



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.

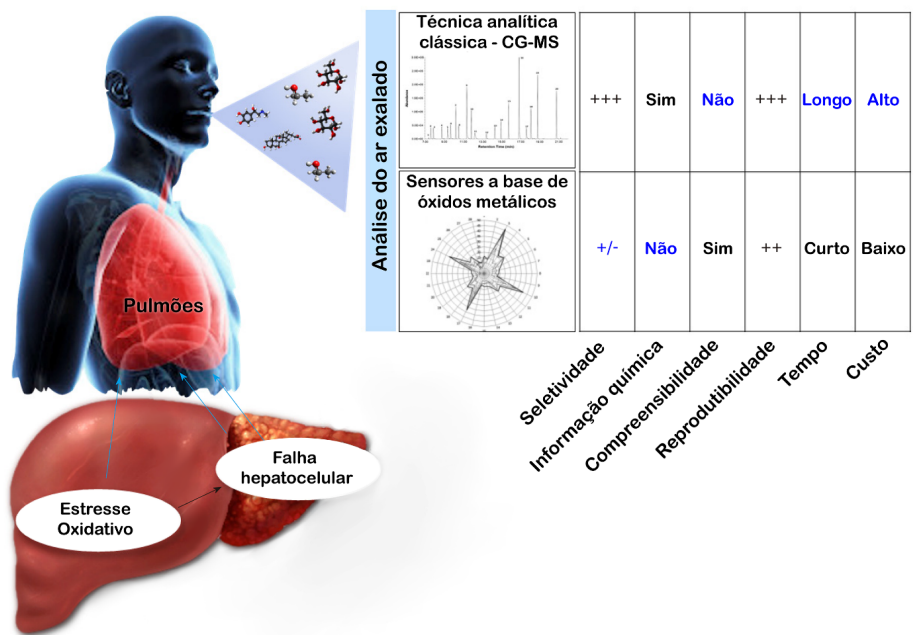
Além de problemas associados a saúde humana causados por VOCs tóxicos, análises recentes do ar exalado demonstraram uma potencial aplicação para o diagnóstico não invasivo de doenças fazendo a associação aos VOCs.²⁻⁶ Alguns compostos demonstraram ser eficientes biomarcadores de doenças, como diabetes⁷, 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

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Compostos Orgânicos Voláteis

Atualmente, os VOCs tem atraído muita atenção, pois eles estão associados ao controle da qualidade do ar,³⁴ amadurecimento de frutas,³⁵ e controle de qualidade de alimentos.³⁶ São possíveis compostos tóxicos no ambiente³⁷, ou exalados na respiração, podendo prover o diagnóstico de doenças como diabetes, halitose, câncer de pulmão, câncer de estômago, entre outros.^{3,8,38-41}

Segundo a definição da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*), VOC é qualquer composto orgânico que possua alta pressão de vapor sob condições normais de pressão e temperatura passando facilmente para o estado gasoso. Exemplo disso são os álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos de cadeia curta e aromáticos.⁴² A detecção de vapores desses compostos é de grande interesse, pois além de garantir a segurança nos ambientes, sejam eles internos ou externos, garante uma melhora na qualidade de vida das pessoas, minimiza a emissão de poluentes e garante o controle da qualidade do ar.⁴³

O ar exalado na respiração contém basicamente N₂, O₂, CO₂, água e traços de VOCs. Os VOCs encontrados na respiração estão em concentrações muito baixas, na faixa de ppb (partes por bilhão) à ppm (partes por milhão).⁴⁴ Esses VOCs podem estar correlacionados com a exposição do indivíduo a um ambiente contendo o VOC, metabólitos gerados no organismos, alimentação, vícios, e, em destaque, certas doenças.

Quando um VOC está correlacionado a uma doença, podemos chamá-lo de biomarcador. Trabalhos recentes têm sido publicados correlacionando certos VOCs com doenças, funcionando assim como biomarcadores.^{45,46} São exemplos de biomarcadores a acetona e o isopropanol associados ao diabetes,^{45,47} tolueno ao câncer de pulmão,^{2,48} e a 2-butanona à desregulação das funções do fígado, câncer de fígado,⁴⁹ e câncer de pulmão.¹⁰

