

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” –
UNESP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS –
POSMAT**

RAFAEL APARECIDO DA SILVA

**SENSORES DE GÁS BASEADOS NA INTEGRAÇÃO DOS ÓXIDOS WO_3 E MoO_3 :
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E SOFTWARE DE ANÁLISE AUTOMATIZADA.**

BAURU

2026

RAFAEL APARECIDO DA SILVA

**SENSORES DE GÁS BASEADOS NA INTEGRAÇÃO DOS ÓXIDOS WO₃ E MoO₃:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E SOFTWARE DE ANÁLISE AUTOMATIZADA.**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração: Ciência de Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi.

BAURU

2026

Silva, Rafael Aparecido.

Sensores de gás baseados na integração dos
óxidos metálicos WO_3 e MoO_3 : síntese,
caracterização e software de análise automatizada
/ Rafael Aparecido da Silva.- Bauru, 2026
121 f. : il.

Tese (Doutorado)- Universidade Estadual
Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

1. Sensores de gás resistivos. 2. Software
GSAA. 3. WO_3 . 4. MoO_3 . 5. Sensor de etanol. I.
Universidade Estadual Paulista. Instituto de
Química. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RAFAEL APARECIDO DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 27 de março de 2026, às 9h, no(a) Instituto de Química da UNESP - Campi de Araraquara/SP, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de RAFAEL APARECIDO DA SILVA, intitulada "Sensores de gás baseados na integração dos óxidos WO_3 e MoO_3 : Síntese, caracterização e software de análise automatizada". A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Agência Unesp de Inovação / UNESP / Reitoria - RUNESP, Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física e Informática / Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Prof.ª/ Dra. RALUCA SAVU (Participação Presencial) do(a) Centro de Componentes Semicondutores - CCSNano / UNICAMP, Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / UNESP / Câmpus de Rio Claro - IGCE, Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO (Participação Presencial) do(a) Instituto de Física de São Carlos-IFSC / Universidade de São Paulo, Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: Aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Documento assinado digitalmente
 MARCELO ORNAGHI ORLANDI
Data: 27/03/2026 15:22:40 -0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI

À Luiza, minha querida companheira e parceira, dedico esta tese em reconhecimento de todo seu apoio, paciência, parceria e amor em cada momento desta jornada. Agradeço por todos os dias em que estive ao meu lado, me ouvindo, me aconselhando, sendo meu sustento. Especialmente nos dias difíceis, quando você, com seu jeito incrível, os transformava em momentos mais leves. Obrigado por me inspirar e estar ao meu lado em cada momento.

Também dedico este trabalho ao meu companheiro José Bezerra, meu parceiro de quatro patas, que com sua presença afetuosa, trouxe leveza e conforto durante as longas horas de escrita.

Luiza e José, meu agradecimento e amor eterno.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que, de alguma forma, seja direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese. A seguir, dedico este espaço ao reconhecimento das orientações, incentivos e apoios que recebi ao longo de todo o processo, fundamentais não apenas para a construção deste trabalho, mas também para meu desenvolvimento pessoal.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi, pela oportunidade, suporte e dedicação durante meus anos de trabalho no Laboratório Interdisciplinar de Nanoestruturas e semicondutores (LINSE) e no Laboratório de Microscopia Avançada (LMA);

Ao Dr. Miguel Henrique Boratto, por toda orientação, discussão e colaboração ao longo de minha trajetória acadêmica. Agradeço especialmente por me incentivar e auxiliar no estudo de programação, que possibilitou o desenvolvimento o *Software Gas Sensor auto Analyzer*, essencial para o desenvolvimento desta tese;

Ao Prof. Dr. Martin Schwellberger Barbosa, por todos os ensinamentos e contribuições nos processos de sínteses e caracterizações, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao M.Sc. João Victor Morais Lima, pela amizade, conversas, discussões e todas as contribuições científicas durante toda minha formação;

Aos M.Sc. Douglas Scarabello e M.Sc. Davi Ladislau, por toda amizade, conversas, auxílios e colaborações ao longo de toda a execução deste trabalho;

Aos colegas do LINSE (Ranilson, Pedro, Beatriz, Anderson), por todas as discussões científicas;

Ao Prof. Flávio Junior Caires e ao aluno M.Sc. Guilherme Isquibola pelas análises de TG;

Aos professores e técnicos do Instituto de Química que viabilizaram análises como DRX, Raman e MEV, em especial à Neide e Sérgio, que executaram algumas dessas análises;

Aos meus queridos pais, Angela e Joseilton, por sempre me apoiarem e incentivarem a perseguir meus objetivos. Vocês sempre foram fonte de inspiração e alegria, tornando os desafios mais leves. Obrigado por estarem ao meu lado e por deixarem claro que sempre terei a quem recorrer, não importa a circunstância.

À minha irmã Gabrielle, por todos os momentos compartilhados, brincadeiras e sempre tornar minhas idas a “casa” mais leves;

Aos meus avós Terezinha, Laerte e Maria, por sempre estarem presentes e cuidarem de mim com tanto carinho;

Aos amigos Rafael, Jonas, Matheus, Leonardo, Pedro, Bryan, Bruce, Luan, Thales, Gabriel, Christian, Israel, Rodolfo, Izabela, Gabriela, Leticia, Gabriela, Maria e Luana pela amizade e inúmeras experiências compartilhadas ao longo da vida. Vocês foram fonte de apoio, alegria e inspiração, tornando os dias mais leves. Agradeço por estarem ao meu lado, acreditando em mim e celebrando cada pequeno avanço de minha vida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação para o Desenvolvimento da UNESP (FUNDUNESP) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - FINEP) pelas bolsas de estudo (processos números 88887.954506/2024-00/03379-7, 3477/2023-CCP, 403689/2020-1, respectivamente), que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

SILVA, R. A. **Sensores de gás baseados na integração dos óxidos WO₃ e MoO₃: síntese, caracterização e software de análise automatizada**. 2026. 121 f. tese (Doutorado – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2026.

Resumo

O monitoramento de ambientes gasosos complexos é uma necessidade crescente, tanto na segurança industrial e ambiental quanto em diversas aplicações tecnológicas, contudo, a baixa seletividade dos materiais atuais limita a eficácia dos dispositivos comerciais. Visando superar esse desafio, esta tese investigou a síntese e integração do WO₃ e MoO₃ com morfologia hierárquica do tipo "ouriço-do-mar", obtidas via método hidrotermal assistido por micro-ondas. Foram sintetizados materiais nas razões molares W:Mo de 1:2, 1:1 e 2:1, submetidos a um conjunto de caracterizações (DRX, Raman, MEV, TG, TEM e FIB). Os resultados confirmaram a coexistência do W e do Mo, bem como a preservação da arquitetura hierárquica. Análises estruturais e químicas detalhadas revelaram a distribuição homogênea dos elementos e distorções de rede indicativas de uma integração efetiva, descartando a formação de estruturas do tipo casca-caroço. No desempenho como sensor de gás, o composto W:Mo 1:2 destacou-se pela sensibilidade e seletividade ao etanol, com limite inferior de detecção de 0.01 ppm, validando o efeito sinérgico entre os óxidos com a combinação das propriedades catalíticas do MoO₃ e as propriedades intrínsecas ao WO₃ como material sensor. De forma complementar, a tese apresenta o desenvolvimento do Gas Sensor Auto Analysis (GSAA), um software próprio projetado para automatizar o tratamento de dados de sensores resistivos. A ferramenta elimina a necessidade de programação por parte do usuário, gerando, em minutos, parâmetros críticos como sensibilidade, tempos de resposta/recuperação e limites de detecção e contribuindo significativamente para a otimização e aceleração da pesquisa na área de sensores.

Palavras-chave: Sensores de gás resistivos, Software GSAA, WO₃, MoO₃, Sensor de Etanol.

SILVA, R. A. **Gas sensors based on the integration of WO₃ and MoO₃ oxides: synthesis, characterization, and automated analysis software.** 2026. 121 f. Thesis (Ph.D. – Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, School of Sciences, Bauru, 2026.

Abstract

The monitoring of complex gaseous environments is an increasingly important need, both for industrial and environmental safety as well as for a wide range of technological applications. However, the low selectivity of current materials limits the effectiveness of commercial devices. To address this challenge, this thesis investigated the synthesis and integration of WO₃ and MoO₃ with a hierarchical “sea urchin”-like morphology, obtained via a microwave-assisted hydrothermal method. Materials were synthesized with W:Mo molar ratios of 1:2, 1:1, and 2:1, and were subjected to a set of characterizations (XRD, Raman, SEM, TG, TEM, and FIB). The results confirmed the coexistence of W and Mo, as well as the preservation of the hierarchical architecture. Detailed structural and chemical analyses revealed a homogeneous distribution of the elements and lattice distortions indicative of effective integration, ruling out the formation of core-shell-type structures. In gas sensing performance, the W:Mo 1:2 composite stood out due to its high sensitivity and selectivity toward ethanol, with a lower detection limit of 0.01 ppm, validating the synergistic effect between the oxides through the combination of the catalytic properties of MoO₃ and the intrinsic sensing properties of WO₃. Additionally, this thesis presents the development of Gas Sensor Auto Analysis (GSAA), proprietary software designed to automate the processing of resistive gas sensor data. The tool eliminates the need for user programming, generating, within minutes, critical parameters such as sensitivity, response/recovery times, and detection limits, thereby significantly contributing to the optimization and acceleration of research in the field of gas sensors.

Keywords: Resistive gas sensors; GSAA software; WO₃; MoO₃; ethanol sensing.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Concentração de CO₂ na atmosfera ao longo dos anos, com valores médios mensais expressos em partes por milhão (PPM). Dados extraídos de [4]. 18
- Figura 2.** Número de publicações de artigos científicos com a palavra-chave “gas sensor” no período de 2014 a 2025, com dados extraídos da base *Web of Science*. 21
- Figura 3.** Funcionamento do sensor. (a) Diagrama ilustrando o princípio de funcionamento de um sensor. (b) Representação da evolução de um estímulo $p'(t)$ ao longo do tempo, sendo o estímulo aplicado em t_1 e removido em t_2 . (c) Representação da resposta do sensor $x'(t)$ ao longo do tempo, as alterações no estímulo resultam em mudanças na resposta do sensor. Adaptado de [33]. 24
- Figura 4.** Volume de publicações de artigos científicos com as palavras-chave: “*Electrical gas sensor or Capacitive gas sensor or Conductrometric gas sensor or Resistive gas sensor*”, “*Optical gas sensor or Infrared gas sensor or Luminescence gas sensor*”, “*Mass-sensitive gas sensor or Quartz Crystal microbalance gas sensor or Surface acoustic wave gas sensor*”, “*Calorimetric gas sensor or Thermometric gas sensor or Pellistor gas sensor or Pyroelectric gas sensor or Thermoconductivity gas sensor*”, “*Magnetic gas sensor or Paramagnetic gas sensor*” e “*Electrochemical gas sensor*” no período de 2014 a 2025, com dados extraídos da base *Web of Science*. 26
- Figura 5.** Representação esquemática de um sensor resistivo de gás baseado em semicondutores de óxidos metálicos (SMO). A parte superior mostra a vista superior do dispositivo, destacando o material ativo (SMO) depositado sobre eletrodos interdigitados, com dimensões 7x4 mm. Logo ao lado a parte inferior apresenta a posição do aquecedor de platina, localizado na face oposta ao filme sensível com dimensões 24x6 mm. A lateral do dispositivo, apresentando a distribuição do substrato de alumina, eletrodos de platina e o aquecedor. E a ampliação da seção transversal do dispositivo, revelando a separação entre o aquecedor e a região sensora, com dimensões da espessura do substrato de 0,6 mm e dos eletrodos de 500 nm. adaptado de [33]. 29
- Figura 6.** Esquema do mecanismo de condução elétrica em sensores resistivos de gás baseados em semicondutores de óxidos metálicos (SMO). À esquerda, a seção transversal do filme sensível evidencia a estrutura granular típica dos filmes SMO, com múltiplos contornos de grão. À direita, a imagem ilustra o alinhamento de energia ao longo do caminho de condução entre os grãos até o eletrodo, destacando a formação de regiões de depleção e barreiras de potencial

nas interfaces entre grãos. A curva de energia representa a modulação do nível de condução (E_c) em função da posição (x), com barreiras de potencial associadas à interface entre grãos do material, e a energia de Fermi do sistema (E_f). Adaptado de [33] 30

Figura 7. Esquema ilustrativo do mecanismo de detecção em sensores resistivos de óxidos semicondutores (SMO) ao longo das diferentes etapas do processo de detecção. Inicialmente, na temperatura ambiente, o gás alvo não se adsorve à superfície do material sensor. Com o aquecimento, espécies de oxigênio se adsorvem nos sítios ativos da superfície, formando a região de depleção carregada negativamente. Quando o gás alvo é introduzido, se oxidante ele se adsorve à superfície, se redutor ele interage com as espécies de oxigênio, alterando a concentração de portadores de carga (elétrons ou buracos) na superfície sensora. Esta variação modifica a região de depleção e a altura da barreira de potencial nas interfaces entre partículas, afetando a resistência elétrica total do material. Adaptado de [67]. 32

Figura 8. Sistema de caracterização de sensores de gás com o sistema de borbulhamento acoplado. (a) Cilindros com ar sintético e gás de análise. (b) Controladores fluxo em massa (MFCs). (c) Borbulhador e sistema de banho térmico. (d) Câmara sensora. (e) Computador. (f) Unidade de aquisição, comutação e fonte de aquecimento. 35

Figura 9. Fluxograma ilustrando os processos simplificados do Gas Sensor Auto Analyzer (GSAA) após a produção da amostra, caracterização e coleta de dados para entrada no programa. 41

Figura 10. Interface gráfica do usuário (GUI) do software GSAA. 42

Figura 11. Representação esquemática do comportamento de resposta de sensores de gás de óxidos metálicos do tipo n e p na presença de gases redutores e oxidantes. A Figura apresenta a variação da resistência em resposta a diferentes tipos de gases, destacando o comportamento distinto para cada tipo de sensor. 43

Figura 12. Resposta Dinâmica do Sensor. O gráfico ilustra a velocidade da reação do sensor ao longo do tempo e a determinação do tempo de resposta e do tempo de recuperação para sensores SMO do tipo n em atmosfera com gás alvo oxidante ou do tipo p em atmosfera com gás alvo redutor. À medida que a exposição ao gás de análise ocorre de forma escalonada (Gás), observa-se um aumento significativo na resistência. 46

Figura 13. Visualização das tendências do fluxo de gás e correlação com os ciclos de temperatura: Análise do gráfico de fluxo de gás. 47

Figura 14. (a) Resposta do sensor de gás – comportamento da resistência do sensor (R) em resposta aos estímulos de análise de gás ao longo do tempo. A linha preta representa a resistência do sensor em função do tempo, enquanto a barra cinza, correspondente ao fluxo do gás alvo. (b) Superposição das curvas para comparação da resposta do sensor em diferentes temperaturas..... 48

Figura 15. Curva de calibração do sensor de gás. (a) Curvas de calibração do sensor para gás redutor em temperaturas selecionadas, com ajustes lineares aplicados aos dados de resistência em função da concentração do gás. Os parâmetros de ajuste, o coeficiente de determinação (R^2) e os limites inferiores de detecção (LID) estimados são apresentados para cada temperatura. (b) Vista ampliada da região de baixa concentração (2–10 ppm) com a linha de ajuste, que é crucial para a estimativa do LID. 49

Figura 16. Desempenho e Calibração do Sensor de Gás. (a) Sinal individual do sensor submetido a cada concentração de gás (fixado em $T=200^\circ\text{C}$ neste exemplo). (b) Ilustração do sinal do sensor (S) plotado em função da concentração do gás em diferentes temperaturas. (c) Curva alternativa derivada do sinal do sensor (S), plotada em função da temperatura para diversas concentrações. (d) sensibilidade do sensor de gás em função da concentração do gás analisado em diferentes temperaturas..... 51

Figura 17. Gráfico de Tempo de Resposta e Recuperação. (a) Este gráfico, obtido a $T=100^\circ\text{C}$, ilustra a resistência ao longo do tempo para diferentes concentrações e temperaturas. O intervalo de tempo de resposta é delimitado por duas linhas tracejadas vermelhas, enquanto o intervalo de tempo de recuperação é delimitado por duas linhas tracejadas azuis. (b) Resumo gráfico dos tempos de resposta e recuperação em diferentes temperaturas (100°C , 150°C , 200°C , 250°C e 300°C) em função da concentração do gás. O painel esquerdo mostra que o tempo de resposta diminui com o aumento da concentração, especialmente em temperaturas mais baixas. O painel direito ilustra as tendências do tempo de recuperação, que geralmente aumentam com a concentração, refletindo a dinâmica do processo de dessorção..... 53

Figura 18. (a) Representação esquemática da unidade estrutural básica do WO_3 , composta por octaedros $[\text{WO}_6]$, onde os átomos de tungstênio (W, em roxo) estão coordenados a seis átomos de oxigênio (O, em vermelho). (b) Visualizações tridimensionais das diferentes fases cristalinas de WO_3 : cúbica, hexagonal, tetragonal, ortorrômbica, monoclínica e triclínica. Cada linha mostra a estrutura para uma fase específica, com as visualizações ao longo das direções

crystalográficas [100], [010] e [001]. As variações na geometria dos octaedros e nos arranjos espaciais refletem as diferenças estruturais entre as fases. Adaptado de [96]..... 58

Figura 19. Representações estruturais de diferentes fases cristalinas do trióxido de molibdênio (MoO_3). (a) Octaedro $[\text{MoO}_6]$, composto por átomos de molibdênio (Mo, em roxo) coordenados a átomos de oxigênio (O, em vermelho). (b) Estrutura em camadas da fase ortorrômbica α - MoO_3 , hexagonal h - MoO_3 e monoclinica β - MoO_3 , consideradas metaestáveis. Adaptado de [116]. 64

Figura 20. Análises estruturais das amostras puras WO_3 e MoO_3 , e dos compósitos sintetizados com diferentes proporções molares de tungstênio e molibdênio, W:Mo 1:2, 1:1 e 2:1: (a) Difrátogramas de raios X e (b) Espectros Raman dos materiais sem tratamento térmico; (c) Difrátogramas de raio X e (d) Espectros Raman dos respectivos materiais após tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ 74

Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra (a,b) WO_3 e das amostras com diferentes razões molares de W:Mo (c,d) 1:2, (e,f) 1:1 e (g,h) 2:1, obtidas em duas ampliações. 76

Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) das amostras com razões molares W:Mo de (a–a.4) 1:2, (b–b.4) 1:1 e (c–c.4) 2:1. A primeira coluna apresenta imagens de elétrons secundários, as colunas (a.1–c.1), (a.2–c.2) e (a.3–c.3) correspondem aos mapeamentos EDS dos elementos W (laranja), Mo (verde) e O (amarelo), respectivamente, e a última coluna (a.4–c.4) mostra os perfis de varredura em linha (linescan) obtidos ao longo das partículas. As imagens (d) e (e) apresentam a micrografia da partícula W:Mo 2:1, sendo o corte transversal obtido por FIB e a imagem de campo claro obtido por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), respectivamente. As imagens de alta resolução (HRTEM) em (f) e (g) mostram as franjas de rede e os espaçamentos interplanares característicos do WO_3 e da amostra W:Mo 2:1, respectivamente. 79

Figura 23. Curvas termogravimétricas (TG), de derivada da termogravimetria (DTG) e de análise térmica diferencial (DTA) das amostras: (a) WO_3 , (b) MoO_3 , (c) óxido misto W:Mo 1:2; (d) W:Mo 1:1 e (e) W:Mo 2:1. 81

Figura 24. Análise do desempenho dos sensores de WO_3 , MoO_3 e W:Mo. (a) Histograma de seletividade para diferentes gases a $300\text{ }^\circ\text{C}$; (b) Influência da temperatura de trabalho na resposta ao etanol à 100 ppm ; (c) Curva do sinal do sensor em função da concentração de etanol

na temperatura de 150 °C; **(d)** Curva do sinal do sensor em função da concentração de etanol na temperatura de 300 °C. 83

Figura 25. Desempenho do sensor baseado no material W:Mo 1:2 na detecção de etanol a 300 °C. (a) Curvas de resistência (preto) e sinal sensor (vermelho) para diferentes concentrações de etanol (2–100 ppm). (b) Estabilidade cíclica do sensor ao longo de 20 ciclos de exposição a 100 ppm de etanol. (c) Tempo de resposta e de recuperação. (d) Variação dos tempos de resposta e recuperação. (e) Curva de calibração do sensor com ajuste linear para baixas concentrações, utilizada para cálculo do limite de detecção (LDL). 85

Figura 26. Estudo de seletividade e influência da umidade relativa para o W:Mo 1:2 como material sensor. (a) Sinal do sensor para etanol e metanol em função da temperatura de trabalho de 150, 200, 250 e 300 °C, (b) Sinal em função da concentração de etanol e metanol nas temperaturas de trabalho de 150 °C e 300 °C. Transientes do sensor sob diferentes níveis de umidade relativa (UR 20%, 40%, 60% e 90%) nas temperaturas de: (c) 150 °C; (d) 200 °C; (e) 250 °C; e (f) 300 °C. 90

Figura 27. Respostas dinâmicas do sensor W:Mo 1:2 para diferentes concentrações de etanol (2, 5, 10 e 25 ppm) em função da temperatura de trabalho de 150 e 300 °C e sob diferentes níveis de umidade relativa (0, 30 e 60% UR). 92

Figura 28. Arquivo de dados de entrada para o Algoritmo de Análise de Sensores de Gás (GSAA). O arquivo deve conter de três a oito colunas, sendo uma coluna referente ao tempo de análise, colunas representando a resistência de cada dispositivo e a coluna “Workflow Gas”. Os dados devem obedecer às unidades, formato e convenções de nomenclatura de colunas especificados no exemplo acima. 114

Figura 29. Tempos de resposta e recuperação gerados pelo software GSAA para cada dispositivo, temperatura de operação e concentração do gás analisado. 115

Figura 30. Sinais individuais do sensor gerados pelo software para um dispositivo nas temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C e 300 °C, sob concentrações de 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm e 100 ppm. 116

Figura 31. Gráficos individuais de tempos de resposta e recuperação gerados pelo software para um dispositivo nas temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C e 300 °C, sob concentrações de 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm e 100 ppm. 117

Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica da amostra MoO₃. 119

Figura 33. Análise química realizada pelo detector EDS no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Espectro da análise e o percentual em massa de cada material.	119
Figura 34. Imagens por varredura com elétrons retroespalhados (BSE-SEM) das amostras W:Mo nas proporções (a) 1:2, (b) 1:1 e (c) 2:1.	120
Figura 35. Resistência elétrica dos sensores (WO_3 , MoO_3 e misturas W:Mo nas proporções 1:2, 1:1 e 2:1), operando a 300 °C, durante exposição crescente aos seguintes gases: (a) H_2 , (b) CO, (c) NO_2 , (d) CH_4 , (e) acetona e (f) etanol.	120
Figura 36. Dados complementares à Figura 27, apresentando as respostas dinâmicas do sensor W:Mo 1:2 ao etanol (2 a 25 ppm) sob diferentes umidades relativas. Os gráficos detalham a evolução do sinal em todas as temperaturas de trabalho avaliadas: 150, 200, 250 e 300 °C.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros estruturais das amostras sintetizadas com diferentes proporções molares de tungstênio (W) e molibdênio (Mo) sem tratamento térmico, obtidos da análise de difração de raios X (DRX).....	74
Tabela 2. Comparação do desempenho de sensores de etanol baseados em WO ₃ reportados na literatura.....	86
Tabela 3. Características comparativas das ferramentas de análise de dados de sensores de gás	113
Tabela 4. Desempenho de sensores de SnO ₂ e WO ₃ na detecção de NO ₂ (100 ppm) em diferentes temperaturas de operação. Os parâmetros apresentados incluem sinal do sensor, limite de detecção (LDL), tempo de resposta e tempo de recuperação.	113

CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Artigos revisados por pares relacionados a essa tese:

- I. **SILVA, R. A.**; BORATTO, M. H.; SCARABELLO, D.; SILVA, R. A.; GRAEFF, C. F. O.; ORLANDI, M. O. Gas sensor auto-analyzer: Automated data analysis software for gas sensor characterization. *Microchemical Journal*, v. 218, p. 115254, 2025.
- II. PEREIRA, G. N.; BARBOSA, R. C.; ROSSIGNATTI, B. C.; **SILVA, R. A.**; DA SILVA, R. A.; MELLO, H. J.N P. D.; ORLANDI, M. O.; BARBOSA, M. S. Mixed (Mo,W) oxide/sulfide composite nanostructures: synthesis and gas-sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds Communications*, v. 6, p. 100072, 2025.

Patentes relacionadas a essa tese:

- I. **SILVA, R. A.**; BORATTO, M. H.; GRAEFF, C. F. O.; ORLANDI, M. O. Analisador automático de sensor de gás / Gas Sensor Auto Analyzer. 2023. Patente: Programa de Computador. Número do registro: BR512023003063-5, data de registro: 04/10/2023, título: "Analisador automático de sensor de gás / Gas Sensor Auto Analyzer", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Artigos revisados por pares não relacionados a essa tese:

- I. LIMA, J. V. M.; LEMOS, H. G.; **SILVA, R. A.**; ROSSATO, J. H. H.; BORATTO, M. H.; GRAEFF, C. F. O. Tailoring interlayer spacing of Ti₃C₂T_x MXene with organic acid doped polyaniline and polypyrrole for more stable supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds Communications*, v. 3, p. 100007, 2024.
- II. **SILVA, R. A.**; BORATTO, M. H.; AGUIAR, R. R.; LIMA, J. V. M.; MARTINS, L. M.; NOZELLA, N. L.; GRAEFF, C. F. O. Effects of organic additives on film characteristics of flexible PEDOT:PSS/latex. *Journal of materials science-materials in electronics*, v. 34, p. 1488, 2023.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I. MOTIVAÇÃO E OBJETIVO	17
1.1. MOTIVAÇÃO	18
1.2. OBJETIVO.....	21
CÁPITULO II. INTRODUÇÃO A SENSORES DE GÁS.....	23
2.1. O QUE SÃO SENSORES DE GÁS?.....	24
2.2. SENSORES RESISTIVOS	26
2.2.1. Sensores resistivos de óxidos metálicos semicondutores.	27
2.2.2. Princípio de operação dos sensores de gás SMO.....	28
2.3. SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE GÁS RESISTIVOS	33
2.3.1. Sistema de caracterização de sensores de gás por borbulhamento	34
CÁPITULO III. SOFTWARE DE TRATAMENTO DE DADOS PARA SENSORES RESISTIVOS	37
3.1. INTRODUÇÃO	38
3.2. METODOLOGIA	39
3.2.1. Programa, interface, entradas e saídas	40
3.2.2. Análise dos dados da resposta sensora	42
3.2.3. Curva de calibração	43
3.2.4. Sinal do sensor.....	44
3.2.5. Sensibilidade.....	45
3.2.6. Velocidade de resposta do sensor	45
3.3. RESULTADOS.....	46
3.4. CONCLUSÃO	54
CAPÍTULO IV. WO₃ E MOO₃: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM SENSORES DE GÁS	55
4.1. O QUE É O WO ₃ ?	56
4.2. PROPRIEDADES DO WO ₃	57
4.2.1. Estrutura cristalina	57
4.2.2. Estrutura de banda eletrônica.....	59
4.3. APLICAÇÃO DO WO ₃ EM SENSORES DE GASES.	59
4.4. METÓDOS DE OBTENÇÃO DO WO ₃	60
4.2.3. Hidrotermal.....	61
4.5. O QUE É O MoO ₃ ?	61
4.6. PROPRIEDADES DO MoO ₃	63

4.6.1. Estrutura cristalina	63
4.6.2. Estrutura de banda de energia.....	64
4.7. APLICAÇÃO DO MoO ₃ EM SENSORES DE GASES	64
CAPÍTULO V. ESTUDA DA INTEGRAÇÃO ENTRE WO₃ E MOOR COMO SENSOR DE GÁS	66
5.1. MOTIVAÇÃO	67
5.2. EXPERIMENTAL	68
5.2.1. Materiais	68
5.2.2. Síntese do WO ₃ e dos óxidos integrados W:Mo.....	68
5.2.3. Preparo dos dispositivos	69
5.2.4. Caracterização estruturais, morfológicas, químicas, térmicas e elétricas.....	69
5.3. RESULTADOS.....	70
5.4. CONCLUSÃO	94
REFERÊNCIAS	95
APÊNDICE A	110
APÊNDICE B.....	118

CAPÍTULO I
MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

1.1. MOTIVAÇÃO

A poluição do ar é uma das maiores ameaças à saúde pública e ao meio ambiente no século XXI, e é responsável por milhões de mortes prematuras e por intensificar crises globais, como as mudanças climáticas. De acordo com o Relatório Especial sobre o Aquecimento Global de 1,5 °C do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), a poluição do ar é um dos principais contribuintes para o aquecimento global e a acidificação dos oceanos [1]. Além disso, de acordo com o relatório *World Health Statistics 2024*, da Organização Mundial da Saúde (OMS), a poluição do ar, tanto doméstica quanto ambiental, foi responsável por aproximadamente 6,7 milhões de mortes prematuras em 2019 [2]. Ademais, tragédias como o vazamento de gás em Bhopal (1984) [3] e acidentes em instalações químicas reforçam a urgência de uma gestão adequada dos gases emitidos por atividades humanas.

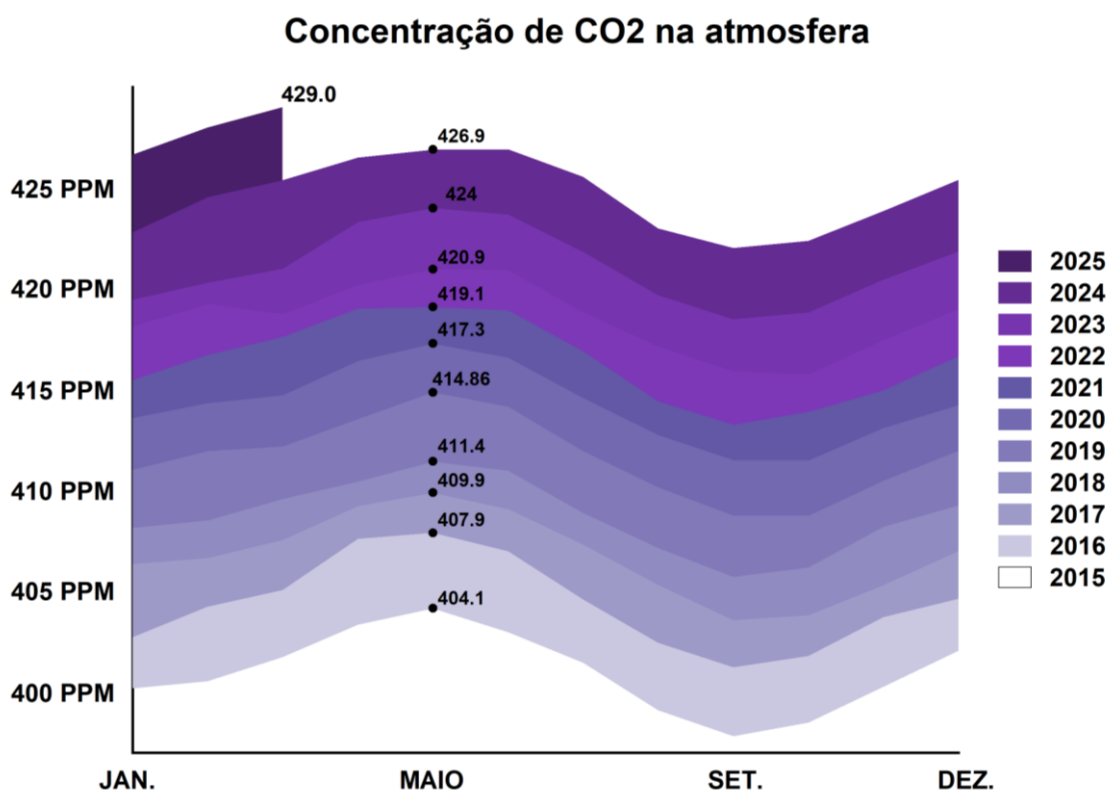


Figura 1. Concentração de CO₂ na atmosfera ao longo dos anos, com valores médios mensais expressos em partes por milhão (PPM). Dados extraídos de [4].

Diante desses desafios, programas globais de sustentabilidade e políticas de controle ambiental têm sido implementados com o objetivo de mitigar os efeitos da poluição. Iniciativas como o Acordo de Paris, adotado em 2015, visam limitar o aumento da temperatura global por meio da redução de emissões de gases de efeito estufa, com metas específicas para os países signatários [5]. Em complemento, a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável das

Nações Unidas estabelece objetivos claros para promover a saúde ambiental e o bem-estar humano, incluindo a melhoria da qualidade do ar [6].

Uma parte prioritária, essencial e imediata dessas iniciativas é o monitoramento constante dos níveis de emissão de gases, tanto para proteger a saúde dos trabalhadores em ambientes industriais, quanto da população, através da fiscalização ambiental urbano e residencial, especialmente em áreas densamente povoadas onde a poluição do ar é mais acentuada [7]. O monitoramento também é importante para que as agências reguladoras adotem um sistema de fiscalização para garantir que as indústrias sigam os regulamentos ambientais[8]. Os dados coletados no monitoramento são utilizados para aplicar sanções em casos de não conformidade e para orientar políticas públicas que incentivem práticas mais sustentáveis [8]. Assim, o monitoramento contínuo não só protege a saúde pública e ambiental, mas também promove a responsabilidade corporativa e a transparência nas operações industriais.

Os sensores de gás emergem como ferramentas fundamentais para esse monitoramento contínuo e eficaz da qualidade do ar nos ambientes industriais e residenciais [9]. Esses dispositivos, utilizam uma variedade de princípios de detecção, como o princípio resistivo [10], eletroquímico [11] e óptico [12], e são capazes de identificar e quantificar gases específicos em concentrações extremamente baixas, muitas vezes na faixa de partes por bilhão (ppb) [13–15]. Essa exatidão na detecção é importante para fornecer dados críticos em tempo real para a tomada de decisões em situações de emergência e a para implementação de medidas preventivas.

Além do monitoramento ambiental, a tecnologia dos sensores de gás possui diversas outras aplicações nas mais diferentes áreas. Na indústria alimentícia, por exemplo, os sensores podem ser aplicados à caracterização do aroma de alimentos como parte de processos de controle de qualidade [16,17]. Na agricultura, os sensores de gás podem ser utilizados para: diagnóstico de doenças animais e vegetais; detecção de contaminantes e patógenos em leite, carne e outros alimentos; e determinação da qualidade do produto, como maturação e sabores de frutas e vegetais no campo [18–22]. Na medicina, a análise da respiração, conhecida como “*breathomics*”, é uma aplicação promissora dos sensores de gás, permitindo diagnósticos mais rápidos, eficazes e menos invasivos através da respiração humana. A respiração humana contém centenas de compostos orgânicos voláteis (COVs), como acetona, etanol, metanol e muitos dos quais podem servir como biomarcadores para diversas doenças [23,24].

Apesar das diversas aplicações, os sensores de gás ainda enfrentam limitações que dificultam sua aplicação em larga escala. Entre os principais desafios, destacam-se a seletividade, que se refere à capacidade do sensor de discriminar entre diferentes gases em misturas complexas [25]; a sensibilidade, relacionada à detecção de concentrações extremamente baixas de gases, muitas vezes na faixa de ppb [26]; a estabilidade a longo prazo, que garante a confiabilidade do sensor ao longo do tempo [27]; e a velocidade de resposta, essencial para aplicações que exigem monitoramento em tempo real [28]. Além disso, questões como o baixo consumo energético e a capacidade para operar em condições ambientais adversas, com variações de temperatura e de umidade [29,30], são aspectos que demandam melhorias visando avanços tecnológicos.

Essa necessidade de sensores de gás mais avançados para atender a essas exigências crescentes impulsiona a busca contínua por inovações, e a comunidade científica tem respondido a esse desafio. Como pode ser observado no aumento significativo do número de publicações baseadas na palavra-chave "*gas sensor*" nos últimos anos, conforme ilustrado na Figura 2. Esse crescimento destaca o interesse e o investimento contínuos em pesquisas para desenvolver sensores mais eficazes e adaptáveis a diferentes contextos de aplicação. O pico observado em 2022 pode estar associado, ao menos em parte, ao aumento das pesquisas em tecnologias de detecção e monitoramento impulsionado pela pandemia da COVID-19, que estimulou o desenvolvimento de dispositivos para diagnóstico, monitoramento ambiental e controle da qualidade do ar.

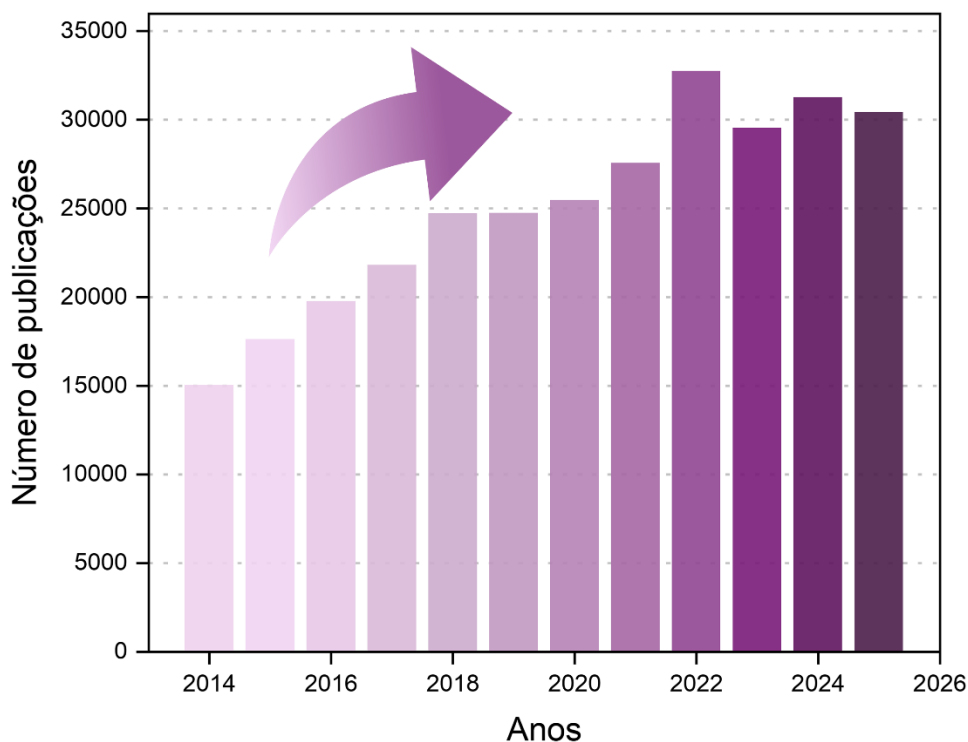


Figura 2. Número de publicações de artigos científicos com a palavra-chave “gas sensor” no período de 2014 a 2025, com dados extraídos da base *Web of Science*. Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante desse cenário, esta tese tem como objetivo investigar o potencial de materiais baseados em WO_3 e a integração entre óxidos WO_3 e MoO_3 para aplicação em sensores de gás resistivos do tipo SMO. Para isso, foram sintetizados e caracterizados diferentes materiais, avaliando-se suas propriedades estruturais, morfológicas e seu desempenho no sensoriamento de gases. Além disso, propôs o desenvolvimento de um software dedicado ao tratamento e análise de dados de sensores de gás resistivos, para facilitar a interpretação dos resultados experimentais e a determinação de parâmetros relevantes para a avaliação do desempenho sensor. O objetivo é superar as limitações atuais e contribuir para o avanço dessa tecnologia, visando aplicações que vão desde o monitoramento ambiental até o diagnóstico médico.

1.2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo principal investigar e desenvolver novos materiais e tecnologias para sensores de gás, focando no aprimoramento da sensibilidade e seletividade por meio da aplicação da integração entre óxidos metálicos semicondutores. Além disso, o desenvolvimento de um software dedicado ao tratamento de dados de sensores de gás foi realizado para facilitar a análise e interpretação dos resultados obtidos. Mais especificamente:

- 1) **Estudar e aplicar os óxidos metálicos semicondutores WO_3 e MoO_3 de forma integrada** como material sensor, explorando suas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas para a detecção de gases, com o intuito de buscar uma melhor resposta, seletividade e a sensibilidade dos sensores em diferentes condições ambientais.
- 2) **Desenvolvimento de um software** para o tratamento de dados de sensores de gás, permitindo uma análise exata, eficiente e mais dinâmica da resposta sensora, sinal do sensor, sensibilidade, tempo de resposta e curvas de calibração para a determinação dos limites de detecção.

