

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 19/05/2026



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

Tarcísio Micheli Perfecto

**Dispositivos sensores de compostos orgânicos voláteis baseados
em heteroestruturas
ocas de ZnO/semicondutores do tipo-p**

São José do Rio Preto
2022

Tarcísio Micheli Perfecto

**Dispositivos sensores de compostos orgânicos voláteis baseados
em heteroestruturas
ocas de ZnO/semicondutores do tipo-p**

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

Financiadora: FAPESP – Proc. 2018/00033-0

Orientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini
Volanti

São José do Rio Preto
2022

P438d Perfecto, Tarcísio Micheli
Dispositivos sensores de compostos orgânicos voláteis baseados em heteroestruturas ocas de ZnO/semicondutores do tipo-p / Tarcísio Micheli Perfecto. -- São José do Rio Preto, 2022
81 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto
Orientador: Diogo Paschoalini Volanti

1. Sensores. 2. óxidos metálicos. 3. sulfetos. 4. heterojunção. 5. miniaturização. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Tarcísio Micheli Perfecto

**Dispositivos sensores de compostos orgânicos voláteis baseados
em heteroestruturas
ocas de ZnO/semicondutores do tipo-p**

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

Financiadora: FAPESP – Proc. 2018/00033-0

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
USP – Câmpus de São Carlos

Prof. Dr. Caue Ribeiro de Oliveira
Embrapa – São Carlos

Prof. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho
Unicamp – Campinas

Dr. Gustavo Metzker
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
19/05/2022

Dedico este trabalho

Aos futuros pesquisadores iniciantes dessa área de pesquisa. Que esta tese sirva de referência e guia na difícil jornada que os aguarda.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à FAPESP pela concessão da bolsa de pesquisa, sob o processo nº 2018/00033-0, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Agradeço imensamente à UNESP, que foi minha casa ao longo de dez anos, me proporcionando diversas oportunidades, experiências e conquistas.

A minha mãe, Andrea Carla Micheli Perfecto, por todos os momentos de conversa e apoio nessa longa jornada, além de mãe foi uma grande amiga. Ao meu pai, Osmar Perfecto de Paula, por todo apoio moral e intelectual, sempre presente, me ajudando de diversas formas, tendo parte fundamental no desenvolvimento do protótipo. Ao meu irmão, Tales Micheli Perfecto, por todas as grandes conversas de madrugada e por todo seu carinho, nossa amizade vai muito além dos laços familiares. E a toda a minha família, pelo apoio, força e suporte nos tantos momentos difíceis que enfrentei.

À Cecília de Almeida Zito, pelo companheirismo, parceria e amizade. Muitas conquistas foram alcançadas pelo nosso trabalho em equipe e em sintonia.

E por fim, e não menos importante, ao Professor Diogo Paschoalini Volanti, por ter me aceitado como seu aluno desde a iniciação científica. Muito construímos juntos e muitos frutos colhemos.

"To live is to risk it all. Otherwise, you're just an inert chunk of randomly assembled molecules drifting wherever the Universe blows you."

RICK SANCHEZ (voz), *Rick e Morty*, Temporada 3: *Rickmancing the Stone*

RESUMO

Desenvolver um material para detectar compostos orgânicos voláteis (VOC) não é mais um desafio, apesar de seu grande interesse. A dificuldade está ligada ao desenvolvimento de um material que não sofra interferências, como umidade, outros gases ou voláteis presentes nas análises. Nesse sentido, este trabalho tem como foco desenvolver esferas ocas de óxido de zinco (ZnO) e modificá-las de uma nova forma com nanofolhas de sulfeto de níquel (II) (NiS), um material pouco estudado na literatura, para aumentar a seletividade de detecção de butanona e reduzir o efeito negativo ocasionado pela umidade. Ainda, objetiva-se desenvolver um dispositivo miniaturizado para acoplagem desse sensor. A esfera oca de ZnO (H-ZnO) foi sintetizada por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas seguido de calcinação. As heteroestruturas de NiS-H-ZnO foram produzidas pela deposição de nanofolhas de NiS nas estruturas H-ZnO usando tioacetamida e acetato de níquel (II) tetrahidrato como precursores de NiS. Em atmosfera seca, o H-ZnO puro apresenta a melhor resposta de detecção de butanona, 705,3 para 100 ppm, seguido pela heteroestrutura 5%-NiS-H-ZnO com uma resposta de 123,8. No entanto, a seletividade de 5%-NiS-H-ZnO é muito maior e atinge um valor de 12,9, que é mais de quatro vezes maior do que a seletividade do H-ZnO puro (3,1). Além disso, o desempenho em ambientes úmidos mostra que as heteroestruturas de NiS sofrem menos efeito da umidade. As respostas para 100 ppm de butanona sob 55% de umidade relativa foram 40,2 e 23,7 para 5%-NiS-H-ZnO e H-ZnO puro, respectivamente. Portanto, o sensor de butanona desenvolvido demonstrou excelente resposta, seletividade e uma possibilidade promissora para seu uso prático em dispositivos de detecção em condições reais de umidade. Assim, foi desenvolvido um protótipo miniaturizado, baseado em um microcomputador (Raspberry Pi 4), para utilização deste sensor na aplicação prática de detecção de butanona.

Palavras-chave: Sensores. Óxidos metálicos. Sulfetos. Heterojunção. Miniaturização.

