH Public Access**. *October*, [s.l.], v. 141, n° 4, p. 520–529, 2008. ISBN: 2156623929, ISSN: 08966273, DOI: 10.1016/j.surg.2006.10.010.Use.

AYYAPPAN, S.; RANGAVITTAL, N. **A thermal dehydration study of WO3 ?? 2H2O**. *Bulletin of Materials Science*, [s.l.], v. 20, n° 1, p. 103–109, 1997. ISSN: 02504707, DOI: 10.1007/BF02753217.

BAI, S. et al. Rapid synthesis of rGO–MoO  $_3$  hybrids and mechanism of enhancing sensing performance to H  $_2$  S. *RSC Adv.*, [s.l.], v. 5, n° 63, p. 50783–50789, 2015. ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/C5RA06716B.

BALÁZSI, Cs. Development of tungsten oxide hydrate phases during precipitation-washing-ripening process. *Materials Structure*, [s.l.], v. 6, n° 2, p. 135–139, 1999.

BALÁZSI, Csaba; PFEIFER, J. **Development of tungsten oxide hydrate phases during precipitation, room temperature ripening and hydrothermal treatment**. *Solid State lonics*, [s.l.], v. 151, n° 1–4, p. 353–358, 2002. ISSN: 01672738, DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00539-8.

BARR, M. C. et al. Direct monolithic integration of organic photovoltaic circuits on unmodified paper. *Advanced Materials*, [s.l.], v. 23, n° 31, p. 3500–3505, 2011. ISBN: 0935-9648, ISSN: 09359648, DOI: 10.1002/adma.201101263.

BARSAN, N.; KOZIEJ, D.; WEIMAR, U. **Metal oxide-based gas sensor research: How to?** *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 121, n° 1, p. 18–35, 2007. ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.047.

BASU, S.; BHATTACHARYYA, P. **Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s.l.], v. 173, n° 0, p. 1–21, 2012. ISBN: 0925-4005, ISSN: 09254005, DOI: 10.1016/j.snb.2012.07.092.

BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. **Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis**. *Nanoscale*, [s.l.], v. 2, n° 8, p. 1358, 2010. ISSN: 2040-3364, DOI: 10.1039/b9nr00377k.

BOURLINOS, A. B. et al. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir*, [s.l.], v. 19, n° 15, p. 6050–6055, 2003. ISBN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la026525h.

CHEMSEDDINE, A.; BABONNEAU, F.; LIVAGE, J. **Anisotropic WO3·nH20 layers deposited from gels**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [s.l.], v. 91, n° 2, p. 271–278, 1987. ISSN: 00223093, DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80311-3.

CHEN, D. et al. Low-temperature and highly selective NO-sensing performance of WO 3 nanoplates decorated with silver nanoparticles. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, [s.l.], v. 185, p. 445–455, 2013. ISBN:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

GÓMEZ-NAVARRO, C. et al. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Letters*, [s.l.], v. 7, n° 11, p. 3499–3503, 2007. ISBN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nI072090c.

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

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

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

HAYES, B. L. Microwave synthesis: chemistry at the speed of light. [s.l.]: Cem Corporation, 2002. ISBN: 0972222901.

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

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

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

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

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

JONES, A. E.; SUMMERS, R. L. **Detection of isopropyl alcohol in a patient with diabetic ketoacidosis**. *Journal of Emergency Medicine*, [s.l.], v. 19, n° 2, p. 165–168, 2000. ISBN: 0736-4679 (Print)n0736-4679 (Linking), ISSN: 07364679, DOI: 10.1016/S0736-4679(00)00203-1. JONES, T. A. Characterization of semiconductor gas sensors. Solid State Gas Sensors, Adam Hilger, Bristol, [s.l.], p. 51–69, 1987.

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

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

KIM, M.-S. et al. Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Modified LiMn0.75Fe0.25PO4 Microspheres by Salt-Assisted Spray Drying for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Scientific Reports*, [s.l.], v. 6, n° February, p. 26686, 2016. ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep26686.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

10.1039/C2JM15075A.

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

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

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

LI, Xiaowei et al. Double-Shell Architectures of ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanosheets on ZnO Hollow Spheres for High-Performance Gas Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, [s.l.], v. 7, n° 32, p. 17811–17818, 2015. ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/acsami.5b04118.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

MENG, H. et al. Cu <sub>2</sub> O nanorods modified by reduced graphene oxide for NH<sub>3</sub> sensing at room temperature. *J. Mater. Chem. A*, [s.l.], v. 3, n° 3, p. 1174–1181, 2015. ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/C4TA06024E.