CÁPITULO II.
INTRODUÇÃO A SENSORES DE GASES

Neste capítulo, são introduzidos os conceitos iniciais de sensores de gás. Primeiramente realiza-se uma apresentação dos diferentes mecanismos de transdução dos sensores de gás. Em seguida são discutidos os princípios envolvidos no processo de sensoriamento de sensores de gás resistivos. São estabelecidos conceitos e fundamentos dos sensores resistivos baseados em semicondutores óxidos metálicos (*Metal Oxide Semiconductor – SMO*). E por fim é apresentada a estrutura de um sistema de caracterização de sensores resistivos.

2.1. O QUE SÃO SENSORES DE GÁS?

Sensores de gás são dispositivos eletrônicos que respondem a um estímulo gerado pela interação entre o material sensível e um analito (gás alvo) [31]. Quando em contato com o gás, a interação das moléculas do analito com a superfície do material geram uma variação mensurável de alguma propriedade física, processo conhecido como transdução, conforme ilustrado na Figura 3 [32]. Nesse processo, mudanças nas propriedades físico-químicas do material sensor são convertidas em um sinal elétrico, e a partir desse sinal é possível obter informações do gás alvo [31,33].

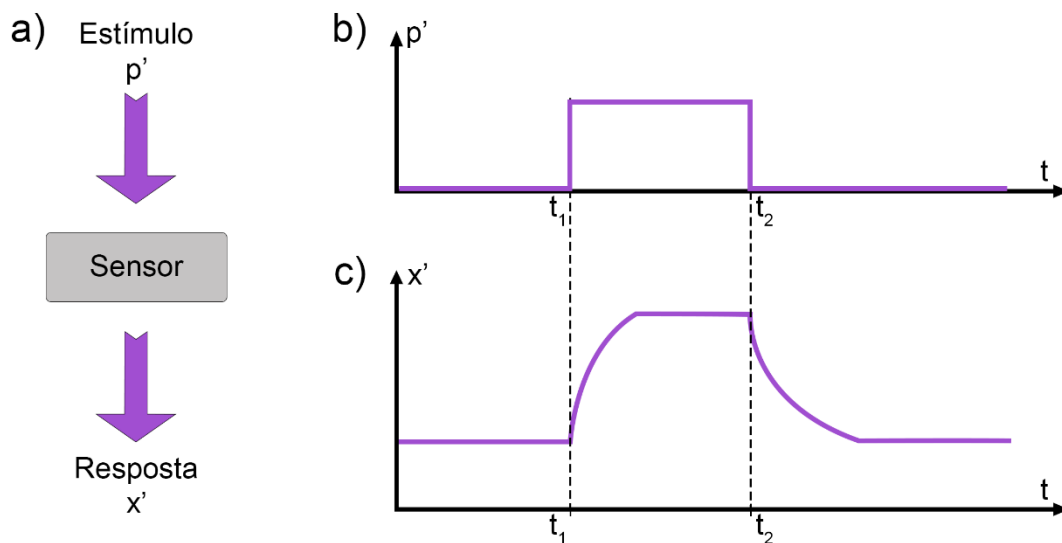


Figura 3. Funcionamento do sensor. (a) Diagrama ilustrando o princípio de funcionamento de um sensor. (b) Representação da evolução de um estímulo $p'(t)$ ao longo do tempo, sendo o estímulo aplicado em t_1 e removido em t_2 . (c) Representação da resposta do sensor $x'(t)$ ao longo do tempo, as alterações no estímulo resultam em mudanças na resposta do sensor. Adaptado de [34].

Existem diferentes classes de sensores de gás, classes que podem ser classificadas tanto em função dos materiais utilizados (*e.g.*, óxidos metálicos, nanotubos de carbono, estruturas 1D ou 2D) quanto pelos seus mecanismos de transdução [35]. Se classificarmos os sensores através de seus mecanismos de transdução, podemos definir seis categorias gerais:

1. **Sensores Ópticos:** Dispositivos que utilizam das variações na absorção ou emissão de luz para detectar a presença de moléculas de determinados analito [36,37].
2. **Sensores Sensíveis à Massa:** Dispositivos que medem alterações na massa do sensor devido à adsorção de moléculas de analitos em sua superfície [38,39].
3. **Sensores Calorimétricos:** Dispositivos que detectam mudanças na quantidade de calor absorvido ou liberado durante a interação do sensor com os analitos [40,41].
4. **Sensores Magnéticos:** Dispositivos que monitoram qualquer alteração nas propriedades magnéticas de um material na presença dos analitos [42,43].
5. **Sensores Eletroquímicos:** Dispositivos que utilizam das reações químicas para monitorar a corrente elétrica gerada na interação da célula eletroquímica com os analitos [44,45].
6. **Sensores Elétricos:** Dispositivos que medem mudanças na resistência elétrica, condutância ou capacitância causadas pela interação do material com os analitos [46,47].

Cada tipo de sensor tem suas vantagens e limitações, e a escolha do sensor adequado depende das necessidades específicas da aplicação, uma vez que cada sensor apresenta características diferentes, como: arquitetura, sensibilidade, seletividade e custo [35].

Dentre os diferentes mecanismos apresentados, os sensores elétricos têm sido altamente explorados na literatura científica, conforme demonstrado na Figura 4, pois possuem características que proporciona maior simplicidade na integração com sistemas eletrônicos [30], maior facilidade de miniaturização [48], baixo custo de processamento [49] e sensibilidade a uma gama de analitos [47,50], o que torna os sensores elétricos uma escolha mais comum em diversas aplicações.

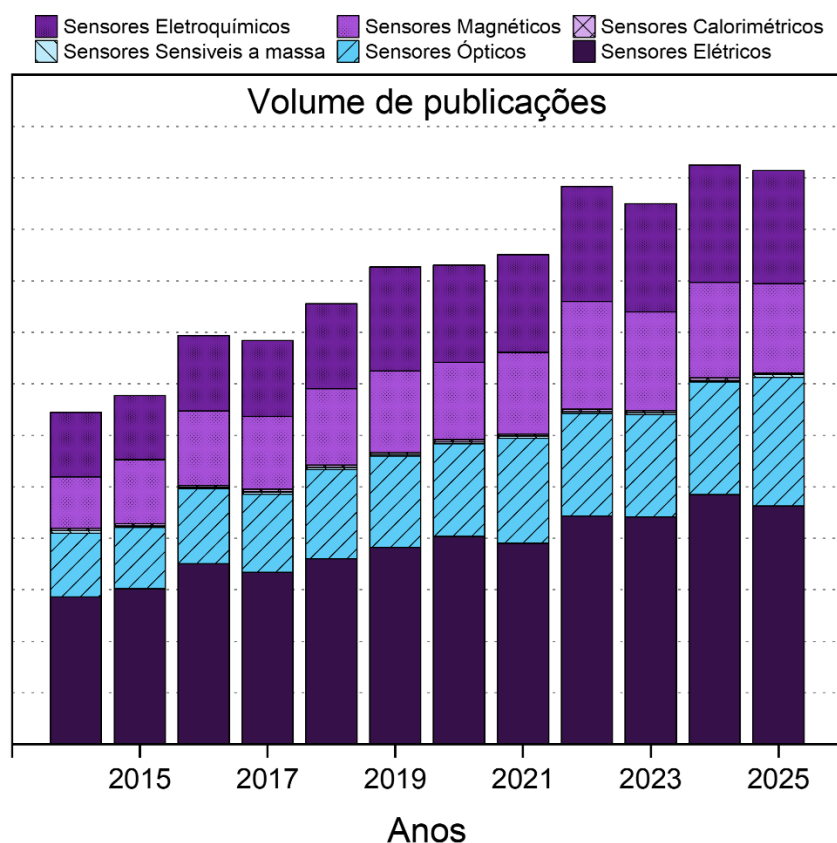


Figura 4. Volume de publicações de artigos científicos com as palavras-chave: “*Electrical gas sensor or Capacitive gas sensor or Conductometric gas sensor or Resistive gas sensor*”, “*Optical gas sensor or Infrared gas sensor or Luminescence gas sensor*”, “*Mass-sensitive gas sensor or Quartz Crystal microbalance gas sensor or Surface acoustic wave gas sensor*”, “*Calorimetric gas sensor or Thermometric gas sensor or Pellistor gas sensor or Pyroelectric gas sensor or Thermoconductivity gas sensor*”, “*Magnetic gas sensor or Paramagnetic gas sensor*” e “*Electrochemical gas sensor*” no período de 2014 a 2025, com dados extraídos da base *Web of Science*. Fonte: Elaborado pelo autor.

Dado o foco deste trabalho em sensores resistivos, na próxima seção será feita uma transição para discutir detalhadamente o princípio de funcionamento, as características e as vantagens desse tipo de sensor, com ênfase especial nos sensores resistivos de SMO, que têm se mostrado promissores em diversas aplicações de detecção de gases.

2.2. SENSORES RESISTIVOS

Sensores resistivos operam monitorando as variações na resistência elétrica de um material quando este entra em contato com o gás alvo. A exposição do material ao gás pode promover processos de adsorção, reações químicas ou catálise superficial, modificando a densidade de carga e, conseqüentemente, a barreira de potencial. Essas alterações afetam diretamente a resistência elétrica do material, de maneira proporcional à concentração do gás, possibilitando não apenas sua detecção, mas também sua quantificação [51].

A resposta do sensor não depende apenas da química superficial do material, mas também de fatores estruturais, como morfologia, microestrutura e a composição [52,53]. Essas características influenciam as chamadas funções receptoras e transdutoras do dispositivo, determinando a sensibilidade e a seletividade do dispositivo [53].

Diversos materiais vêm sendo explorados no desenvolvimento de sensores resistivos, incluindo polímeros condutores [54], semicondutores [55], compostos de carbono (como nanotubos de carbono, óxido de grafeno) [56] e materiais bidimensionais (2D) [57]. Dentre esses, os SMO destacam-se pela sua versatilidade e eficiência na detecção de gases em diferentes condições [55]. As próximas seções apresentarão em detalhes os fundamentos da aplicação dos SMO em sensores de gás resistivos.

2.2.1. Sensores resistivos de óxidos metálicos semicondutores.

Os SMO são uma classe de materiais semicondutores que apresentam uma estrutura cristalina composta por ligações predominantemente iônicas entre um metal e o oxigênio. As ligações resultam em um mínimo na banda de condução (*conduction band minimum* - CBM) predominantemente formada por orbitais “*ns*” (n sendo o número quântico do orbital) do cátion metálico e um máximo da banda de valência (*valence band maximum* - VBM) majoritariamente formado por orbitais “*p*” do oxigênio.

Essa configuração eletrônica resulta em uma interação entre os orbitais do metal e do oxigênio, levando a uma disparidade no transporte de portadores de carga. Essa assimetria afeta a massa efetiva dos portadores de carga, resultando em uma massa efetiva menor para os elétrons do que para os buracos, conseqüentemente, influenciando a mobilidade dos portadores. Como a mobilidade dos portadores de carga (μ) nos SMO está relacionado à sua massa efetiva (m^*), conforme descrito pela equação:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (1)$$

onde, e é a carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C) e τ é o tempo de dispersão dos portadores livres (em segundos). A mobilidade μ é expressa em $\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ou, mais comumente na literatura, em $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, enquanto a massa efetiva m^* é frequentemente apresentada em termos da massa do elétron em repouso $m_0 = 9,11 \times 10^{-31}$ kg.

SMO como o WO_3 , MoO_3 , ZnO e SnO_2 , apresentam predominantemente condutividade do tipo-n, caracterizada pelo transporte majoritário de elétrons, pois os elétrons apresentam

maior mobilidade que os buracos, favorecendo o seu transporte eletrônico [58]. Esse comportamento está associado à presença de defeitos intrínsecos, especialmente vacâncias de oxigênio, que atuam como doadores eletrônicos, elevando o nível de Fermi em direção à banda de condução [59].

Por outro lado, para obter condutividade do tipo-p em semicondutores de óxidos metálicos pode ocorrer tanto por defeitos intrínsecos, como vacâncias de metal que atuam como centros aceitadores, quanto por modificações extrínsecas do material, por meio da dopagem de impurezas aceitadoras ou de engenharia de defeitos que estabilizam buracos como portadores majoritários. Nesta configuração, o nível de Fermi desloca-se em direção à banda de valência, refletindo a predominância das lacunas [60].

Para que o transporte de buracos seja eficiente, é necessário reduzir sua massa efetiva, o que requer uma banda de valência mais dispersiva. Isso pode ser alcançado com a escolha de cátions metálicos capazes de introduzir estados “*d*” ou “*s*” próximos ao VBM, promovendo acoplamentos “*p-d*” ou “*p-s*”. Esse acoplamento orbital aumenta a dispersão da banda de valência, reduz a massa efetiva das lacunas e favorece sua mobilidade [58].

Além das propriedades eletrônicas, os SMO possuem uma característica que os distingue de outros materiais semicondutores na aplicação como materiais sensores de gases. A presença intrínseca de defeitos cristalinos, particularmente as vacâncias de oxigênio, que atuam como centros ativos para interação entre gás e superfície. Esses defeitos surgem naturalmente devido à natureza iônico-covalente das ligações metal-oxigênio, onde a elevada eletropositividade do metal favorece a liberação parcial de átomos de oxigênio durante a formação do material [61,62].

Os processos físicos e químicos relacionados à aplicação dos SMO em sensores de gás serão discutidos em detalhe na próxima seção.

2.2.2. Princípio de operação dos sensores de gás SMO

O princípio de operação dos sensores de gás baseados em semicondutores de óxidos metálicos se apoia na condutividade do material que muda de acordo com a adsorção/dessorção dos gases em sua superfície [63].

O processo de adsorção pode ocorrer de duas formas principais: adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção). Na fisiossorção as moléculas de gás são atraídas para a superfície do SMO por meio de forças fracas, como interações de Van der Waals.

Esse tipo de adsorção é reversível e geralmente ocorre em temperaturas mais baixas. Porém, a fisiossorção tem um impacto limitado na condutividade do material, pois não há transferência de elétrons entre o gás e o SMO. Já a quimiossorção as moléculas de gás formam ligações químicas com os sítios ativos da superfície do SMO, resultando em uma interação mais forte e estável. Esse processo é altamente dependente da temperatura e da natureza química do gás e do material [34].

A arquitetura de um sensor de gás baseado em SMO é composta por vários componentes essenciais, cada um com uma função específica no mecanismo de detecção, um modelo é ilustrado na Figura 5. O elemento sensor consiste em uma camada sensível, que é o material ativo (SMO) responsável pela interação com os gases, depositada sobre um substrato. Este substrato contém eletrodos interdigitados que permitem a medição das propriedades elétricas do material, como resistência ou condutividade, em resposta à exposição ao gás. Para garantir o funcionamento ideal do sensor, o elemento de aquecimento é integrado ao dispositivo, geralmente separado do material ativo e dos eletrodos por uma camada isolante elétrica, que pode ser o próprio substrato, conforme ilustrado. O aquecedor é crucial para manter a temperatura operacional do sensor adequada no modo de auto-aquecimento, o que influencia diretamente a cinética de adsorção e dessorção dos gases na superfície do material ativo

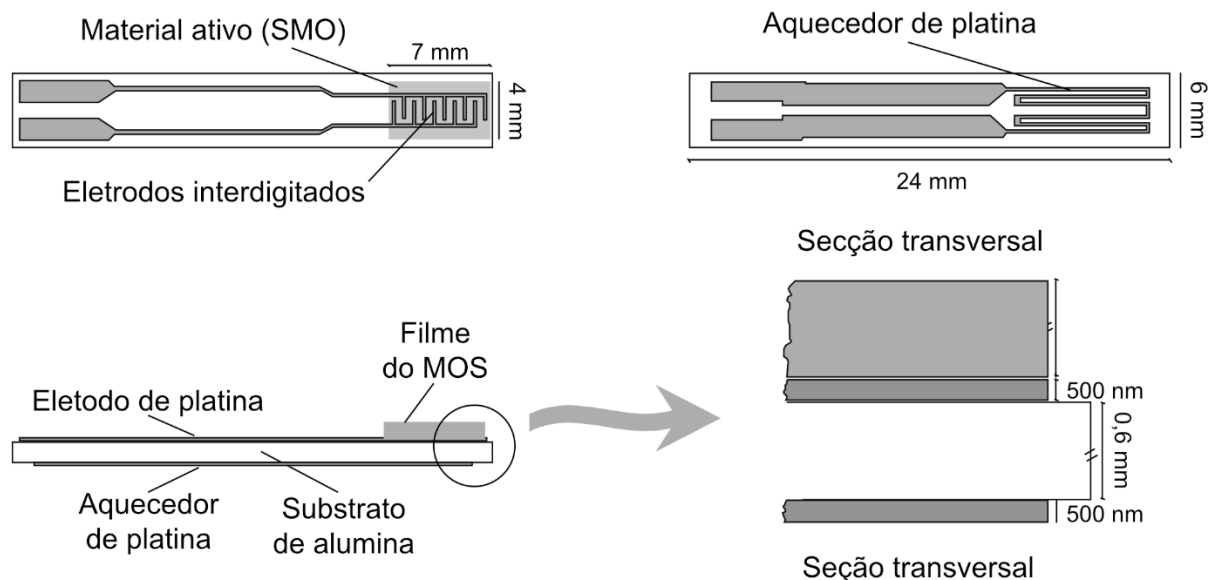


Figura 5. Representação esquemática de um sensor resistivo de gás baseado em semicondutores de óxidos metálicos (SMO). A parte superior mostra a vista superior do dispositivo, destacando o material ativo (SMO) depositado sobre eletrodos interdigitados, com dimensões 7x4 mm. Logo ao lado a parte inferior apresenta a posição do aquecedor de platina, localizado na face oposta ao filme sensível com dimensões 24x6 mm. A lateral do dispositivo, apresentando a distribuição do substrato de alumina, eletrodos de platina e o aquecedor. E a ampliação da seção transversal do dispositivo, revelando a separação entre o aquecedor e a região sensora, com dimensões da espessura do substrato de 0,6 mm e dos eletrodos de 500 nm. adaptado de [34].

A camada sensível do sensor é composta por um filme formado pelos grãos do óxido metálico semiconductor, conforme esquematizado na Figura 6. Na interface entre os grãos, forma-se barreiras de potencial que influenciam diretamente o transporte de elétrons e, conseqüentemente, a resistência elétrica da camada sensível do sensor [64]. As barreiras de potencial surgem devido à redistribuição de cargas elétricas na interface entre os grãos, criando uma região de depleção ao redor do ponto de intersecção, onde a concentração de portadores de carga é reduzida [65].

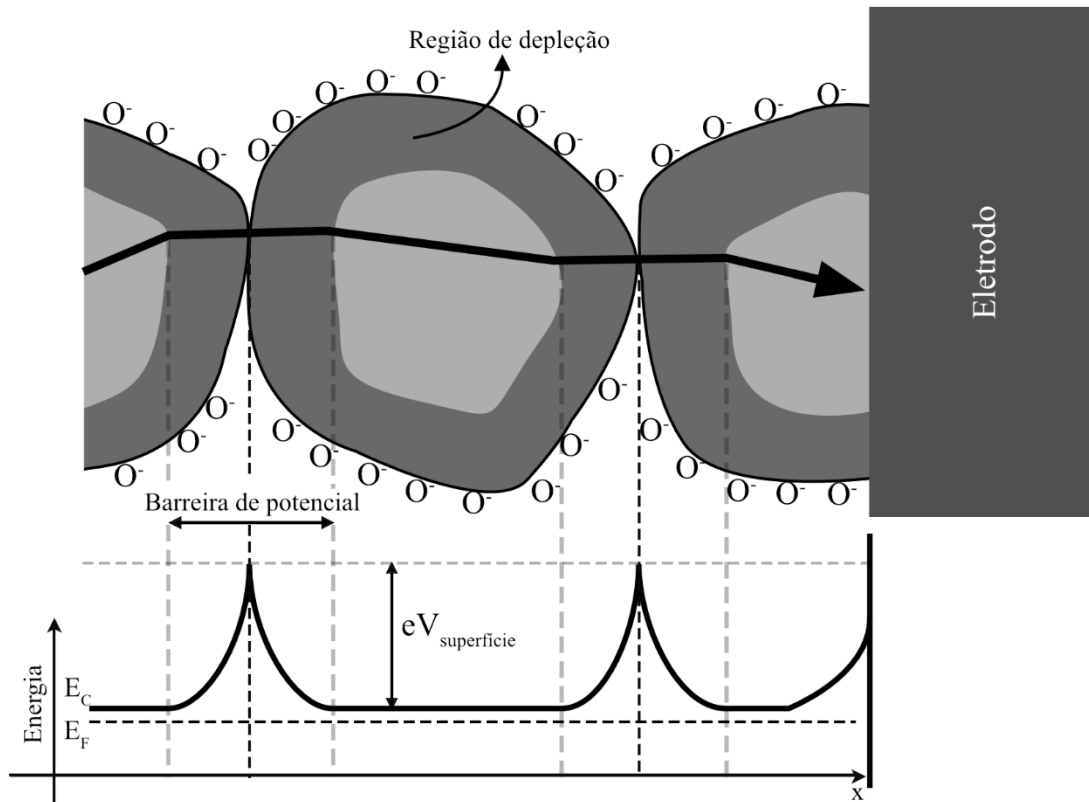
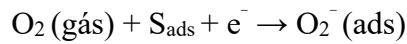


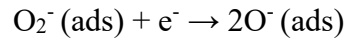
Figura 6. Esquema do mecanismo de condução elétrica em sensores resistivos de gás baseados em semicondutores de óxidos metálicos (SMO). A imagem ilustra o alinhamento de energia ao longo do caminho de condução entre os grãos até o eletrodo, destacando a formação de regiões de depleção e barreiras de potencial nas interfaces entre grãos. A curva de energia representa a modulação do nível de condução (E_C) em função da posição (x), com barreiras de potencial associadas à interface entre grãos do material, e a energia de Fermi do sistema (E_f). Adaptado de [34]

Em condições atmosféricas, as moléculas de oxigênio (O_2) podem se adsorver fisicamente nos sítios ativos expostos da superfície do SMO, como vacâncias de oxigênio ou defeitos superficiais. Com o aumento da temperatura, ocorre a adsorção química, na qual as moléculas de O_2 capturam elétrons da banda de condução do SMO, formando espécies ionizadas de oxigênio (O_2^- , O^- ou O^{2-}) [66]. Esse processo é termicamente ativado e pode ser descrita como:

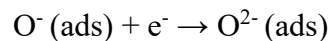


Onde, S_{ads} representa um sítio ativo na superfície do SMO.

Em temperaturas mais elevadas, o oxigênio adsorvido pode dissociar-se em espécies mais reativas, como íons de O^- ou O^{2-} , capturando elétrons da banda de condução do material:



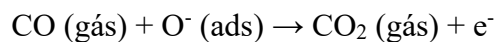
ou



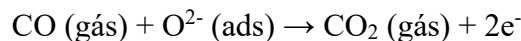
Esse processo reduz a concentração de portadores de carga livres, levando a um aumento da camada de depleção na superfície do grão, caracterizada pelo aumento da barreira de potencial entre os grãos e, conseqüentemente, uma variação na resistência elétrica do material sensor. A largura da camada de depleção é determinada pelo equilíbrio entre a adsorção e dessorção dessas espécies de oxigênio [66].

A detecção de gases em sensores SMO baseia-se na interação entre o SMO, as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície e as moléculas do gás alvo. A interação com um gás alvo pode, assim como o oxigênio, alterar significativamente a concentração de cargas na superfície do material. Dependendo da natureza desse gás, essa interação pode ser classificada como oxidante ou redutora.

No caso de gases classificados como redutores, como o monóxido de carbono (CO), a reação com as espécies adsorvidas de oxigênio gera dessorção dos oxigênios e liberam elétrons de volta para a banda de condução, reduzindo a largura da camada de depleção [67]:



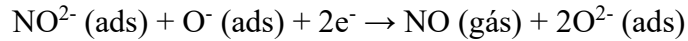
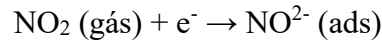
ou



O elétron liberado (e^-) aumenta a concentração de portadores de carga, variando a resistência elétrica do material.

A resposta do sensor a gases oxidantes segue um mecanismo oposto. Na presença de espécies como, por exemplo, o dióxido de nitrogênio (NO_2), essas moléculas podem adsorver na superfície do material ativo e atuarem como aceitadores de elétrons, extraindo mais

portadores de carga da banda de condução e intensificando a depleção na superfície do semicondutor, levando a uma variação na resistência elétrica do material sensor [67]:



Esse processo é ilustrado na Figura 7, que mostra as etapas de adsorção do oxigênio, formação das espécies ionizadas e as reações subsequentes com gases redutores e oxidantes.

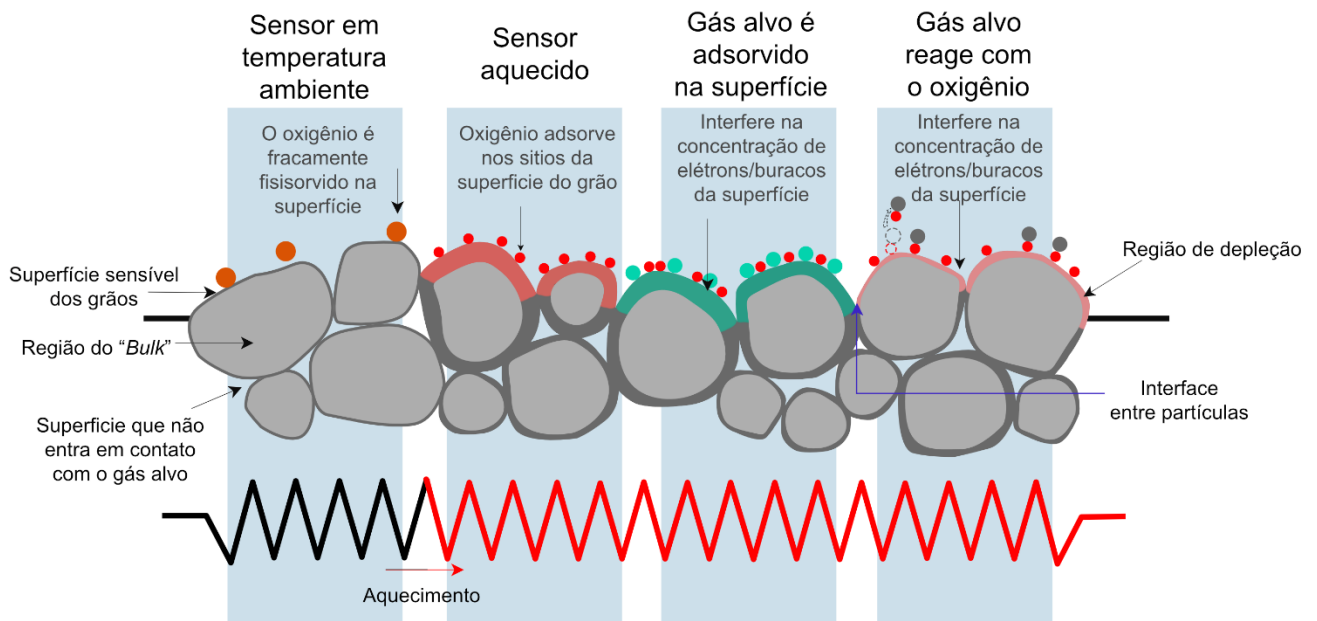


Figura 7. Esquema ilustrativo do mecanismo de detecção em sensores resistivos de óxidos semicondutores (SMO) ao longo das diferentes etapas do processo de detecção. Inicialmente, na temperatura ambiente, o gás alvo não se adsorve à superfície do material sensor. Com o aquecimento, espécies de oxigênio se adsorvem nos sítios ativos da superfície, formando a região de depleção carregada negativamente. Quando o gás alvo é introduzido, se oxidante ele se adsorve à superfície, se redutor ele interage com as espécies de oxigênio, alterando a concentração de portadores de carga (elétrons ou buracos) na superfície sensora. Esta variação modifica a região de depleção e a altura da barreira de potencial nas interfaces entre partículas, afetando a resistência elétrica total do material. Adaptado de [68].

Portanto, é possível realizar a distinção entre gases redutores e oxidantes com base na variação da resistência elétrica do dispositivo. No entanto, esse comportamento de variação de resistência depende não apenas dos gases analisados, mas também do tipo de semicondutor utilizado como material ativo, seja ele semicondutor do tipo-p ou do tipo-n. Mais detalhes desse comportamento são abordados na seção 3.2.2. do capítulo III.

A eficiência e a sensibilidade dos sensores de gás baseados em SMO são altamente influenciadas por fatores como temperatura, umidade, natureza do gás e propriedades do material sensível [69]. A temperatura operacional é um parâmetro crítico, pois afeta a cinética

de adsorção e dessorção das moléculas de gás na superfície do SMO. Temperaturas mais altas geralmente favorecem a quimissorção, mas podem levar à dessorção excessiva, reduzindo a sensibilidade [70]. A umidade relativa do ambiente também pode interferir no desempenho do sensor, uma vez que moléculas de água podem competir com as espécies de oxigênio e o gás alvo pelos sítios ativos na superfície do material [71]. Além disso, propriedades químicas do gás alvo e do material sensível determina a seletividade e a sensibilidade do sensor. Por exemplo, materiais com alta afinidade por determinados gases podem apresentar maior seletividade, mas também podem ser mais suscetíveis a uma maior interferências [72].

Apesar dos sensores de gás baseados em SMO apresentaram diversas vantagens como mencionado anteriormente, existe também desafios a serem superados para esse dispositivo, como a baixa seletividade, ou seja, dificuldade em distinguir entre diferentes gases com propriedades químicas semelhantes, como também a dependência de altas temperaturas de operação e a influência da umidade no processo de sensoriamento [72].

Uma maneira promissora para superar esses desafios é o uso de nanoestruturas e heteroestruturas. Nanoestruturas, como nanofios, nanofolhas e nanopartículas, aumentam significativamente a área superficial do material sensível, proporcionando mais sítios ativos para a adsorção de gases e podendo com isso melhorar a sensibilidade e seletividade [72]. As heteroestruturas, combinam dois ou mais materiais com propriedades complementares, com o intuito de melhorar a sensibilidade, seletividade ou estabilidade do sensor [73].

2.3. SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE GÁS RESISTIVOS

A caracterização de sensores de gás é um processo essencial para avaliar seu desempenho e sua validação. Essa caracterização envolve um conjunto de técnicas experimentais que permitem avaliar a resposta elétrica do material sensor na presença de diferentes gases com diferentes temperaturas de operação, e analisar características como a seletividade, sensibilidade, estabilidade e velocidade de detecção do sensor, mais detalhes dessas características são apresentados na seção 3.2. do capítulo III.

A caracterização elétrica de sensores de gás resistivos é geralmente realizada em sistemas não comerciais, que devem, no entanto, apresentar características universais para garantir a reprodutibilidade e a confiabilidade das medições. Um sistema típico consiste em uma câmara sensora hermeticamente fechada, equipada com conectores para acoplar o sensor.

Um dos lados dos conectores é responsável por monitorar a resistência elétrica do material ativo do sensor, sendo conectado a uma unidade de aquisição, comutação e registro de dados. Essa unidade permite a leitura contínua da resistência do sensor ao longo da experimentação. O outro lado do conector é dedicado ao controle de temperatura do sensor, que é realizado por meio de um sistema de controle PID (*Proportional-Integral-Derivative*), utilizando um sensor de temperatura PT100 acoplado no sensor de gás, para medição exata da temperatura. Esse sistema é acoplado a uma fonte de alimentação que regula a tensão aplicada para controle do aquecimento do sensor por efeito Joule, garantindo uma temperatura estável e controlada durante os experimentos (ver Figura 8).

Para garantir condições controladas durante os testes de sensoriamento, a câmara sensora é projetada com uma entrada e uma saída de gases, permitindo o estabelecimento de um fluxo contínuo através do sistema. O controle desse fluxo é realizado por meio de controladores de fluxo em massa (MFCs, *Mass Flow Controllers*), que possibilitam ajustar com precisão a vazão dos gases introduzidos na câmara. Tipicamente, utiliza-se um MFC para o gás de arraste, responsável por estabelecer a atmosfera de referência, e outro para o gás alvo, cuja concentração será avaliada pelo sensor. Os cilindros contendo os gases são conectados a esses controladores, permitindo regular individualmente suas vazões e promover a mistura controlada antes da entrada na câmara sensora, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 8.

2.3.1. Sistema de caracterização de sensores de gás por borbulhamento

Para a caracterização de sensores de gás na presença de compostos orgânicos voláteis, como metanol, etanol ou mesmo vapor de água, pode ser empregado um sistema de geração de vapor baseado no método de borbulhamento, acoplado ao sistema de controle de fluxo descrito na Seção 2.3. Esse método permite a produção contínua e reproduzível de vapores com concentrações controladas, sendo amplamente utilizado em estudos de sensores de gás resistivos conforme literatura [74–76].

O sistema de borbulhamento consiste em um reservatório contendo o analito líquido, mantido em temperatura controlada através de um banho térmico, do qual é conduzido um gás de arraste, como o ar sintético, com fluxo regulado por um controlador de fluxo em massa (MFC), conforme representado na Figura 8. Durante o processo de borbulhamento, estabelece-se um equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida do analito e o vapor presente no *headspace* do reservatório, resultando em um fluxo gasoso saturado com o vapor do composto de interesse.

O fluxo de saída do borbulhador, contendo o vapor do analito, pode ser direcionado diretamente à câmara sensora ou misturado previamente a um fluxo adicional de diluição, também controlado por MFCs, permitindo o ajuste exato da concentração final do analito introduzido no sistema de caracterização. A concentração do analito é, portanto, determinada a partir das razões entre os fluxos do gás de arraste, do vapor gerado e do gás de diluição. A Figura 8 apresenta um esquema do sistema descrito.

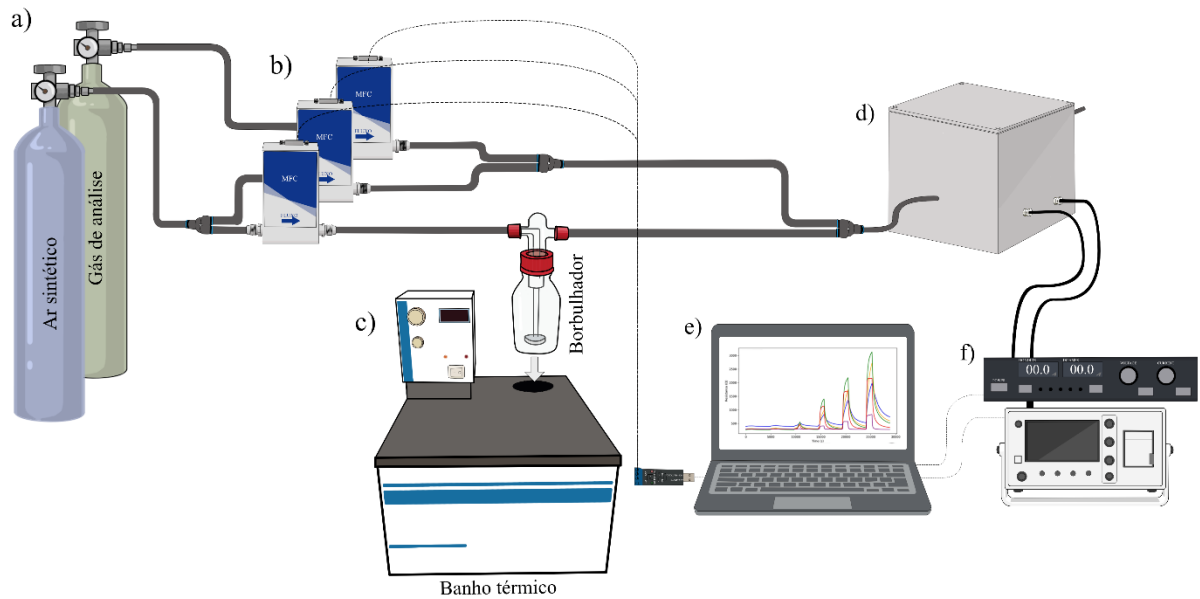


Figura 8. Sistema de caracterização de sensores de gás com o sistema de borbulhamento acoplado. (a) Cilindros com ar sintético e gás de análise. (b) Controladores fluxo em massa (*MFCs*). (c) Borbulhador e sistema de banho térmico. (d) Câmara sensora. (e) Computador. (f) Unidade de aquisição, comutação e fonte de aquecimento. Fonte: Elaborado pelo autor.

Sob a hipótese de comportamento ideal dos gases e equilíbrio termodinâmico no headspace, o fluxo volumétrico equivalente de vapor transportado pelo gás de arraste pode ser descrito pela equação do borbulhador [75]:

$$F_s = \frac{P_{th}}{P_o - P_{th}} F_c = \alpha F_c \quad (2)$$

Onde; F_s é o fluxo de vapor do analito, P_{th} é a pressão de vapor termodinâmica do analito na temperatura de operação, P_o é a pressão de saída no reservatório de borbulhamento e F_c é o fluxo do gás de arraste. O termo α representa a eficiência de captura do vapor pelo fluxo gasoso.

A pressão de vapor termodinâmica do analito foi estimada por meio da equação de Antoine [75]:

$$\log_{10}(P_{th}) = A - \frac{B}{t+C} \quad (3)$$

Onde; A , B e C são os coeficientes de Antoine específicos de cada analito e t é a temperatura em graus Celsius, respeitando-se o intervalo de validade da equação.

A concentração final do analito, expressa em partes por milhão (ppm), foi calculada a partir da mistura do fluxo vindo do borbulhador com um fluxo de diluição F_d [75], conforme:

$$C_{analito} = \frac{10^6 F_s}{F_d + F_c + F_s} \quad (4)$$

Esse procedimento possibilita a geração de atmosferas gasosas com concentrações bem definidas e ajustáveis, adequadas à avaliação da resposta elétrica de sensores de gás resistivos em diferentes condições experimentais.

CÁPITULO III.
SOFTWARE DE TRATAMIENTO DE DADOS PARA SENSORES RESISTIVOS

Neste capítulo é apresentado o trabalho sobre o desenvolvimento de um software de tratamento de dados de sensores de gás resistivos, intitulado como “*Gas Sensor Auto Analysis (GSAA)*”. Este software foi protegido através de um registro de programa de computador junto ao Instituto Nacional Brasileiro de Propriedade Industrial (INPI) sob o número BR512023003063-5, na data de 4 de setembro de 2023 e publicado na revista *Microchemical Journal*, na data de 11 de setembro de 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.115254>.

3.1. INTRODUÇÃO

Os sensores resistivos, como previamente discutido operam com base na variação da resistência elétrica quando expostos a gases redutores ou oxidantes e são amplamente utilizados em aplicações que demandam monitoramento rápido e confiável [34,45]. No entanto, a caracterização desses dispositivos envolve uma análise complexa de dados, que inclui a avaliação de parâmetros como seletividade, sensibilidade, limite inferior de detecção (LDL), tempo de resposta e tempo de recuperação. Tradicionalmente, esse processo é realizado de forma manual, o que o torna demorado, propenso a erros e limitante para a produtividade em pesquisas que envolvem grandes volumes de dados [77].

Neste capítulo, apresenta-se o software *Gas Sensor Auto Analyzer (GSAA)*, uma ferramenta desenvolvida para automatizar e otimizar a análise de dados de sensores de gás resistivos. O GSAA emprega terminologia e equações consolidadas na literatura, conforme definido por Gurlo e colaboradores [34], e é capaz de processar dados brutos, gerando automaticamente gráficos e parâmetros essenciais para a caracterização dos sensores em poucos minutos. Essa abordagem não apenas agiliza o processo de análise, mas também aumenta a confiabilidade dos resultados, permitindo que pesquisadores se concentrem na interpretação dos dados e na otimização dos dispositivos.

Diversas ferramentas estão disponíveis para analisar dados de detecção de gás: plataformas de uso geral [78,79] e sistemas de análise comerciais incorporadas em sistemas de sensores [80,81]. Embora algumas ofereçam estruturas analíticas robustas, muitas vezes exigem padronização complexa para produzir resultados confiáveis. Outras oferecem fluxos de trabalho simplificados, mas ainda carecem de funcionalidades como detecção automática de ciclos, geração de curvas de calibração, cálculo de LDL, análise de sensibilidade e visualização do tempo de resposta/recuperação, todas essenciais para o nosso Analisador Automático de Sensores de Gás (GSAA). Uma comparação detalhada com as ferramentas existentes é fornecida na Tabela 3 do Apêndice A, destacando a automação exclusiva do GSAA, a abrangência da análise e o design da interface gráfica do usuário (GUI).