ABSTRACT

Developing a material to detect volatile organic compounds (VOC) is no longer a challenge, despite its great interest. The difficulty is linked to the developing of a material that does not suffer from interferences, such as humidity, other gases or volatiles present in the analyzes. In this sense, this work focuses on developing zinc oxide (ZnO) hollow spheres and modifying them in a new way with nickel (II) sulfide nanosheets (NiS), a material barely studied in the literature, to increase selectivity detection of butanone and reduce the negative effect caused by humidity, in addition to developing a miniaturized device for coupling this sensor. The ZnO hollow sphere (H-ZnO) was synthesized via a microwave-assisted solvothermal method followed by calcination. The NiS-H-ZnO heterostructures were produced by the deposition of NiS nanosheets on H-ZnO using thioacetamide and nickel (II) acetate tetrahydrate as NiS precursors. Under dry conditions, pure H-ZnO presents the best sensing response of 705.3 to 100 ppm of butanone followed by the 5%-NiS-H-ZnO heterostructure with a response of 123.8. However, the selectivity of 5%-NiS-H-ZnO improves and reaches a value of 12.9, which is more than four times higher than the selectivity of pure H-ZnO (3.1). Furthermore, the performance under humidity atmospheres shows that NiS heterostructures suffer less effect of the humidity. The responses to 100 ppm of butanone under 55% of relative humidity were 40.2 and 23.7 for 5%-NiS-H-ZnO and pure H-ZnO, respectively. Therefore, the developed butanone sensor demonstrated excellent response, selectivity, and a promising possibility for its practical use in detection devices in real humidity conditions. Thus, a miniaturized prototype was developed, based on a microcomputer (Raspberry Pi 4), for the use of this sensor in the practical application of butanone detection.

Keywords: Sensors. Metal oxides. Sulfides. Heterojunction. Miniaturization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema ilustrativo de VOCs sendo gerados e sendo exalados na respiração bem como a comparação da detecção desses VOCs por GC-MS ou por sensores à base de SMOs.	10
Figura 2 - Exemplo de estrutura oca onde moléculas do analito (esferas amarelas) reagem e se oxidam na presença de espécies de oxigênio ionosorvidas (esferas azuis) na superfície da estrutura.....	15
Figura 3 - Mecanismo da formação da região de depleção da heterojunção p-n antes e depois do contato de semicondutores do tipo-n (ex.: In_2O_3) com semicondutores do tipo-p (ex.: NiS).	16
Figura 4 - Figura representativa da Raspberry Pi 4B.	19
Figura 5 - Esquema do sistema para medidas de sensor de VOCs. (a) Cilindro de ar; (b) controlador de fluxo; (c) Erlenmeyer contendo atmosfera com umidade controlada; (d) tubo de cerâmica; (e) forno tubular; (f) eletrodo interdigital de alumina contendo amostra depositada; (g) termopar; (h) controlador de temperatura PID; (i) Keithley 2400; (j) seringa para injeção do VOC; (k) visualização da variação de resistência com o tempo e resposta do sensor na tela do computador.	24
Figura 6 - (a) Padrões de DRX do H-ZnO puro e das heteroestruturas de NiS -H-ZnO com diferentes composições de NiS . (b) Padrões de DRX de H-ZnO obtidos em diferentes temperaturas e tempos de síntese. H-ZnO (140 °C, 2h), H-ZnO-2 (120 °C, 2h), H-ZnO-3 (140 °C, 4h) e H-ZnO-4 (160 °C, 2h).	27
Figura 7 - Imagens de FEG-SEM em diferentes magnificações das amostras puras sintetizadas, H-ZnO, H-ZnO-2, H-ZnO-3 e H-ZnO-4.	28
Figura 8 - Imagens de FEG-SEM da amostra H-ZnO em diferentes regiões e magnificações.	29
Figura 9 - Imagens de FEG-SEM das heteroestruturas sintetizadas com diferentes concentrações de NiS e EDX da amostra 5%- NiS -H-ZnO.	30
Figura 10 - (a) imagem de TEM, (b) HRTEM e (c) SAED da amostra H-ZnO. (d-f) Imagens de TEM da amostra 5%- NiS -H-ZnO.	32
Figura 11 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier das amostras H-ZnO e 5%- NiS -H-ZnO	33
Figura 12 - (a) Amplo espectro de XPS das amostras H-ZnO e 5%- NiS -H-ZnO. Espectro XPS de alta resolução de (b) Zn 2p, (c) O 1s, (d) Ni 2p e (e) S 2p da amostra 5%- NiS -H-ZnO. Espectro XPS de alta resolução de (f) Zn 2p e (g) O 1s da amostra H-ZnO.	35
Figura 13 - Esquema ilustrado da formação de esferas ocas de ZnO e as heteroestruturas com nanofolhas de NiS	36
Figura 14 - Seletividade da amostra H-ZnO, expondo o material a 100 ppm de diferentes VOCs na faixa de temperatura de 200-500 ° C em atmosfera seca.	38
Figura 15 - (a) Respostas para 100 ppm de butanona em função da temperatura para H-ZnO e para as heteroestruturas de NiS -H-ZnO em atmosfera seca. (b) Resistência no ar limpo em função da temperatura para H-ZnO e para as heteroestruturas NiS -H-ZnO em atmosfera seca.	39