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

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

MIRICA, K. A. et al. **Mechanical drawing of gas sensors on paper**. *Angewandte Chemie - International Edition*, [s.l.], v. 51, nº 43, p. 10740–10745, 2012. ISBN: 1521-3773, ISSN: 14337851, DOI: 10.1002/anie.201206069.

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

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

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

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

NYUTU, E. K. et al. Ultrasonic nozzle spray in situ mixing and microwaveassisted preparation of nanocrystalline spinel metal oxides: Nickel ferrite and zinc aluminate. *Journal of Physical Chemistry C*, [s.l.], v. 112, n° 5, p. 1407– 1414, 2008. ISBN: 0040579507050, ISSN: 19327447, DOI: 10.1021/jp075647I.

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

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

PERFECTO, T. M.; ZITO, C. de A.; VOLANTI, D. P. Room-temperature volatile organic compounds sensing based on WO 3 ·0.33H 2 O, hexagonal-WO 3, and their reduced graphene oxide composites. *RSC Adv.*, [s.l.], v. 6, n° 107, p. 105171–105179, 2016. ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/C6RA16892B.

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

**normal humans.** Journal of chromatography. B, Biomedical sciences and applications, [s.l.], v. 729, nº 1–2, p. 75–88, 1999. ISSN: 1387-2273.

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

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

PRADHAN, D. et al. Hierarchical Nanostructured WO <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub> for Selective Sensing of Volatile Organic Compounds. *Nanoscale*, [s.l.], 2015. ISSN: 2040-3364, DOI: 10.1039/C5NR02571K.

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

QIU, Y. et al. Hierarchical WO 3 flowers comprising porous single-crystalline nanoplates show enhanced lithium storage and photocatalysis. *Nano Research*, [s.l.], v. 5, n° 11, p. 826–832, 2012. ISSN: 19980124, DOI: 10.1007/s12274-012-0266-6.

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

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

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

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

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

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

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

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

**the diagnosis of diabetes**. *Advanced Functional Materials*, [s.l.], v. 23, nº 19, p. 2357–2367, 2013. ISSN: 1616301X, DOI: 10.1002/adfm.201202729.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

WALKINGSHAW, A. D.; SPALDIN, N. a.; ARTACHO, E. **Density-functional study of charge doping in WO 3**. *Physical Review B*, [s.l.], v. 70, n° October, p. 7, 2004. ISSN: 1098-0121, DOI: 10.1103/PhysRevB.70.165110.

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

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

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

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

WANG, L. et al. Simple, rapid, sensitive, and versatile SWNT-paper sensor for environmental toxin detection competitive with ELISA. *Nano Letters*, [s.l.], v. 9, n° 12, p. 4147–4152, 2009. ISBN: 1530-6992 (Electronic)r1530-6984 (Linking), ISSN: 15306984, DOI: 10.1021/nI902368r.

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

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

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

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

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

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of graphene-modified titania nanosheets. *Nanoscale*, [s.l.], v. 3, n° 9, p. 3670–8, 2011. ISBN: 10.1039/C1NR10610D, ISSN: 2040-3372, DOI: 10.1039/c1nr10610d.

XIAO-YING, W. Y.-Q. and H. M. and W. Y.-Q. and H. M. and W. et al. **A study of transition from n- to p-type based on hexagonal WO 3 nanorods sensor**. *Chinese Physics B*, [s.l.], v. 23, n° 4, p. 40704, 2014. ISSN: 1674-1056, DOI: 10.1088/1674-1056/23/4/040704.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ZHANG, D. et al. Room-temperature high-performance acetone gas sensor based on hydrothermal synthesized SnO 2 -reduced graphene oxide hybrid composite. *RSC Adv.*, [s.l.], v. 5, n° 4, p. 3016–3022, 2015. ISBN: 1842-6573, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/C4RA10942B.

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

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

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

ZHENG, W. et al. Sensors and Actuators B : Chemical A highly sensitive and fast-responding sensor based on electrospun In 2 O 3 nanofibers. [s.l.], v. 142, p. 61–65, 2009. DOI: 10.1016/j.snb.2009.07.031.

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

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

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

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

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

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