O GSAA é uma ferramenta acessível, projetada para ser intuitiva e de fácil utilização, mesmo para pesquisadores sem nenhuma experiência em programação. Sua interface simplificada e a capacidade de gerar resultados exatos e precisos em minutos tornam-no uma solução ideal para laboratórios que buscam aumentar a eficiência na análise de dados de sensores de gás resistivos. Ao automatizar processos repetitivos e minimizar erros humanos, o software contribui para avanços significativos na área, permitindo que os pesquisadores dediquem mais tempo ao desenvolvimento de materiais e à melhoria dos dispositivos.

3.2. METODOLOGIA

As medidas do sensor de gás foram realizadas utilizando um dispositivo sensor planar com aquecimento interno, conforme esquematizado no capítulo II, Figura 5. Nessa configuração, foram feitos três dispositivos, cada um com uma camada do material ativo depositada por meio da técnica de *drop-casting*, cada dispositivo foi obtido a partir de uma suspensão de ZnO (Sigma Aldrich, 99,9%) (5 mg de pó/100 µL de isopropanol), SnO₂ (Sigma Aldrich, 99,9%) (5 mg de pó/100 µL de isopropanol) e WO₃ (Sigma Aldrich, 99,9%) (5 mg de pó/100 µL de isopropanol) em isopropanol, sobre substratos de alumina revestidos com eletrodos de platina interdigitados. A resistência elétrica dos sensores foi monitorada utilizando uma unidade multicanal equipada com uma unidade de aquisição de dados (34972A, Keysight, Santa Rosa, CA, EUA) durante a exposição cíclica a NO₂ diluído em ar seco (gás de referência), controlada por controladores de fluxo de massa (GV50A, MKS, Andover, MA, EUA), conforme o sistema esquematizado na Figura 8 do Capítulo II. Pulsos com concentrações do gás alvo variando de 2 a 100 ppm foram liberados por 20 minutos, seguidos por 60 minutos de exposição ao ar seco. O fluxo total de gás (ou seja, o gás alvo mais o ar sintético seco) foi mantido constante em 100 sccm durante as medições.

Os sensores foram mantidos previamente em ar seco por 12 horas em cada temperatura de operação para atingir uma resistência de linha de base estável. O controle de temperatura foi alcançado ajustando a corrente no elemento de aquecimento por meio de uma fonte de alimentação externa (DLM 40-15, Sorensen, AMETEK, Berwyn, PA, EUA) e monitorado e controlado utilizando o sistema PID através de um sensor de temperatura PT100. Os aquecedores, que funcionam como trilhas metálicas, estavam localizados no lado oposto do substrato de alumina, conforme ilustrado na Figura 5. As medições foram realizadas de 100 °C a 300 °C, com intervalos de 50 °C, empregando um sistema de auto-aquecimento. O controle remoto e a aquisição de dados do fluxo de gás, temperatura de operação e resistência dos sensores para até seis dispositivos simultaneamente na mesma câmara foram monitorados

utilizando um software de computador dedicado, e os dados obtidos, foram utilizados como entrada para o GSAA [82].

3.2.1. Programa, interface, entradas e saídas

Para extrair informações exatas dos sensores de gás, é fundamental que os pesquisadores compreendam corretamente os dados coletados e utilizem as equações e representações gráficas adequadas. O software GSAA foi desenvolvido para facilitar essa análise, mas requer que os dados de entrada sigam um formato específico.

O software GSAA exige que o arquivo de entrada contenha, no mínimo, três colunas e, no máximo, oito colunas. Dentre essas, três são obrigatórias, sendo a coluna com os dados de tempo, a coluna com os dados de fluxo do gás de análise e ao menos uma coluna com dados de resistência do sensor. Esses dados são fundamentais para o funcionamento do sistema e devem estar presentes em todos os arquivos carregados. Além das colunas obrigatórias, o arquivo pode conter até cinco colunas adicionais de Resistência, cada uma correspondente a um dispositivo sensor distinto. Todas as medições de resistência devem estar sincronizadas com a mesma tabela de Tempo e Fluxo de Gás de Análise, garantindo uniformidade na análise.

Durante o processamento, o software identifica as variações de temperatura a partir da repetição dos ciclos de fluxo de gás, ou seja, o software identifica cada ciclo como sendo uma temperatura diferente, sem a necessidade de adicionar novas colunas. O sistema é capaz de reconhecer até oito diferentes temperaturas em um único conjunto de dados. Mais detalhes sobre os arquivos de entrada podem ser encontrados no apêndice A (Figura 28 e Figura 29).

Com o arquivo de entrada e os parâmetros da medição, o software lê o arquivo, processa os dados experimentais e gera os arquivos de dados de saída. Esses resultados incluem gráficos de Fluxo do Gás de análise, Resposta do Sensor, Sinal do Sensor, Curva de Calibração, Sensibilidade e os Tempos de Resposta e Recuperação. A sequência lógica dessas etapas está resumida no pseudocódigo fornecido no apêndice A (Algoritmo 1), enquanto todo o processo, desde a fabricação da amostra até a análise final dos dados, está esquematizado na Figura 9.

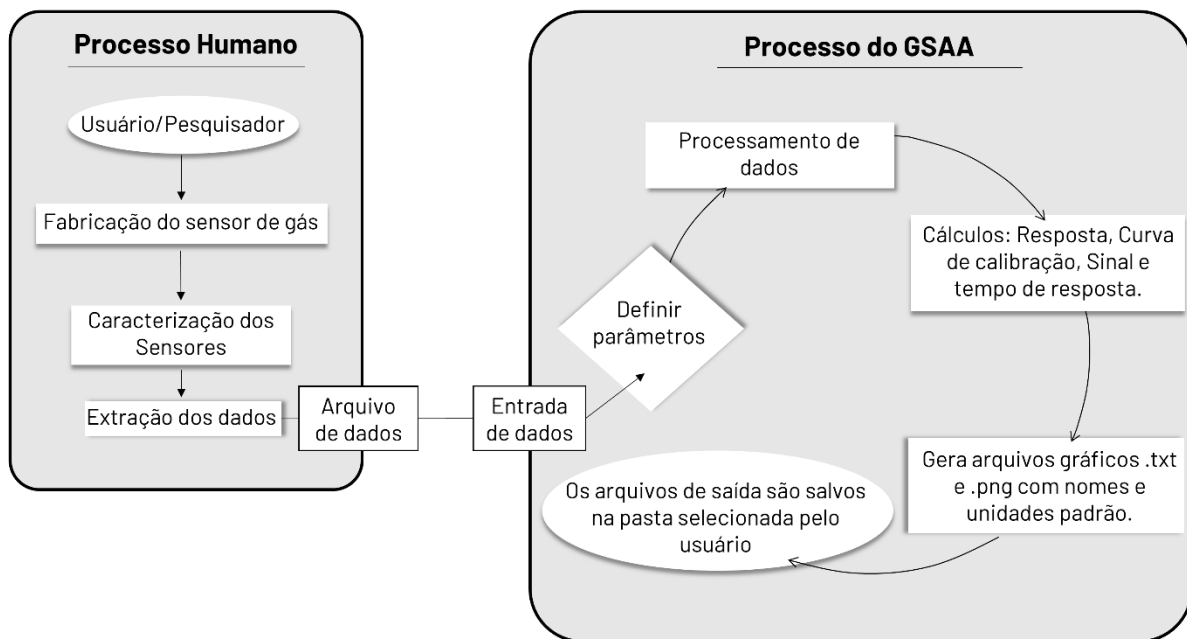


Figura 9. Fluxograma ilustrando os processos simplificados do Gas Sensor Auto Analyzer (GSAA) após a produção da amostra, caracterização e coleta de dados para entrada no programa. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 10 apresenta a interface gráfica do usuário (GUI) do GSAA, fornecendo uma plataforma para os usuários inserirem o arquivo de dados com extensão .txt e especificarem vários parâmetros comuns, incluindo tempo de exposição ao gás, número de concentrações utilizadas, número de dispositivos, temperaturas de trabalho, tipo de sensor e tipo de resposta para análise individual na respectiva aba, com base no arquivo de entrada. Essa GUI foi desenvolvida utilizando a biblioteca PyQt5 em Python, e o programa GSAA foi transformado em um arquivo executável, eliminando a necessidade de os usuários instalarem programas ou possuírem conhecimentos de programação ou Python para executar a análise.

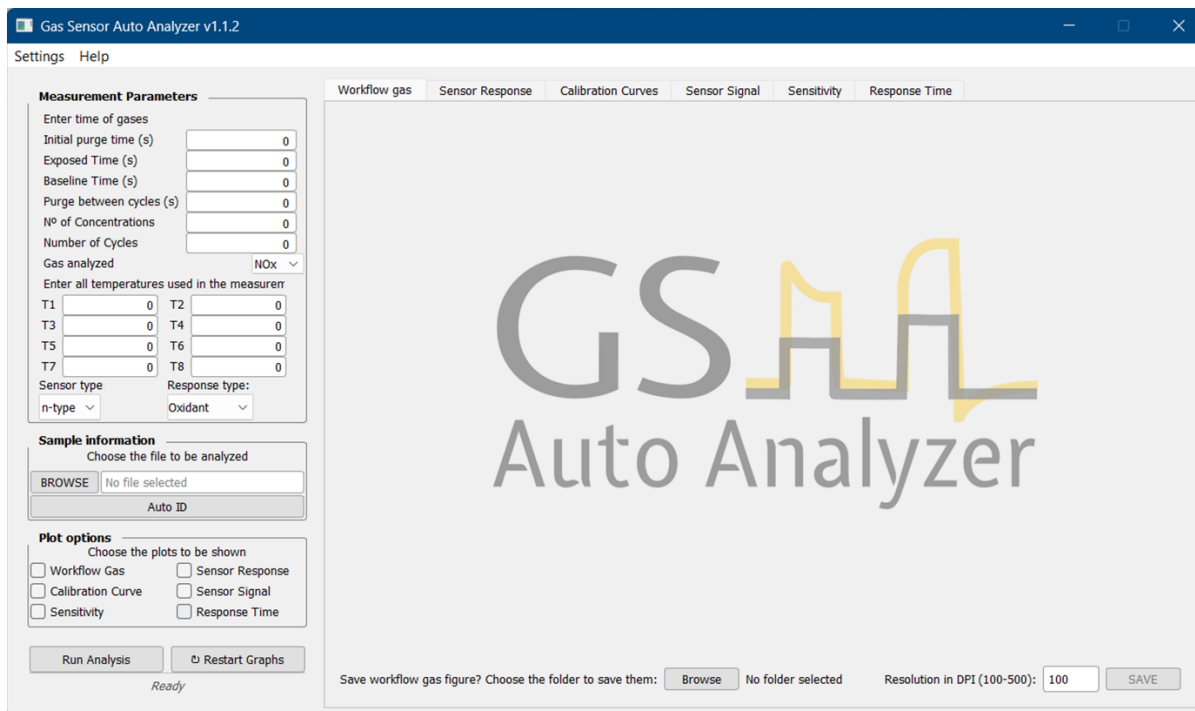


Figura 10. Interface gráfica do usuário (GUI) do software GSAA.

As equações gerais, unidades e nomenclaturas utilizadas no algoritmo e essenciais para trabalhar com sensores de gás resistivos são apresentadas nas seções a seguir. As equações foram obtidas da literatura sobre sensores de gás e principalmente de Gurlo et al. [34].

3.2.2. Análise dos dados da resposta sensora

A resposta do sensor, denotada como R , está intimamente relacionada à resistência do material na atmosfera ambiente, que consiste em um gás de arraste e uma concentração específica do gás alvo. Em sensores de gás de óxidos metálicos semicondutores (SMO) do tipo-n, dois cenários distintos devem ser considerados: um envolvendo gases redutores, que causam uma diminuição na resistência, e outro envolvendo gases oxidantes, que resultam em um aumento na resistência. Em contraste, sensores de gás baseados em óxidos metálicos semicondutores do tipo-p exibem uma resposta diferente: a reação com gases redutores leva a um aumento na resistência, enquanto a presença de gases oxidantes causa uma diminuição na resistência [34]. Esse comportamento é essencial para compreender e interpretar as respostas do sensor em vários ambientes gasosos e é crítico para a calibração precisa de dispositivos de detecção de gases. A Figura 11 ilustra o comportamento de resposta de sensores do tipo-n e tipo-p quando expostos a gases redutores e oxidantes.

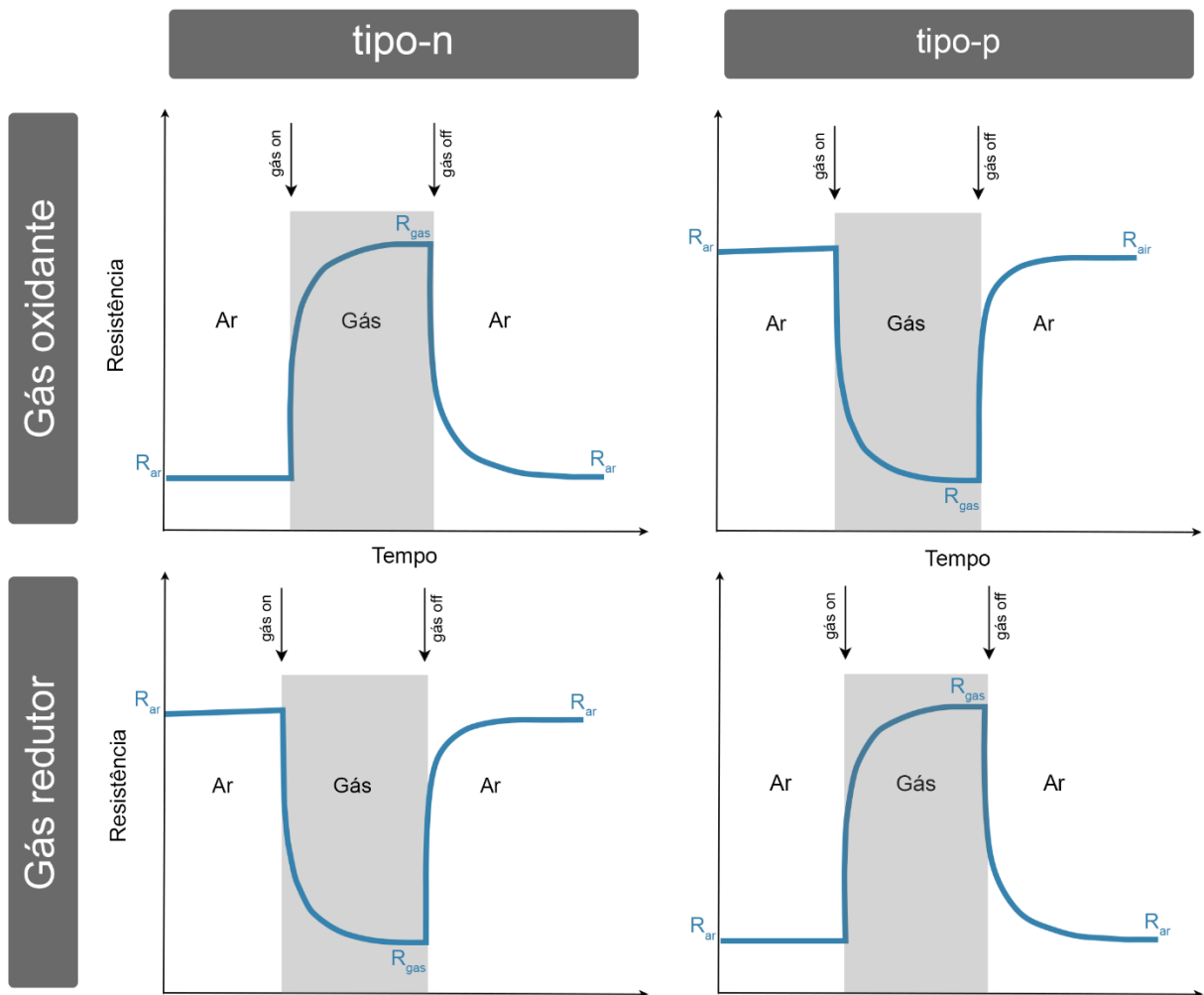


Figura 11. Representação esquemática do comportamento de resposta de sensores de gás de óxidos metálicos do tipo n e p na presença de gases redutores e oxidantes. A Figura apresenta a variação da resistência em resposta a diferentes tipos de gases, destacando o comportamento distinto para cada tipo de sensor. Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.3. Curva de calibração

A curva de calibração serve como uma ferramenta crucial para visualizar a relação entre a resposta do sensor e a concentração do gás analisado. Isso possibilita estimar o limite inferior de detecção (LDL) do sensor para o gás analisado. Esse limite representa a menor concentração do gás que o sensor pode detectar de forma confiável, fornecendo informações valiosas sobre a sensibilidade e o desempenho do sensor [34]. A determinação exata do limite inferior de detecção é essencial para avaliar a aplicabilidade e a confiabilidade do sensor em cenários práticos, tornando a curva de calibração um componente indispensável na caracterização e validação de sensores de gás para pesquisa científica e aplicações práticas.

No GSAA, cada ponto na curva de calibração é obtido pela média dos valores de resistência do sensor em um intervalo de medição estável, que em nosso estudo corresponde aos últimos 100 pontos de dados registrados durante a exposição ao gás. As barras de erro associadas são calculadas como o desvio padrão desses valores de resistência dentro desse intervalo, representando a incerteza da medição e o ruído do sensor.

O LDL é definido quantitativamente como a concentração mínima de gás que produz uma resposta do sensor distinguível do ruído de fundo. Neste estudo, o LDL é estimado com base na curva de calibração linear obtida pelo ajuste da resposta do sensor R em função da concentração de gás c , usando uma regressão linear de mínimos quadrados da forma:

$$R = a + bc \quad (5)$$

onde a é o intercepto e b é a inclinação, que representa a sensibilidade do sensor. O desvio padrão σ da resposta do sensor na ausência do gás alvo (ruído de base) é calculado a partir dos valores de resistência medidos em condições de ausência do gás alvo, em fluxo de ar.

Assim, o LDL é dado por:

$$LDL = \frac{3\sigma}{|b|} \quad (6)$$

Essa abordagem fornece um critério robusto e estatisticamente sólido para determinar a capacidade de detecção do sensor, garantindo que a concentração mínima detectável corresponda a um sinal três vezes maior que o desvio padrão do ruído de fundo. O ajuste linear é ainda avaliado por meio do coeficiente de determinação R^2 para verificar a qualidade da regressão.

3.2.4. Sinal do sensor

O sinal do sensor (S) é utilizado para quantificar a variação da resistência elétrica do sensor quando exposto ao gás alvo. A resistência da linha base (R_0), é a resistência estabilizada do sensor em um gás de arraste, enquanto a resposta no estímulo (R_{gas}), é a resistência estabilizada no gás alvo. Para facilitar uma comparação significativa do desempenho do sensor de gás entre gases oxidantes e redutores e tipos de semicondutores, conforme Figura 11, o sinal do sensor é definido de forma distinta para cada tipo de gás e semicondutor, conforme demonstrado nas equações 7 e 8.

$$S_{ox} = \frac{R_{gas}}{R_0} \geq 1 \quad (7)$$

$$S_{red} = \frac{R_0}{R_{gas}} \geq 1 \quad (8)$$

3.2.5. Sensibilidade

A sensibilidade (m) quantifica a variação na resposta do sensor de acordo com alterações específicas no estímulo (concentração do gás). A sensibilidade é derivada da resposta do sensor em função da concentração, como ilustrado nas equações 9 e 10. Um valor de sensibilidade mais alto indica uma mudança mais acentuada na resposta do sensor em reação a um pequeno ajuste na concentração do gás. Notavelmente, os sensores de óxidos metálicos são não lineares, o que significa que a variação na resposta do sensor associada a uma determinada mudança na concentração do gás depende fortemente da própria concentração do gás.

$$m_{ox}(c) = \frac{\partial R}{\partial c} \quad (9)$$

$$m_{red}(c) = -\frac{\partial R}{\partial c} \quad (10)$$

3.2.6. Velocidade de resposta do sensor

Dois parâmetros principais são utilizados para medir a velocidade de resposta de um sensor. O primeiro é o tempo de resposta, denotado como $t_{resposta}$, que representa o tempo necessário para o sensor atingir uma resposta estável após um aumento abrupto no estímulo. Conseqüentemente, ele indica o tempo mínimo necessário para medir um estímulo. O tempo de resposta é quantificado como $t_{90\%}$, que corresponde ao tempo necessário para que 90% da variação na resposta do sensor seja concluída após o aumento do estímulo.

O segundo parâmetro frequentemente utilizado é o tempo de recuperação, ou tempo de decaimento, denotado como $t_{recuperação}$. Esse parâmetro refere-se ao tempo necessário para que a resposta do sensor retorne a zero após a remoção do estímulo, indicando o período necessário para que o sensor se recupere da influência do estímulo anterior. O tempo de recuperação é quantificado como o tempo necessário para que 90% da variação na resposta do sensor seja concluída após a remoção do estímulo.

No contexto dos sensores de gás baseados em óxidos metálicos, a velocidade do sensor é determinada pela progressão da interação do gás na superfície do material sensor. Assim que um estado estacionário é alcançado na superfície do sensor, sua resposta atinge o valor de

equilíbrio. Consequentemente, a velocidade do sensor é fortemente influenciada pelas condições reais de medição, como a temperatura de operação (T), umidade relativa do ambiente (r.h.), concentrações de gás (c) e a eficiência do sistema de mistura de gases. A determinação do tempo de resposta e do tempo de recuperação para sensores SMO do tipo-n em um uma atmosfera com o gás alvo oxidante é ilustrada na Figura 12.

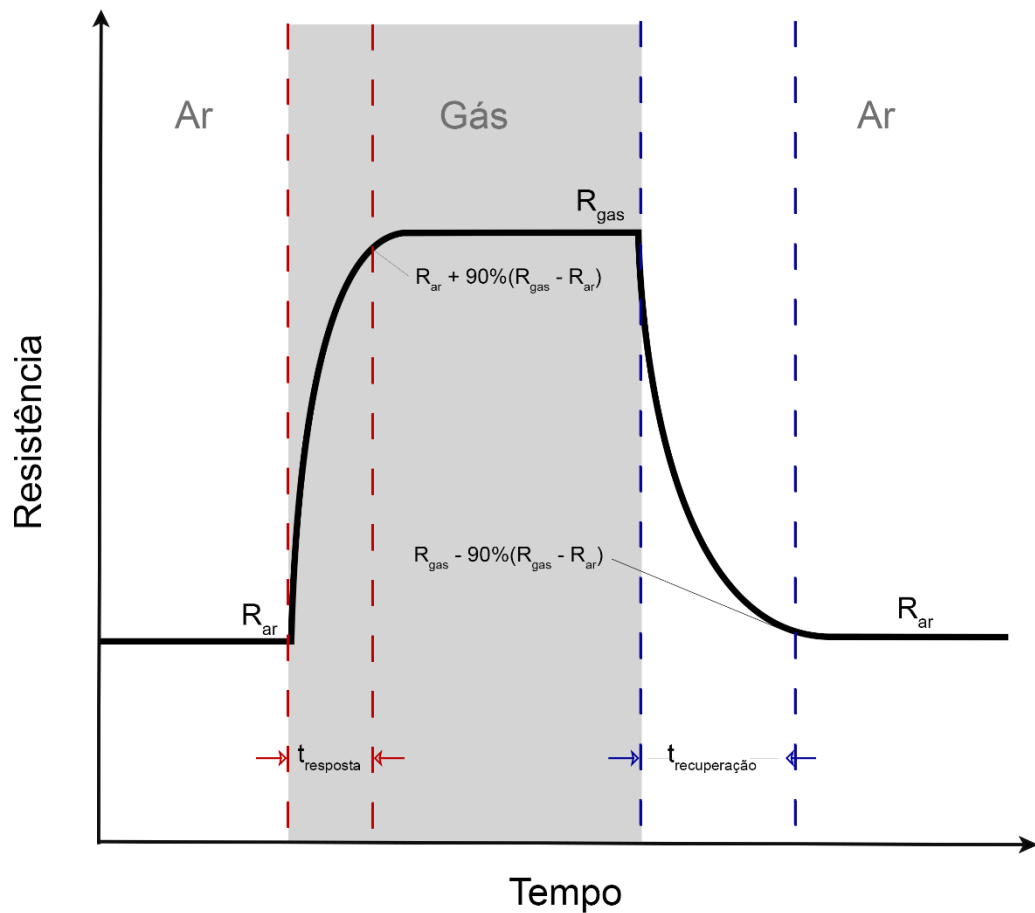


Figura 12. Resposta Dinâmica do Sensor. O gráfico ilustra a velocidade da reação do sensor ao longo do tempo e a determinação do tempo de resposta e do tempo de recuperação para sensores SMO do tipo n em atmosfera com gás alvo oxidante ou do tipo p em atmosfera com gás alvo redutor. À medida que a exposição ao gás de análise ocorre de forma escalonada (Gás), observa-se um aumento significativo na resistência. Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.RESULTADOS

A partir do arquivo de dados de entrada, o GSAA gera o gráfico de fluxo de gás representado na Figura 13, que é útil para a análise visual do fluxo de gás ao longo do tempo e dos respectivos ciclos de temperaturas. Todos os valores de resistência são processados utilizando aritmética de ponto flutuante (float64), o que garante estabilidade numérica e exatidão em uma ampla faixa de valores tipicamente observados em sistemas de transdução resistiva. A acurácia e a resolução

dos resultados, contudo, dependem da faixa de medição e da precisão da instrumentação utilizada.

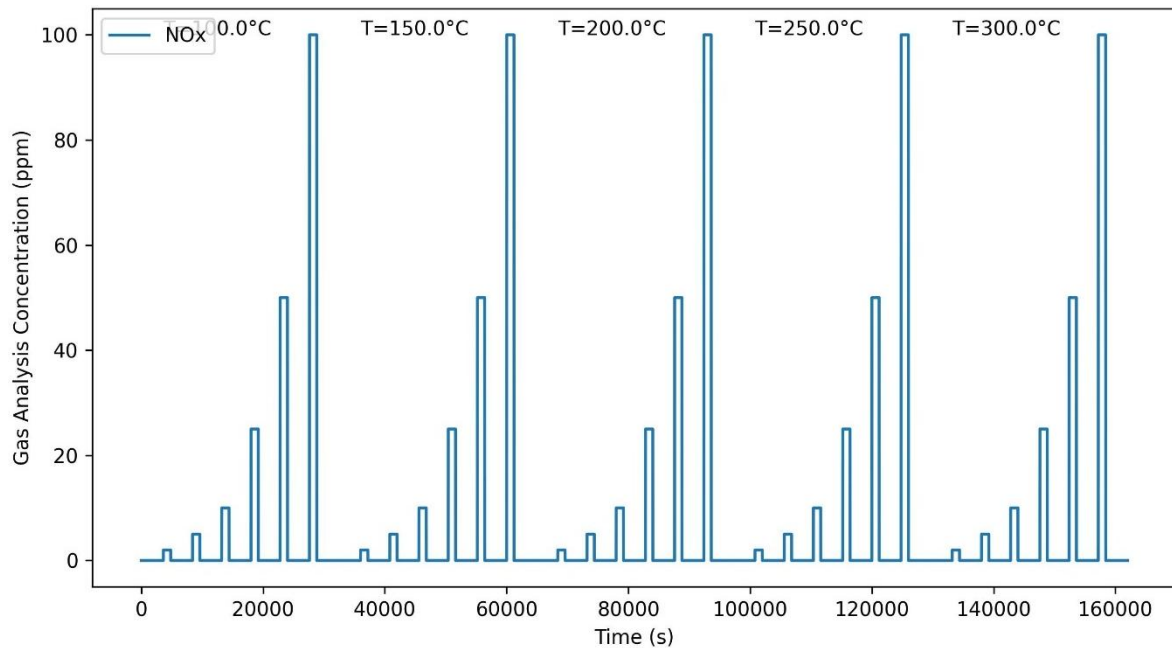


Figura 13. Visualização das tendências do fluxo de gás e correlação com os ciclos de temperatura: Análise do gráfico de fluxo de gás.

O GSAA também gera a resposta do sensor de gás (Figura 14a). Esse gráfico apresenta o comportamento da resistência do sensor (R) sob diferentes estímulos de gás, o que é fundamental para a avaliação do desempenho do dispositivo. A resistência do sensor é representada ao longo do tempo em um eixo, enquanto o fluxo do gás de análise é exibido em outro, permitindo uma visualização abrangente do estímulo.

Além disso, uma análise comparativa é apresentada na Figura 14b, ilustrando as respostas do sensor para o mesmo dispositivo em diferentes temperaturas, ou seja, o software faz uma superposição dos gráficos gerados a Figura 14a. Essa comparação é essencial para entender o impacto das variações de temperatura no desempenho do dispositivo.

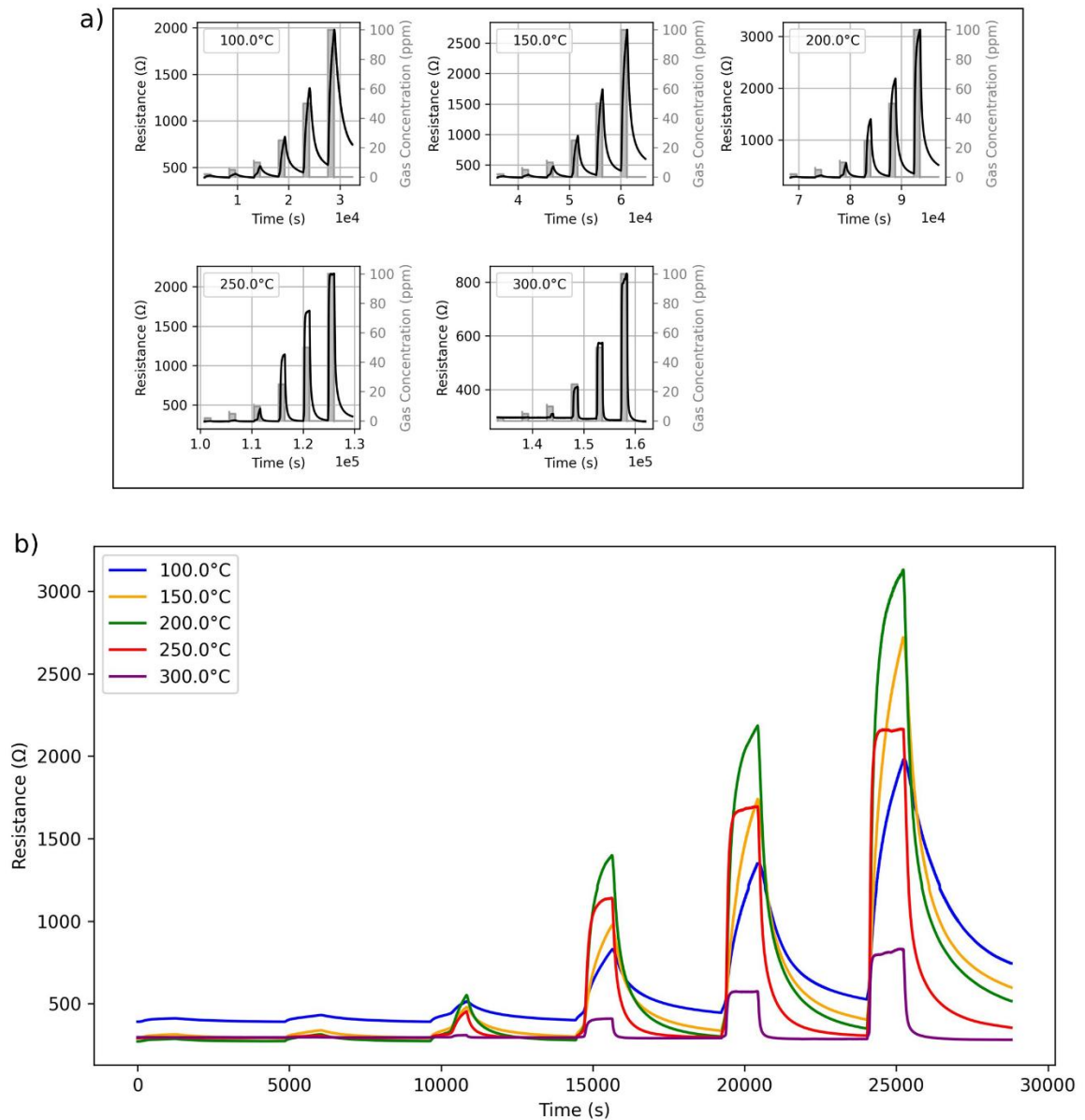


Figura 14. (a) Resposta do sensor de gás – comportamento da resistência do sensor (R) em resposta aos estímulos de análise de gás ao longo do tempo. A linha preta representa a resistência do sensor em função do tempo, enquanto a barra cinza, correspondente ao fluxo do gás alvo. (b) Superposição das curvas para comparação da resposta do sensor em diferentes temperaturas.

A curva de calibração é construída utilizando os últimos cem pontos de resistência do dispositivo durante a exposição do gás alvo para cada concentração. Esses cem pontos são usados para calcular a resistência média e o erro associado, representado como barras de erro no gráfico. A curva de calibração, apresentada na Figura 15, é fundamental para determinar os limites inferior e superior de detecção do sensor, além de fornecer uma avaliação quantitativa da sensibilidade em diferentes concentrações de gás e temperaturas.

Para avaliar quantitativamente o desempenho do sensor e determinar seus limites de detecção, o LDL foi estimado com base nas Equações 5 e 6. Regressões lineares foram aplicadas aos dados de resposta em temperaturas selecionadas, conforme mostrado na Figura 15a. Os parâmetros de ajuste correspondentes, incluindo o coeficiente de determinação (R^2), a equação da reta ajustada e os valores de LDL calculados, são apresentados na legenda, demonstrando a qualidade e a confiabilidade dos ajustes. A Figura 15b apresenta uma visão ampliada da região de baixa concentração, onde a variação do sinal é mais afetada pelo ruído e a estimativa do LDL torna-se mais crítica. O aumento observado na resistência com o aumento da concentração do gás confirma o caráter oxidante do gás alvo, consistente com o comportamento típico de semicondutores do tipo-n na presença de analitos oxidantes.

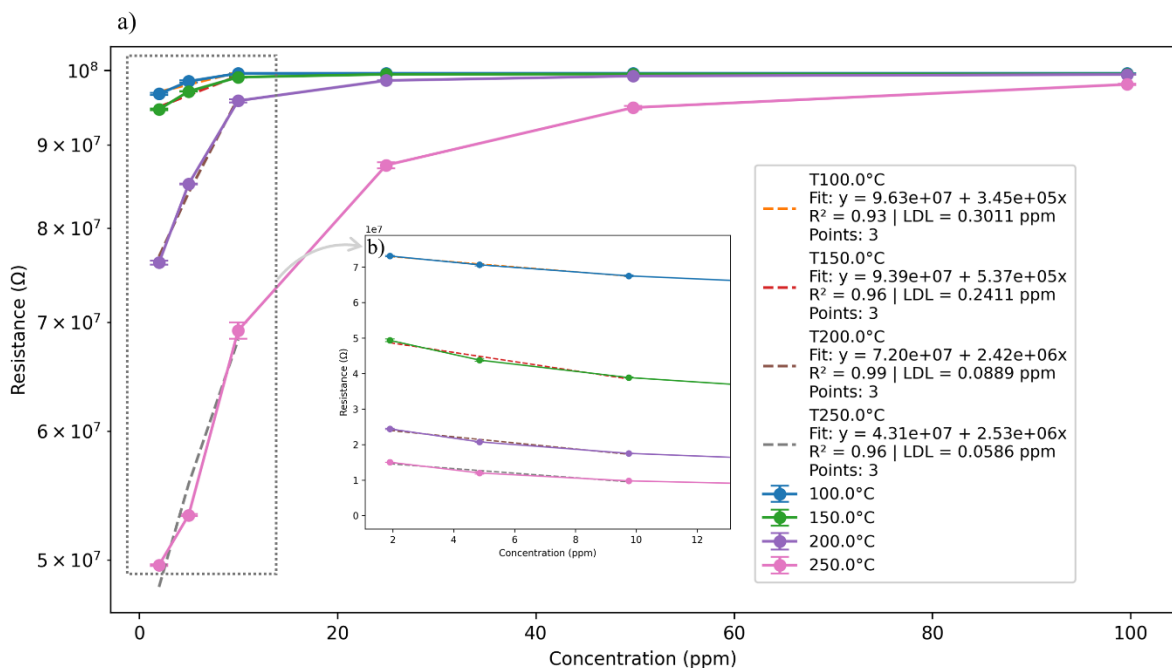


Figura 15. Curva de calibração do sensor de gás. (a) Curvas de calibração do sensor para gás redutor em temperaturas selecionadas, com ajustes lineares aplicados aos dados de resistência em função da concentração do gás. Os parâmetros de ajuste, o coeficiente de determinação (R^2) e os limites inferiores de detecção (LID) estimados são apresentados para cada temperatura. (b) Vista ampliada da região de baixa concentração (2–10 ppm) com a linha de ajuste, que é crucial para a estimativa do LID.

O software calcula e exibe o sinal do sensor (Figura 16a), permitindo uma comparação visual do desempenho dos sensores de gás. A extração do sinal segue a metodologia descrita na Seção 2.4, utilizando as Equações 7 e 8, onde R_0 é considerado como a média dos valores de resistência dos 1.000 pontos de dados dentro do intervalo de tempo imediatamente anterior à entrada do gás alvo em sua primeira concentração, representando a resistência estabilizada antes do início do ciclo de análise. R_{gas} refere-se a toda a curva de resistência coletada durante a

análise. Nos casos em que menos de 1.000 pontos de dados estão disponíveis antes da introdução do gás alvo, o software utiliza o número de pontos especificados no parâmetro "*initial purge time*" pelo usuário para calcular R_0 , garantindo uma adaptabilidade a tamanhos variados de dados. O gráfico resultante ilustra o sinal do sensor em função do tempo em um eixo e a concentração do gás analisado no eixo secundário.

As curvas (Figura 16b e 16c) são obtidas a partir da média dos últimos cem pontos do sinal do sensor no intervalo de tempo final de exposição do gás alvo. A Figura 16b é uma representação gráfica do sinal do sensor (S) em relação à concentração do gás alvo em diferentes temperaturas. Além disso, uma curva alternativa do sinal é ajustada na Figura 16c, também derivada dos mesmos pontos de sinal do sensor (S), mas plotada em função da temperatura para diferentes concentrações.

O software calcula e exibe o sinal do sensor, possibilitando a avaliação de seu desempenho sob diferentes condições. Na Figura 16a, o sinal do sensor aumenta com a concentração do gás, seguindo uma tendência clara em que níveis mais altos do analito levam a respostas mais intensas. Esse comportamento destaca a sensibilidade do sensor às variações de concentração.

Na Figura 16b, o sinal é plotado em função da concentração do gás em diferentes temperaturas. Os resultados indicam que o sinal aumenta com a concentração, mas é fortemente dependente da temperatura de operação, com uma resposta ótima observada em temperaturas intermediárias (por exemplo, 200°C). Em temperaturas mais baixas, o sinal permanece reduzido devido à baixa reatividade da superfície, enquanto em temperaturas mais altas, o sinal começa a diminuir, possivelmente devido a efeitos de dessorção.

A Figura 16c confirma ainda mais essa tendência, mostrando o sinal em função da temperatura para várias concentrações de gás. O sinal atinge seu máximo a 200°C para concentrações mais altas (por exemplo, 50–100 ppm) e diminui em temperaturas extremas, enfatizando a importância da otimização da temperatura para alcançar o melhor desempenho do sensor.

A sensibilidade do sensor, calculada como a derivada parcial da curva de calibração, conforme detalhado na Seção 2 da Metodologia; e nas Equações 9 e 10, quantifica a capacidade do sensor de responder a mudanças na concentração de gás. Nesta análise (Figura 16d), a sensibilidade é expressa em unidades de ppm^{-1} e mostra uma dependência distinta tanto da concentração de gás quanto da temperatura de operação.