Figura 16 - Respostas para diferentes VOCs a 350 °C para H-ZnO e para as heteroestruturas de NiS-H-ZnO em atmosfera seca.	40
Figura 17 - Gráfico radar mostrando a razão seletividade das amostras H-ZnO, 1%-NiS-H-ZnO, 5%-NiS-H-ZnO, 10%-NiS-H-ZnO e 20%-NiS-H-ZnO em função da temperatura em atmosfera seca.	41
Figura 18 - Respostas para 100 ppm de butanona das amostras H-ZnO e 5%-NiS-H-ZnO a 350 °C em 0, 25, 55, 71 e 98% de UR medida à temperatura ambiente.	44
Figura 19 - Respostas para diferentes concentrações de butanona a 350 °C e 55% de UR para (a) H-ZnO e (b) 5%-NiS-H-ZnO. As inserções em (a) e (b) mostram as respostas para baixas concentrações de butanona (100 ppb e 1 ppm).	45
Figura 20 - Repetibilidade do sensor 5%-NiS-H-ZnO exposto 20 vezes a 20 ppm de butanona. A média das medições é igual a $14,8 \pm 1,4$	46
Figura 21 - (a) Modelo de banda de formação da região de depleção da heterojunção p-n antes e depois do contato de ZnO (tipo-n) com NiS (tipo-p). (b) Modelo estrutural do H-ZnO modificado com nanofolhas de NiS no ar e na atmosfera de VOC.	48
Figura 22 - Esquema geral de montagem do protótipo miniaturizado do sistema de medidas e esquema elétrico com todos os componentes, respectivamente. Os itens que compõem a montagem estão descritos na seção 4.7	49
Figura 23 - Desenho técnico da caixa onde foram alocados o display, botões de controle do protótipo, controle de temperatura e resistores.	50
Figura 24 - Desenho técnico da câmara de medida sensora.	51
Figura 25 - Fotos digitais reais do protótipo miniaturizado do sistema de medidas sensoras. As figuras a e b demonstram a parte central do protótipo, onde encontram-se o microcomputador (Raspberry Pi), c) e d) é apresentada a caixa contendo a parte de controle do protótipo e por fim, as figuras e) e f) a câmara de medidas, onde é possível ver o eletrodo e o filamento de Ni-Cr.	52
Figura 26 - (a) Esquema de um divisor de tensão e a fórmula matemática. (b) Esquema elétrico do sensor comercial.	53
Figura 27 - Respostas para diferentes concentrações de butanona a 350 °C e 55% de UR para 5%-NiS-H-ZnO.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das propriedades sensoras de diferentes materiais reportados na literatura para detecção de butanona.

42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplado com acessório de reflectância total atenuada, do inglês Fourier transform infrared

BET – Brunauer–Emmett–Teller

VOC – Compostos orgânicos voláteis, do inglês Volatile organic compounds

DRX – Difractometria de raios X

EDX – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

EG – Etilenoglicol

FEG – Canhão de emissão de campo, do inglês field emission gun

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Ox-GO – Óxido de grafite reoxidado

SMO – Óxidos metálicos semicondutores SMOs, do inglês semiconducting metal oxides

ppm – Partes por milhão

ppb – Partes por bilhão

PTFE – Politetrafluoroetileno

SAED – Difração de elétrons da área selecionada, do inglês selected area electron diffraction

UR – Umidade relativa

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês X-ray photoelectron spectroscopy

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	11
2.1 Compostos Orgânicos Voláteis.....	11
2.2 Óxidos Metálicos Semicondutores como Sensores	12
2.3 Estruturas Ocas.....	14
2.4 Heteroestruturas à Base de Sulfetos de Metais de Transição Semicondutores ...	15
2.5 Método Solvotérmico Assistido por Micro-ondas Para obtenção de Estruturas Ocas	17
2.6 Protótipos, Dispositivos Sensores e Impressão 3D	18
3 OBJETIVOS	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 Reagentes	20
4.2 Instrumentos.....	20
4.3 Síntese de estruturas ocas de ZnO (H-ZnO).....	21
4.4 Síntese de Heteroestruturas p-n à Base de ZnO e NiS (NiS-H-ZnO).....	22
4.5 Preparo dos Sensores e Sistema de Caracterização Elétrica	23
4.6 Desenvolvimento de Câmara para Medidas Sensoras Feita em Impressora 3D.....	25
4.7 Prototipagem de um Sistema de Medidas Sensoras Miniaturizado	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Materiais	26
5.1.1 Difractometria de Raios X	26
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão.....	27
5.1.3 Espectrofotometria na Região do Infravermelho.....	32
5.1.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	33
5.1.6 Mecanismo de Formação das Estruturas Ocas	36
5.2 Propriedades como Sensor de VOCs.....	37
5.2.1 Seletividade e temperatura ótima.....	37
5.2.2 Desempenho como sensor de butanona em umidade	43
5.2.3 Heterojunção p-n e modelos de detecção de VOC	47
5.3 Prototipagem e Miniaturização do Sistema de Medidas	48
6 CONCLUSÃO.....	71
REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Aliado ao crescente avanço das indústrias está a preocupação com os possíveis contaminantes gerados nos processos industriais e, conseqüentemente, com a saúde da população. Um ar limpo e livre de contaminantes é essencial para o bem-estar da população e para preservação ambiental. O nariz humano é um órgão com um sistema complexo que detecta diversos tipos de compostos e consegue diferenciá-los, porém é incapaz de distinguir concentrações.¹ Nesse sentido, a necessidade de detectar compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *volatile organic compounds*) tóxicos e nocivos gerados em processos industriais e ambientes é essencial, sendo necessário um sistema diferente do nariz humano para tal tarefa, com precisão e baixos limites de detecção.

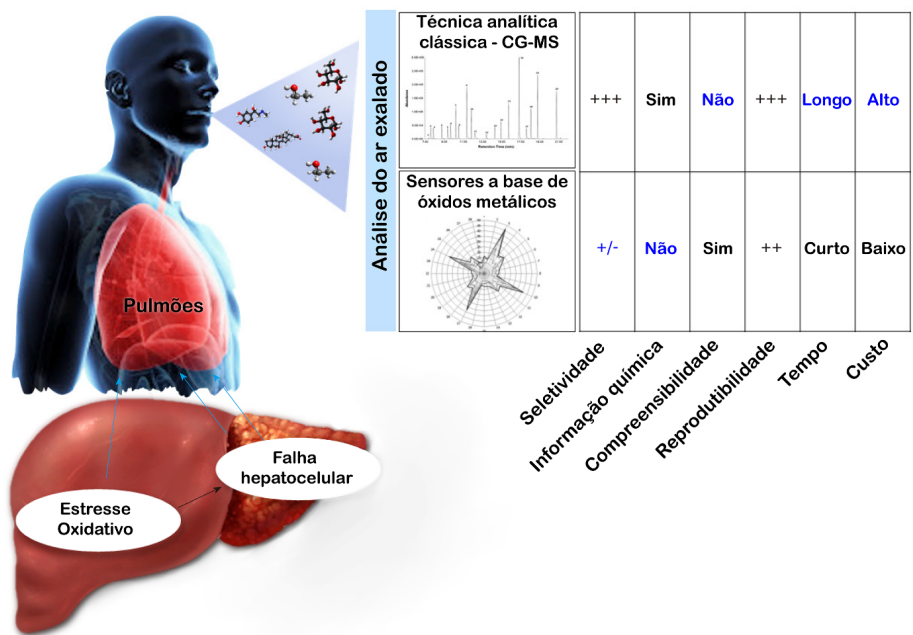
Além de problemas associados a saúde humana causados por VOCs tóxicos, análises recentes do ar exalado demonstraram uma potencial aplicação para o diagnóstico não invasivo de doenças fazendo a associação aos VOCs.²⁻⁶ Alguns compostos demonstraram ser eficientes biomarcadores de doenças, como diabetes⁷, câncer de ovário⁸, cirrose⁹ e câncer de pulmão.¹⁰ Técnicas robustas são eficientes para analisar e detectar esses compostos em concentrações baixas, como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), no entanto não permitem análises em tempo real, tem um alto valor associado às análises e não permitem ser miniaturizadas.

Uma alternativa é o uso de óxidos metálicos semicondutores (SMOs, do inglês *semiconducting metal oxides*) como sensores de gás, que se destacam por serem de fácil produção e com baixo custo, permitem a confecção de dispositivos portáteis e de tamanho compacto, e sua aplicação é descomplicada.^{1,11-15} A **Figura 1** ilustra a produção de VOCs no organismo sendo exalados na respiração e uma comparação entre a detecção por GC-MS e utilizando sensores à base de SMOs. Entre os SMOs, o ZnO é um importante semicondutor do tipo-n com diversas vantagens sobre tantos óxidos metálicos, entre elas seu baixo custo, fácil fabricação e alta

sensibilidade aos VOCs.^{16–20} No entanto, apresenta uma alta temperatura de trabalho e baixa seletividade. Uma das formas de se contornar tais limitações é o controle morfológico das estruturas de ZnO. Resultados com estruturas ocas de ZnO demonstraram uma alta seletividade do material bem como diminuição da temperatura ótima de trabalho. Esse efeito é explicado pela capacidade das moléculas do analito de se difundirem pelas estruturas ocas, possuindo uma maior área de contato e uma maior reatividade.²¹

Além do controle morfológico, a fabricação de compósitos pela modificação de SMOs do tipo-n com semicondutores do tipo-p tem sido proposta para melhora das propriedades do material como sensor^{22–24}. A junção p-n formada acarreta em melhoras na seletividade do material, bem como na diminuição da resposta por interferentes como gases oxidantes e umidade.^{25–29} O semicondutor NiS do tipo-p tem seu destaque devido à sua alta condução elétrica, baixo custo e baixa toxicidade.^{30–32} Além disso, a modificação de SMOs do tipo-n com NiS demonstrou uma melhora da performance do material para a detecção de VOCs.³⁰

Figura 1 - Esquema ilustrativo de VOCs sendo gerados e sendo exalados na respiração bem como a comparação da detecção desses VOCs por GC-MS ou por sensores à base de SMOs.



Fonte: Adaptado da referência.³³

6 Conclusão

Em resumo, foi possível sintetizar esferas ocas de ZnO e modificá-las com NiS, um material pouco estudado na literatura. Constatou-se que, embora as heteroestruturas NiS-H-ZnO não atinjam uma resposta tão elevada quanto a amostra pura, a modificação com a quantidade ideal de 5% de NiS é essencial para superar as desvantagens da amostra H-ZnO.

Os experimentos de detecção de VOC mostraram que o H-ZnO tem excelente sensibilidade as VOCs testados, mostrando uma resposta máxima a 100 ppm de butanona de 705,3 a 350 °C. Porém, duas limitações foram evidenciadas, a baixa taxa de seletividade (3,1) e um efeito extremamente negativo da umidade, resultando em uma resposta de 23,7 a 100 ppm de butanona em uma UR de 55%.

Em contrapartida, a heteroestrutura 5%-NiS-H-ZnO apresentou excelente razão de seletividade (12,9) e baixa influência da umidade, apresentando respostas superiores ao H-ZnO na presença de umidade, chegando a uma resposta de 40,2 a 100 ppm de butanona em uma UR de 55%. Tais melhorias são atribuídas ao efeito sinérgico promovido pela junção p-n entre NiS e H-ZnO, formando um novo material com propriedades aprimoradas. Além disso, esta nova heteroestrutura possui características para ser aplicada em condições reais como um sensor de butanona altamente seletivo e, conseqüentemente, para o desenvolvimento de dispositivos e produtos.