Nas temperaturas de 100°C, 150°C e 200°C, o sensor apresenta a maior sensibilidade, que aumenta progressivamente com a concentração de gás. Isso sugere que o sensor permanece altamente responsivo mesmo em concentrações elevadas, sem saturação observada dentro da faixa testada. Esse comportamento indica uma cinética de reação de superfície favorável nessas temperaturas, permitindo que o sensor mantenha uma adsorção e reação de gás eficientes. Em contraste, nas temperaturas de 250°C e 300°C, os valores de sensibilidade são significativamente menores e apresentam variação mínima com o aumento da concentração, com 300°C apresentando sensibilidade próxima de zero ou ligeiramente negativa em baixas concentrações. Essas tendências podem ser atribuídas ao aumento das taxas de dessorção ou à redução da reatividade química em temperaturas elevadas, o que pode dificultar a adsorção de gás e reduzir o ganho de sinal.

No geral, os resultados reforçam a importância da temperatura de operação na definição do desempenho do sensor. Temperaturas mais baixas promovem uma sensibilidade maior e mais estável em toda a faixa de concentração testada, tornando-as mais adequadas para aplicações que exigem alta capacidade de resposta a baixas concentrações de gás.

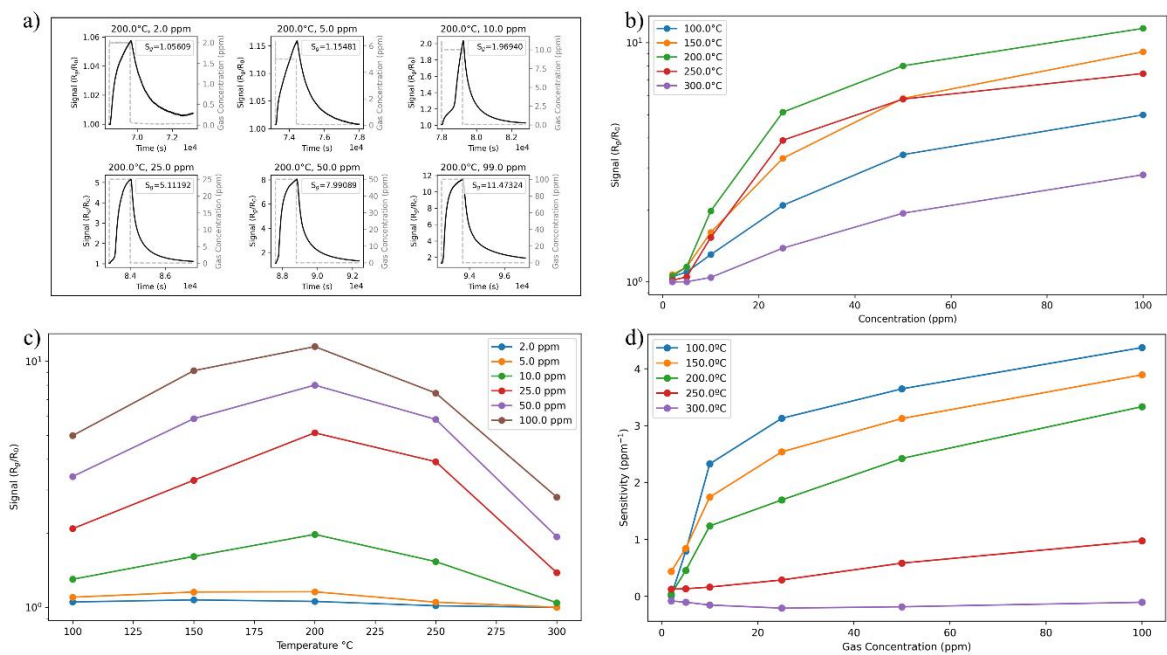


Figura 16. Desempenho e Calibração do Sensor de Gás. (a) Sinal individual do sensor submetido a cada concentração de gás (fixado em $T=200^\circ\text{C}$ neste exemplo). (b) Ilustração do sinal do sensor (S) plotado em função da concentração do gás em diferentes temperaturas. (c) Curva alternativa derivada do sinal do sensor (S), plotada em função da temperatura para diversas concentrações. (d) sensibilidade do sensor de gás em função da concentração do gás analisado em diferentes temperaturas.

A análise dos tempos de resposta e recuperação é essencial para compreender o comportamento do sensor e aprimorar a exatidão da detecção. A Figura 17a apresenta um gráfico gerado pelo GSAA com os tempos de resposta e recuperação, destacando as regiões correspondentes às variações de resistência em diferentes concentrações e temperaturas. Neste gráfico, o intervalo de tempo de resposta é delimitado por duas linhas tracejadas vermelhas, enquanto o intervalo de tempo de recuperação é indicado por duas linhas tracejadas azuis. Esses intervalos foram determinados conforme a metodologia descrita na seção 3.2.

Normalmente, para sensores de gás à base de SMO, o tempo de resposta diminui com o aumento da concentração, devido à maior disponibilidade de moléculas do gás-alvo interagindo com a superfície do sensor, conforme observado nas curvas. Em contraste, o tempo de recuperação frequentemente aumenta com concentrações mais elevadas, pois o processo de dessorção se torna mais lento, especialmente sob condições de operação constantes. Além disso, a temperatura desempenha um papel significativo em ambos os processos: o aumento da temperatura de operação tende a reduzir tanto o tempo de resposta quanto o tempo de recuperação, acelerando as cinéticas de adsorção e dessorção.

Para fornecer uma visualização geral e imediata dos valores de tempo de resposta e recuperação, eles são resumidos e plotados em um gráfico, conforme ilustrado na Figura 17b. Em temperaturas mais baixas, tanto os tempos de resposta quanto os de recuperação são mais longos, possivelmente devido à menor taxa de reação entre as moléculas do gás e o material sensor. À medida que a temperatura aumenta, os tempos de resposta geralmente diminuem, indicando uma reação mais rápida à exposição ao gás, enquanto os tempos de recuperação podem se estabilizar ou apresentar um leve aumento em concentrações mais elevadas.

Vale destacar que alguns pontos na Figura 17b apresentam comportamento anômalo, desviando-se das tendências esperadas. Essas discrepâncias podem ser atribuídas a ruídos ou características específicas das curvas de resistência, conforme evidenciado na Figura 30 do apêndice A. Além disso, é importante observar que, se o protocolo de medição não permitir tempo suficiente para a recuperação completa do sinal do sensor, o software considerará o tempo máximo de purga ou de linha de base disponível como o tempo de recuperação. Portanto, é responsabilidade do usuário garantir que os tempos de recuperação sejam consistentes entre as amostras; tempos máximos de recuperação repetidos podem indicar períodos de recuperação insuficientes, comprometendo potencialmente a precisão da análise da resposta e do tempo de recuperação. Isso ressalta a influência de fatores externos ou condições experimentais no desempenho do sensor. Por esse motivo, é sempre importante que o usuário realize uma análise

crítica dos resultados apresentados, destacando a influência de fatores externos ou condições experimentais no desempenho do sensor.

Essa Figura permite uma comparação rápida e intuitiva dos tempos de resposta e recuperação em diferentes concentrações e temperaturas, revelando tendências características de sensores à base de SMO. Além disso, o software gera automaticamente um arquivo contendo uma tabela com informações detalhadas sobre os tempos de resposta e recuperação para várias concentrações e temperaturas do sensor. Essas informações estão disponíveis no apêndice, conforme mostrado na Figura 31 do apêndice A.

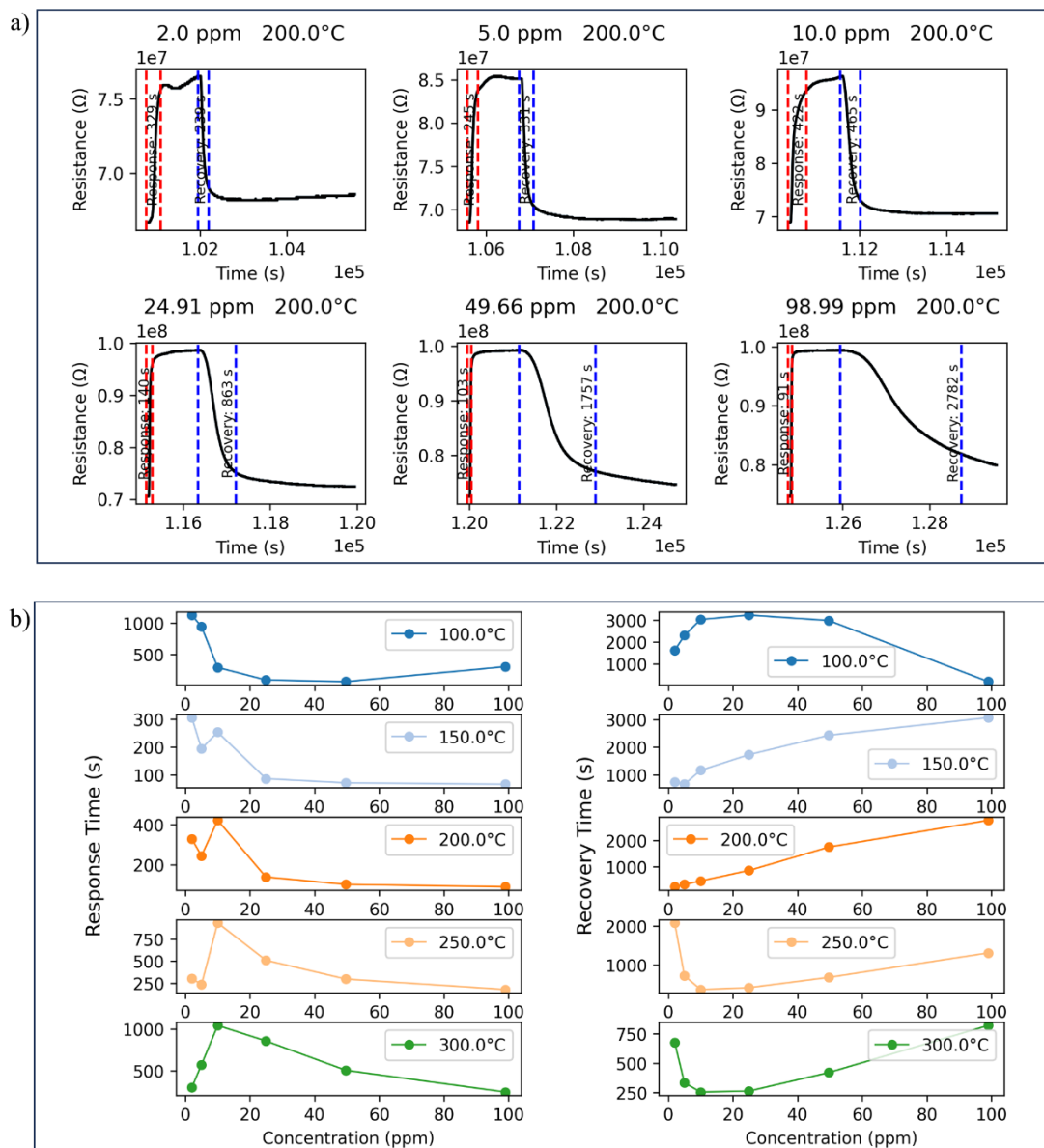


Figura 17. Gráfico de Tempo de Resposta e Recuperação. (a) Este gráfico, obtido a $T=200.0^{\circ}\text{C}$, ilustra a resistência ao longo do tempo para diferentes concentrações e temperaturas. O intervalo de tempo de resposta é delimitado por duas linhas tracejadas vermelhas, enquanto o intervalo de tempo de recuperação é delimitado por duas linhas tracejadas azuis. (b) Resumo gráfico dos tempos de resposta e recuperação em diferentes temperaturas (100.0°C , 150.0°C , 200.0°C , 250.0°C e 300.0°C) em função da

concentração do gás. O painel esquerdo mostra que o tempo de resposta diminui com o aumento da concentração, especialmente em temperaturas mais baixas. O painel direito ilustra as tendências do tempo de recuperação, que geralmente aumentam com a concentração, refletindo a dinâmica do processo de dessorção.

Para ilustrar ainda mais as capacidades do GSAA, os principais resultados obtidos neste trabalho (sinal, LDL, tempo de resposta e recuperação para SnO₂ e WO₃ sob exposição a NO₂) foram resumidos e organizados na Tabela 4 no Apêndice A. Esta tabela destaca como o software pode estruturar automaticamente os parâmetros de detecção, fornecendo uma visão geral clara e padronizada do desempenho do sensor.

3.4. CONCLUSÃO

Neste capítulo, apresentamos um software, nomeado como *Gas Sensor Auto Analyzer* (GSAA), que oferece uma interface de fácil operação não exigindo conhecimento em programação pelo usuário e visa facilitar e auxiliar pesquisadores na análise de dados de dispositivos sensores de gás. Em poucos minutos, o software gera até dezenas de gráficos tratados e normalizados de acordo com as entradas fornecidas pelo usuário, exibindo os parâmetros-chave e de interesse sobre seus dispositivos.

O GSAA gera gráficos de resposta, curva de calibração, determina os valores do limite de detecção, sinal em função da temperatura ou da concentração, sensibilidade e o tempo de resposta e recuperação. Todos os gráficos podem ser gerados para até seis dispositivos de forma simultânea, para diferentes temperaturas de trabalho e diferentes concentrações. Os resultados apresentados nesse capítulo foram obtidos a partir da caracterização de sensores de gás resistivo construídos utilizando materiais comerciais, como SnO₂, ZnO e WO₃.

Os softwares estão sempre sofrendo atualizações para melhor atender aos seus usuários e suas necessidades, mesmo após a entrega dessa tese pode ser que o *Gas Sensor Auto Analyzer* (GSAA) sofra atualizações a fim de aprimorar a usabilidade, a flexibilidade na análise dos dados e a robustez do sistema.

CAPÍTULO IV.

WO₃ E MoO₃: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES EM SENSORES DE GÁS

4.1. O QUE É O WO₃?

O óxido de tungstênio (WO₃) é um material que tem despertado interesse científico e tecnológico há mais de um século. O interesse pelo WO₃ remonta ao final do século XIX e início do século XX, quando a comunidade científica começou a explorar as propriedades de óxidos metálicos. Nos anos 1930, Kobosew e Nekrassom, observaram que o WO₃ apresentava propriedades eletrocromáticas, ou seja, a capacidade de mudar de cor em resposta a uma tensão elétrica aplicada [83].

Entre as décadas de 1960 e 1970, foram feitas publicações sobre a estrutura cristalina do WO₃ o que revelou sua complexidade, com múltiplas fases cristalinas (monoclínica, triclínica, tetragonal, hexagonal e ortorrômbica) dependendo das condições de síntese e temperatura [84]. Essas descobertas estabeleceram as bases para o entendimento das propriedades físicas e químicas do material.

Apesar de já conhecida eletrocromática desde a década de 1930, somente em 1969 foi realizado o desenvolvimento pioneiro de dispositivos eletrocromáticos baseados em WO₃, que permitiam o controle da transparência de vidros e espelhos através da aplicação de tensão elétrica [83]. Em 1967 o WO₃ começou a ser investigado como um material promissor para o sensoriamento de gases. Sua capacidade de interagir com moléculas gasosas na superfície, alterando sua condutividade elétrica, foi identificada como uma propriedade chave para o desenvolvimento de sensores químicos [85]. Esses e outros avanços foram impulsionados nos anos seguintes pelo crescente interesse em tecnologias de detecção de gases.

A partir da revolução da nanotecnologia na década de 1990, foi possível explorar a sínteses de nanoestruturas de WO₃ com diferentes morfologias, como: nanofios, nanofolhas e nanopartículas, o que permitiu investigar propriedades que não eram acessíveis no material em escala macroscópica [86]. A alta área superficial e a capacidade de controle morfológico das nanoestruturas ampliaram significativamente o potencial do WO₃ em aplicações como sensores de gás, fotocatalisadores e até em dispositivos de armazenamento de energia [87].

Uma das áreas que mais se beneficiou desses avanços foi a de sensores de gases, tornando o WO₃ um dos materiais mais estudados para a detecção de gases tóxicos e poluentes, como NO₂ [88], H₂S [89], e NH₃ [90]. Pesquisas recentes têm focado no desenvolvimento de heteroestruturas e compósitos baseados em WO₃, combinando-o com outros materiais, como TiO₂ [91], ZnO [92], MoS₂ [93] e grafeno [94], para melhorar suas propriedades ópticas,

eletrônicas e catalíticas e obter diferentes propriedades nas mais diversas aplicações, incluindo na área de sensores de gás.

4.2. PROPRIEDADES DO WO₃

4.2.1. Estrutura cristalina

O óxido de tungstênio é classificado como um óxido de metal de transição, e pode ser obtido em diferentes formas, a depender das condições e técnicas de síntese utilizadas. Sendo as formas estequiométricas (trióxido de tungstênio, WO₃), as não-estequiométricas (WO_x) e as hidratadas (WO₃·nH₂O) [95]. Estruturalmente, o WO₃ apresenta uma rede baseada em unidades do tipo perovskita, compostas por octaedros de WO₆ interligados por vértices e arestas, conforme representado na Figura 18a. Esses octaedros podem se organizar em diferentes fases cristalinas, cuja estabilidade depende da temperatura e do processo de fabricação. As fases mais conhecidas incluem a hexagonal (h), tetragonal (α), ortorrômbica (β), monoclinica I (γ), triclinica (δ), e, embora rara em condições experimentais, a fase cúbica [95,96], todas apresentadas na Figura 18b.

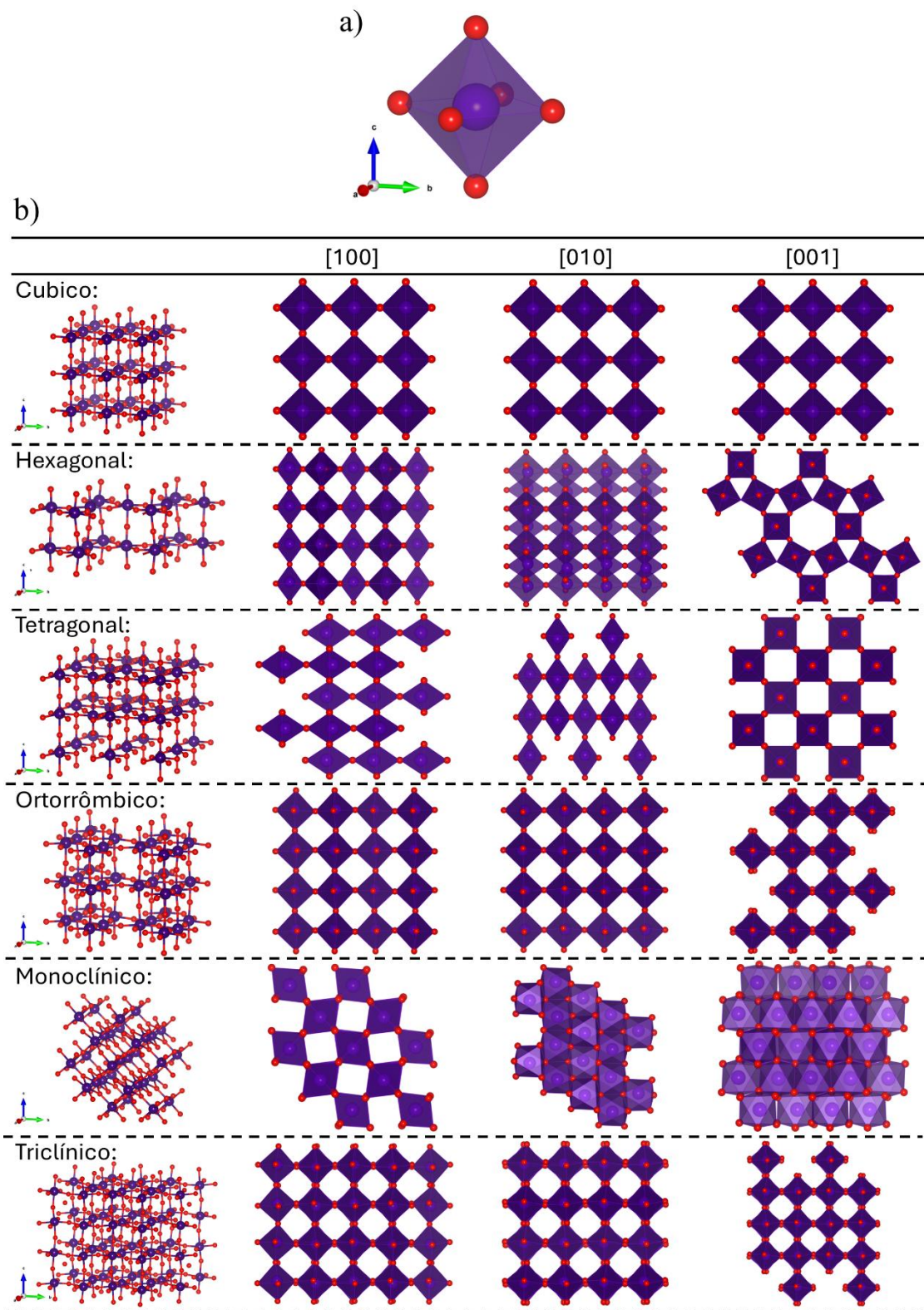


Figura 18. (a) Representação esquemática da unidade estrutural básica do WO_3 , composta por octaedros $[\text{WO}_6]$, onde os átomos de tungstênio (W, em roxo) estão coordenados a seis átomos de oxigênio (O, em vermelho). (b) Visualizações tridimensionais das diferentes fases cristalinas de WO_3 : cúbica, hexagonal, tetragonal, ortorrômbica, monoclinica e triclínica. Cada linha mostra a estrutura para uma fase específica, com as visualizações ao longo das direções cristalográficas $[100]$, $[010]$ e $[001]$. As variações na geometria dos octaedros e nos arranjos espaciais refletem as diferenças estruturais entre as fases. Adaptado de [97].

As transições de fase ocorrem em uma sequência bem definida: a fase monoclinica II (ϵ) é estável abaixo de $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$, a fase triclinica (δ) ocorre entre $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $17\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a fase monoclinica I (γ), a mais estável em temperatura ambiente, persiste de $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Acima dessa temperatura, a fase ortorrômbica (β) é observada entre $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $740\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida pela fase tetragonal (α) acima de $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ [98].

4.2.2. Estrutura de banda eletrônica

O WO_3 é reconhecido como um semicondutor do tipo-n, caracterizado por um band gap eletrônico relativamente amplo. Esse band gap é definido pela diferença energética entre a banda de valência, predominantemente formada por orbitais O 2p preenchidos, e a banda de condução, constituída por orbitais do tungstênio 5d desocupados [97]. O band gap é sensível às distorções na rede cristalina e à fase estrutural do material. Estudos relatam que o band gap do WO_3 pode variar entre 2,6 eV e 3,2 eV, com evidências que sugerem um band gap indireto em algumas condições. Por exemplo, o WO_3 amorfo, que apresenta uma rede altamente distorcida, possui um band gap aproximado de 3,2 eV, enquanto o WO_3 na fase monoclinica ($\gamma\text{-WO}_3$) exibe um band gap menor, aproximadamente 2,6 eV [99]. Além disso, a redução do tamanho dos grãos na nanoescala, tende a aumentar o band gap devido ao efeito de confinamento quântico. Esse efeito pode ser classificado em dois regimes: o regime forte, observado quando o tamanho do cristal é menor que o raio de Bohr (aproximadamente 3,0 nm para o WO_3), resultando em mudanças significativas nas funções de onda e no band gap; e o regime fraco, que ocorre quando o tamanho do cristal é maior que o raio de Bohr, causando alterações mais sutis no band gap devido a perturbações indiretas nas funções de onda [97].

4.3. APLICAÇÃO DO WO_3 EM SENSORES DE GASES.

O WO_3 é um material aplicado como material sensor de gás, principalmente por sua alta sensibilidade, estabilidade térmica e química, e a capacidade de detectar uma ampla gama de gases [100]. Dentre suas fases cristalinas, a hexagonal (h-WO_3) tem se destacado por apresentar uma estrutura de túneis hexagonais e cavidades trigonais, resultando em uma abundância de sítios ativos para adsorção de gases [101].

Além da fase cristalina, diferentes morfologias do WO_3 são possíveis e têm sido amplamente investigadas para a aplicações em sensores de gás. Em particular, as nanoestruturas têm atraído atenção significativa devido à sua alta área superficial específica, que proporciona um número elevado de sítios ativos para adsorção de moléculas de gás [102]. Essa característica

facilita a difusão eficiente dos gases através dos grãos do material, o que resulta conseqüentemente em uma resposta mais rápida e um sinal mais intenso[100].

No entanto, como qualquer tecnologia emergente, os sensores baseados em WO_3 enfrentam desafios significativos que precisam ser superados para garantir seu uso eficaz em aplicações práticas. Sendo um dos principais desafios é a baixa seletividade, ou seja, a dificuldade em distinguir entre gases com propriedades químicas semelhantes [100].

Além disso como já conhecido na área de pesquisa de sensores de gás resistivos, os dispositivos operam em temperaturas elevadas (200 – 400 °C) para garantir uma resposta rápida e sensível [69]. No entanto, isso resulta em um alto consumo de energia, o que pode limitar sua aplicação em dispositivos portáteis ou alimentados por bateria.

Para superar esses desafios, pesquisadores têm estudado e buscado utilizar de estratégias modificando a composição do material. Por exemplo, a decoração da superfície do WO_3 com nanopartículas metálicas [103], heteroestruturas com outros óxidos metálicos semicondutores [104] ou até mesmo a dopagem do WO_3 [100].

Em resumo, o WO_3 é um dos materiais com potencial significativo para aplicações em sensores de gases. No entanto, para a implementação eficaz em larga escala, é crucial abordar as lacunas científicas existentes, especialmente aquelas relacionadas à seletividade e temperatura de trabalho do material.

4.4. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO WO_3

O WO_3 pode ser sintetizado por uma variedade de métodos, cada um com suas vantagens e limitações, dependendo das propriedades desejadas. Entre as técnicas mais comuns estão os métodos químicos, como sol-gel, precipitação química e hidrotérmal/solvotérmal, que permitem o controle preciso da morfologia e do tamanho das partículas. Métodos físicos, como deposição por pulverização catódica (sputtering), evaporação térmica, são amplamente utilizados para a fabricação de filmes finos com alta pureza e homogeneidade. E técnicas eletroquímicas, como eletrodeposição e anodização, técnicas que são eficazes para a produção de filmes porosos e nanoestruturados [100].

Recentemente, métodos hidrotérmicos e solvotérmicos assistidos por micro-ondas têm ganhado destaque devido à sua capacidade de síntese rápida e eficiente, com controle morfológico e cristalino aprimorado. A escolha do método de síntese depende de fatores como

escalabilidade, custo e as propriedades específicas necessárias para a aplicação em questão [105]. A seguir será discutido o a obtenção do WO_3 por processo químico hidrotermal assistido por micro-ondas.

4.2.3. Hidrotermal

A síntese hidrotermal é uma das técnicas mais versáteis e eficazes para a produção de nanoestruturas de WO_3 , como nanofios, nanofolhas e nanopartículas. Nesse processo, precursores de tungstênio são dissolvidos em água promovendo íons de tungstato (WO_4^{2-}) na solução e então colocados em um reator autoclave, onde são submetidos a temperaturas e pressões elevadas. Sob essas condições, os íons de tungstênio sofrem processos de hidrólise e condensação, formando espécies intermediárias que precipitam como óxido de tungstênio (WO_3). Essas condições promovem a nucleação e o crescimento controlado das nanoestruturas desejadas. A adição de agentes direcionadores de crescimento ou surfactantes pode influenciar significativamente a morfologia e o tamanho das partículas obtidas. Esses agentes adsorvem-se seletivamente em faces cristalinas específicas do WO_3 durante o crescimento, inibindo ou promovendo o crescimento em determinadas direções cristalográficas. Além disso, a variação de parâmetros como, pH, temperatura, tempo de reação e concentração dos reagentes permite ajustar as propriedades finais do material, tornando-o adequado para aplicações específicas [100].

A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas é uma variação avançada da técnica hidrotermal tradicional, que combina as vantagens do aquecimento por micro-ondas com o controle morfológico e estrutural oferecido pelo processo hidrotermal. Nesse método, o reator é submetido a radiação de micro-ondas a altas temperaturas e pressões. O aquecimento por micro-ondas ocorre de forma rápida e homogênea, promovendo uma transferência de energia eficiente para a solução, o que acelera os processos de hidrólise, condensação e precipitação do WO_3 . Essa abordagem permite um controle preciso sobre a nucleação e o crescimento das nanoestruturas, resultando em tempos de síntese significativamente menores em comparação com o método hidrotermal convencional [100].

4.5.O QUE É O MoO_3 ?

O óxido de molibdênio (MoO_3) é um material que tem sido explorado pela comunidade científica e tecnológica desde o início do século XX, destacando-se por suas propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas. O interesse pelo MoO_3 começou a ganhar destaque

principalmente na década de 1930, quando se observou suas propriedades catalíticas em reações químicas, reconhecendo principalmente seu potencial em processos de produção de formaldeído a partir do metanol [106].

Ainda na década de 1930, com os avanços na cristalografia, as estruturas cristalinas de diversos materiais passaram a ser investigadas, incluindo a do MoO_3 . Em 1931, a pesquisadora Nora Wooster realizou uma investigação pioneira utilizando técnicas de difração de raios X, determinando que em certas condições o MoO_3 cristaliza na forma ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$) [107,108].

Porém, somente em 1969, foi feita a primeira identificação da fase hexagonal (h-MoO_3) [109]. E em 1986 foi feito o primeiro relato da fase monoclinica ($\beta\text{-MoO}_3$), onde McCarron III, apresenta a nova fase metaestável de forma análoga à estrutura do WO_3 [110]. Esses estudos foram essenciais para entender os processos de transições de fase e as propriedades estruturais do MoO_3 .

Ao longo do século XX e início do XXI, o MoO_3 se mostrou versátil em diversas aplicações. Sua estabilidade térmica e química favoreceu aplicações em revestimentos protetivos e como pigmento em materiais cerâmicos [111]. Já suas propriedades semicondutoras e estruturais permitem seu uso em baterias de íon-lítio [112], dispositivos eletrocromáticos [113] e em sensores de gás. Com o potencial dos óxidos de Molibdênio para detecção de gases apresentado, através de mudanças na condutividade elétrica em função da atmosfera gasosa [114], iniciou-se uma nova etapa para o desenvolvimento de sensores baseados na sensibilidade do MoO_3 .

Com a ascensão da nanotecnologia na década de 1990, o MoO_3 ganhou relevância na área de sensores de gás. A síntese de nanofios [115], nanoplacas [82] e filmes finos [116] de MoO_3 permitiu melhorar sua área superficial e conseqüentemente sua sensibilidade como material sensor.

Em resumo, o MoO_3 é um material versátil e multifuncional, cujas propriedades e aplicações têm evoluído ao longo das décadas. Desde suas primeiras aplicações como catalisador até seu uso atual em tecnologias avançadas de sensoriamento de gás, energia e fotocatalise.

4.6. PROPRIEDADES DO MoO₃

4.6.1. Estrutura cristalina

O MoO₃ é um óxido de metal de transição polimórfico, que depende das condições de síntese e tratamento térmico aplicadas. Estruturalmente, o MoO₃ apresenta uma rede baseada em unidades do tipo perovskita, compostas por octaedros de MoO₆ interligados por vértices e arestas, conforme representado na Figura 19a. As principais fases cristalinas do MoO₃ incluem a ortorrômbica (α -MoO₃), a hexagonal (h-MoO₃) e a monoclinica (β -MoO₃), conforme apresentado na Figura 19b. A fase ortorrômbica é a mais estável em condições ambientes, enquanto a fase hexagonal e monoclinica são metaestáveis e podem ser obtidas por métodos específicos de síntese, como tratamentos térmicos controlados. Estudos indicam que a transição da fase monoclinica (β -MoO₃) para a fase ortorrômbica (α -MoO₃) ocorre em temperaturas acima de 350 °C. A compreensão das diferentes fases e suas transições é essencial para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas baseadas no MoO₃, uma vez que as propriedades físicas e químicas do material podem variar significativamente entre as diferentes estruturas cristalinas [117].

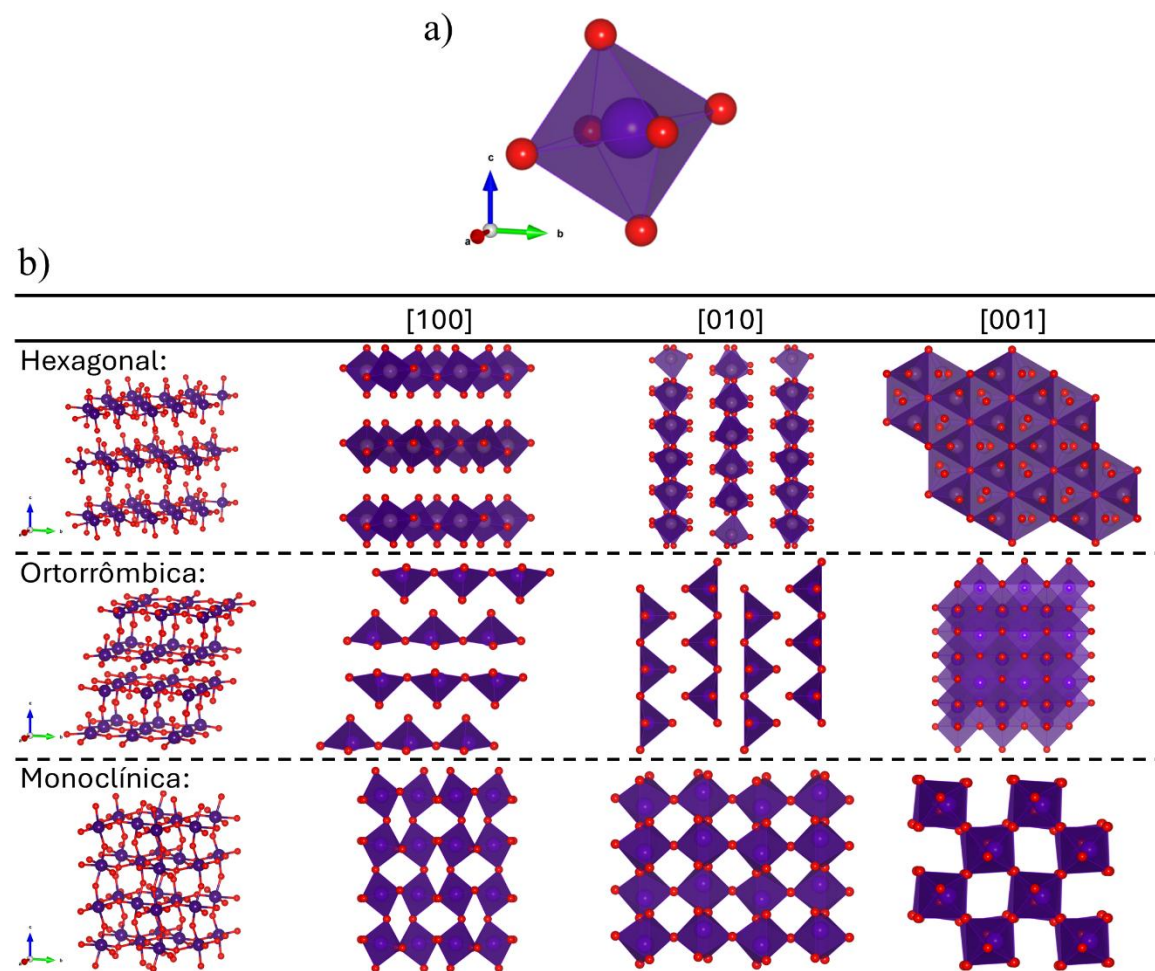


Figura 19. Representações estruturais de diferentes fases cristalinas do trióxido de molibdênio (MoO_3). (a) Octaedro $[\text{MoO}_6]$, composto por átomos de molibdênio (Mo, em roxo) coordenados a átomos de oxigênio (O, em vermelho). (b) Estrutura em camadas da fase ortorrômbica α - MoO_3 , hexagonal h- MoO_3 e monoclinica β - MoO_3 , consideradas metaestáveis. Adaptado de [117].

4.6.2. Estrutura de banda de energia

O MoO_3 é um semicondutor do tipo-n, caracterizado por um bandgap eletrônico cuja magnitude varia conforme a fase cristalina e as condições da estrutura cristalina do material. A fase ortorrômbica (α - MoO_3), termodinamicamente estável em condições ambientes, apresenta um bandgap óptico na faixa de 2,7 a 3,2 eV. Estudos indicam que a fase monoclinica (β - MoO_3), metaestável, possui um bandgap ligeiramente inferior, enquanto a fase hexagonal (h- MoO_3) exibe valores próximos aos da fase ortorrômbica. Alterações na estrutura cristalina, induzidas por fatores como pressão ou redução do tamanho de grão, podem impactar significativamente o bandgap do MoO_3 . Por exemplo, a aplicação de alta pressão pode resultar em uma redução no bandgap, devido à transição para uma fase de alta pressão (MoO_3 -II) [118]. Além disso, a diminuição do tamanho dos cristais para a escala nanométrica pode levar ao aumento do bandgap, fenômeno atribuído ao efeito de confinamento quântico [119]. Essas variações no bandgap influenciam diretamente as propriedades ópticas e eletrônicas do MoO_3 , tornando-o um material versátil para diversas aplicações tecnológicas [117].

4.7. APLICAÇÃO DO MoO_3 EM SENSORES DE GASES

O MoO_3 destaca-se como um material promissor para o desenvolvimento de sensores de gases devido à sua versatilidade estrutural. Essa característica permite a obtenção de diversas nanoarquiteturas controladas, como nanobastões [120], nanofolhas [121] e nanofitas [122]. Essas estruturas aumentam significativamente a área superficial ativa, facilitando a adsorção de moléculas gasosas e promovendo interações eficientes entre o gás e a superfície do sensor.

Dentre suas aplicações, o MoO_3 tem demonstrado excelente desempenho na detecção seletiva de gases como o NO_2 [82,123], H_2 [124,125] e Etanol [126,127]. No entanto, similarmente a outros óxidos metálicos semicondutores, o MoO_3 apresenta desafios como baixa seletividade cruzada e necessidade de operação em temperaturas elevadas

Para mitigar essas limitações, diversas estratégias têm sido empregadas, incluindo a dopagem com metais [128] e a formação de heteroestruturas com outros materiais [129], visando aprimorar a sensibilidade, seletividade e reduzir a temperatura de operação dos sensores.

Em resumo, o MoO_3 tem se mostrado um potencial material para aplicação em sensoriamento de gás, apesar dos desafios mencionados, os avanços recentes na síntese e caracterização de nanoestruturas de MoO_3 , especialmente aquelas incorporando outros materiais, indicam um futuro promissor para esse material no campo de sensores de gases.

CAPÍTULO V.

ESTUDO DA INTERGRAÇÃO ENTRE WO_3 E MoO_3 COMO SENSOR DE GASES.

Neste capítulo, é apresentado um estudo sobre materiais compostos por trióxido de tungstênio (WO_3) e o trióxido de molibdênio (MoO_3) integrados em diferentes proporções molares. Os materiais foram sintetizados utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas. Os resultados obtidos indicam que foi possível obter essa estrutura integrada, cuja interação sinérgica confere ao material seletividade para o etanol na aplicação como sensor de gás resistivo.

5.1. MOTIVAÇÃO

Apesar das vantagens do trióxido de tungstênio (WO_3) e do trióxido de molibdênio (MoO_3) como materiais sensores, a seletividade desses materiais de forma individuais são limitadas, o que pode restringir sua aplicação em ambientes complexos, onde múltiplos gases estão presentes simultaneamente. Para superar essas limitações, estratégias como a incorporação de um segundo material, como metais ou óxidos metálicos, têm sido exploradas. Essas abordagens incluem composições [130–132], decorações [133,134] ou dopagem [135–137], visando aprimorar o desempenho do sensor por meio da sensibilização eletrônica e química [138,139].

A sensibilização eletrônica ocorre devido à diferença entre o nível de Fermi do óxido semicondutor e do metal ou óxido metálico, o que gera uma junção Schottky cuja barreira de potencial é modulada pela adsorção de gases específicos [139]. Já a sensibilização química resulta das propriedades catalíticas do metal ou óxido metálico integrado, auxiliando na adsorção e dissociação do gás [138]. Esses efeitos podem acelerar as reações na superfície, contribuindo para a redução da temperatura de operação e aumentando a sensibilidade e seletividade do sensor.