Tendo isso em mente, foi desenvolvido um protótipo do sistema de medidas sensoras miniaturizado, utilizando-se uma Raspberry Pi. Para compartimentar o sistema, câmaras e caixas foram projetadas e impressas em impressora 3D. Foi desenvolvido um sistema de aquecimento pontual para atingir a temperatura ótima de trabalho do 5%-NiS-H-ZnO, utilizando filamentos de Ni-Cr. Foram realizadas novas medidas sensoras no protótipo miniaturizado, obtendo-se resultados muito próximos daqueles obtidos em equipamento de bancada, sendo assim possível a sua aplicação prática e confirmando o sucesso deste trabalho, onde foram atingidos todos os objetivos.

REFERÊNCIAS

1. SUN, Y.-F. *et al.* Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors* **12**, 2610–2631 (2012).
2. ROSS, B. M. Sub-parts per billion detection of trace volatile chemicals in human breath using selected ion flow tube mass spectrometry. *BMC Res. Notes* **1**, 41 (2008).
3. XU, Z. Q. *et al.* A nanomaterial-based breath test for distinguishing gastric cancer from benign gastric conditions. *Br. J. Cancer* **108**, 941–950 (2013).
4. VAN DEN VELDE, S., QUIRYNEN, M., VAN HEE, P. & VAN STEENBERGHE, D. Halitosis associated volatiles in breath of healthy subjects. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **853**, 54–61 (2007).
5. PEREIRA, J. *et al.* Breath analysis as a potential and non-invasive frontier in disease diagnosis: An overview. *Metabolites* **5**, 3–55 (2015).
6. LI, W., LIU, Y., LIU, Y., CHENG, S. & DUAN, Y. Exhaled isopropanol: new potential biomarker in diabetic breathomics and its metabolic correlations with acetone. *RSC Adv.* **7**, 17480–17488 (2017).
7. QIAO, Y. *et al.* Breath Ketone Testing: A New Biomarker for Diagnosis and Therapeutic Monitoring of Diabetic Ketosis. *Biomed Res. Int.* **2014**, 1–5 (2014).
8. KAHN, N., LAVIE, O., PAZ, M., SEGEV, Y. & HAICK, H. Dynamic Nanoparticle-Based Flexible Sensors: Diagnosis of Ovarian Carcinoma from Exhaled Breath. *Nano Lett.* **15**, 7023–7028 (2015).
9. FERNÁNDEZ DEL RÍO, R. *et al.* Volatile Biomarkers in Breath Associated With Liver Cirrhosis - Comparisons of Pre- and Post-liver Transplant Breath Samples. *EBioMedicine* **2**, 1243–1250 (2015).
10. KNIPP, R. J., LI, M., BOUSAMRA, M., FU, X.-A. & NANTZ, M. H. Noninvasive detection of lung cancer using exhaled breath. *Cancer Med.* **3**, 174–181 (2013).
11. YAMAZOE, N. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors Actuators B Chem.* **108**, 2–14 (2005).

12. WANG, C., YIN, L., ZHANG, L., XIANG, D. & GAO, R. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. *Sensors* **10**, 2088–2106 (2010).
13. KIM, Y. S. *et al.* Room-temperature semiconductor gas sensor based on nonstoichiometric tungsten oxide nanorod film. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 1–3 (2005).
14. VESSALLI, B. A., ZITO, C. A., PERFECTO, T. M., VOLANTI, D. P. & MAZON, T. ZnO nanorods/graphene oxide sheets prepared by chemical bath deposition for volatile organic compounds detection. *J. Alloys Compd.* **696**, 996–1003 (2017).
15. ZHENG, L., BI, W., JIN, Z. & LIU, S. Synthesis of hierarchical shell-core SnO₂ microspheres and their gas sensing properties. *Chinese Chem. Lett.* **31**, 2083–2086 (2020).
16. LIU, C. *et al.* Acetone gas sensor based on NiO/ZnO hollow spheres: Fast response and recovery, and low (ppb) detection limit. *J. Colloid Interface Sci.* **495**, 207–215 (2017).
17. XU, Q. *et al.* Near room-temperature triethylamine sensor constructed with CuO/ZnO P-N heterostructural nanorods directly on flat electrode. *Sensors Actuators, B Chem.* **225**, 16–23 (2016).
18. ZHU, L., ZENG, W., YE, H. & LI, Y. Volatile organic compound sensing based on coral rock-like ZnO. *Mater. Res. Bull.* **100**, 259–264 (2018).
19. YOON, J.-W., HONG, Y. J., CHAN KANG, Y. & LEE, J.-H. High performance chemiresistive H₂S sensors using Ag-loaded SnO₂ yolk-shell nanostructures. *RSC Adv.* **4**, 16067 (2014).
20. PURBIA, R. & PARIA, S. Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications. *Nanoscale* **7**, 19789–19873 (2015).
21. LI, Y. *et al.* Soft-templated formation of double-shelled ZnO hollow microspheres for acetone gas sensing at low concentration/near room temperature. *Sensors Actuators B Chem.* **273**, 751–759 (2018).
22. WANG, D. *et al.* The catalytic-induced sensing effect of triangular CeO₂ nanoflakes for enhanced BTEX vapor detection with conventional ZnO gas sensors. *J. Mater. Chem. A* **8**, 11188–11194 (2020).
23. WANG, P. *et al.* Construction of Hierarchical α -Fe₂O₃/SnO₂ Nanoball

- Arrays with Superior Acetone Sensing Performance. *Adv. Mater. Interfaces* **2001831**, 1–10 (2020).
24. LIU, A. *et al.* The gas sensor utilizing polyaniline/ MoS₂ nanosheets/ SnO₂ nanotubes for the room temperature detection of ammonia. *Sensors Actuators B Chem.* **332**, 129444 (2021).
 25. MILLER, D. R., AKBAR, S. A. & MORRIS, P. A. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review. *Sensors Actuators, B Chem.* **204**, 250–272 (2014).
 26. KIM, H.-J. & LEE, J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors Actuators B Chem.* **192**, 607–627 (2014).
 27. SAGADE, A. A. & SHARMA, R. Copper sulphide (Cu_xS) as an ammonia gas sensor working at room temperature. *Sensors Actuators B Chem.* **133**, 135–143 (2008).
 28. HU, Z. Da *et al.* Cobalt monosulfide nanofibers: ethanol sensing and magnetic properties. *Rare Met.* (2021) doi:10.1007/s12598-020-01648-2.
 29. HAN, Y. *et al.* Construction of MoS₂/SnO₂ heterostructures for sensitive NO₂ detection at room temperature. *Appl. Surf. Sci.* **493**, 613–619 (2019).
 30. HUANG, X.-Y. *et al.* Enhanced gas sensing performance based on p-NiS/n-In₂O₃ heterojunction nanocomposites. *Sensors Actuators B Chem.* **304**, 127305 (2020).
 31. YU, Z. *et al.* Hexagonal NiS nanobelts as advanced cathode materials for rechargeable Al-ion batteries. *Chem. Commun.* **52**, 10427–10430 (2016).
 32. LIU, M. *et al.* Photocatalytic hydrogen production using twinned nanocrystals and an unanchored NiS_x co-catalyst. *Nat. Energy* **1**, 16151 (2016).
 33. DE VINCENTIS, A., VESPASIANI-GENTILUCCI, U., SABATINI, A., ANTONELLI-INCALZI, R. & PICARDI, A. Exhaled breath analysis in hepatology: State-of-the-art and perspectives. *World J. Gastroenterol.* **25**, 4043 (2019).
 34. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality.

- <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality> (2016).
35. MANZOLI, A. *et al.* Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness. *Sensors* **11**, 6425–6434 (2011).
 36. DEO, V. V., PATIL, D. M., PATIL, L. A. & KAUSHIK, M. P. Ultrasonically sprayed nanostructured CdSnO₃ thin films for the detection of VOC's. *Sensors Actuators, B Chem.* **196**, 489–494 (2014).
 37. TSOW, F. *et al.* A Wearable and Wireless Sensor System for Real-Time Monitoring of Toxic Environmental Volatile Organic Compounds. *IEEE Sens. J.* **9**, 1734–1740 (2009).
 38. SHIN, J., CHOI, S. J., YOUN, D. Y. & KIM, I. D. Exhaled VOCs sensing properties of WO₃ nanofibers functionalized by Pt and IrO₂ nanoparticles for diagnosis of diabetes and halitosis. *J. Electroceramics* **29**, 106–116 (2012).
 39. KISCHKEL, S. *et al.* Breath biomarkers for lung cancer detection and assessment of smoking related effects - confounding variables, influence of normalization and statistical algorithms. *Clin. Chim. Acta* **411**, 1637–1644 (2010).
 40. CHOI, S.-J. J. *et al.* Fast responding exhaled-breath sensors using WO₃ hemitubes functionalized by graphene-based electronic sensitizers for diagnosis of diseases. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 9061–9070 (2014).
 41. DI NATALE, C., PAOLESSE, R., MARTINELLI, E. & CAPUANO, R. Solid-state gas sensors for breath analysis: A review. *Anal. Chim. Acta* **824**, 1–7 (2014).
 42. EPA. Technical Overview of Volatile Organic Compounds. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>.
 43. WOLKOFF, P. Volatile Organic Compounds Sources, Measurements, Emissions, and the Impact on Indoor Air Quality. *Indoor Air* **5**, 5–73 (1995).
 44. PHILLIPS, M. *et al.* Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. Appl.* **729**, 75–88

- (1999).
45. JONES, A. E. & SUMMERS, R. L. Detection of isopropyl alcohol in a patient with diabetic ketoacidosis. *J. Emerg. Med.* **19**, 165–168 (2000).
 46. PATEL, M. K. Analysis of volatile organic compounds in breath as a potential diagnostic modality in disease monitoring. *Thesis Advisor: C*, 1–285 (2012).
 47. ANGELICA, M. D. & FONG, Y. NIH Public Access. *October* **141**, 520–529 (2008).
 48. DROZ, P. O. & GUILLEMIN, M. P. Occupational exposure monitoring using breath analysis. *J. Occup. Med.* **28**, 593–602 (1986).
 49. VAN DEN VELDE, S., NEVENS, F., VAN HEE, P., VAN STEENBERGHE, D. & QUIRYNEN, M. GC-MS analysis of breath odor compounds in liver patients. *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* **875**, 344–8 (2008).
 50. RYABTSEV, S. V, SHAPOSHNICK, A. V, LUKIN, A. N. & DOMASHEVSKAYA, E. P. Application of semiconductor gas sensors for medical diagnostics. *Sensors Actuators B Chem.* **59**, 26–29 (1999).
 51. SMITH, D., ŠPANĚL, P., FRYER, A. A., HANNA, F. & FERNS, G. A. A. Can volatile compounds in exhaled breath be used to monitor control in diabetes mellitus? *J. Breath Res.* **5**, 22001 (2011).
 52. DADAMIO, J. *et al.* Breath biomarkers of liver cirrhosis. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **905**, 17–22 (2012).
 53. BECKER, R. *et al.* Comparison of volatile organic compounds from lung cancer patients and healthy controls—challenges and limitations of an observational study. *J. Breath Res.* **10**, 046007 (2016).
 54. VESSALLI, B. A., ZITO, C. A., PERFECTO, T. M., VOLANTI, D. P. & MAZON, T. ZnO nanorods/graphene oxide sheets prepared by chemical bath deposition for volatile organic compounds detection. *J. Alloys Compd.* **696**, 996–1003 (2017).
 55. DING, J. *et al.* Synthesis of ZnO–Ag Hybrids and Their Gas-Sensing Performance toward Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 8947–8953 (2015).
 56. CHEN, Y., LI, X., LI, X., WANG, J. & TANG, Z. UV activated hollow ZnO