Nesse contexto, a incorporação do MoO_3 na estrutura do WO_3 surge como uma estratégia promissora. Estudos indicam que a formação de estruturas integradas entre WO_3 e o MoO_3 pode formar heterojunções tipo n-n, nas quais nas quais as diferentes posições dos níveis de Fermi e bandas de condução entre os óxidos geram regiões de depleção ou barreiras de potencial moduláveis pela interação com gases específicos [140,141]. Além de suas propriedades eletrônicas, o MoO_3 tem sido relatado como um material catalítico ativo para reações de oxidação de álcoois, promovendo particularmente a adsorção dissociativa do etanol e facilitando processos redox nos sítios superficiais de Mo^{6+} [142]. Esse comportamento catalítico sugere que a integração do MoO_3 com o WO_3 pode combinar a eficiente transdução eletrônica do WO_3 com a ativação catalítica seletiva proporcionada pelos sítios à base de Mo [143], potencialmente aumentando a sensibilidade e a seletividade ao etanol.

O etanol é um dos compostos orgânicos voláteis mais frequentemente monitorados devido à sua relevância em processos industriais [144], na indústria alimentícia [145] e na detecção de biomarcadores para o monitoramento da saúde humana [146]. Vazamentos desse composto podem causar sérios danos à saúde humana, além de riscos de explosão devido à sua alta inflamabilidade [4]. Portanto, o desenvolvimento de sensores de etanol sensíveis, seletivos e confiáveis é necessário.

No entanto, há poucos estudos na literatura que investiguem a incorporação de MoO_3 na estrutura do WO_3 e seus efeitos nas propriedades sensoriais do material, os trabalhos estão apresentados na tabela 2 na seção 5.3 de resultados. Diante disso, este trabalho propõe a síntese e investigação dessa estrutura, visando compreender como essas alterações influenciam as propriedades sensoriais do material.

5.2. EXPERIMENTAL

5.2.1. Materiais

Os materiais precursores utilizados foram: Tungstato de Sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), Ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), e Óxido de Molibdênio (MoO_3 , $\geq 99\%$), e foram adquiridos na Sigma Aldrich (CAS - N°: 10213-10-2, 6153-56-6, 1313-27-5 respectivamente). O Sulfato de Amônio granular ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\geq 99,5\%$), foi adquirido na J.T. Baker (CAS – N°: 7783-20-2). O Álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\geq 95\%$) utilizado no processo de lavagem do material, foi adquirido na Hexis Científica (CAS – N°: 64-17-5). O solvente utilizado para deposição dos materiais foi o Propilenoglicol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, $\geq 99,5\%$) adquirido na Synth (CAS – N°: 57-55-6).

5.2.2. Síntese do WO_3 e dos óxidos integrados W:Mo

As amostras de WO_3 puro e dos óxidos mistos W:Mo foram sintetizadas por meio de um método hidrotermal assistido por micro-ondas. Os precursores utilizados foram tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,89 g), o ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,78 g), o Sulfato de Amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,63 g) e óxido de molibdênio (MoO_3 , em massa ajustada conforme a razão molar desejada). A água utilizada foi deionizada, com volume total de 76 mL.

Inicialmente, os reagentes foram adicionados sequencialmente em um béquer sob agitação magnética, respeitando a seguinte ordem: tungstato de sódio, ácido oxálico e sulfato de amônio. Para as amostras contendo molibdênio, o MoO_3 foi adicionado por último, após a completa dissolução dos demais componentes. A razão molar entre os elementos W e Mo foi ajustada para as proporções W:Mo 2:1, 1:1 e 1:2.

A solução resultante foi transferida para um reator de Teflon com volume de 115 mL, o qual foi então selado e submetido ao processo hidrotermal em forno de micro-ondas 850W, conforme descrito na seção 2.3.1 no capítulo II. O aquecimento foi conduzido com uma rampa de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo essa temperatura mantida por 25 minutos. Após o término da reação, o sistema foi naturalmente resfriado à temperatura ambiente.

Em seguida, o material obtido foi transferido para dois tubos Falcon de 50 mL e submetido a um processo de lavagem sequencial. Foram realizadas três lavagens com água deionizada e três lavagens com etanol. Cada lavagem foi seguida de centrifugação a 10.000 rpm por 15 minutos, com descarte do sobrenadante após cada ciclo. Ao final das lavagens, os materiais foram secos em estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 horas e submetidos a tratamento térmico em forno tipo mufla a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas.

5.2.3. Preparo dos dispositivos

Os filmes foram preparados por meio da técnica de serigrafia (silk screen), utilizando uma pasta formulada a partir da dispersão dos materiais em propilenoglicol. A mistura foi homogeneizada até atingir uma viscosidade adequada (cerca de 5mg/mL) para o processo de deposição.

A deposição foi realizada sobre substratos de alumina com eletrodos interdigitados de platina, utilizando uma tela serigráfica composta por fios de aço inoxidável, com densidade de 200 fios por polegada, montada em uma moldura de alumínio tipo Metalon. O processo permitiu a formação de filmes com dimensões específicas, conforme detalhado na Seção 2.2.2. do Capítulo II.

Após a deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em forno tipo mufla, a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas, com o objetivo de eliminar completamente o propilenoglicol e promover a aderência e estabilização dos filmes sobre os substratos.

As amostras foram nomeadas de acordo com suas composições molares, sendo: WO_3 , MoO_3 dos materiais puros e W:Mo 1:2, W:Mo 1:1 e W:Mo 2:1 dos materiais integrados.

5.2.4. Caracterização estruturais, morfológicas, químicas, térmicas e elétricas

Difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos utilizando um difratômetro Rigaku Smartlab SE com detector D/teX Ultra250, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541\text{ \AA}$) e filtro

de Ni para atenuação da radiação $K\beta$. As medidas foram realizadas na configuração de pó ($2\theta/\theta$), com taxa de varredura de 5° min^{-1} .

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro Horiba Jobin Yvon modelo LabRAM HR, equipado com um detector CCD Synapse. Utilizou-se um laser He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm e potência máxima de 19 mW como fonte de excitação. Os espectros foram adquiridos com objetiva de $50\times$, grade de difração de 1800 linhas/mm e resolução espectral de aproximadamente $1,5 \text{ cm}^{-1}$.

As análises termogravimétricas (TG) foram conduzidas em um equipamento NETZSCHA, modelo STA 449 Júpiter, utilizando cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (70 μL), massa de amostra de aproximadamente 3 mg, razão de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL min^{-1} e intervalo de temperatura de $30 - 800^\circ\text{C}$.

As micrografias e o corte de seção transversal da partícula foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura e duplo feixe (MEV / FIB) em um equipamento FEI modelo Helios NanoLab 600i, acoplado a um sistema de A espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) Oxford modelo X-Maxⁿ 50 e as análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas utilizando um microscópio Thermo Fisher Scientific, modelo Talos F200X.

As caracterizações sensoras foram realizadas conforme descrito nas seções 2.3 e 2.4 do Capítulo II. O sistema experimental inclui controladores de fluxo massivo (MFC) da MKS; aquisição de dados realizada com equipamento da Keysight, modelo DAQ970A, acoplado a uma placa multicanal; e uma fonte Sorensen, modelo DLM 40-15, utilizada para o aquecimento dos sensores. O fluxo total foi de 100 sccm para a análise dos analitos e 500 sccm para as análises com o sistema de borbulhamento. A câmara utilizada para as análises dos sensores possui 192 cm^3 de volume. O sistema de borbulhamento foi mantido em 20°C para os analitos e à temperatura ambiente para as análises de umidade.

5.3. RESULTADOS

A Figura 20 apresenta as análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman dos materiais puros WO_3 e MoO_3 e os materiais sintetizadas com diferentes proporções molares de tungstênio (W) e molibdênio (Mo), W:Mo 1:2, 1:1 e 2:1 antes e depois do tratamento térmico. Os difratogramas dos materiais puros sem tratamento térmico (Figura 20a) demonstram a presença das fases cristalina característica do h- WO_3 hexagonal (ICDD PDF N°. 85-2460) e do $\alpha\text{-MoO}_3$ ortorrômbico (ICDD PDF N°. 05-0508). Para as amostras sintetizadas nas proporções molares W:Mo de 2:1, 1:1 e 1:2 sem tratamento, seus difratogramas revelam

que todas as amostras contêm exclusivamente as fases de referência WO_3 sem a formação de óxidos ternários ou fases intercaladas do tipo $\text{M}_x(\text{W},\text{Mo})\text{O}_3$.

O pico mais intenso do WO_3 , localizado em $2\theta = 23,58^\circ$, sofre um deslocamento contínuo para menores ângulos à medida que o teor de molibdênio aumenta de $23,58^\circ$ para $23,44^\circ$, $23,42^\circ$ e $23,00^\circ$ nas razões W:Mo 2:1, 1:1 e 1:2, respectivamente, conforme indicado na Tabela 1. Esse afastamento total de aproximadamente $0,58^\circ$ indica um aumento do espaçamento interplanar (d), de acordo com a Lei de Bragg. Apesar de o raio iônico do Mo^{6+} ($0,59 \text{ \AA}$) ser ligeiramente menor que o do W^{6+} ($0,60 \text{ \AA}$), a expansão da rede pode estar associada à presença de defeitos estruturais, distorções locais na rede, ou tensões internas geradas pela incorporação do MoO_3 . Esse comportamento sugere a possível formação de uma solução sólida substitucional parcial, na qual íons Mo^{6+} ocupam sítios originalmente pertencentes ao W^{6+} , promovendo distorções nos octaedros $[\text{WO}_6]$ e alterando os parâmetros de rede [148,149].

Além disso, observa-se um alargamento progressivo da largura à meia-altura (FWHM) do pico, que aumenta de $0,41^\circ$ para $0,65^\circ$, indicando uma possível redução na coerência cristalina e aumento de microtensões internas no material, conforme discutido por Rodenbough et al. [150] em sistemas de óxidos metálicos.

Para estimar o tamanho médio dos cristalitos, aplicou-se a equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

Onde, D é o tamanho médio dos cristalitos; K é a constante de forma (assumida como 0,94); λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($1,5406 \text{ \AA}$); β é a largura do pico à meia-altura (FWHM), em radianos; θ é o ângulo de Bragg correspondente ao pico analisado.

O tamanho médio dos cristalitos diminui de aproximadamente $19,8 \text{ nm}$ no WO_3 puro para cerca de $12,6 \text{ nm}$ na amostra com razão W:Mo de 1:2, corroborando a hipótese de redução na coerência cristalina devido à introdução de Mo na estrutura.

Um aspecto relevante observado nos difratogramas das amostras sintetizadas antes do tratamento térmico é a ausência de picos característicos do MoO_3 , mesmo na composição com maior teor de molibdênio (W:Mo = 1:2). Esse resultado sugere que o Mo não se encontra inicialmente na forma de uma fase cristalina segregada detectável por DRX. Uma possível explicação é que o MoO_3 esteja presente em estado altamente disperso ou parcialmente amorfo. Outra hipótese é a incorporação parcial de íons Mo^{6+} na rede cristalina do WO_3 , formando uma solução sólida metastável favorecida pela elevada similaridade entre os raios iônicos desses

cátions. Nessa condição, o molibdênio estaria distribuído na estrutura do WO_3 sem originar uma fase cristalina independente detectável. Além disso, eventuais domínios ricos em Mo podem apresentar tamanho de cristalito muito reduzido, abaixo do limite de detecção do DRX.

Após o tratamento térmico (Figura 20c), por análise quantitativa, o WO_3 hexagonal sofre uma conversão parcial para a fase monoclinica $\gamma\text{-WO}_3$ (ICDD PDF N°. 72-0677), observável pelo aumento da intensidade na região 34° , sugerindo a formação de um sistema bifásico $h\text{-WO}_3$ e $\gamma\text{-WO}_3$, no qual a fase hexagonal permanece predominante. A estabilidade da fase hexagonal mesmo após tratamento térmico pode estar relacionada à morfologia hierárquica em forma de ouriço, composta por nanoagulhas radiais, que impõe restrições estruturais à reorganização completa da rede W–O durante o aquecimento, a principal evidência disso é a permanência do pico marcador da fase $h\text{-WO}_3$ em 14° .

Em contrapartida, a análise dos difratogramas das amostras W:Mo tratados termicamente demonstram que a estabilidade da fase hexagonal é comprometida pela presença do Mo. Observa-se uma redução na intensidade do pico característico da fase hexagonal em $2\theta \approx 14^\circ$, acompanhada pelo surgimento dos picos da fase monoclinica em $2\theta \approx 23,2^\circ$, $24,1^\circ$ e $33,6^\circ$. Esse fenômeno sugere que a incorporação dos íons Mo^{6+} na rede do WO_3 atua como um catalisador estrutural, reduzindo a barreira de energia de ativação necessária para o rearranjo dos octaedros $[\text{MoO}_6]$ [151]. Dessa forma, a substituição do W^{6+} pelo Mo^{6+} promove distorções na rede e introduz tensões internas que desestabilizam a fase metaestável hexagonal, favorecendo a formação de um arranjo mais compacto, monoclinico, durante o fornecimento de energia térmica [151,152].

A análise por espectroscopia Raman, apresentada na Figura 20b e 20d, complementa os dados de difração de raios X (DRX) ao confirmar as fases cristalinas dos óxidos metálicos estudados na superfície do material. O espectro do MoO_3 exibe bandas características da fase ortorrômbica α , com destaque para a banda em 818 e 995 cm^{-1} , atribuída ao estiramento terminal das ligações Mo–O–Mo e Mo=O, respectivamente [153–155]. E o WO_3 apresenta bandas típicas da fase hexagonal, como as observadas em 692 , 785 e 956 cm^{-1} , correspondentes aos modos de estiramento das ligações O–W–O e W=O [154,156,157]. Esses resultados corroboram as fases identificadas por DRX. No caso do WO_3 puro, observa-se uma banda larga centrada em aproximadamente 770 cm^{-1} , característica de estruturas de óxidos de tungstênio hidratados ou amorfos [158], onde a falta de ordem de longo alcance resulta no alargamento dos modos vibracionais de estiramento W–O–W e W=O. Já o MoO_3 puro é o único que

apresenta bandas definidas antes do tratamento, indicando que o precursor de molibdênio já possui uma organização cristalina prévia mesmo antes da calcinação.

A análise dos espectros Raman das amostras integradas W;Mo revelou evidências claras de interação estrutural entre os dois óxidos, refletida por modificações nas bandas vibracionais em comparação aos materiais puros. Na proporção 1:1, observou-se a presença de bandas em 715, 805 e 958 cm^{-1} , atribuídas a modos de estiramento das ligações W–O–W, Mo=O e W=O, indicando a formação de uma rede mista com distorções locais nos octaedros MO_6 . Essas distorções são provavelmente decorrentes da substituição parcial de íons W^{6+} por Mo^{6+} nos octaedros MO_6 ($M = \text{W}$ ou Mo). Apesar de ambos os íons possuírem a mesma valência, o raio iônico ligeiramente menor do Mo^{6+} ($\sim 0,59 \text{ \AA}$) em comparação ao W^{6+} ($\sim 0,60 \text{ \AA}$) resulta em alterações nos comprimentos e ângulos de ligação M–O–M, promovendo distorções locais nos octaedros [159,160]. Na proporção W:Mo 1:2, as bandas em 722, 817 e 958 cm^{-1} sugerem uma maior influência do MoO_3 na estrutura, com deslocamentos de bandas que indicam distorções mais acentuadas na rede cristalina. Por outro lado, na proporção 2:1, as bandas em 713, 806 e 957 cm^{-1} refletem um comportamento vibracional mais próximo ao do WO_3 puro, embora ainda se observe a presença de distorções estruturais devido à incorporação parcial de Mo^{6+} .

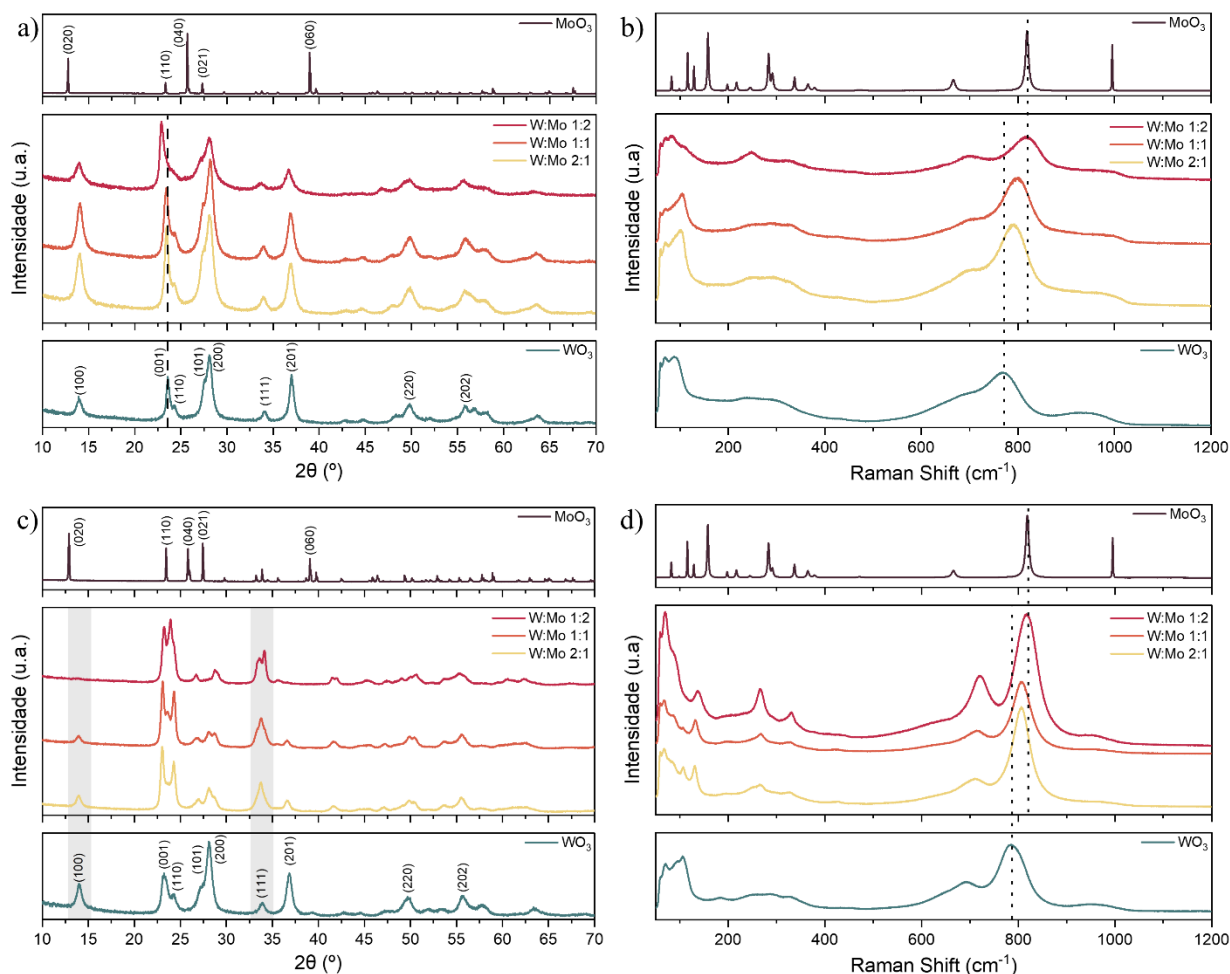


Figura 20. Análises estruturais das amostras puras WO₃ e MoO₃, e dos compostos sintetizados com diferentes proporções molares de tungstênio e molibdênio, W:Mo 1:2, 1:1 e 2:1: (a) Difrátogramas de raios X e (b) Espectros Raman dos materiais sem tratamento térmico; (c) Difrátogramas de raio X e (d) Espectros Raman dos respectivos materiais após tratamento térmico a 400 °C.

Tabela 1. Parâmetros estruturais das amostras sintetizadas com diferentes proporções molares de tungstênio (W) e molibdênio (Mo) sem tratamento térmico, obtidos da análise de difração de raios X (DRX).

Amostra	23,6° 2θ (WO ₃)				25,7° 2θ (MoO ₃)			
	2θ/°	FWHM/°	Área /cps.°	D/nm	2θ/°	FWHM/°	Área/cps.°	D/nm
WO₃	23,58	0,41	8150	19,8	---	---	---	---
MoO₃	---	---	---	---	25,70	0,08	212.000	89,5
W:Mo 1:2	23,00	0,65	1982	12,6	25,44	0,48	1.312	15,3
W:Mo 1:1	23,42	0,58	3127	14,0	25,86	0,45	888	16,3
W:Mo 2:1	23,44	0,48	3580	16,8	26,00	0,42	922	17,3

A Figura 21 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de WO_3 , e os materiais com diferentes proporções molares de tungstênio e molibdênio, W:Mo 1:2, 1:1 e 2:1 após tratamento térmico. Nas Figuras 21a, 21c, 21e, e 21g, são mostradas imagens com menor magnificação demonstrando a uniformidade estrutural do material, enquanto à direita estão as Figuras 21b, 21d, 21f e 21h ampliadas as estruturas individuais em maior detalhe.

A amostra de WO_3 , Figura 21a e 21b apresenta uma morfologia característica do tipo “ouriço-do-mar”, uma estrutura hierárquica com partículas esféricas com agregado radial de nanofios na superfície [161]. O MoO_3 comercial, por sua vez, apresenta uma morfologia bastante distinta, formada por placas compactadas lamelares, o que reforça a diferença estrutural entre os dois óxidos utilizados, morfologia apresentada no Apêndice B.

Nas amostras integradas W:Mo, observa-se que a introdução de Mo não compromete a morfologia do tipo ouriço. Mesmo com diferentes proporções molares, as partículas mantêm um formato esférico agregado, com nanofios visíveis na superfície, ainda que algumas mudanças sutis possam ser percebidas na densidade e organização dos nanofios. Nas amostras W:Mo 2:1 e 1:1, a estrutura dos nanofios é bem semelhante ao do WO_3 , porém com um aspecto mais estrelar na organização desses nanofios, conforme pode-se observar nas Figuras 21f e 21h. Já na amostra W:Mo 1:2 distribuições dos nanofios parecem mais desorganizada e entrelaçada, com nanofios mais interconectados, possivelmente indicando influência da maior quantidade de Mo sobre a organização dos agregados, conforme Figura 21d.

Esses resultados indicam que a metodologia de síntese utilizada permitiu a incorporação de Mo ao sistema sem destruir a morfologia do WO_3 , sugerindo uma boa compatibilidade entre os óxidos e possibilitando a formação de um composto homogêneo, cuja distribuição dos materiais será investigada por meio da análise de composição química e distribuição elementar na Figura 22.

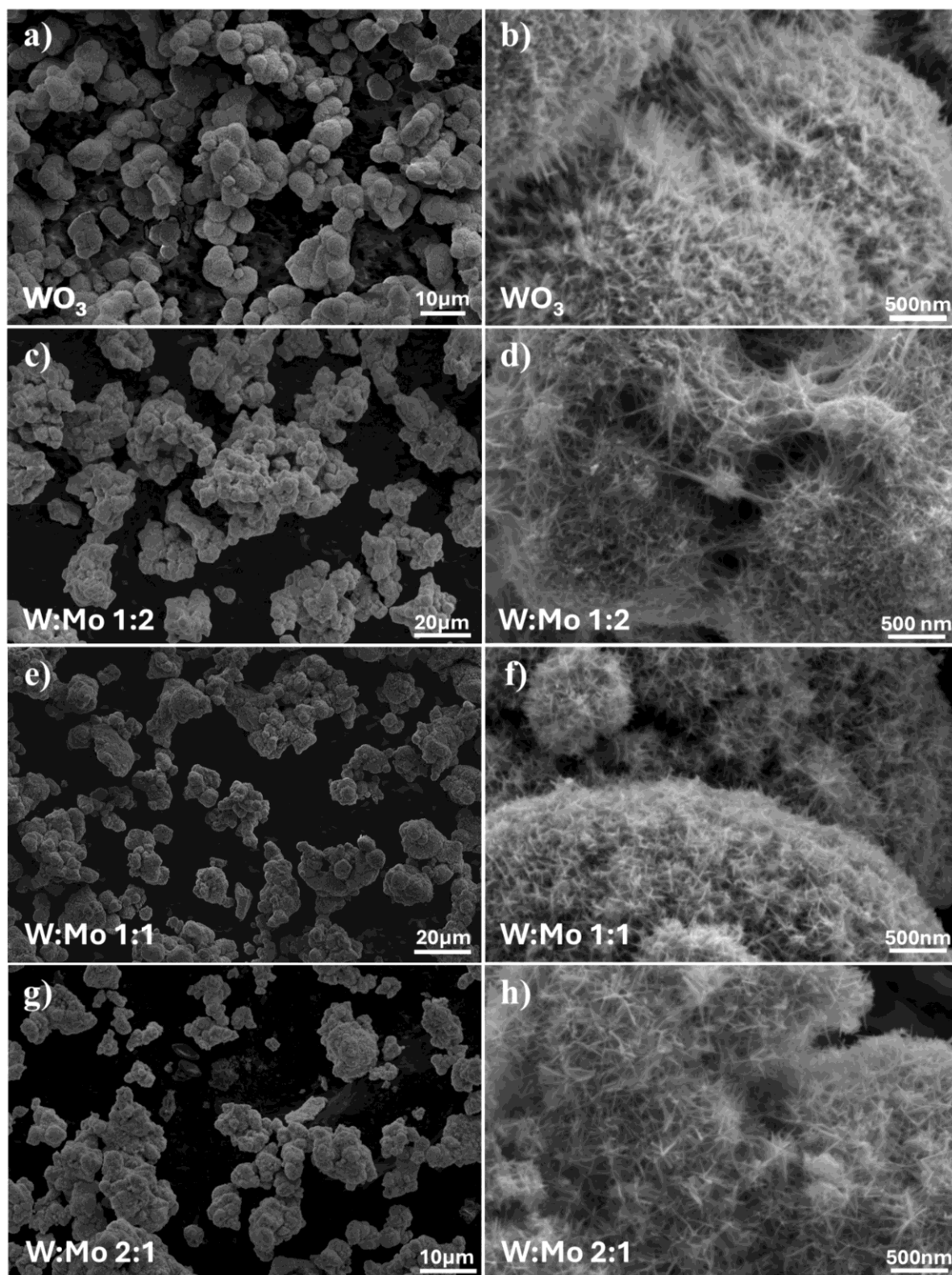


Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra (a,b) WO_3 e das amostras com diferentes razões molares de W:Mo (c,d) 1:2, (e,f) 1:1 e (g,h) 2:1, obtidas em duas magnificações dos materiais após o tratamento térmico.

A Figura 22a-c apresenta a análise química e microestrutural das amostras com diferentes proporções molares W:Mo (1:2, 1:1 e 2:1), obtidas por espectroscopia de dispersão

de energia de raios X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, complementada por análises em microscopia eletrônica de transmissão (TEM), imagens de alta resolução (HRTEM) e cortes transversais realizados por feixe de íons focalizado (FIB).

Os mapas de EDS (Figura 22a-c) confirmam a presença dos três elementos em todas as amostras. Observa-se uma distribuição homogênea de W, Mo e O, sem regiões empobrecidas ou enriquecidas de forma localizada, o que indica boa dispersão química e sugere a formação de uma fase integrada entre os óxidos. No entanto, considerando as transformações estruturais observadas por DRX após o tratamento térmico, pequenas variações locais de composição ou organização estrutural podem estar presentes em escala nanométrica, as quais não são facilmente resolvidas pelos mapas de EDS. De forma complementar, são apresentadas no Apêndice B imagens obtidas pelo detector de elétrons retroespalhados, que também indicam uma distribuição uniforme entre W e Mo na microestrutura.

Os perfis de varredura em linha (*linescan*) reforçam essa homogeneidade. Os sinais de W, Mo e O são constantes ao longo da distância analisada, com bordas bem definidas, sem indícios de formação de estruturas do tipo casca-carço entre os elementos, ou a estrutura de apenas casca. A sobreposição dos sinais ao longo do perfil e de acordo com a morfologia apresentada, mostra que os três elementos estão presentes nas mesmas regiões, sugerindo a formação de um material integrado, e não uma simples mistura de partículas separadas. A intensidade relativa dos sinais também reflete as proporções molares usadas na síntese, sendo possível notar um aumento na intensidade de Mo na amostra 1:2, como evidenciado com mais detalhes nos dados semiquantitativos apresentados no Apêndice B.

Com o objetivo de investigar a microestrutura interna das partículas e a distribuição dos elementos em escala nanométrica, análises adicionais foram realizadas por TEM e STEM-EDS, incluindo a preparação de cortes transversais por FIB. As imagens correspondentes são apresentadas nas Figuras 22d–g. O corte transversal obtido por FIB (Figura 22d) permite visualizar diretamente o interior da partícula W:Mo 1:2, evidenciando uma estrutura compacta e contínua ao longo de toda a seção analisada. Não são observadas interfaces bem definidas, descontinuidades internas ou domínios segregados que possam ser atribuídos à separação macroscópica entre fases ricas em WO_3 ou MoO_3 . Essa observação reforça a interpretação de que o Mo está incorporado de forma homogênea à estrutura do WO_3 , seja por dopagem e/ou pela formação de domínios altamente interconectados. A imagem TEM em campo claro (Figura 22e) revela que as partículas preservam a morfologia hierárquica do tipo “ouriço-do-mar”

observada por MEV, com um núcleo mais denso e regiões periféricas menos densas associadas ao arranjo radial dos nanofios.

As imagens de alta resolução (HRTEM), apresentadas nas Figuras 22f e 22g, fornecem informações adicionais sobre a ordem cristalina local. Para a amostra de WO_3 , observam-se franjas de rede bem definidas, com espaçamentos interplanares da ordem de $\sim 3,8 \text{ \AA}$, compatíveis com planos cristalográficos característicos da fase hexagonal do WO_3 . Já para a amostra W:Mo 1:2, as franjas de rede permanecem visíveis, indicando boa cristalinidade local. Nesse caso, são observados espaçamentos interplanares da ordem de $\sim 2,4 \text{ \AA}$, que podem ser associados a planos cristalográficos distintos daqueles observados na amostra de WO_3 puro. Esses valores também são compatíveis com planos característicos da fase monoclinica do WO_3 , em concordância com os resultados obtidos por DRX após o tratamento térmico.

Essas variações nos espaçamentos interplanares corroboram com os resultados de DRX e espectroscopia Raman, que indicam alterações nos parâmetros estruturais e nos modos vibracionais em função da composição. Assim, a combinação das análises de MEV-EDS, TEM, FIB e HRTEM confirma que os materiais sintetizados preservam a morfologia hierárquica, ao mesmo tempo que apresenta uma distribuição química uniforme entre W e Mo. Além disso, as observações em escala nanométrica indicam modificações estruturais locais consistentes com a incorporação de Mo na estrutura do WO_3 , em concordância com as transformações estruturais identificadas por DRX e Raman. Esses resultados, considerados de forma integrada, sugerem a formação de um sistema combinado entre os óxidos de tungstênio e molibdênio.

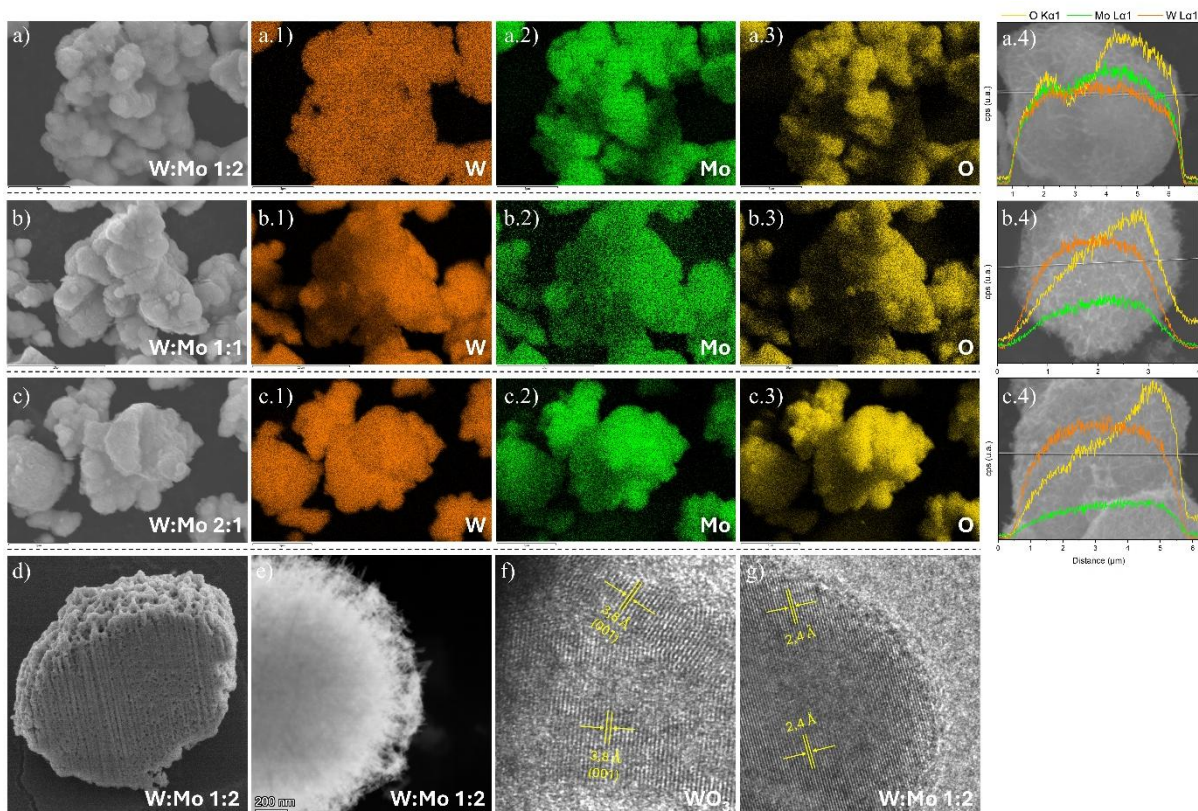


Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) das amostras com razões molares W:Mo de (a–a.4) 1:2, (b–b.4) 1:1 e (c–c.4) 2:1. A primeira coluna apresenta imagens de elétrons secundários, as colunas (a.1–c.1), (a.2–c.2) e (a.3–c.3) correspondem aos mapeamentos EDS dos elementos W (laranja), Mo (verde) e O (amarelo), respectivamente, e a última coluna (a.4–c.4) mostra os perfis de varredura em linha (linescan) obtidos ao longo das partículas. As imagens (d) e (e) apresentam a micrografia da partícula W:Mo 2:1, sendo o corte transversal obtido por FIB e a imagem de campo claro obtido por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), respectivamente. As imagens de alta resolução (HRTEM) em (f) e (g) mostram as franjas de rede e os espaçamentos interplanares característicos do WO_3 e da amostra W:Mo 2:1, respectivamente.

Com base na análise termogravimétrica (TG), apresentada na Figura 23, das amostras de WO_3 , MoO_3 e dos óxidos mistos W:Mo nas proporções 1:2, 1:1 e 2:1, observam-se diferentes comportamentos térmicos. Para a amostra de WO_3 , mostrada na Figura 23a, a principal perda de massa ocorre até aproximadamente $460\text{ }^\circ\text{C}$, totalizando cerca de 3,35%. A partir dessa temperatura, o material se estabiliza até $800\text{ }^\circ\text{C}$, apresentando apenas pequenas variações. Essa perda inicial pode estar associada à eliminação de espécies voláteis, como água adsorvida e grupos hidroxila. Embora não se observem picos bem definidos na curva de DTA, a região próxima a $400\text{--}460\text{ }^\circ\text{C}$ é particularmente relevante, pois coincide com a temperatura de tratamento térmico adotada neste trabalho. Conforme discutido previamente a partir das análises de DRX com refinamento de Rietveld, nessa faixa ocorre uma transição estrutural parcial da fase hexagonal para a fase monoclinica do WO_3 , um processo que não implica

variação significativa de massa e, portanto, não se manifesta de forma pronunciada na curva TG, mas está associado a rearranjos da rede cristalina.

Em alguns intervalos das curvas TG observa-se ainda pequenas variações positivas de massa. Esse comportamento pode estar associado à incorporação de oxigênio proveniente da atmosfera de análise [162] ou à reoxidação superficial dos óxidos durante o aquecimento, fenômeno frequentemente relatado para materiais semicondutores do tipo n ricos em vacâncias de oxigênio [163]. Além disso, pequenas flutuações da linha de base também podem estar relacionadas a efeitos instrumentais, como variações de empuxo térmico (*buoyancy effect*) ou mudanças na densidade do gás de arraste ao longo do aquecimento [164]. Como essas variações são de baixa magnitude e não estão acompanhadas por eventos endotérmicos ou exotérmicos bem definidos nas curvas de DTA, elas não indicam processos de decomposição ou transformação química significativa do material.

A análise da amostra de MoO₃, apresentada na Figura 23b, revela que praticamente não há perda de massa até 700 °C, com início de volatilização do material apenas próximo a essa temperatura. Esse comportamento indica alta estabilidade térmica do MoO₃ até 700 °C.

Os óxidos mistos W:Mo demonstraram perdas de massa crescentes conforme o teor de tungstênio aumenta e o de molibdênio diminui: aproximadamente 3,80% na amostra 1:2 (Figura 23c), 4,07% na 1:1 (Figura 23d) e 5,41% na 2:1 (Figura 23e). Esse comportamento está associado à maior contribuição do WO₃ no sistema, uma vez que esse óxido apresenta maior afinidade por espécies adsorvidas e grupos hidroxila. Além disso, a presença de Mo na estrutura parece modular a estabilidade térmica do material, reduzindo parcialmente a perda de massa nas composições com maior teor de molibdênio.

Embora as curvas de DTA não apresentem eventos endotérmicos ou exotérmicos intensos e bem definidos, variações suaves na linha de base na região próxima a 400–460 °C podem estar relacionadas a processos de reorganização estrutural e alívio de tensões internas, especialmente nos materiais contendo WO₃. Esses processos são consistentes com a transição parcial de fase identificada por DRX e não implicam decomposição, degradação ou colapso estrutural dos materiais.

Considerando que o sistema de caracterização de sensores de gás utilizado opera em temperaturas de até 300 °C, é fundamental assegurar que os materiais apresentem estabilidade térmica nessa faixa. Adicionalmente, durante a deposição dos filmes finos é utilizado

propilenoglicol como solvente, cuja completa eliminação é essencial para garantir desempenho reprodutível dos dispositivos.

Dessa forma, o tratamento térmico a 400°C por duas horas foi estabelecido como condição adequada, pois promove a remoção eficiente de espécies voláteis e resíduos orgânicos, ao mesmo tempo em que induz apenas transformações estruturais parciais e controladas, sem comprometer a integridade morfológica e térmica dos materiais. A análise TG/DTA confirma que essa temperatura é compatível com a estabilidade requerida para a aplicação dos óxidos WO_3 - MoO_3 como sensores de gás, em consonância com os resultados estruturais discutidos anteriormente.