- microspheres for selective ethanol sensors at low temperatures. *Sensors Actuators, B Chem.* **232**, 158–164 (2016).
57. LI, J., LIU, X., CUI, J. & SUN, J. Hydrothermal Synthesis of Self-Assembled Hierarchical Tungsten Oxides Hollow Spheres and Their Gas Sensing Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 150508134226001 (2015).
 58. ZITO, C. A., PERFECTO, T. M. & VOLANTI, D. P. Impact of reduced graphene oxide on the ethanol sensing performance of hollow SnO₂ nanoparticles under humid atmosphere. *Sensors Actuators B Chem.* **244**, 466–474 (2017).
 59. XIA, S. *et al.* Hydrothermally synthesized CuO based volatile organic compound gas sensor. *RSC Adv.* **4**, 57975–57982 (2014).
 60. ZHANG, M., ZHANG, H., LI, L., TUOKEDAERHAN, K. & JIA, Z. Er-enhanced humidity sensing performance in black ZnO-based sensor. *J. Alloys Compd.* **744**, 364–369 (2018).
 61. BHATI, V. S., RANWA, S., FANETTI, M., VALANT, M. & KUMAR, M. Efficient hydrogen sensor based on Ni-doped ZnO nanostructures by RF sputtering. *Sensors Actuators, B Chem.* **255**, 588–597 (2018).
 62. SONTEA, V. *et al.* (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al heterojunctions for volatile organic compound detection. *Sensors Actuators B Chem.* **255**, 1362–1375 (2017).
 63. ZHOU, X. *et al.* Nanosheet-Assembled ZnFe₂O₄ Hollow Microspheres for High-Sensitive Acetone Sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 15414–15421 (2015).
 64. BING, Y. *et al.* Multistep synthesis of non-spherical SnO₂@SnO₂ yolk-shell cuboctahedra with nanoparticle-assembled porous structure for toluene detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **231**, 365–375 (2016).
 65. WANG, L., LOU, Z., DENG, J., ZHANG, R. & ZHANG, T. Ethanol Gas Detection Using a Yolk-Shell (Core-Shell) α -Fe₂O₃ Nanospheres as Sensing Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 13098–13104 (2015).
 66. KIM, B.-Y. *et al.* Extremely sensitive ethanol sensor using Pt-doped SnO₂ hollow nanospheres prepared by Kirkendall diffusion. *Sensors Actuators B Chem.* **234**, 353–360 (2016).

67. WANG, Q. *et al.* The enhanced CO gas sensing performance of Pd/SnO₂ hollow sphere sensors under hydrothermal conditions. *RSC Adv.* **6**, 80455–80461 (2016).
68. QU, F., JIANG, H. & YANG, M. Designed formation through a metal organic framework route of ZnO/ZnCo₂O₄ hollow core–shell nanocages with enhanced gas sensing properties. *Nanoscale* **8**, 16349–16356 (2016).
69. KIM, H.-J. *et al.* Template-free solvothermal synthesis of hollow hematite spheres and their applications in gas sensors and Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.* **21**, 6549 (2011).
70. PARK, S., AN, S., KO, H., LEE, S. & LEE, C. Synthesis, structure, and UV-enhanced gas sensing properties of Au-functionalized ZnS nanowires. *Sensors Actuators B Chem.* **188**, 1270–1276 (2013).
71. XU, X., LIU, W., KIM, Y. & CHO, J. Nanostructured transition metal sulfides for lithium ion batteries: Progress and challenges. *Nano Today* **9**, 604–630 (2014).
72. ZHANG, J., ZHANG, L., MA, X. & JI, Z. A study of constructing heterojunction between two-dimensional transition metal sulfides (MoS₂ and WS₂) and (101), (001) faces of TiO₂. *Appl. Surf. Sci.* **430**, 424–437 (2018).
73. GAO, C., HAN, Q. & WU, M. Review on transition metal compounds based counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J. Energy Chem.* **27**, 703–712 (2018).
74. LIU, W. *et al.* Ternary Transition Metal Sulfides Embedded in Graphene Nanosheets as Both the Anode and Cathode for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Chem. Mater.* **30**, 1055–1068 (2018).
75. WANG, X., FENG, J., BAI, Y., ZHANG, Q. & YIN, Y. Synthesis, Properties, and Applications of Hollow Micro-/Nanostructures. *Chem. Rev.* **116**, 10983–11060 (2016).
76. QIU, Y., XU, G. L., KUANG, Q., SUN, S. G. & YANG, S. Hierarchical WO₃ flowers comprising porous single-crystalline nanoplates show enhanced lithium storage and photocatalysis. *Nano Res.* **5**, 826–832 (2012).

77. PRIETO, G. *et al.* Hollow Nano- and Microstructures as Catalysts. *Chem. Rev.* **116**, 14056–14119 (2016).
78. LI, X. *et al.* Template-free microwave-assisted synthesis of ZnO hollow microspheres and their application in gas sensing. *CrystEngComm* **15**, 2949 (2013).
79. LIU, S. *et al.* Novel sea urchin-like hollow core–shell SnO₂ superstructures: Facile synthesis and excellent ethanol sensing performance. *Sensors Actuators B Chem.* **151**, 229–235 (2010).
80. ZHANG, H. *et al.* One-Pot Synthesis and Hierarchical Assembly of Hollow Cu₂O Microspheres with Nanocrystals-Composed Porous Multishell and Their Gas-Sensing Properties. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2766–2771 (2007).
81. YANG, Z. *et al.* Mesoporous CeO₂ Hollow Spheres Prepared by Ostwald Ripening and Their Environmental Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3354–3359 (2010).
82. LIU, B. & ZENG, H. C. Symmetric and Asymmetric Ostwald Ripening in the Fabrication of Homogeneous Core-Shell Semiconductors. *Small* **1**, 566–571 (2005).
83. XU, M., KONG, L., ZHOU, W. & HULIN LI. Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of α -MnO₂ Hollow Spheres and Hollow Urchins. (2007) doi:10.1021/JP076730B.
84. BILECKA, I. & NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* **2**, 1358 (2010).
85. LU, Y. *et al.* Microwave-hydrothermal synthesis and humidity sensing behavior of ZrO₂ nanorods. *RSC Adv.* **3**, 11707–11714 (2013).
86. CHEN, M., WANG, Z., HAN, D., GU, F. & GUO, G. Porous ZnO Polygonal Nanoflakes: Synthesis, Use in High-Sensitivity NO₂ Gas Sensor, and Proposed Mechanism of Gas Sensing. *J. Phys. Chem. C* **115**, 12763–12773 (2011).
87. WANG, Q. *et al.* Microwave assisted synthesis of hierarchical Pd/SnO₂ nanostructures for CO gas sensor. *Sensors Actuators B Chem.* **222**, 257–263 (2016).
88. WANG, Y. *et al.* Microwave-Assisted Synthesis of SnO₂ Nanosheets

- Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **118**, 25931–25938 (2014).
89. WANG, Z. *et al.* Monodisperse WO₃ hierarchical spheres synthesized via a microwave assisted hydrothermal method: time dependent morphologies and gas sensing characterization. *RSC Adv.* **4**, 23281 (2014).
 90. KOMARNENI, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. *Curr. Sci.* **85**, 1730–1734 (2003).
 91. SIMPLIFY3D. Filament Properties Table. 2021.
 92. RENGLIER, F. *et al.* 3D printing based on imaging data: Review of medical applications. *Int. J. Comput. Assist. Radiol. Surg.* **5**, 335–341 (2010).
 93. WAN, H., YIN, H., LIN, L., ZENG, X. & MASON, A. J. Miniaturized planar room temperature ionic liquid electrochemical gas sensor for rapid multiple gas pollutants monitoring. *Sensors Actuators, B Chem.* **255**, 638–646 (2018).
 94. VOLANTI, D. P., ALMEIDA, D. K. A., VARELA, J. A. & LONGO, E. D. P. Volanti, *et al.* Aparato Assitido por Micro-ondas para Síntese Hidrotérmica de Óxidos Nanoestruturados. Universidade Estadual Paulista & Universidade Federal de São Carlos (Brasil). Patente número 0815393-0, 08 Abr. 2008. *UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO MESQUITA FILHO & UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS* (2010).
 95. PERFECTO, T. M., ZITO, C. A. & VOLANTI, D. P. Room-temperature volatile organic compounds sensing based on WO₃·0.33H₂O, hexagonal-WO₃, and their reduced graphene oxide composites. *RSC Adv.* **6**, 105171–105179 (2016).
 96. PERFECTO, T. M., ZITO, C. A. & VOLANTI, D. P. Effect of NiS nanosheets on the butanone sensing performance of ZnO hollow spheres under humidity conditions. *Sensors Actuators, B Chem.* **334**, 129684 (2021).
 97. PAN, S., ZHU, J. & LIU, X. Preparation, electrochemical properties, and adsorption kinetics of Ni₃S₂/graphene nanocomposites using alkylidithiocarbonato complexes of nickel(II) as single-source precursors.

- New J. Chem.* **37**, 654–662 (2013).
98. VIOTO, G. C. N., PERFECTO, T. M., ZITO, C. A. & VOLANTI, D. P. Enhancement of 2-butanone sensing properties of SiO₂@CoO core-shell structures. *Ceram. Int.* **46**, 22692–22698 (2020).
 99. OLIVEIRA, T. N. T., ZITO, C. A., PERFECTO, T. M., AZEVEDO, G. M. & VOLANTI, D. P. ZnO twin-rods decorated with Pt nanoparticles for butanone detection. *New J. Chem.* **44**, 15574–15583 (2020).
 100. ZITO, C. A., PERFECTO, T. M., OLIVEIRA, T. N. T. & VOLANTI, D. P. Bicone-like ZnO structure as high-performance butanone sensor. *Mater. Lett.* **223**, 142–145 (2018).
 101. ZHANG, Q., ZHANG, H., XU, M., SHEN, Z. & WEI, Q. A WO₃ nanorod-Cr₂O₃ nanoparticle composite for selective gas sensing of 2-butanone. *Chinese Chem. Lett.* **29**, 538–542 (2018).
 102. JIANG, Z. *et al.* Highly sensitive and selective butanone sensors based on cerium-doped SnO₂ thin films. *Sensors Actuators B Chem.* **145**, 667–673 (2010).
 103. LIU, X., QIN, X., JI, H. & WANG, M. An enhanced butanone sensing performance of Er_{0.7}Yb_{0.3}FeO₃ material with the proper electronic structure. *J. Alloys Compd.* **772**, 263–271 (2019).
 104. ZHANG, Q., XU, M., SHEN, Z. & WEI, Q. A nanostructured Cr₂O₃/WO₃ p–n junction sensor for highly sensitive detection of butanone. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 12056–12062 (2017).
 105. COTTON, A. F., WILKINSON, G. & GAUS, P. L. *Basic inorganic chemistry*. (Wiley, 1995).