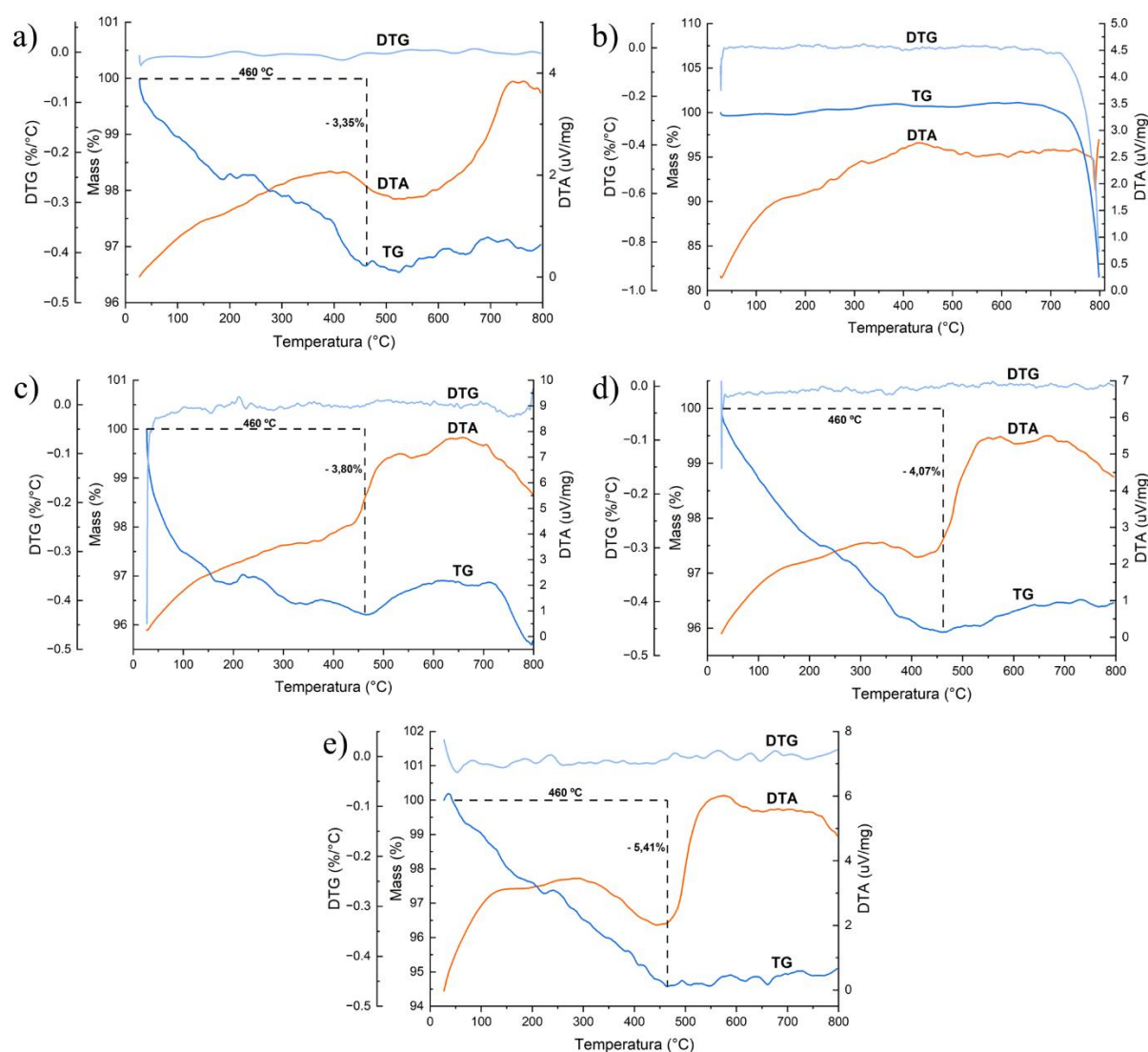


Figura 23. Curvas termogravimétricas (TG), de derivada da termogravimetria (DTG) e de análise térmica diferencial (DTA) das amostras: (a) WO_3 , (b) MoO_3 , (c) óxido misto W:Mo 1:2; (d) W:Mo 1:1 e (e) W:Mo 2:1.

A Figura 24 apresenta os resultados de desempenho dos materiais como sensores resistivos para diferentes gases, com ênfase na detecção do etanol. Os dados apresentados foram processados utilizando o software de análise de sensores (GSAA) desenvolvido neste trabalho, conforme apresentado no capítulo III. A seletividade dos sensores (Figura 24a) evidencia uma resposta superior das amostras W:Mo, especialmente na razão 1:2, ao etanol (C_2H_6O), com um sinal (R_{ar}/R_g) superior a 18, em contraste com os sinais mais moderados apresentados por WO_3 e MoO_3 puros, o que indica um forte sinergismo entre os materiais integrados. Os sensores com diferentes proporções entre W:Mo também exibiram resposta maior ao NO_2 , embora em menor escala e o comportamento da resistência na presença desse gás não estabilizarem.

A dependência da resposta com a temperatura de operação (Figura 24b) revela que a amostra W:Mo 1:2 mantém o melhor desempenho em toda a faixa analisada (150–300 °C) para o etanol, com aumento do sinal, atingindo o máximo a 300 °C. Esse comportamento sugere que temperaturas mais elevadas fornecem a energia de ativação necessária para superar as barreiras de adsorção e reação na superfície do material.

As curvas de resposta em função da concentração de etanol foram avaliadas em duas isotermas distintas para compreender a ativação do material, em 150 °C (Figura 24c) e 300 °C (Figura 24d). Em 150°C, observa-se que o sensor de MoO_3 não apresentou resposta mensurável, mantendo seu sinal no nível de ruído independentemente da concentração. Em contrapartida, os materiais integrados W:Mo já demonstram funcionalidade, apresentando sinais maiores do que o WO_3 puro e sendo a amostra W:Mo 2:1 apresentando maiores sinais nas concentrações de 2,5, 10 e 25 ppm, enquanto a amostra 1:2 apresenta maiores sinais para as concentrações de 50 e 100 ppm de etanol.

A curva do sinal pela concentração para o etanol a 300°C (Figura 24c) confirma o comportamento superior da amostra W:Mo 1:2, que atinge respostas próximas a 18, com resposta crescente e não linear ao longo da faixa de concentração de 5 a 100 ppm, típica de semicondutores operando em regime de depleção superficial, indicando boa sensibilidade. A comparação entre as Figuras 24c e 24d demonstra que a incorporação do MoO_3 na matriz do WO_3 é crucial para reduzir a temperatura mínima de trabalho, permitindo detecção a 150 °C e maximizando a sensibilidade em altas temperaturas, superando as limitações dos óxidos isolados.

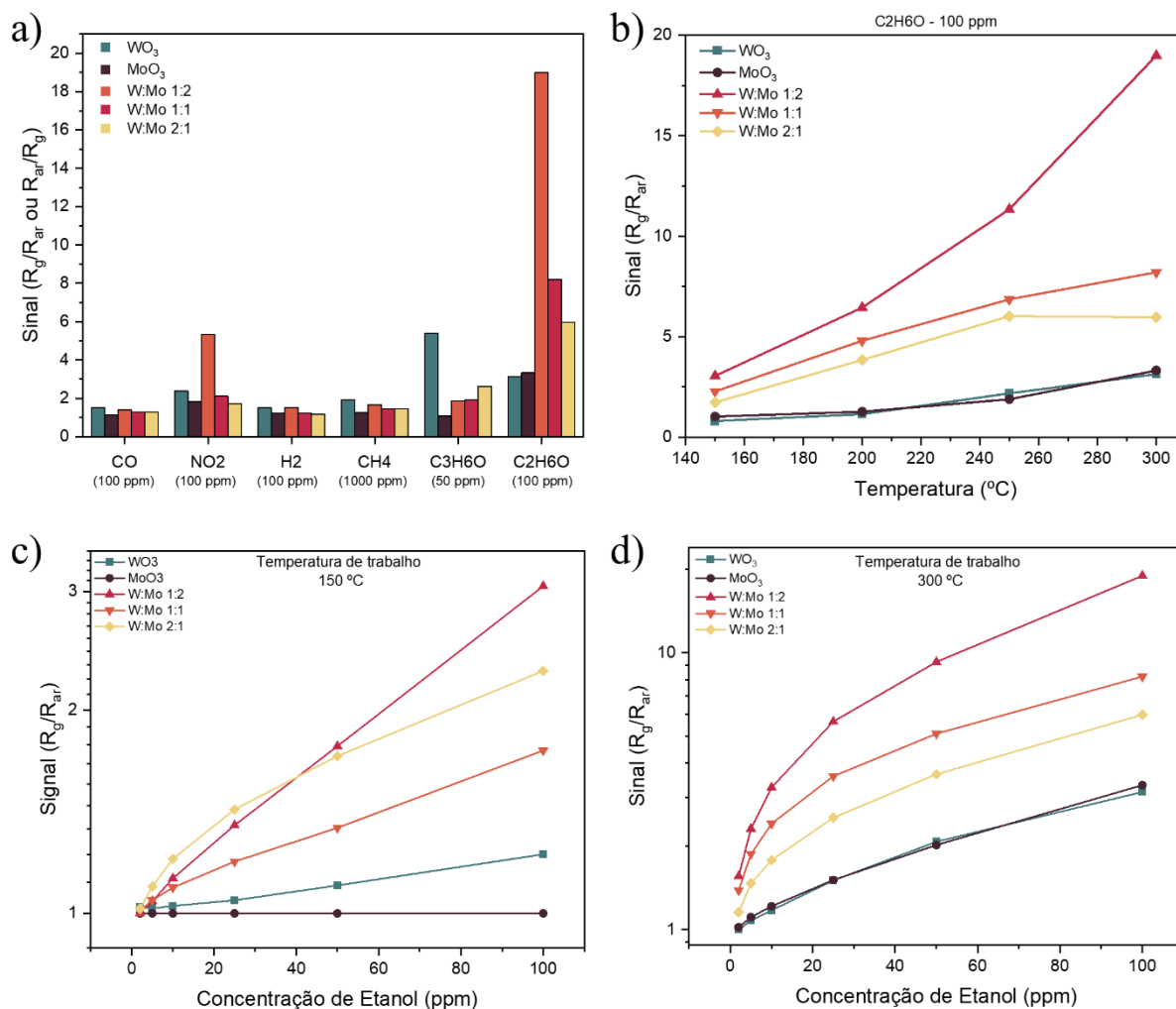


Figura 24. Análise do desempenho dos sensores de WO₃, MoO₃ e W:Mo. **(a)** Histograma de seletividade para diferentes gases a 300 °C; **(b)** Influência da temperatura de trabalho na resposta ao etanol à 100 ppm; **(c)** Curva do sinal do sensor em função da concentração de etanol na temperatura de 150 °C; **(d)** Curva do sinal do sensor em função da concentração de etanol na temperatura de 300 °C.

A Figura 25 apresenta uma avaliação do comportamento do material W:Mo 1:2 na detecção de etanol, com foco na sensibilidade, estabilidade, tempos de resposta/recuperação e limite inferior de detecção (*lower detectable limit* LDL). Todos os experimentos foram realizados à temperatura de trabalho de 300 °C, a qual apresentou os melhores resultados de sinal conforme discussão na Figura 24.

A Figura 25a apresenta a curva de resposta do sensor sob diferentes concentrações de etanol. A resistência elétrica do material diminui progressivamente à medida que a concentração de etanol aumenta, comportamento coerente de sensores do tipo-n sob ação de gases redutores, conforme discutido na seção 3.2.2. capítulo III. A curva de resposta revela uma boa sensibilidade, principalmente em concentrações superiores a 10 ppm, com um sinal máximo

superior a 19 para 100 ppm de etanol, demonstrando a sensibilidade e boa resposta a variação da concentração do etanol.

A estabilidade do sensor é evidenciada na Figura 25b, no qual foram realizados 20 ciclos consecutivos de exposição a 100 ppm de etanol. A estabilidade do sinal e a repetibilidade dos perfis de resistência atestam estabilidade e reprodutibilidade do sensor ao longo do tempo, com variações desprezíveis entre os ciclos, sugerindo boa confiabilidade para aplicações práticas.

A cinética da resposta está representada na Figura 25c, no qual o sensor foi exposto a 100 ppm de etanol. O tempo de resposta, conforme definido na seção 3.2.6. capítulo III, foi de 119 s e o tempo de recuperação, foi de 3847 s. Esses tempos podem estar associados à forte interação das moléculas de etanol com a superfície do sensor e à morfologia do material, que pode dificultar o processo completo da difusão e a dessorção do analito, considerando a elevada concentração utilizada.

A Figura 25d mostra os tempos de resposta e recuperação em função da concentração de etanol. Nota-se que o tempo de resposta diminui e o tempo de recuperação aumenta conforme o aumento da concentração do etanol. Esse comportamento indica que a interação das moléculas com sítios ativos satura mais rapidamente conforme o aumento da concentração do gás e ainda devido a sua forte interação o processo de dessorção do etanol é mais lento.

A Figura 25e apresenta a curva de calibração do sensor, a partir dos valores de resistência medidos em diferentes concentrações de etanol. O ajuste linear foi aplicado aos dados na faixa de baixa concentração, de 0,2 a 20 ppm, resultando em um coeficiente angular de $-0,20795 \pm 0,047$, com um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9512$, indicando boa linearidade. O Limite inferior de Detecção (LDL) foi calculado com base na equação 5 e 6 apresentada na seção 3.2.3 do capítulo III. Com isso, obteve-se um LDL de 0,01 ppm, valor extremamente promissor para aplicações sensoriais em ambientes com baixas concentrações de etanol.

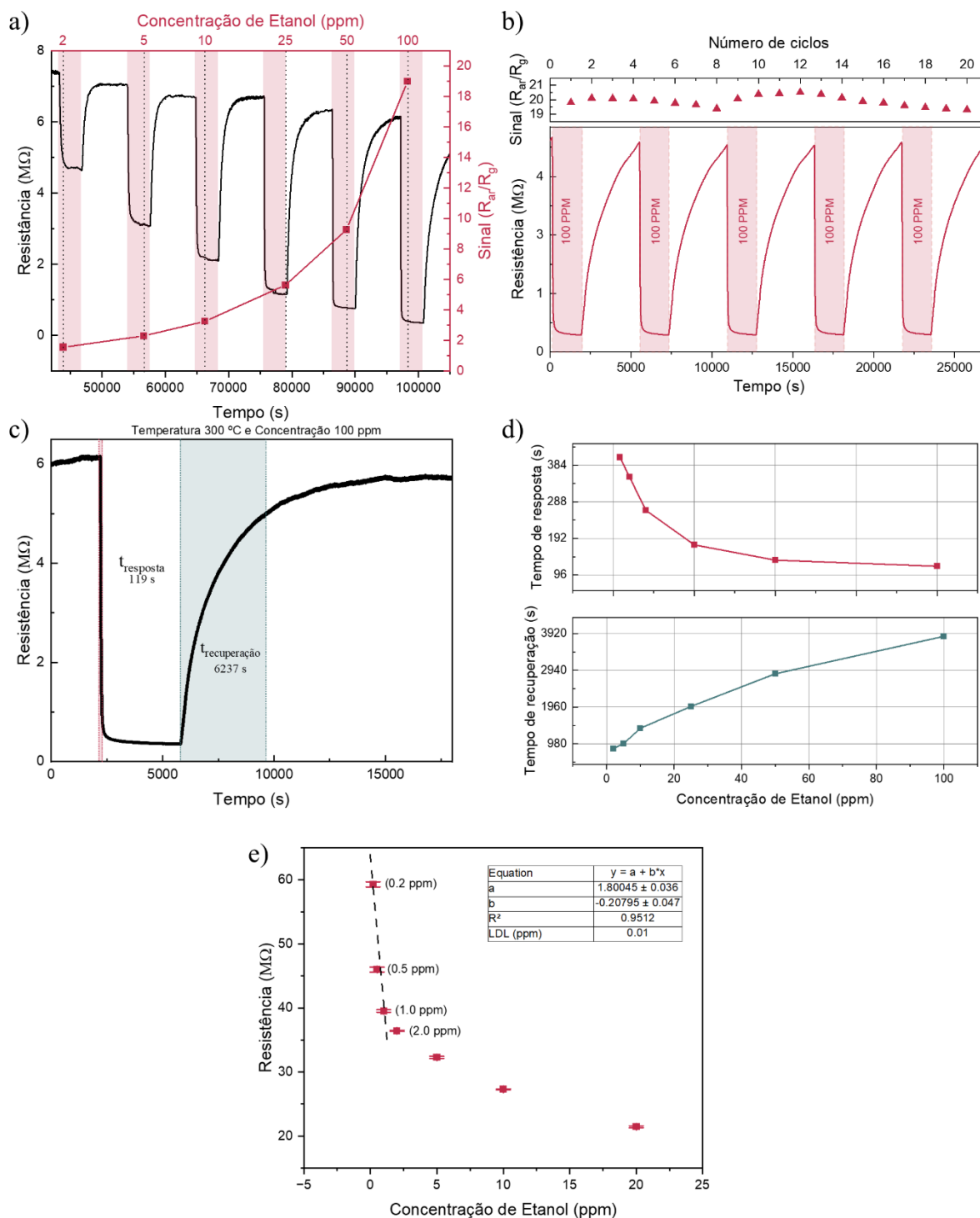


Figura 25. Desempenho do sensor baseado no material W:Mo 1:2 na detecção de etanol a 300 °C. (a) Curvas de resistência (preto) e sinal sensor na presença do gás alvo (vermelho) para diferentes concentrações de etanol (2–100 ppm). (b) Estabilidade cíclica do sensor ao longo de 20 ciclos de exposição a 100 ppm de etanol. (c) Tempo de resposta e de recuperação. (d) Variação dos tempos de resposta e recuperação. (e) Curva de calibração do sensor com ajuste linear para baixas concentrações, utilizada para cálculo do limite de detecção (LDL).

A fim de contextualizar o desempenho obtido para o material W:Mo (1:2), a Tabela 2 apresenta uma comparação com sensores de etanol baseados em WO_3 reportados recentemente na literatura. Observa-se que o composto desenvolvido neste trabalho apresenta respostas

competitivas em temperaturas relativamente baixas de operação, mantendo atividade sensora já a 150 °C e alcançando um sinal (R_{ar}/R_g) de aproximadamente 18 para 100 ppm de etanol a 300 °C.

Além disso, o material apresenta um limite inferior de detecção estimado de 0,01 ppm, valor inferior ao reportado para diversos sistemas baseados em WO_3 . Outro aspecto relevante é que muitos dos sensores descritos na literatura não apresentam avaliação sistemática sob condições controladas de umidade relativa. Em contraste, o material desenvolvido neste trabalho foi investigado sob níveis de umidade entre 20 e 60% UR, demonstrando operação estável e reversível mesmo em atmosferas úmidas.

Esses resultados sugerem que a incorporação de Mo na matriz de WO_3 contribui para a melhoria do desempenho sensor, mantendo simultaneamente a robustez operacional em condições ambientais mais realistas.

Tabela 2. Comparação do desempenho de sensores de etanol baseados em WO_3 reportados na literatura.

Material	Estrutura	Temp (°C)	Conc. (ppm)	Sinal (S)	LDL (ppm)	Umidade testada?	Ref.
WO_3 NPs	NPs	200	20	3.2 ^a	0.2	Não	[165]
WO_3 nanoflakes	Flakes	250	5	6 ^b	-	Sim (20-70%)	[166]
WO_3/MoO_3	flower-like	320	100	28.5 ^a	0.5	Não	[167]
MoS_2/WO_3	Nanospherical/nanorods	RT	298	112 ^c	-	Não	[168]
MoO_3-WO_3	Needle / spherical	300	100 / 600	10 / 53 ^c	-	Não	[169]
WO_3/MoO_3	Spherical	430	100	1.2 ^c	-	Não	[170]
W-Mo (1:2)	Hierarchical urchin	150	100	3 ^a	-	Sim (20-60%)	Este trabalho
W-Mo (1:2)	Hierarchical urchin	300	100	18 ^a	0.01	Sim (20-60%)	Este trabalho

a) Sinal definido como $S = \frac{R_{ar}}{R_{gas}}$, onde R é resistência.

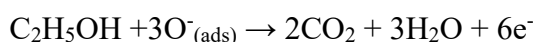
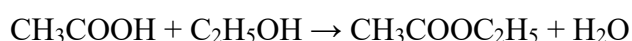
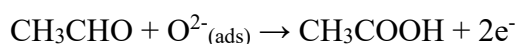
b) Sinal definido como $S = \frac{G_{ar}}{G_{gas}}$, onde G é a condutância.

c) Sinal definido como $S = \frac{I_{ar}}{I_{gas}}$, onde I é a Corrente elétrica.

Propõe-se que a detecção de etanol pelo composto W:Mo 1:2 segue o modelo clássico de sensores resistivos de óxidos semicondutores do tipo n (seção 2.2.2., capítulo II), mas é aprimorada por alterações estruturais, eletrônicas e catalíticas decorrentes da dopagem do WO_3 pelo Mo. Em atmosfera de ar, moléculas de O_2 adsorvem na superfície e capturam elétrons da

banda de condução, formando espécies O^- , O_2^- e O^{2-} , responsáveis pela formação da camada de depleção e pelo aumento da resistência elétrica do sensor.

Quando o etanol é introduzido, inicia-se o processo de adsorção preferencialmente sobre os sítios de Mo^{6+} , e por dissociação heterolítica do grupo de hidroxila, forma-se espécies etóxi ($-OCH_2CH_3$) e hidrogênio superficial (H^+) [171,172]. As espécies de Mo^{6+} (ou o MoO_3) atuam como um agente catalítico redox, fornecendo oxigênio para oxidar o etanol adsorvido, resultando na formação de intermediários como acetaldeído e ácido acético, os quais podem posteriormente oxidar a CO_2 e H_2O em presença de oxigênio adsorvido [173,174]:



Durante esse processo, elétrons são devolvidos à banda de condução, reduzindo a largura da camada de depleção e, conseqüentemente, a resistência do sensor [175–177].

Além disso, existe a hipótese de que a captura temporária de H^+ gerado durante a dissociação inicial do etanol também pode ocorrer em sítios do W^{6+} (ou na superfície do WO_3), influenciando a distribuição local de carga com a formação da fase bronze metálico do WO_3 (H_xWO_3) e contribuindo para a variação na resposta resistiva [178].

O WO_3 desempenha um papel fundamental na dinâmica eletrônica do sistema, uma vez que a substituição parcial de Mo^{6+} na rede do WO_3 induz distorções nos octaedros [WO_6], criando regiões localmente polarizadas que intensificam o campo elétrico interno e aumentam a concentração de espécies O^-/O^{2-} adsorvidas [160,179]. Essa modulação estrutural estimula a adsorção de oxigênio, favorece a mobilidade eletrônica e potencializa os efeitos da reação catalítica iniciada pelo MoO_3 .

Adicionalmente, a especificidade do MoO_3 na ativação do grupo hidroxila do etanol, via dissociação heterolítica, confere seletividade ao sistema, uma vez que tal processo não ocorre com eficiência para moléculas como acetona, CO , NO_2 , H_2 , CH_4 ou C_3H_6O , que não geram os mesmos intermediários oxidativos nem promovem a ciclagem catalítica de vacâncias [176]. Assim, a cooperação entre a função catalítica seletiva do MoO_3 e a modulação eletrônica estrutural da matriz WO_3 resulta em um sensor altamente sensível, seletivo e estável para etanol.

Enquanto a morfologia hierárquica do tipo ouriço-do-mar garante uma elevada área superficial e a dispersão homogênea dos óxidos, maximizando essas propriedades [180].

A fim de testar as hipóteses, a Figura 26(a) compara a resposta do sensor ao etanol e ao metanol, ambos conduzidos no sistema de borbulhamento apresentado na seção 2.4 do capítulo II. Observa-se que, em toda a faixa de temperatura analisada (150–300 °C) e concentração de 1000 ppm, o sensor W:Mo (1:2) apresenta resposta maior ao etanol. A 300 °C, o sinal para o etanol é de aproximadamente três vezes maior que o do metanol, uma diferença que se mostrou progressiva com o aumento da temperatura de trabalho do dispositivo.

Esse comportamento está relacionado às diferenças estruturais entre as duas moléculas e à atividade catalítica dos sítios de Mo^{6+} . O etanol, por possuir uma cadeia carbônica maior e maior facilidade de dissociação heterolítica, interage de forma mais eficiente com os sítios do compósito, formando espécies etóxi superficiais e promovendo uma sequência de reações oxidativas que liberam uma maior densidade de elétrons para a banda de condução do material. Em contraste, o metanol apresenta menor número de etapas redox e intermediários menos estáveis, resultando em uma modulação da camada de depleção menos expressiva e, conseqüentemente, em sinais de menor magnitude.

A Figura 26b mostra a dependência do sinal em função da concentração calculada, no intervalo de 100 a 1000 ppm, para etanol e metanol a 150 °C e 300 °C. Em ambas as temperaturas, as curvas evidenciam uma maior sensibilidade ao etanol ao longo de toda a faixa de concentração analisada. Nota-se ainda que a separação entre as respostas dos dois analitos se amplia progressivamente com o aumento da concentração, indicando que o compósito W:Mo (1:2) mantém sua capacidade discriminativa mesmo em concentrações elevadas, sem evidências de saturação precoce dos sítios ativos para o etanol.

As Figuras 26c–f apresentam a resposta do material W:Mo 1:2 à variação exclusiva da umidade relativa (20, 40, 60 e 90%) nas temperaturas de 150, 200, 250 e 300 °C, respectivamente. Em todas as temperaturas analisadas, observa-se que o aumento da umidade relativa resulta em um sinal sensor maior, o que evidencia o caráter interferente da água no mecanismo de sensoriamento e seu comportamento similar ao de um gás redutor.

Esse efeito é atribuído à interação das moléculas de H_2O com as espécies de oxigênio quimissorvidas (O^- , O_2^-) na superfície do semicondutor tipo n. A adsorção da água promove o deslocamento desses íons ou sofre adsorção dissociativa para formar grupos hidroxila (OH^-) terminais, processos que resultam na injeção de elétrons de volta para a banda de condução do

óxido misto. Conseqüentemente, ocorre a redução da camada de depleção e a diminuição da resistência elétrica do filme.

No entanto, é fundamental destacar que o sinal máximo gerado pela umidade extrema (aproximadamente 1,8 a 300 °C) é significativamente inferior ao sinal observado para o etanol na mesma temperatura. Além disso, a rápida e completa recuperação da linha de base após a remoção do vapor d'água indica a ausência de quimissorção irreversível ou envenenamento da superfície, sugerindo que o material mantém sua estabilidade operacional e robustez mesmo em ambientes com elevada umidade relativa.

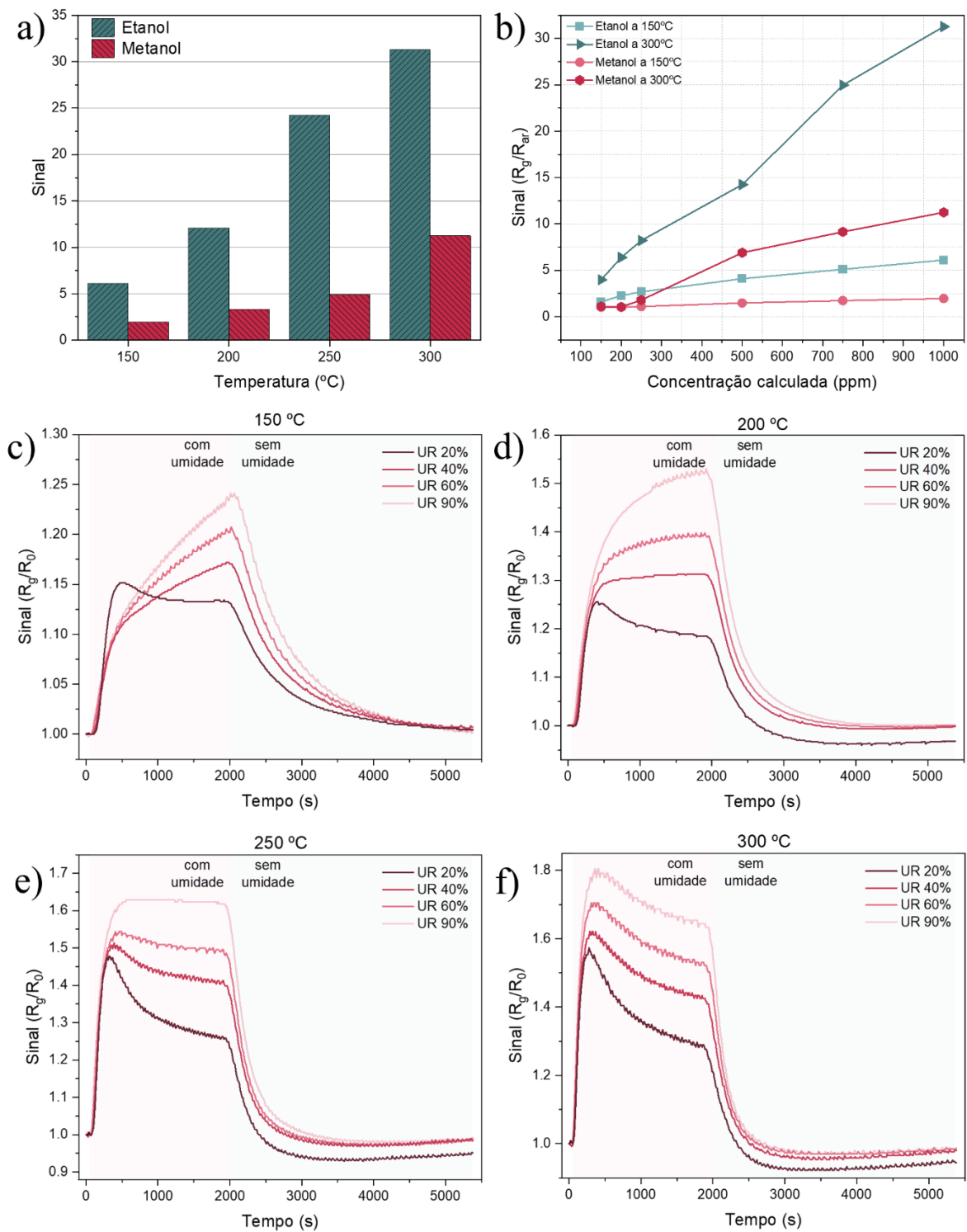


Figura 26. Estudo de seletividade e influência da umidade relativa para o W:Mo 1:2 como material sensor. (a) Sinal do sensor para etanol e metanol em função da temperatura de trabalho de 150, 200, 250 e 300 °C, (b) Sinal em função da concentração de etanol e metanol nas temperaturas de trabalho de 150 °C e 300 °C. Transientes do sensor sob diferentes níveis de umidade relativa (UR 20%, 40%, 60% e 90%) nas temperaturas de: (c) 150 °C; (d) 200 °C; (e) 250 °C; e (f) 300 °C.

A Figura 27 apresenta o desempenho do sensor W:Mo 1:2 para baixas concentrações de etanol (2, 5, 10 e 25 ppm) nas temperaturas de trabalho de 150 e 300°C, sob condições de atmosfera seca (0% UR) e umidade relativa de 30% e 60%. Imagem com todas as temperaturas e concentrações investigadas se encontra no apêndice Figura 36.

De maneira geral, observa-se que a intensidade do sinal sensor aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração de etanol e da temperatura de trabalho, atingindo seu desempenho máximo a 300 °C para 25 ppm. Contudo, os resultados revelam que a presença de umidade exerce um efeito atenuante na resposta ao gás alvo em todas as condições testadas. Como detalhado no transiente para 25 ppm a 300 °C (Figura 27f), o sinal obtido em ar seco (0% UR) é superior aos sinais registrados sob 30% e 60% de UR. Este fenômeno pode ser explicado por um mecanismo de adsorção competitiva entre as moléculas de água e etanol [26].

Neste cenário, as moléculas de H₂O e C₂H₅OH competem pelos mesmos sítios ativos de superfície (especialmente os centros de Mo⁶⁺) e pelas espécies de oxigênio quimissorvidas (O⁻, O²⁻). Como discutido anteriormente na Figura 26 e estabelecido nos modelos de condução [181], a água atua como um interferente que se dissocia na superfície formando grupos hidroxila. Esse processo promove uma doação de elétrons, reduzindo a resistência do sensor antes da entrada do analito. Conseqüentemente, a variação relativa da resistência induzida pelo etanol torna-se menor em ambientes úmidos, pois parte dos sítios reativos está ocupada por hidroxilas superficiais ou bloqueada pela camada de água adsorvida [26,182].

Apesar da redução na sensibilidade absoluta causada pela umidade, é notável que o sensor W:Mo 1:2 preserva a capacidade de detecção em níveis muito baixos (até 2 ppm) mesmo sob 60% de UR em todas as temperaturas. A manutenção de uma resposta clara e a reversibilidade dos sinais, mesmo em condições de alta umidade, demonstram a robustez do material e a eficácia da sinergia entre o WO₃ e MoO₃, que garante a disponibilidade de sítios ativos suficientes para a operação em ambientes reais.

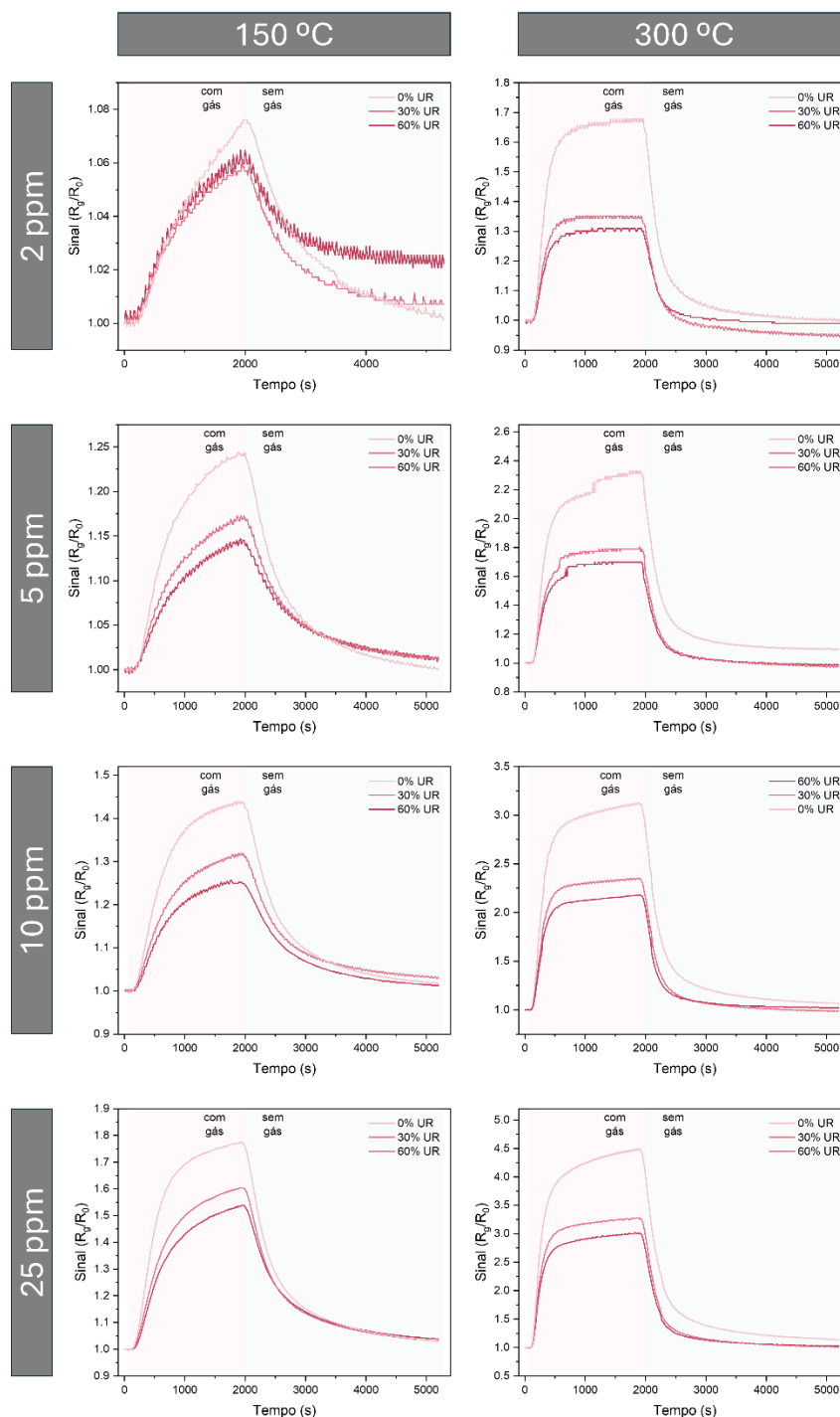


Figura 27. Respostas dinâmicas do sensor W:Mo 1:2 para diferentes concentrações de etanol (2, 5, 10 e 25 ppm) em função da temperatura de trabalho de 150 e 300 °C e sob diferentes níveis de umidade relativa (0, 30 e 60% UR).

A análise conjunta das Figuras 26 e 27 permite consolidar as interpretações propostas para o material W:Mo 1:2. Os resultados não apenas confirmam a eficiência do sensor, mas fundamentam as hipóteses estruturais e reacionais levantadas anteriormente:

A seletividade ao etanol em comparação ao metanol (Figura 26a) é a evidência experimental definitiva para a primeira hipótese. A maior resposta para a cadeia carbônica mais longa do etanol confirma que os sítios de Mo^{6+} atuam como centros ativos específicos para a dissociação heterolítica do grupo hidroxila. Se a detecção fosse puramente eletrônica (baseada apenas na mudança de condutividade por gases redutores genéricos), a diferença entre os alcoóis não seria tão expressiva. Portanto, a formação preferencial de espécies etóxi e a subsequente oxidação catalisada pelo MoO_3 são os principais motores da alta sensibilidade observada.

A resposta do sensor à umidade isolada (Figuras 26b–e) e, principalmente, o efeito de inibição competitiva observado na presença de etanol (Figura 27), fornecem evidências experimentais que enfraquecem a hipótese da formação de fases bronze superficiais (H_xWO_3) como mecanismo principal de detecção.

Embora a dissociação da água gere prótons (H^+) e resulte em um sinal resistivo mensurável, o comportamento observado contradiz a formação de uma fase intercalada estável. Se a detecção dependesse da intercalação de prótons na rede do WO_3 para formar a fase bronze metálica, a presença abundante de umidade (fonte de H^+) deveria potencializar a condutividade ou manter o sinal elevado. No entanto, observa-se o oposto na Figura 27, a umidade atua como um inibidor, diminuindo a resposta do sensor ao etanol. Esse comportamento de inibição competitiva demonstra que o mecanismo de sensoriamento é estritamente governado por fenômenos de superfície. A água e o etanol competem pelos mesmos sítios ativos (cátions $\text{Mo}^{6+}/\text{W}^{6+}$) e pelas espécies de oxigênio quimissorvidas (O^- , O^{2-}). A ocupação prévia desses sítios pela água bloqueia a adsorção do etanol e impede a reação de oxidação superficial, reduzindo a magnitude do sinal.

Por fim, os dados permitem concluir que a sinergia entre o WO_3 e o MoO_3 resultou na síntese bem-sucedida de uma estrutura integrada, onde a coexistência dos materiais maximizou as propriedades sensoras do compósito W:Mo 1:2. O mecanismo de detecção revelou-se um processo cooperativo, onde os sítios de Mo^{6+} provê a especificidade química necessária, atuando através da catálise redox e da dissociação heterolítica seletiva do etanol, enquanto a matriz de WO_3 facilita a transdução eletrônica e a modulação da camada de depleção.

Os testes em atmosfera úmida permitiram refinar o entendimento do mecanismo de transporte de carga. O efeito de inibição competitiva observado na Figura 27, onde a presença de água reduz a resposta ao etanol, fornece evidências suficientes para descartar a hipótese da

formação de fases bronze de tungstênio (H_xWO_3) como via dominante de sensoriamento. Se a intercalação de prótons fosse o mecanismo principal, a umidade deveria favorecer a condutividade; o bloqueio de sinal observado confirma, portanto, que a resposta do sensor é estritamente governada pela disponibilidade de sítios superficiais e pela interação com espécies de oxigênio adsorvido, seguindo o modelo clássico de sensores de óxidos semicondutores.

Assim, a combinação do efeito catalítico seletivo dos sítios do Molibdênio com os efeitos eletrônicos estruturais da rede de Tungstênio promoveu uma sensibilidade superior e uma alta seletividade à molécula de etanol, estabelecendo o composto W:Mo 1:2 como um material robusto, limitado apenas pela competição por sítios ativos em condições de alta umidade relativa.

5.4. CONCLUSÃO

Em resumo, a proporção W:Mo (1:2) foi sintetizada com sucesso por meio de uma rota hidrotermal assistida por micro-ondas de forma reprodutível. Os materiais demonstraram atuar como sensores resistivos eficientes para a detecção de etanol. Diferentemente dos óxidos mistos WO_3 - MoO_3 previamente reportados na literatura, o material apresentado exibe uma arquitetura hierárquica integrada do tipo “ouriço-do-mar”, na qual a incorporação de Mo não compromete a estrutura do WO_3 , mas promove modulação estrutural e eletrônica, preservando a organização hierárquica. A manutenção da arquitetura do WO_3 mesmo em maiores teores de MoO_3 confirma a robustez e a reprodutibilidade da estratégia de síntese.

A modulação estrutural e eletrônica induzida pela incorporação de Mo na matriz de WO_3 resultou em maior ativação de oxigênio, melhor transferência de carga e seletividade através do efeito catalítico ao etanol. O sensor apresentou bom desempenho a 150 °C e operação ideal a 300 °C, com elevados valores de resposta em uma ampla faixa de concentração (2–100 ppm), limite de detecção tão baixo quanto 0,01 ppm e recuperação estável da linha de base. Testes de umidade (20–90% UR) revelaram que, embora o vapor de água induza uma modulação moderada da resistência, o sinal máximo causado pela umidade permanece inferior ao produzido pelo etanol. Mesmo em 60% de UR, o sensor manteve respostas claras e reversíveis em baixas concentrações de etanol, demonstrando robustez operacional em condições ambientais realistas.

A análise indica que o comportamento sensor é governado por um processo redox controlado pela superfície, envolvendo espécies de oxigênio quimissorvidas, oxidação catalítica em sítios relacionados ao Mo e modulação da camada de depleção na matriz de WO_3 . A

interação cooperativa entre especificidade catalítica e transdução eletrônica estabelece o composto W:Mo (1:2) como um candidato promissor para a detecção de etanol em ambientes industriais reais, especialmente na presença de níveis moderados a elevados de umidade.

Ainda assim, investigações adicionais envolvendo uma gama mais ampla de gases interferentes são necessárias para avaliar de forma abrangente a seletividade em condições atmosféricas complexas. De modo geral, a combinação de integração estrutural hierárquica, ajuste composicional, aprimoramento catalítico e reprodutibilidade da síntese posiciona esse material como uma plataforma promissora para o desenvolvimento de sensores de etanol baseados em óxidos semicondutores (SMO) robustos.

REFERÊNCIAS

- [1] IPCC, Impacts of 1.5°C Global Warming on Natural and Human Systems, 2022. <https://doi.org/10.1017/9781009157940.005>.
- [2] World Health Organization, World health sWORLD HEALTH ORGANIZATION - World health statistics 2024. ISBN 9789240094703. tatistics 2024, 2024.
- [3] R. Varma, D.R. Varma, The Bhopal Disaster of 1984, *Bull. Sci. Technol. Soc.* 25 (2005) 37–45. <https://doi.org/10.1177/0270467604273822>.
- [4] Dr.X. Lan, Trends in Atmospheric CO₂ – Global Monitoring Laboratory, (n.d.). <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/> (accessed March 1, 2025).
- [5] U. Nations, Paris Agreement, 2015.
- [6] U. Nations, Transforming our world: The 2030 Agenda for Sustainable Development, 2015.
- [7] World Health Organization, WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, 2021.
- [8] U. Nations, Environmental Rule of Law: First Global Report, 2019.
- [9] A.G. Patil, B. Pramanick, A. Madhukar, MOS Based Gas Sensors for Monitoring of Air Pollution: A Review, *IEEE Sens. J.* (2025) 1. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2025.3531888>.
- [10] A. Mirzaei, J.-Y. Kim, H.W. Kim, S.S. Kim, Resistive Gas Sensors Based on 2D TMDs and MXenes, *Acc. Chem. Res.* 57 (2024) 2395–2413. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00323>.
- [11] D.E. Williams, Electrochemical sensors for environmental gas analysis, *Curr. Opin. Electrochem.* 22 (2020) 145–153. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.06.006>.
- [12] R.K. Jha, Non-Dispersive Infrared Gas Sensing Technology: A Review, *IEEE Sens. J.* 22 (2022) 6–15. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3130034>.

- [13] P. Zuo, R. Wang, F. Li, F. Wu, G. Xu, W. Niu, A trace ppb-level electrochemical H₂S sensor based on ultrathin Pt nanotubes, *Talanta* 233 (2021) 122539. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122539>.
- [14] Z. Chen, J. Zeng, M. He, X. Zhu, Y. Shi, Portable ppb-level carbon dioxide sensor based on flexible hollow waveguide cell and mid-infrared spectroscopy, *Sens. Actuators B Chem.* 359 (2022) 131553. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131553>.
- [15] Z. Zhang, M. haq, Z. Wen, Z. Ye, L. Zhu, Ultrasensitive ppb-level NO₂ gas sensor based on WO₃ hollow nanosphers doped with Fe, *Appl. Surf. Sci.* 434 (2018) 891–897. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.074>.
- [16] M. Nami, M. Taheri, I.A. Deen, M. Packirisamy, M.J. Deen, Nanomaterials in chemiresistive and potentiometric gas sensors for intelligent food packaging, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 174 (2024) 117664. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117664>.
- [17] A. Naik, H.S. Lee, J. Herrington, G. Barandun, G. Flock, F. Güder, L. Gonzalez-Macia, Smart Packaging with Disposable NFC-enabled Wireless Gas Sensors for Monitoring Food Spoilage, *ACS Sens.* 9 (2024) 6789–6799. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c02510>.
- [18] Z. Li, R. Paul, T. Ba Tis, A.C. Saville, J.C. Hansel, T. Yu, J.B. Ristaino, Q. Wei, Non-invasive plant disease diagnostics enabled by smartphone-based fingerprinting of leaf volatiles, *Nat. Plants* 5 (2019) 856–866. <https://doi.org/10.1038/s41477-019-0476-y>.
- [19] M. Peris, L. Escuder-Gilabert, A 21st century technique for food control: Electronic noses, *Anal. Chim. Acta* 638 (2009) 1–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.02.009>.
- [20] A. Sanaeifar, H. ZakiDizaji, A. Jafari, M. de la Guardia, Early detection of contamination and defect in foodstuffs by electronic nose: A review, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 97 (2017) 257–271. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.014>.
- [21] C. Li, P. Heinemann, R. Sherry, Neural network and Bayesian network fusion models to fuse electronic nose and surface acoustic wave sensor data for apple defect detection, *Sens. Actuators B Chem.* 125 (2007) 301–310. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.02.027>.
- [22] A.D. Wilson, Diverse Applications of Electronic-Nose Technologies in Agriculture and Forestry, *Sensors* 13 (2013) 2295–2348. <https://doi.org/10.3390/s130202295>.
- [23] B. Buszewski, M. Kęsy, T. Ligor, A. Amann, Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases, *Biomedical Chromatography* 21 (2007) 553–566. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bmc.835>.
- [24] S. Dragonieri, G. Pennazza, P. Carratu, O. Resta, Electronic Nose Technology in Respiratory Diseases, *Lung* 195 (2017) 157–165. <https://doi.org/10.1007/s00408-017-9987-3>.

- [25] H.-J. Kim, J.-H. Lee, Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview, *Sens. Actuators B Chem.* 192 (2014) 607–627. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>.
- [26] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors, *Sensors* 10 (2010) 2088–2106. <https://doi.org/10.3390/s100302088>.
- [27] H. Chai, Z. Zheng, K. Liu, J. Xu, K. Wu, Y. Luo, H. Liao, M. Debliquy, C. Zhang, Stability of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors: A Review, *IEEE Sens. J.* 22 (2022) 5470–5481. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3148264>.
- [28] W.-T. Koo, S. Qiao, A.F. Ogata, G. Jha, J.-S. Jang, V.T. Chen, I.-D. Kim, R.M. Penner, Accelerating Palladium Nanowire H₂ Sensors Using Engineered Nanofiltration, *ACS Nano* 11 (2017) 9276–9285. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04529>.
- [29] G. Jiménez-Cadena, J. Riu, F.X. Rius, Gas sensors based on nanostructured materials, *Analyst* 132 (2007) 1083–1099. <https://doi.org/10.1039/B704562J>.
- [30] G. Barandun, L. Gonzalez-Macia, H.S. Lee, C. Dincer, F. Güder, Challenges and Opportunities for Printed Electrical Gas Sensors, *ACS Sens.* 7 (2022) 2804–2822. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c01086>.
- [31] P. Gupta, P. Singh, N.K. Pandey, Gas Sensor: An Overview BT - Nanomaterials for Sensors and Sustainable Energy Volume 1, in: S. Ameen, M.S. Akhtar, I. Kong (Eds.), Springer Nature Singapore, Singapore, 2025: pp. 11–23. https://doi.org/10.1007/978-981-96-0660-3_2.
- [32] A. Oprea, U. Weimar, Gas sensors based on mass-sensitive transducers part 1: transducers and receptors—basic understanding, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2019 411:9 411 (2019) 1761–1787. <https://doi.org/10.1007/S00216-019-01630-7>.
- [33] C. Paladiya, A. Kiani, Nano structured sensing surface: Significance in sensor fabrication, *Sens. Actuators B Chem.* 268 (2018) 494–511. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.085>.
- [34] A. Gurlo, N. Bârsan, U. Weimar, Gas sensors based on semiconducting metal oxides, in: *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, 2005: pp. 683–738. <https://doi.org/10.1201/9781420028126.ch22>.
- [35] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials*, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7165-3>.
- [36] Y. Wang, J. Li, Z. Yuan, F. Meng, Performance demonstration experiment and DFT mechanism for an optical fiber toluene gas sensor based on CQDs@SiO₂(-OH) porous film, *Chemical Engineering Journal* 512 (2025) 162153. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162153>.
- [37] T. He, W. Wang, B.-G. He, J. Chen, Review on Optical Fiber Sensors for Hazardous-Gas Monitoring in Mines and Tunnels, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 72 (2023) 1–22. <https://doi.org/10.1109/TIM.2023.3273691>.

- [38] C. Jiang, Q. Li, J. Huang, S. Bi, R. Ji, Q. Guo, Single-Layer MoS₂ Mechanical Resonant Piezo-Sensors with High Mass Sensitivity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 41991–41998. <https://doi.org/10.1021/acsmi.0c11913>.
- [39] P. Patial, M. Deshwal, Systematic Review on Design and Development of Efficient Semiconductor Based Surface Acoustic Wave Gas Sensor, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* 22 (2021) 385–393. <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00332-1>.
- [40] S.H. Cho, J.M. Suh, T.H. Eom, T. Kim, H.W. Jang, Colorimetric Sensors for Toxic and Hazardous Gas Detection: A Review, *Electronic Materials Letters* 17 (2021) 1–17. <https://doi.org/10.1007/s13391-020-00254-9>.
- [41] D.K.T. Ng, L. Xu, W. Chen, H. Wang, Z. Gu, X.X. Chia, Y.H. Fu, N. Jaafar, C.P. Ho, T. Zhang, Q. Zhang, L.Y.T. Lee, Miniaturized CO₂ Gas Sensor Using 20% ScAlN-Based Pyroelectric Detector, *ACS Sens.* 7 (2022) 2345–2357. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c00980>.
- [42] S. Impeng, A. Junkaew, P. Maitarad, N. Kungwan, D. Zhang, L. Shi, S. Namuangruk, A MnN₄ moiety embedded graphene as a magnetic gas sensor for CO detection: A first principle study, *Appl. Surf. Sci.* 473 (2019) 820–827. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.209>.
- [43] K. Jasek, M. Pasternak, M. Grabka, Paramagnetic Sensors for the Determination of Oxygen Concentration in Gas Mixtures, *ACS Sens.* 7 (2022) 3228–3242. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c00938>.
- [44] S. Feng, L. Huang, Q. Lu, T. Wang, R. Han, X. Sun, X. Liang, F. Liu, F. Liu, G. Lu, Ppb-level fuel cell type NO₂ sensor based on Nafion proton membrane and Au-Ni/CF sensitive electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 433 (2025) 137558. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.137558>.
- [45] R. Hanafi, R.D. Mayasari, Masmui, Agustanhakri, J. Raharjo, R. Nuryadi, Electrochemical sensor for environmental monitoring system: A review, *AIP Conf. Proc.* 2169 (2019) 30007. <https://doi.org/10.1063/1.5132657>.
- [46] Shweta, S. Jadav, R. Tripathi, Criterion for Capacitive Interdigitated Electrode for Gas Sensing Applications, in: 2023 International Conference for Advancement in Technology (ICONAT), 2023: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/ICONAT57137.2023.10080414>.
- [47] A. Mirzaei, J.-H. Kim, H.W. Kim, S.S. Kim, Resistive-based gas sensors for detection of benzene, toluene and xylene (BTX) gases: a review, *J. Mater. Chem. C Mater.* 6 (2018) 4342–4370. <https://doi.org/10.1039/C8TC00245B>.
- [48] M.I.A. Asri, M.N. Hasan, M.R.A. Fuaad, Y.M. Yunus, M.S.M. Ali, MEMS Gas Sensors: A Review, *IEEE Sens. J.* 21 (2021) 18381–18397. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3091854>.
- [49] A. Depari, M. Falasconi, A. Flammini, D. Marioli, S. Rosa, G. Sberveglieri, A. Taroni, A New Low-Cost Electronic System to Manage Resistive Sensors for Gas Detection, *IEEE Sens. J.* 7 (2007) 1073–1077. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2007.895965>.

- [50] R. Ghosh, J.W. Gardner, P.K. Guha, Air Pollution Monitoring Using Near Room Temperature Resistive Gas Sensors: A Review, *IEEE Trans. Electron Devices* 66 (2019) 3254–3264. <https://doi.org/10.1109/TED.2019.2924112>.
- [51] Z. Cao, X. Gao, Z. Zhang, W. Wang, J. Sheng, J. Li, Y. Sun, F. Dong, Gas discrimination and concentration prediction based on sensing features deriving from molecular interfacial interactions, *Sens. Actuators B Chem.* 409 (2024) 135518. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135518>.
- [52] D.P. Volanti, A.A. Felix, M.O. Orlandi, G. Whitfield, D.-J. Yang, E. Longo, H.L. Tuller, J.A. Varela, The Role of Hierarchical Morphologies in the Superior Gas Sensing Performance of CuO-Based Chemiresistors, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 1759–1766. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201202332>.
- [53] S. Nicoletti, S. Zampolli, I. Elmi, L. Dori, M. Severi, Use of different sensing materials and deposition techniques for thin-film sensors to increase sensitivity and selectivity, *IEEE Sens. J.* 3 (2003) 454–459. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2003.815797>.
- [54] H. Masoumi, A. Aslani, A. Ghaemi, H. Farrokhzad, Engineering and chemistry aspects of the well-known conductive polymers as sensors: Characterization, mechanism, synthesis, scale-up: A review, *Sensors International* 4 (2023) 100240. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sintl.2023.100240>.
- [55] P. Raju, Q. Li, Review—Semiconductor Materials and Devices for Gas Sensors, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 57518. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac6e0a>.
- [56] I. Raya, H.H. Kzar, Z.H. Mahmoud, A. Al Ayub Ahmed, A.Z. Ibatova, E. Kianfar, A review of gas sensors based on carbon nanomaterial, *Carbon Letters* 32 (2022) 339–364. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00276-9>.
- [57] C. Prakash, A.K. Yadav, M. Sharma, V.K. Singh, A. Dixit, Recent developments on 2D-materials for gas sensing application, *Journal of Physics: Condensed Matter* 37 (2025) 193004. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ada242>.
- [58] H. He, Metal oxide semiconductors and conductors, in: Z. Cui, G.B.T.-S.P.M.O.T.F. for E.A. Korotcenkov (Eds.), *Metal Oxides*, Elsevier, 2020: pp. 7–30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814930-0.00002-5>.
- [59] H. Ji, W. Zeng, Y. Li, Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review, *Nanoscale* 11 (2019) 22664–22684. <https://doi.org/10.1039/C9NR07699A>.
- [60] F. Xia, Z. Shao, Y. He, R. Wang, X. Wu, T. Jiang, S. Duhm, J. Zhao, S.-T. Lee, J. Jie, Surface Charge Transfer Doping via Transition Metal Oxides for Efficient p-Type Doping of II–VI Nanostructures, *ACS Nano* 10 (2016) 10283–10293. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05884>.
- [61] C. Zhang, G. Liu, X. Geng, K. Wu, M. Debliquy, Metal oxide semiconductors with highly concentrated oxygen vacancies for gas sensing materials: A review, *Sens. Actuators A Phys.* 309 (2020) 112026. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112026>.

- [62] F. Gunkel, D. V Christensen, Y.Z. Chen, N. Pryds, Oxygen vacancies: The (in)visible friend of oxide electronics, *Appl. Phys. Lett.* 116 (2020) 120505. <https://doi.org/10.1063/1.5143309>.
- [63] S. Uma, M.K. Shobana, Metal oxide semiconductor gas sensors in clinical diagnosis and environmental monitoring, *Sens. Actuators A Phys.* 349 (2023) 114044. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.114044>.
- [64] K. Ozel, A. Yildiz, The potential barrier-dependent carrier transport mechanism in n-SnO₂/p-Si heterojunctions, *Sens. Actuators A Phys.* 332 (2021) 113141. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113141>.
- [65] C. Buono, D.A. Mirabella, C.M. Aldao, Sensitivity of metal oxide gas sensors to non-parabolic intergranular barriers, *Sens. Actuators B Chem.* 246 (2017) 1025–1029. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.146>.
- [66] I.-D. Kim, A. Rothschild, H.L. Tuller, Advances and new directions in gas-sensing devices, *Acta Mater.* 61 (2013) 974–1000. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.041>.
- [67] B. Yulianto, G. Gumilar, N.L.W. Septiani, SnO₂ Nanostructure as Pollutant Gas Sensors: Synthesis, Sensing Performances, and Mechanism, *Advances in Materials Science and Engineering 2015* (2015) 694823. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2015/694823>.
- [68] P.J.D. Peterson, A. Aujla, K.H. Grant, A.G. Brundle, M.R. Thompson, J. Vande Hey, R.J. Leigh, Practical Use of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for Measuring Nitrogen Dioxide and Ozone in Urban Environments, *Sensors* 17 (2017). <https://doi.org/10.3390/s17071653>.
- [69] N. Goel, K. Kunal, A. Kushwaha, M. Kumar, Metal oxide semiconductors for gas sensing, *Engineering Reports* 5 (2023) e12604. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/eng2.12604>.
- [70] G. Niu, Y. Zhuang, Y. Hu, Z. Liu, B. Wu, F. Wang, Selective discrimination of VOCs gases at ppb-level using MOS gas sensor in temperature-pulsed operation mode with modified Hill equation, *Surfaces and Interfaces* 44 (2024) 103761. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103761>.
- [71] Y. Wang, Y. Zhou, Recent Progress on Anti-Humidity Strategies of Chemiresistive Gas Sensors, *Materials* 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15248728>.
- [72] J. Zhang, X. Liu, G. Neri, N. Pinna, Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors, *Advanced Materials* 28 (2016) 795–831. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201503825>.
- [73] F.-J. Meng, R.-F. Xin, S.-X. Li, Metal Oxide Heterostructures for Improving Gas Sensing Properties: A Review, *Materials* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16010263>.
- [74] H.-E. Endres, H.D. Jander, W. Göttler, A test system for gas sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 23 (1995) 163–172. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01272-J](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01272-J).

- [75] Y.S. Kim, S.-C. Ha, H. Yang, Y.T. Kim, Gas sensor measurement system capable of sampling volatile organic compounds (VOCs) in wide concentration range, *Sens. Actuators B Chem.* 122 (2007) 211–218. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.05.023>.
- [76] S. Bag, K. Rathi, K. Pal, Effect of carbon derivatives in sulfonated poly(etherimide)–liquid crystal polymer composite for methanol vapor sensing, *Nanotechnology* 28 (2017) 205501. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa66b6>.
- [77] Abdulaziz.A. Alharbi, A. Sackmann, U. Weimar, N. Bârsan, Acetylene- and Ethylene-Sensing Mechanism for LaFeO₃-Based Gas Sensors: Operando Insights, *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020) 7317–7326. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01052>.
- [78] Z.B. Demsar J, Curk T, Erjavec A, Gorup C, Hocevar T, Milutinovic M, Mozina M, Polajnar M, Toplak M, Staric A, Stajdohar M, Umek L, Zagar L, Zbontar J, Zitnik M, Orange: Data Mining Toolbox in Python, (2013) 2349–2353.
- [79] Inc. Eigenvector Research, Eigenvector: PLS Toolbox, 1990 (2025). <https://eigenvector.com/software/pls-toolbox/>.
- [80] M. Bastuck, T. Baur, A. Schütze, DAV³SE -- a MATLAB toolbox for multivariate sensor data evaluation, *Journal of Sensors and Sensor Systems* 7 (2018) 489–506. <https://doi.org/10.5194/jsss-7-489-2018>.
- [81] B.S. de Lima, W.A.S. Silva, A.L. Ndiaye, V.R. Mastelaro, J. Brunet, Gas sensors data analysis system: A user-friendly interface for fast and reliable response-recovery analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 220 (2022) 104460. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2021.104460>.
- [82] A.A. Felix, R.A. Silva, M.O. Orlandi, Layered α -MoO₃ nanoplates for gas sensing applications, *CrystEngComm* 22 (2020) 4640–4649. <https://doi.org/10.1039/D0CE00599A>.
- [83] P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, eds., A brief history of electrochromism, in: *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007: pp. 25–32. <https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9780511550959.004>.
- [84] E. Salje, The orthorhombic phase of WO₃, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 574–577. <https://doi.org/10.1107/S0567740877004130>.
- [85] P.J. Shaver, ACTIVATED TUNGSTEN OXIDE GAS DETECTORS, *Appl. Phys. Lett.* 11 (1967) 255–257. <https://doi.org/10.1063/1.1755123>.
- [86] T.G. Novak, J. Kim, P.A. DeSario, S. Jeon, Synthesis and applications of WO₃ nanosheets: the importance of phase, stoichiometry, and aspect ratio, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 5166–5182. <https://doi.org/10.1039/D1NA00384D>.
- [87] S. Zeb, G. Sun, Y. Nie, Y. Cui, X. Jiang, Synthesis of highly oriented WO₃ nanowire bundles decorated with Au for gas sensing application, *Sens. Actuators B Chem.* 321 (2020) 128439. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128439>.
- [88] G. Mathankumar, P. Bharathi, K.M. M, J. Archana, S. Harish, M. Navaneethan, Defect manipulation of WO₃ nanostructures by yttrium for ultra-sensitive and highly selective

- NO₂ detection, *Sens. Actuators B Chem.* 353 (2022) 131057. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131057>.
- [89] B. Yang, D.T.H. To, E. Resendiz Mendoza, N. V Myung, Achieving One Part Per Billion Hydrogen Sulfide (H₂S) Level Detection through Optimizing Composition and Crystallinity of Gold-Decorated Tungsten Trioxide (Au-WO₃) Nanofibers, *ACS Sens.* 9 (2024) 292–304. <https://doi.org/10.1021/acssensors.3c01979>.
- [90] Anusha, P. Kumari, A. Ani, P. Poornesh, S. Chattopadhyay, V.C. Petwal, V.P. Verma, J. Dwivedi, Methodical tuning of NH₃ gas sensing in WO₃ thin films by electron beam irradiation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024) 318. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12065-x>.
- [91] V. Galstyan, N. Poli, V. Golovanov, A. D'Arco, S. Macis, S. Lupi, E. Bolli, S. Kaciulis, A. Mezzi, E. Comini, Tunable Chemical Reactivity and Selectivity of WO₃/TiO₂ Heterojunction for Gas Sensing Applications, *Adv. Mater. Technol.* 7 (2022) 2201751. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/admt.202201751>.
- [92] P.T. and H. Thuy Bui Thi Cam and Sang, Nguyen Xuan and Lieu, Long Phuoc and Thanh Thuy, Le Thi, Synthesis of ZnO-TiO₂-WO₃ tertiary heterojunction for improved photocatalytic degradation of dyes using visible light, *Mater. Res. Express* (2024).
- [93] G.N. Pereira, R.C. Barbosa, B.C. Rossignatti, R.A. da Silva, R.A. da Silva, H.J.N.P.D. Mello, M.O. Orlandi, M.S. Barbosa, Mixed (Mo,W) oxide/sulfide composite nanostructures: Synthesis and gas-sensing properties, *Journal of Alloys and Compounds Communications* 6 (2025) 100072. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jacomc.2025.100072>.
- [94] S. Rahman, R. Tabassum, A.K. Hafiz, Investigation of UV-Vis Photoresponse of WO₃/RGO Heterostructure-Based Optical Sensor, *IEEE Sens. J.* 23 (2023) 6742–6749. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2023.3244633>.
- [95] H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2175–2196. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>.
- [96] T. Vogt, P.M. Woodward, B.A. Hunter, The High-Temperature Phases of WO₃, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 209–215. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8173>.
- [97] H. Quan, Y. Gao, W. Wang, Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement, *Inorg. Chem. Front.* 7 (2020) 817–838. <https://doi.org/10.1039/C9QI01516G>.
- [98] E. Salje, K. Viswanathan, Physical properties and phase transitions in WO₃, *Acta Crystallographica Section A* 31 (1975) 356–359. <https://doi.org/10.1107/S0567739475000745>.
- [99] E. Boateng, S.S. Thind, S. Chen, A. Chen, Synthesis and electrochemical studies of WO₃-based nanomaterials for environmental, energy and gas sensing applications, *Electrochemical Science Advances* 2 (2022) e2100146. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elsa.202100146>.

- [100] X. Li, L. Fu, H. Karimi-Maleh, F. Chen, S. Zhao, Innovations in WO₃ gas sensors: Nanostructure engineering, functionalization, and future perspectives, *Heliyon* 10 (2024) e27740. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27740>.
- [101] Y. Li, Q. Zhou, S. Ding, Z. Wu, Research Progress of Gas Sensing Performance of 2D Hexagonal WO₃, *Front. Chem.* Volume 9- (2021).
- [102] S. Zeb, X. Peng, G. Yuan, X. Zhao, C. Qin, G. Sun, Y. Nie, Y. Cui, X. Jiang, Controllable synthesis of ultrathin WO₃ nanotubes and nanowires with excellent gas sensing performance, *Sens. Actuators B Chem.* 305 (2020) 127435. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127435>.
- [103] L.-Y. Zhu, L.-X. Ou, L.-W. Mao, X.-Y. Wu, Y.-P. Liu, H.-L. Lu, Advances in Noble Metal-Decorated Metal Oxide Nanomaterials for Chemiresistive Gas Sensors: Overview, *Nanomicro Lett.* 15 (2023) 89. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01047-z>.
- [104] M.W. Alam, P. Pooja, M. Aamir, B. Souayah, S. Mushtaq, M.S. Khan, M.N. Amin, K. Khan, S. Shajahan, The Recent Development in Chemoresistive-Based Heterostructure Gas Sensor Technology, Their Future Opportunities and Challenges: A Review, *Membranes (Basel)*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12060555>.
- [105] C.A. Zito, M.O. Orlandi, D.P. Volanti, Accelerated microwave-assisted hydrothermal/solvothermal processing: Fundamentals, morphologies, and applications, *J. Electroceram.* 40 (2018) 271–292. <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0128-z>.
- [106] Homer. Adkins, W.R. Peterson, THE OXIDATION OF METHANOL WITH AIR OVER IRON, MOLYBDENUM, AND IRON-MOLYBDENUM OXIDES, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 1512–1520. <https://doi.org/10.1021/ja01355a050>.
- [107] N. WOOSTER, Crystal Structure of Molybdenum Trioxide, *Nature* 127 (1931) 93. <https://doi.org/10.1038/127093b0>.
- [108] N. WOOSTER, Crystal Structure of Molybdenum Trioxide: A Correction, *Nature* 128 (1931) 35. <https://doi.org/10.1038/128035e0>.
- [109] H.-J. Lunk, H. Hartl, M.A. Hartl, M.J.G. Fait, I.G. Shenderovich, M. Feist, T.A. Frisk, L.L. Daemen, D. Mauder, R. Eckelt, A.A. Gurinov, “Hexagonal Molybdenum Trioxide”—Known for 100 Years and Still a Fount of New Discoveries, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 9400–9408. <https://doi.org/10.1021/ic101103g>.
- [110] E.M. McCarron, β -MoO₃: a metastable analogue of WO₃, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 336–338. <https://doi.org/10.1039/C39860000336>.
- [111] O. Concepción, O. de Melo, The versatile family of molybdenum oxides: synthesis, properties, and recent applications, *Journal of Physics: Condensed Matter* 35 (2023) 143002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/acb24a>.
- [112] J. Lei, Y. Liu, Y. Cheng, L. Wang, Y. Chen, C. Liang, F. Wang, Silver-Decorated MoO₃ as an Anode Material in Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Nano Mater.* 7 (2024) 9403–9411. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00871>.
- [113] T.G. Novak, J. Kim, A.P. Tiwari, J. Kim, S. Lee, J. Lee, S. Jeon, 2D MoO₃ Nanosheets Synthesized by Exfoliation and Oxidation of MoS₂ for High Contrast and Fast Response

- Time Electrochromic Devices, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 11276–11282. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03191>.
- [114] S.R. Morrison, Semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators 2* (1981) 329–341. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(81\)80054-6](https://doi.org/10.1016/0250-6874(81)80054-6).
- [115] D. Sabale, N. Harale, R. Srivastava, P.S. Patil, K.K.K. Sharma, Synthesis and evaluation of 3D MoO₃ nanobelts for selective detection of NO₂ gas, *J. Mater. Res.* 37 (2022) 4284–4295. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00799-5>.
- [116] A. Pandey, A. Dhaka, C. Tiwari, Dr.J. Kaushik, A. Arora, S. Dutta, A. Dixit, RF Sputtered MoO₃ Thin Film on Si (100) for Gas Sensing Applications, *Def. Sci. J.* 70 (2020) 505-510. <https://doi.org/10.14429/dsj.70.16342>.
- [117] I.A. de Castro, R.S. Datta, J.Z. Ou, A. Castellanos-Gomez, S. Sriram, T. Daeneke, K. Kalantar-zadeh, Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality, *Advanced Materials* 29 (2017) 1701619. <https://doi.org/10.1002/adma.201701619>.
- [118] K. Liu, J. Tang, L. Dai, Y. Yang, W. Liang, S. Luo, G. Luo, J. Zhang, Q. Li, T. Wang, R. Wang, J. Dong, Y. Meng, G. Liu, Pressure-induced phase transitions and broadband photoresponse in layered 2D MoO₃, *Appl. Phys. Lett.* 127 (2025). <https://doi.org/10.1063/5.0279580/3353009>.
- [119] R.K.K. Reddy, S. Kailasa, B.G. Rani, N. Jayarambabu, H. Yasuhiko, G.V. Ramana, K.V. Rao, Hydrothermal approached 1-D molybdenum oxide nanostructures for high-performance supercapacitor application, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1365-. <https://doi.org/10.1007/S42452-019-1295-5/TABLES/1>.
- [120] K. Xu, W. Wei, Y. Sun, W. Lu, T. Yu, Y. Yang, C. Yuan, Design of NiCo₂O₄ porous nanosheets/ α -MoO₃ nanorods heterostructures for ppb-level ethanol detection, *Powder Technol.* 345 (2019) 633–642. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.01.051>.
- [121] R. Xiao, T. Wang, S. Feng, X. Zhang, X. Cheng, R. Gao, L. Huo, S. Gao, Y. Xu, Porous MoO₃ nanosheets for conductometric gas sensors to detect diisopropylamine, *Sens. Actuators B Chem.* 382 (2023) 133472. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133472>.
- [122] F. Qu, X. Zhou, B. Zhang, S. Zhang, C. Jiang, S. Ruan, M. Yang, Fe₂O₃ nanoparticles-decorated MoO₃ nanobelts for enhanced chemiresistive gas sensing, *J. Alloys Compd.* 782 (2019) 672–678. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.258>.
- [123] A.A. Mane, M.P. Suryawanshi, J.H. Kim, A. V Moholkar, Highly selective and sensitive response of 30.5 % of sprayed molybdenum trioxide (MoO₃) nanobelts for nitrogen dioxide (NO₂) gas detection, *J. Colloid Interface Sci.* 483 (2016) 220–231. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.031>.
- [124] S. Yang, Z. Wang, Y. Hu, X. Luo, J. Lei, D. Zhou, L. Fei, Y. Wang, H. Gu, Highly Responsive Room-Temperature Hydrogen Sensing of α -MoO₃ Nanoribbon Membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 9247–9253. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01858>.

- [125] X. Luo, K. You, Y. Hu, S. Yang, X. Pan, Z. Wang, W. Chen, H. Gu, Rapid hydrogen sensing response and aging of α -MoO₃ nanowires paper sensor, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 8399–8405. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.116>.
- [126] Z. Fan, X. Zhang, M. Zhou, Y. Yang, G. Wen, High sensitivity ethanol sensor based on MoO₃ nanoparticles and its sensing mechanism, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 34 (2023) 275. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09696-3>.
- [127] D. Chen, M. Liu, L. Yin, T. Li, Z. Yang, X. Li, B. Fan, H. Wang, R. Zhang, Z. Li, H. Xu, H. Lu, D. Yang, J. Sun, L. Gao, Single-crystalline MoO₃ nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9332–9342. <https://doi.org/10.1039/C1JM11447F>.
- [128] X. Li, D. Jiang, Y. Fan, N. Zhang, C. Liu, S. Adimi, J. Zhou, S. Wen, S. Ruan, The effects of Zr-doping on improving the sensitivity and selectivity of a one-dimensional α -MoO₃-based xylene gas sensor, *Inorg. Chem. Front.* 7 (2020) 1704–1712. <https://doi.org/10.1039/D0QI00019A>.
- [129] A. Singh, S. Sikarwar, A. Verma, B. Chandra Yadav, The recent development of metal oxide heterostructures based gas sensor, their future opportunities and challenges: A review, *Sens. Actuators A Phys.* 332 (2021) 113127. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113127>.
- [130] T.-A. Nguyen, S. Park, J.B. Kim, T.K. Kim, G.H. Seong, J. Choo, Y.S. Kim, Polycrystalline tungsten oxide nanofibers for gas-sensing applications, *Sens. Actuators B Chem.* 160 (2011) 549–554. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.028>.
- [131] Y. Nam, K.-B. Kim, S.H. Kim, K.-H. Park, M.-I. Lee, J.W. Cho, J. Lim, I.-S. Hwang, Y.C. Kang, J.-H. Hwang, Synergistic Integration of Machine Learning with Microstructure/Composition-Designed SnO₂ and WO₃ Breath Sensors, *ACS Sens.* 9 (2024) 182–194. <https://doi.org/10.1021/acssensors.3c01814>.
- [132] Y.C. Wong, Y.H. Wong, B.C. Ang, A.S.M.A. Haseeb, C.-K. Tan, S. Ramesh, P.C. Ooi, C.F. Dee, S.P. E, P.K. Jiwanti, Enhanced acetone detection performance of mechanically-mixed WO₃:ZnO composites, *Mater. Today Commun.* 40 (2024) 109890. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109890>.
- [133] Y.G. Song, J.Y. Park, J.M. Suh, Y.-S. Shim, S.Y. Yi, H.W. Jang, S. Kim, J.M. Yuk, B.-K. Ju, C.-Y. Kang, Heterojunction Based on Rh-Decorated WO₃ Nanorods for Morphological Change and Gas Sensor Application Using the Transition Effect, *Chemistry of Materials* 31 (2019) 207–215. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04181>.
- [134] C. Balázsi, K. Sedláčková, E. Llobet, R. Ionescu, Novel hexagonal WO₃ nanopowder with metal decorated carbon nanotubes as NO₂ gas sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 133 (2008) 151–155. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.02.006>.
- [135] A.K. Verma, C. Prakash, N. Yadav, V. Verma, P. Singh, S. Ojha, S.K. Kedia, F. Singh, V. V Siva Kumar, R.K. Brajpuriya, B. Kumar, A. Dixit, N.K. Pandey, Enhanced hydrogen gas sensing performance with Ag-doped WO₃ thin film, *Int. J. Hydrogen Energy* (2024). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.109>.

- [136] R. Xavier, L. Thirumalaisamy, S. Madhanagurusamy, K. Sivaperuman, Spray deposited pristine and Mo doped WO₃ thin films for acetaldehyde gas sensing at room temperature, *Ceram. Int.* 50 (2024) 969–976. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.187>.
- [137] W.-X. Gao, X.-T. Chang, X.-J. Zhu, J.-F. Li, Y.-C. Jiang, D.-S. Wang, C.-X. Yang, S.-B. Sun, Al-doped ZnO/WO₃ heterostructure films prepared by magnetron sputtering for isopropanol sensors, *Rare Metals* 43 (2024) 247–256. <https://doi.org/10.1007/s12598-023-02406-w>.
- [138] Y.-S. Shim, L. Zhang, D.H. Kim, Y.H. Kim, Y.R. Choi, S.H. Nahm, C.-Y. Kang, W. Lee, H.W. Jang, Highly sensitive and selective H₂ and NO₂ gas sensors based on surface-decorated WO₃ nanogloos, *Sens. Actuators B Chem.* 198 (2014) 294–301. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.073>.
- [139] Y. Wang, S. Zhang, C. Huang, F. Qu, D. Yao, H. Guo, H. Xu, C. Jiang, M. Yang, Mesoporous WO₃ modified by Au nanoparticles for enhanced trimethylamine gas sensing properties, *Dalton Trans.* 50 (2021) 970–978. <https://doi.org/10.1039/D0DT03131C>.
- [140] B.A. Hasan, L.F. Hamza, D.A. Uamran, Enhanced sensing properties of WO₃ and its binary systems for thin films gas sensors, *J. Phys. Conf. Ser.* 1234 (2019) 12045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1234/1/012045>.
- [141] A.K. Prasad, P.I. Gouma, MoO₃ and WO₃ based thin film conductimetric sensors for automotive applications, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 4347–4352. <https://doi.org/10.1023/A:1026339216910>.
- [142] H. Yang, K. Suematsu, K. Mitamura, R. Yanagawa, H. Saito, K. Watanabe, K. Shimano, Enhancement in gas sensing performance of MoO₃-loaded SnO₂ sensor via improving adsorption and partial oxidation, *Sens. Actuators B Chem.* 427 (2025) 137176. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.137176>.
- [143] M.B. Askari, P. Salarizadeh, M.H. Ramezan zadeh, MoO₃/WO₃/rGO as electrode material for supercapacitor and catalyst for methanol and ethanol electrooxidation, *Scientific Reports* 2024 14:1 14 (2024) 9907-. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-59018-2>.
- [144] Y. Tian, J. Wang, J. Wang, J. Luo, Z. Zou, D. Li, C. Suo, Y. Li, X. Jin, M. Peng, X. Chen, High-performance ethanol gas sensor based on stepped and hollow ZnSnO₃/Co₃O₄ heterostructures, *Chemical Engineering Journal* 531 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2026.174092>.
- [145] W. Park, Y. Kang, X. Jin, D. Lee, S.J. Hwang, J. Kim, Ultra-sensitive ethanol detection using a chemiresistive SnO₂ thin-film gas sensor functionalized with RuO₂ nanosheets, *Microsystems & Nanoengineering* 2025 11:1 11 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41378-025-01055-6>.
- [146] Y. Zhou, X. Jia, L. Qiao, H. Song, Highly sensitive and moisture resistance ethanol gas sensor based on ZIF-8 derived ZnO@C-ZIF composite, *Sens. Actuators B Chem.* 444 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.138481>.

- [147] L.T. Nhiem, J. Mao, Q.T. Hoai Ta, S. Seo, Highly selective ethanol gas sensor based on CdS/Ti₃C₂T_x MXene composites, *Nanoscale Adv.* 7 (2025) 1452–1463. <https://doi.org/10.1039/d4na00927d>.
- [148] L. Li, W. Chang, J. He, Y. Yan, M. Cui, S. Jiang, G. Xiang, X. Zhou, Molybdenum substitution simultaneously induced band structure modulation and luminescence enhancement in LiLaMg(W, Mo)O₆: Eu³⁺ red-emitting phosphor for near ultraviolet excited white light diodes, *J. Alloys Compd.* 763 (2018) 278–288. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.306>.
- [149] S.M. Al-Shomar, A.A. Akl, D. Mansour, F. Hedhili, A. Aslam, E.R. Shaaban, S.A. Mahmoud, Influence of Mo²⁺ ion concentration on crystallization, microstructure, crystal imperfection and morphology of WO₃ sprayed thin films, *Mater. Res. Express* 9 (2022) 96404. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac9273>.
- [150] P.P. Rodenbough, C. Zheng, Y. Liu, C. Hui, Y. Xia, Z. Ran, Y. Hu, S.-W. Chan, Lattice Expansion in Metal Oxide Nanoparticles: MgO, Co₃O₄, & Fe₃O₄, *Journal of the American Ceramic Society* 100 (2017) 384–392. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.14478>.
- [151] M. Figlarz, B. Gerand, B. Dumont, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer, Chimie douce and phase transitions, *Phase Transitions* 31 (1991) 167–179. <https://doi.org/10.1080/01411599108206927>.
- [152] S.S. Kalanur, H. Seo, Influence of molybdenum doping on the structural, optical and electronic properties of WO₃ for improved solar water splitting, *J. Colloid Interface Sci.* 509 (2018) 440–447. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.025>.
- [153] S. Kothaplamoottil Sivan, A.K.K. Padinjareveetil, V.V.T. Padil, R. Pilankatta, B. George, C. Senan, M. Černík, R.S. Varma, Greener assembling of MoO₃ nanoparticles supported on gum arabic: cytotoxic effects and catalytic efficacy towards reduction of p-nitrophenol, *Clean Technol. Environ. Policy* 21 (2019) 1549–1561. <https://doi.org/10.1007/s10098-019-01726-9>.
- [154] C.-C. Wei, T.-H. Wu, J.-W. Huang, B.-L. Young, W.-B. Jian, Y.-L. Lin, J.-T. Chen, C.-S. Hsu, Y.-R. Ma, K. Tsukagoshi, Nanoparticulate films of WO₃ and MoO₃ composites for enhancing UV light electrochromic transmittance variation and energy storage applications, *Electrochim. Acta* 442 (2023) 141897. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141897>.
- [155] N.S. Lopa, M.K. Akbari, H.L. Lu, S. Zhuiykov, Atomic layer deposition-fabricated two-dimensional MoO₃-WO₃ nanohybrid thin-film electrode for ultrasensitive and interference-free detection of dopamine, *Biosens. Bioelectron.* X 15 (2023) 100419. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biosx.2023.100419>.
- [156] J. Kaur, S. Sharma, P. Chand, A. Arya, A. Sharma, Synergetic effect driven WO₃/MoS₂ nanocomposite based electrode for high-efficiency supercapacitors, *Electrochim. Acta* 523 (2025) 145965. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.145965>.

- [157] S. Singh, J. Deb, U. Sarkar, S. Sharma, MoS₂/WO₃ Nanosheets for Detection of Ammonia, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 2594–2605. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03239>.
- [158] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃·xH₂O tungsten trioxide hydrates, *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 235–247. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90359-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8).
- [159] M. Cifre-Herrando, G. Roselló-Márquez, P.J. Navarro-Gázquez, M.J. Muñoz-Portero, E. Blasco-Tamarit, J. García-Antón, Characterization and Comparison of WO₃/WO₃-MoO₃ and TiO₂/TiO₂-ZnO Nanostructures for Photoelectrocatalytic Degradation of the Pesticide Imazalil., *Nanomaterials (Basel)* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/nano13182584>.
- [160] A. Pritam, V. Shrivastava, Deviations from Vegard's Law and Intense Raman Scattering in Low-Doped Bi₂Mo_{1-x}W_xO₆ (x = 0–10%) Ceramics, *Physica Status Solidi (b)* 257 (2020) 1900450. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900450>.
- [161] Q. Wang, X. Cheng, Y. Wang, Y. Yang, Q. Su, J. Li, B. An, Y. Luo, Z. Wu, E. Xie, Sea urchins-like WO₃ as a material for resistive acetone gas sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 355 (2022) 131262. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131262>.
- [162] H.Y. Ji, J.S. Lee, J. Maier, Formation of protonic defects in perovskite-type oxides with redox-active acceptors: case study on Fe-doped SrTiO₃, *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 3560–3564. <https://doi.org/10.1039/b509164k>.
- [163] L. Bataillou, L. Martinelli, C. Desgranges, S. Bosonnet, K. Ginestar, F. Miserque, Y. Wouters, L. Latu-Romain, A. Pugliara, A. Proietti, D. Monceau, Growth Kinetics and Characterization of Chromia Scales Formed on Ni–30Cr Alloy in Impure Argon at 700 °C, *Oxidation of Metals* 2020 93:3 93 (2020) 329–353. <https://doi.org/10.1007/s11085-020-09958-7>.
- [164] Correlation between the structural characteristics, oxygen storage capacities and catalytic activities of dual-phase Zn-modified ceria nanocrystals - *Catalysis Science & Technology* (RSC Publishing) DOI:10.1039/C5CY00351B, (n.d.). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/cy/c5cy00351b> (accessed March 6, 2026).
- [165] R. Ionescu, A. Hoel, C.G. Granqvist, E. Llobet, P. Heszler, Low-level detection of ethanol and H₂S with temperature-modulated WO₃ nanoparticle gas sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 104 (2005) 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.05.015>.
- [166] E. Spagnoli, S. Krik, B. Fabbri, M. Valt, M. Ardit, A. Gaiardo, L. Vanzetti, M. Della Ciana, V. Cristino, G. Vola, S. Caramori, C. Malagù, V. Guidi, Development and characterization of WO₃ nanoflakes for selective ethanol sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 347 (2021) 130593. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130593>.
- [167] Y. Sun, L. Chen, Y. Wang, Z. Zhao, P. Li, W. Zhang, Y. Leprince-Wang, J. Hu, Synthesis of MoO₃/WO₃ composite nanostructures for highly sensitive ethanol and

- acetone detection, *Journal of Materials Science* 2016 52:3 52 (2016) 1561–1572. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0450-2>.
- [168] D.N. Liyanage, T. Thatthasara, C.J. Harrison, P. Kingshott, M. Shafiei, Enhancing the room temperature ethanol gas sensing properties of MoS₂ nanospheres by compositing with WO₃ nanorods, *Sens. Actuators A Phys.* 400 (2026) 117520. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.150685>.
- [169] K. Galatsis, Y.X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Sberveglieri, C. Cantalini, S. Santucci, M. Passacantando, Comparison of single and binary oxide MoO₃, TiO₂ and WO₃ sol-gel gas sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 83 (2002) 276–280. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)01072-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)01072-3).
- [170] J. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. Zhang, F. Meng, High Response and Selectivity Ammonia Sensor Based on WO₃/MoO₃ Porous and Hollow Microsphere, *IEEE Sens. J.* 19 (2019) 11014–11020. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2933824>.
- [171] C. Xie, Y. Sun, B. Zhu, P. Guo, J. Liu, Insight into the dissociation mechanism of ethanol molecule over the nano-aluminum surface: a density functional theory study, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 17096–17111. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06417-9>.
- [172] Y. Lai, Y. Zeng, X. Chen, T. Wang, X. Yang, Q. Guo, Photochemistry of Ethanol on Rutile TiO₂(110): Breaking Two Bonds with One Hole, *The Journal of Physical Chemistry C* 127 (2023) 1863–1869. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08684>.
- [173] C. Caro, K. Thirunavukkarasu, M. Anilkumar, N.R. Shiju, G. Rothenberg, Selective Autooxidation of Ethanol over Titania-Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Structure and Reactivity, *Adv. Synth. Catal.* 354 (2012) 1327–1336. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adsc.201000841>.
- [174] C. Liu, X. Wang, X. Gao, Y. Wu, X. Wang, F. Song, J. Zhang, Y. Han, Q. Zhang, Low-temperature oxidation of ethanol to acetaldehyde over Mo-based catalysts, *RSC Adv.* 15 (2025) 559–567. <https://doi.org/10.1039/D4RA07950G>.
- [175] Y. Shi, X. Li, X.F. Sun, X. Shao, H.Y. Wang, Strategies for improving the sensing performance of In₂O₃-based gas sensors for ethanol detection, *J. Alloys Compd.* 963 (2023) 171190. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171190>.
- [176] C.N. Xu, N. Miura, Y. Ishida, K. Matsuda, N. Yamazoe, Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element, *Sens. Actuators B Chem.* 65 (2000) 163–165. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00413-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00413-X).
- [177] S. Morandi, G. Ghiotti, A. Chiorino, B. Bonelli, E. Comini, G. Sberveglieri, MoO₃–WO₃ mixed oxide powder and thin films for gas sensing devices: A spectroscopic characterisation, *Sens. Actuators B Chem.* 111–112 (2005) 28–35. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.06.037>.
- [178] B. An, Y. Yang, Y. Wang, R. Li, Z. Wu, P. Wang, T. Zhang, R. Han, E. Xie, Observation on Switching Properties of WO₃-Based H₂ Sensor Regulated by Temperature and Gas Concentration, *ACS Sens.* 9 (2024) 5179–5187. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c01212>.

- [179] S. Zhu, H. Fan, Y. Su, Y. Fan, W. Wang, Ultrahigh triethylamine sensitivity of WO₃-MoO₃ n-n heterojunction sensor operating at low-temperature, *Chemical Engineering Journal* 507 (2025) 160607. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160607>.
- [180] Y. Sun, L. Chen, Y. Wang, Z. Zhao, P. Li, W. Zhang, Y. Leprince-Wang, J. Hu, Synthesis of MoO₃/WO₃ composite nanostructures for highly sensitive ethanol and acetone detection, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1561–1572. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0450-2>.
- [181] N. Barsan, U. Weimar, Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *J. Electroceram.* 7 (2001) 143–167. <https://doi.org/10.1023/A:1014405811371>.
- [182] E. Spagnoli, S. Krik, B. Fabbri, M. Valt, M. Ardit, A. Gaiardo, L. Vanzetti, M. Della Ciana, V. Cristino, G. Vola, S. Caramori, C. Malagù, V. Guidi, Development and characterization of WO₃ nanoflakes for selective ethanol sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 347 (2021) 130593. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130593>.

APÊNDICE A

MATERIAL COMPLEMENTAR DO SOFTWARE DE TRATAMENTO DE DADOS PARA SENSORES RESISTIVOS

APÊNDICE A. MATERIAL COMPLEMENTAR DO SOFTWARE DE TRATAMENTO DE DADOS PARA SENSORES RESISTIVOS

Algoritmo 1. Pseudocódigo para Implementação de Software

Esta seção fornece representações em pseudocódigo das principais rotinas computacionais implementadas em nosso software Gas Sensor Auto-Analyzer. Essas rotinas processam dados de resistência de sensores de gás resistivos e geram gráficos prontos para análise para métricas de desempenho importantes, incluindo resposta do sensor, curvas de calibração, sinal do sensor, sensibilidade, tempos de resposta/recuperação e perfis de fluxo de gás.

1. Initialize Interface
 - 1.1. Load graphical user interface (GUI).
 - 1.2. Display main components: Load File, Settings, Analysis Parameters Box, Interactive Buttons, Plot Area, Export Options.
2. Load Input File
 - 2.1. Read user-selected files (.txt or .csv).
 - 2.2. Verify mandatory columns: [Time, Resistance 1 and Flow Gas Analysis].
 - 2.3. Verify optional columns: [Resistance values for up to 6 devices].
 - 2.4. If file is invalid:
 THEN display error message and request new input.
3. Define Analysis Parameters
 - 3.1. Identify sensor exposure intervals:

 IF Auto-ID selected: [optional]
 Detect change points in Flow Gas Analysis > threshold.
 FOR each interval between change points:
 Determine purge_t, gas_t, no-gas_t and purge_end.

Detect repeating pattern → determine number of cycles and temperatures

Compute averages:

- purge_t = Initial purge time
- gas_t = Exposed time
- no_gas_t = Baseline time (if recovery)
- purge_end = purge between cycles, duration before changing temperature

ELSE:

User manually inserts intervals

3.2. Set temperature conditions (up to 8 possible values).

3.3. Define manually system parameters: cylinder concentration, noise threshold, LDL calculation points, sensor type, gas type.

4. Pre-Processing

4.1 Clean and align data; remove invalid or missing values.

4.2 Detect cycle repetitions; assign cycles to temperatures and concentrations.

4.3 Apply noise filtering to Workflow gas signal; ensure stable baseline.

5. Data Analysis

5.1 Sensor Resistance:

- For each sensor, organize data per temperature and cycle.
- Interpolate resistance data over common time intervals for comparison across temperatures.

5.2 Sensor Signal

- Extract resistance per sample, temperature, and cycle.
- Normalize using baseline (R_{air}).
- Compute signal: $S = R_g/R_{air}$ or R_{air}/R_g .
- Identify maximum signal per cycle and record sample, temperature, and cycle.

5.3. Calibration Curve

- Extract response values (mean of last points of gas exposure).
- Estimate baseline noise (σ).
- Build calibration table: Concentration \times Resistance \pm error.
- Fit linear regression (initial points): slope (b), intercept (a), R^2 .
- Compute Limit of Detection: $LDL = 3 \cdot \sigma / |b|$.
- Report fit equation, R^2 , and LDL.

5.4. Sensitivity:

- Extract maximum resistance (R) at end of gas exposure (C).
- Compute sensitivity: $S = dR/dC$.

5.5. Response and Recovery times:

- Extract per sample, temperature, and cycle:
 - Time of max/min resistance
 - Start/end of gas flow
 - Resistance in air before/after exposure
- Compute times:
 - Response Time = time to 90% of resistance change
 - Recovery Time = time to return to 90% of air resistance

Plots (*per user selection*): resistance vs. time (with cycles/flow overlay), signal vs. concentration or temperature, calibration curve, sensitivity vs. concentration, response/recovery annotated on curves.

6. Generate Outputs

- Display selected plots in GUI.
- IF Save button selected → export plots as images and numerical results as text files.

7. Error Handling

- Monitor invalid operations or missing inputs.
- Provide user feedback and guidance.

Tabela 3. Características comparativas das ferramentas de análise de dados de sensores de gás

Feature / software	GSAA (this work)	GSDAS [81]	DAV ³ E [80]	MATLAB	ORIGINLAB
Automated cycle detection	Yes (Automatic)	No (Manual)	No (Manual)	No (Requires scripting)	No (Manual)
Resistance vs. Time plotting	Yes (With gas overlay)	Yes	Yes (Manual)	No (Requires scripting)	Yes (Manual)
Comparative analysis by temperature	Yes (Integrated)	Yes	No	No (Requires scripting)	No (Manual)
Sensor signal calculation (e.g., r_g/r_{air})	Yes (Automatic)	Yes	Yes (Manual)	No (Requires scripting)	No (Manual)
Calibration curves generation	Yes (Automatic)	Yes	No	No (Requires scripting)	No (Manual)
Lower detection limit (LDL) estimation	Yes (Automatic) ³	No	No	No (Requires scripting)	No (Manual)
Sensitivity analysis	Yes (Automatic)	No	No	No (Requires scripting)	No (Manual)
Response/recovery times	Yes (Automatic)	Yes (Manual)	No	No (Requires scripting)	No (Manual)
Gui for non-programmers	Yes	Yes	Yes (Command line)	No (Requires coding)	Yes (Manual)
Multi-sensor support	Yes (up to 6 sensors)	Yes (up to 8 sensors)	Yes	Yes (Requires scripting)	Yes (Manual)
Data export (csv, plots, etc.)	Yes (Integrated)	Yes	Yes	Yes (Requires scripting)	Yes (Manual)
Performance / processing time (qualitative)	Fast, automated	Moderate, semi-automated	Moderate, interactive	Variable, script-dependent	Manual, dependent of User

Tabela 4. Desempenho de sensores de SnO₂ e WO₃ na detecção de NO₂ (100 ppm) em diferentes temperaturas de operação. Os parâmetros apresentados incluem sinal do sensor, limite de detecção (LDL), tempo de resposta e tempo de recuperação.

Material	Temperatura (°C)	Sinal a 100 ppm	LDL (ppm)	Tempo de resposta (s)	Tempo de recuperação (s)
SnO ₂	100	5,00	0,17	1116	3232
	150	9,15	0,11	1105	3236

WO_3	200	11,55	0,02	1098	3230
	250	7,55	0,13	1080	3232
	150	1,20	0,20	180	3204
	200	1,45	0,09	707	3214
	250	2,15	0,06	7975	3196

Columns name		Time	Resistance 1	Resistance 2	Resistance 3	Resistance 4	Resistance 5	Resistance 6	Workflow Gas
Temperature 1	4	11555325	9816012.7	9711990.8	9829382.1	10041242.2	9.9E+37	-0.054	
	8	11554494	9810379.4	9711627.3	9827513.4	10041631.4	9.9E+37	-0.052	
	12	11551171	9806900.7	9711030.3	9826812.7	10041657.6	9.9E+37	-0.049	
	16	11552002	9808198.7	9711030.3	9825825.6	10041423.1	9.9E+37	-0.048	
	
	53656	11621367	9899656.1	9682448.3	9796620.6	10009025.3	9.9E+37	10.001	
	53660	11622198	9899552.2	9682604.1	9796594.6	10009051.4	9.9E+37	10.000	
	53664	11623028	9899370.5	9682552.2	9796906.1	10009103.6	9.9E+37	10.001	
	53668	11622198	9899474.4	9682318.5	9796880.2	10008947.7	9.9E+37	10.000	
	
5148	11667056	9927615.0	9700205.3	9817388.6	10033817	9.9E+37	-0.061		
5152	11667056	9927718.8	9700179.6	9817466.4	10034025	9.9E+37	-0.062		
5156	11667056	9927718.8	9700256.9	9817440.5	10034336	9.9E+37	-0.060		
5160	11667472	9927796.7	9700490.5	9817752.8	10033947	9.9E+37	-0.062		
...		
141140	11621782	9898072.5	9439176.7	9270332.3	10011543.1	9.9E+37	99.997		
141144	11621782	9898072.5	9439462.3	9269917.0	10011595.2	9.9E+37	99.999		
141148	11621367	9897838.9	9439514.2	9270098.7	10011751.7	9.9E+37	99.999		
141152	11621367	9897838.9	9439358.5	9270410.2	10011647.7	9.9E+37	99.998		
...		
189520	11621782	9894282.4	7105549.5	6119067.6	10013724.0	9.9E+37	-0.048		
189524	11622613	9894386.2	7105627.4	6118859.9	10013646.8	9.9E+37	-0.049		
189528	11621782	9894256.4	7105679.3	6119067.6	10013387.3	9.9E+37	-0.048		
189532	11620536	9894282.4	7105393.7	6118833.9	10013724.2	9.9E+37	-0.051		
...		
199592	11597276	9879017.9	7088234.2	6103829.1	9999446.5	9.9E+37	9.999		
199596	11598107	9879147.7	7088052.4	6103673.3	9999524.4	9.9E+37	9.999		
199600	11597691	9878862.1	7088000.5	6103232.0	9999342.6	9.9E+37	9.999		
199604	11597276	9879225.6	7087844.8	6102946.4	9999135.0	9.9E+37	10.000		
...		
200852	11597691	9879589.0	7081718.2	6120365.6	9997603.3	9.9E+37	-0.044		
200856	11597691	9879615.0	7069075.7	6111201.7	9997862.9	9.9E+37	-0.045		
200860	11596030	9879069.8	7040519.7	6069172.3	9997473.5	9.9E+37	-0.044		
200864	11596445	9879640.9	7058925.3	6095833.4	9997317.8	9.9E+37	-0.045		
...		
214420	11576093	9864168.8	7027695.5	6083087.0	9988231.8	9.9E+37	99.998		
214424	11576508	9864220.7	7027721.4	6083061.1	9987920.2	9.9E+37	99.998		
214428	11576093	9864142.8	7027981.0	6083009.1	9987946.2	9.9E+37	99.997		
214432	11576508	9864039.0	7028058.9	6083424.5	9988257.7	9.9E+37	99.998		
...		

Units → Time (Seconds (s)) Resistance (Ohm (Ω)) Workflow Gas (Parts Per Million (ppm))

Figura 28. Arquivo de dados de entrada para o Algoritmo de Análise de Sensores de Gás (GSA). O arquivo deve conter de três a oito colunas, sendo uma coluna referente ao tempo de análise, colunas representando a resistência de cada dispositivo e a coluna “Workflow Gas”. Os dados devem obedecer às unidades, formato e convenções de nomenclatura de colunas especificados no exemplo acima.

Device	Temperature (°C)	Concentration (ppm)	Response Time (s)	Recovery Time (s)
5	100.0	2.0	1076.4	1893.6
5	100.0	5.0	1065.6	3200.4
5	100.0	10.0	417.6	3038.4
5	100.0	25.0	147.6	3168.0
5	100.0	50.0	108.0	2678.4
5	100.0	100.0	266.4	169.2
5	150.0	2.0	997.2	2880.0
5	150.0	5.0	547.2	3052.8
5	150.0	10.0	1051.2	2984.4
5	150.0	25.0	442.8	3074.4
5	150.0	50.0	313.2	3168.0
5	150.0	100.0	180.0	3204.0
5	200.0	2.0	1018.8	565.2
5	200.0	5.0	504.0	1569.6
5	200.0	10.0	1062.0	2289.6
5	200.0	25.0	975.6	2772.0
5	200.0	50.0	892.8	3157.2
5	200.0	100.0	554.4	3200.4
5	250.0	2.0	324.0	3020.4
5	250.0	5.0	468.0	2941.2
5	250.0	10.0	1087.2	3236.4
5	250.0	25.0	1087.2	3229.2
5	250.0	50.0	1065.6	3164.4
5	250.0	100.0	975.6	3196.8
5	300.0	2.0	226.8	1267.2
5	300.0	5.0	1080.0	849.6
5	300.0	10.0	1040.4	1756.8
5	300.0	25.0	1097.2	1846.8

Figura 29. Tempos de resposta e recuperação gerados pelo software GSAA para cada dispositivo, temperatura de operação e concentração do gás analisado.

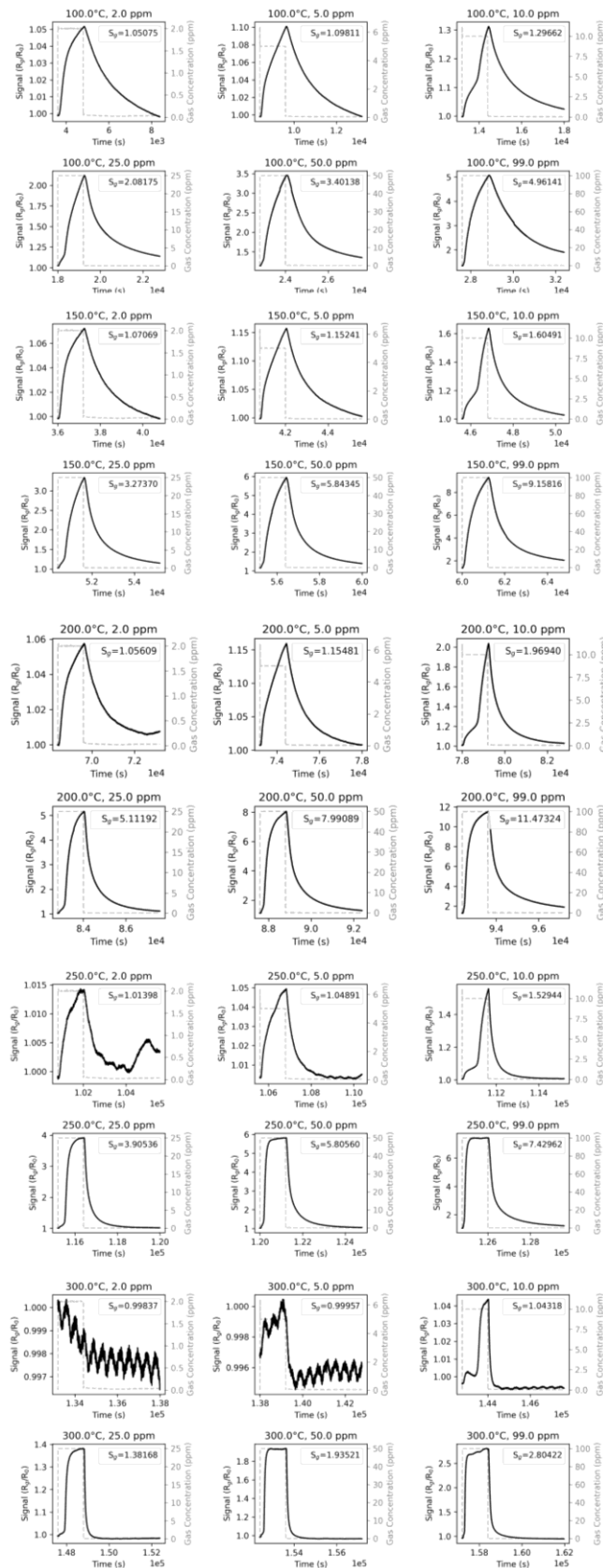


Figura 30. Sinais individuais do sensor gerados pelo software para um dispositivo nas temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C e 300 °C, sob concentrações de 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm e 100 ppm.

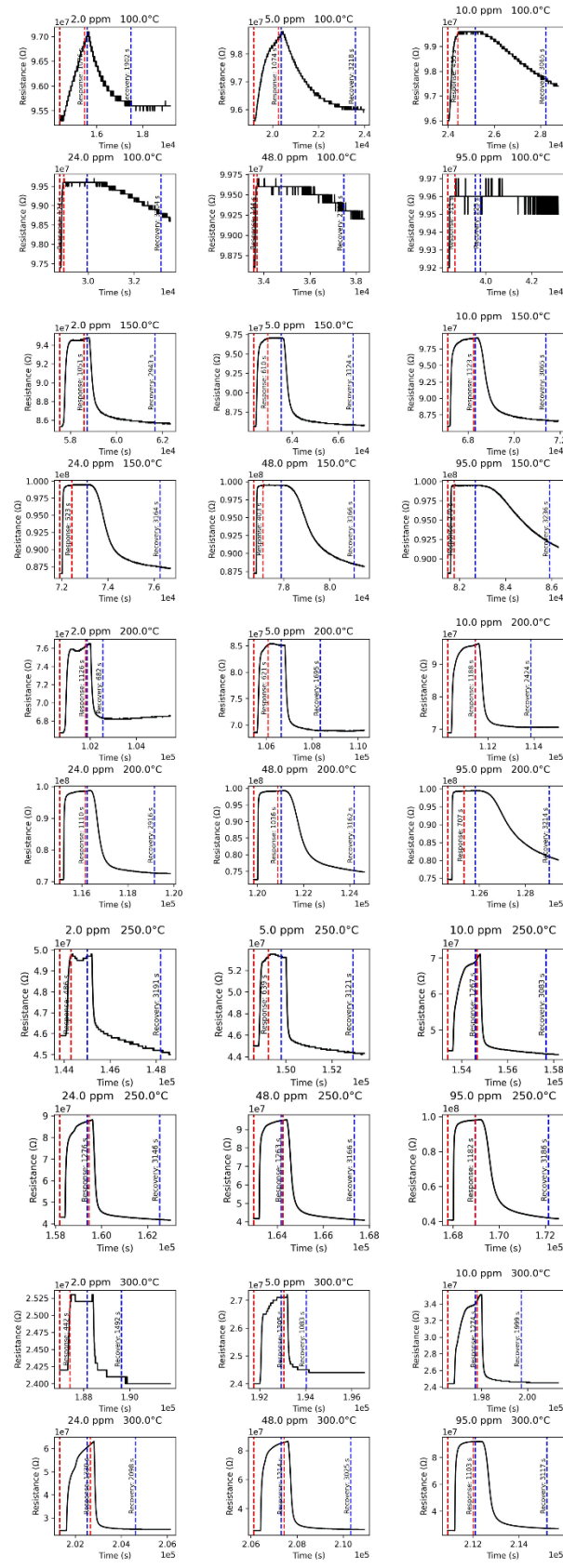


Figura 31. Gráficos individuais de tempos de resposta e recuperação gerados pelo software para um dispositivo nas temperaturas de 100 °C, 150 °C, 200 °C e 300 °C, sob concentrações de 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm e 100 ppm.

APÊNDICE B

CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES DOS MATERIAIS WO₃, MOO₃, W:MO

1:2, 1:1 E 2:1

APÊNDICE B: CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES DOS MATERIAIS WO₃, MOO₃, W:MO 1:2, 1:1 E 2:1

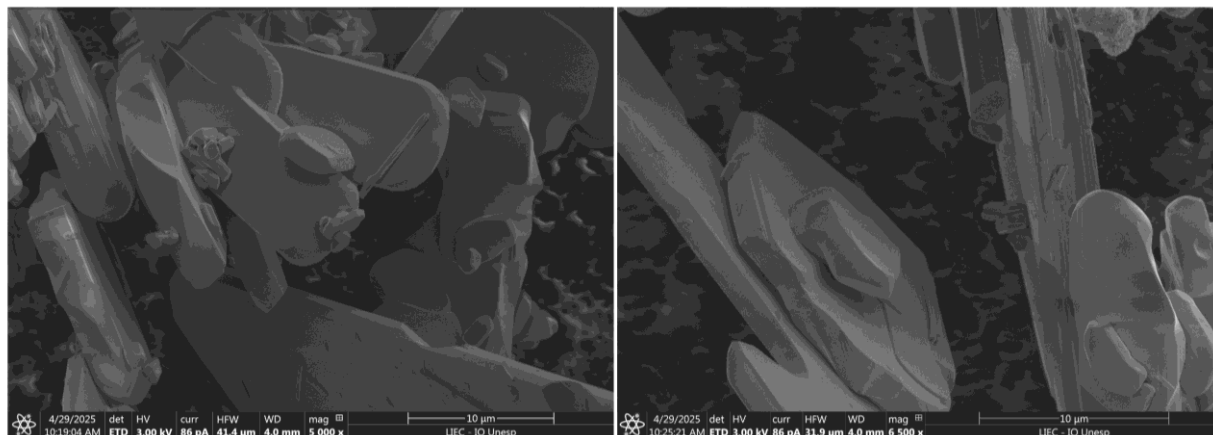


Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica da amostra MoO₃.

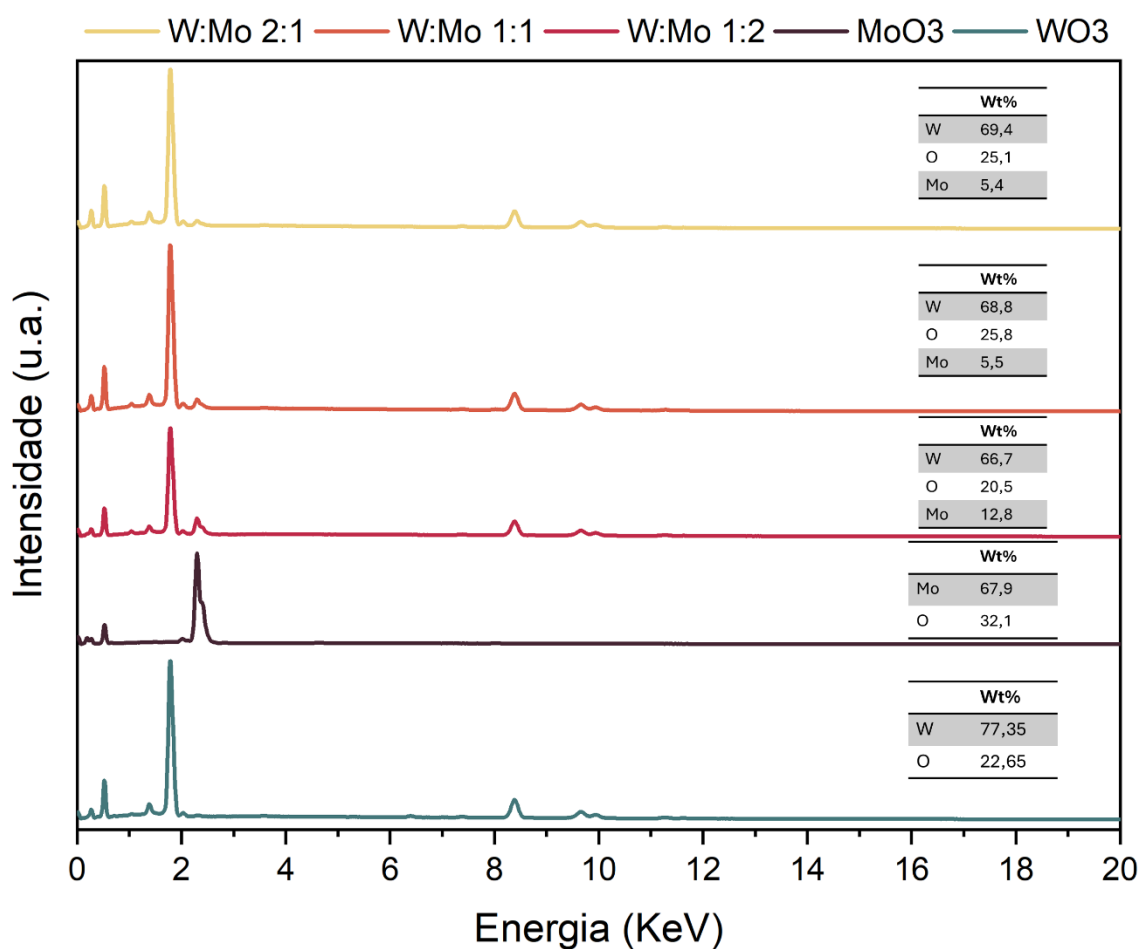


Figura 33. Análise química realizada pelo detector EDS no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Espectro da análise e o percentual em massa de cada material.

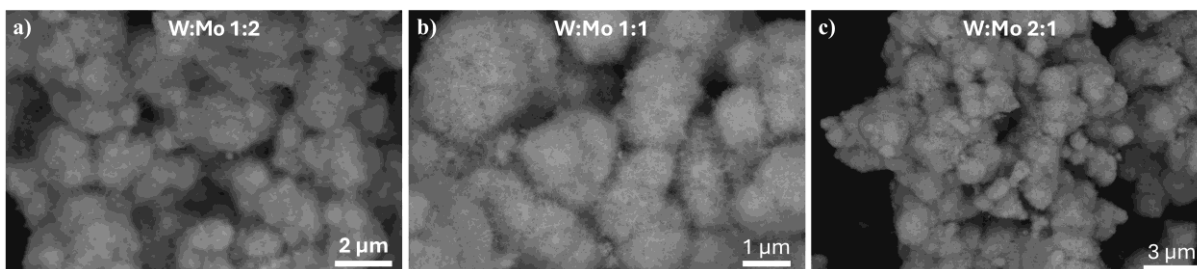


Figura 34. Imagens por varredura com elétrons retroespalhados (BSE-SEM) das amostras W:Mo nas proporções (a) 1:2, (b) 1:1 e (c) 2:1.

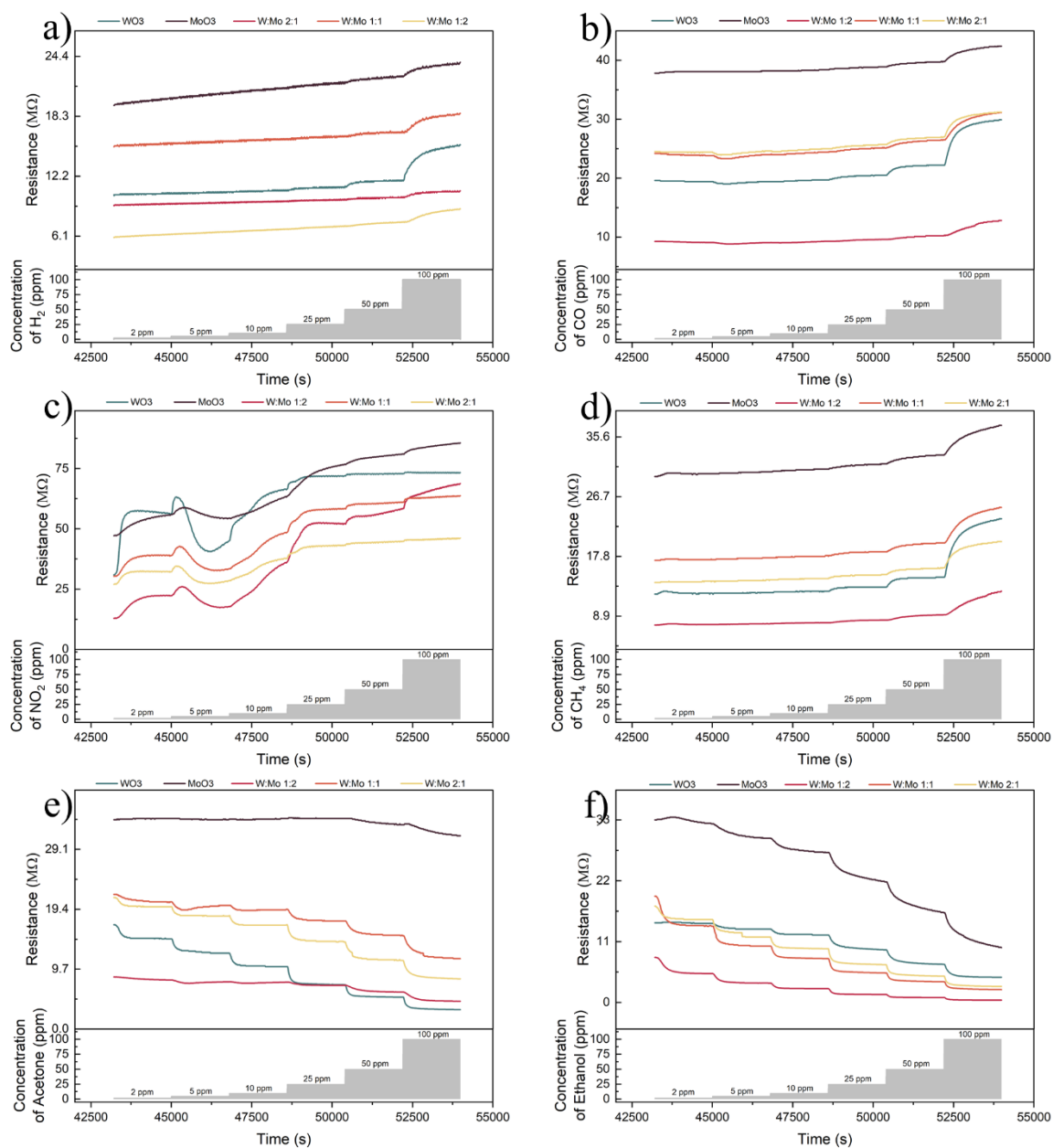


Figura 35. Resistência elétrica dos sensores (WO_3 , MoO_3 e misturas W:Mo nas proporções 1:2, 1:1 e 2:1), operando a 300°C , durante exposição crescente aos seguintes gases: (a) H_2 , (b) CO , (c) NO_2 , (d) CH_4 , (e) acetona e (f) etanol.

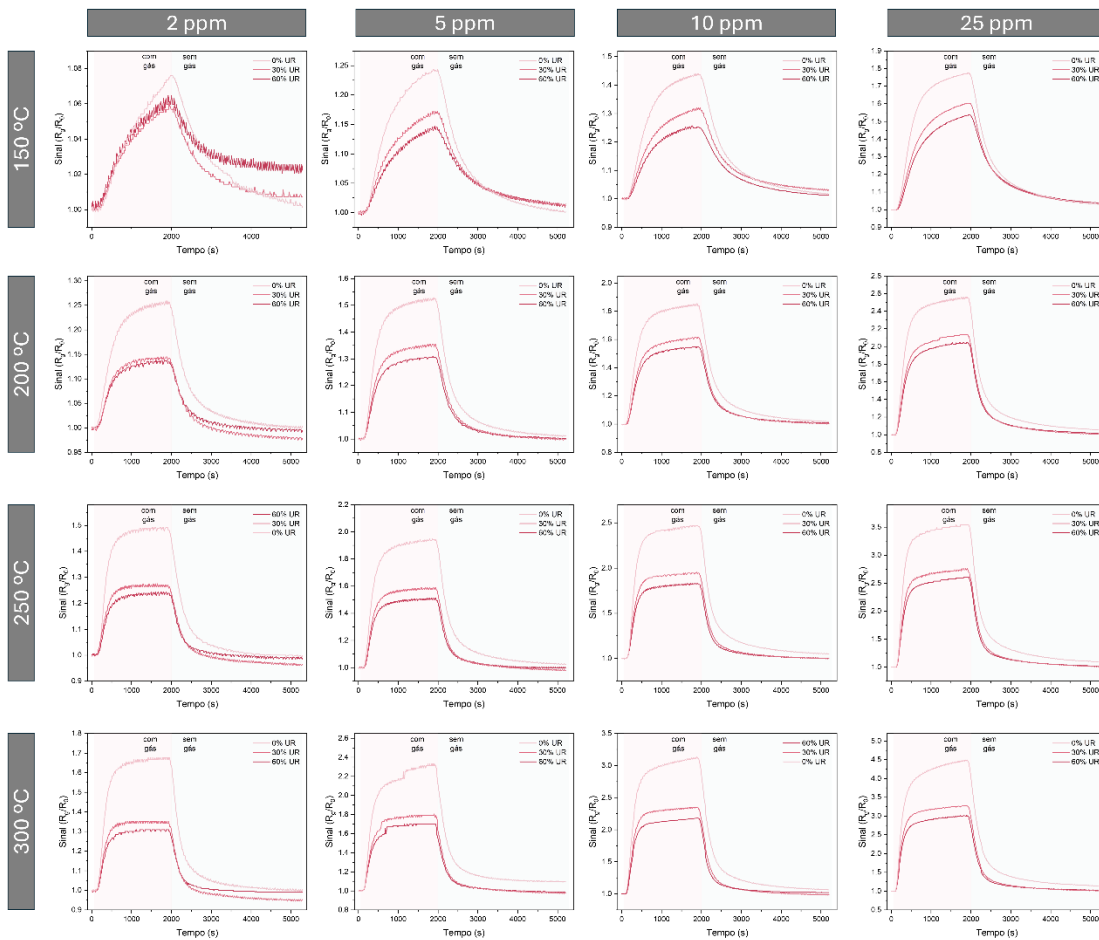


Figura 36. Dados complementares à Figura 27, apresentando as respostas dinâmicas do sensor W:Mo 1:2 ao etanol (2 a 25 ppm) sob diferentes umidades relativas. Os gráficos detalham a evolução do sinal em todas as temperaturas de trabalho avaliadas: 150, 200, 250 e 300 °C.