Quando esses VOCs são exalados na respiração de pessoas doentes, encontram-se em concentrações acima do normal. Por exemplo, a quantidade de acetona exalada por pacientes com diabetes excede 1,8 ppm, o que é de 2–6 vezes mais elevado do que em pessoas saudáveis (0,3–0,9 ppm).^{50,51} No caso de pacientes com cirrose, câncer no fígado ou alguma desregulação do fígado, ocorre nesses pacientes uma resistência hepática à insulina. Essa resistência acarreta em um aumento de cetonas no organismo como acetona e 2-butanona, formadas durante o metabolismo de lipídios.⁵² No entanto, no caso de problemas relacionados ao fígado, as concentrações de 2-butanona são tão baixas que elas são confundidas com a absorção de 2-butanona proveniente do ambiente, devido à sua larga utilização em tintas, recobrimentos, resinas além de ser produzida por diferentes fungos, bactérias e plantas.^{5,52} Estudos tem demonstrado que 2-butanona é um excelente biomarcador para câncer de pulmão, sendo encontrado na respiração de pessoas saudáveis na concentração de 0,45 até 2,34 ppm, já pacientes com câncer de pulmão, a concentração de 2-butanona na respiração está entre 1,78 e 8,38 ppm.^{10,53} Esses valores podem sofrer alterações dependendo dos hábitos e vícios dos indivíduos, como por exemplo, ser fumante ou não.

2.2 Óxidos Metálicos Semicondutores como Sensores

Sensor é um material que possui uma camada sensível que reage com algum agente externo, e essa interação pode ser detectada e convertida em um sinal elétrico mensurável. Os SMOs apresentam essa propriedade. Esses materiais quando expostos a um gás ou VOC oxidante ou redutor, tem sua condutividade alterada, e essa mudança pode ser detectada.¹¹

Os SMOs têm sido investigados intensamente por diversos grupos que estudam sensores de gás. Sua grande atenção deve-se pelo fato desses materiais possuírem aplicação em condições brandas (baixa pressão e temperatura) a um baixo custo e com uma produção versátil, uso simplificado, possibilidade de miniaturização, além de detectar diversos gases e VOCs.^{12,13}

O funcionamento de um SMO como sensor é baseado em reações na superfície do material. Quando exposto a uma atmosfera de ar, o oxigênio (O_2) adsorve na superfície do material e retira elétrons da banda de condução do SMO, gerando espécies iônicas de oxigênio na superfície e uma camada de depleção próxima à superfície. Quando as espécies iônicas atômicas (ex.: O^- , O^{2-}) ou moleculares (ex.: O_2^-) de oxigênio reagem com gases oxidantes ou redutores, produzem uma mudança na estrutura eletrônica do material, modificando sua condução e gerando os produtos de reação.⁵⁴

Trabalhos apresentam resultados significativos na aplicação de SMOs como sensores. Por exemplo, materiais híbridos à base de bastões de ZnO e nanopartículas de Ag apresentaram grande eficiência na detecção de etanol.⁵⁵ Esferas ocas de ZnO demonstraram um bom desempenho para detecção de etanol a baixa temperatura, quando irradiados por luz ultravioleta (UV).⁵⁶ Materiais à base de WO_3 com morfologia controlada de esferas ocas têm sido aplicados como sensores de NO_2 a baixas temperaturas ($<200\text{ }^\circ\text{C}$), obtendo respostas extremamente altas para concentrações na faixa de ppb.⁵⁷ Compósitos de RGO- SnO_2 foram testados em alta concentração de umidade como sensores de etanol e apresentaram um resultado extremamente promissor.⁵⁸ Sensores à base de CuO preparados por método hidrotérmico foram aplicados como sensor de VOCs e apresentaram detecção abaixo de 1 ppm.⁵⁹

Dentre os SMOs apresentados, o ZnO é um semicondutor do tipo-n com aplicações em diversas áreas, incluindo células solares, transistores, supercapacitores e sensores de gás.¹⁷ Diversos trabalhos tem demonstrado uma vantagem significativa da utilização do ZnO. Além dos reagentes necessários para sua produção serem de fácil aquisição e de baixo custo, diversos resultados promissores têm sido apresentados com o ZnO. Por exemplo, estruturas semelhantes a corais de ZnO foram aplicados como sensores de acetona, metanol, formaldeído e metil-benzeno, apresentando respostas acima de 20 devido à sua morfologia que confere uma alta área superficial.¹⁸ A dopagem de ZnO com érbio demonstrou ser uma excelente estratégia para contornar o efeito prejudicial da umidade para o

desempenho do material como sensor, sendo associado esse efeito como característica de matérias do tipo terra-rara.⁶⁰ Quando dopado com Ni, ZnO apresentou alto desempenho para detectar gás hidrogênio em baixas concentrações (1 ppm) e em baixas temperaturas de trabalho (75 °C).⁶¹ Outras modificações com semicondutores do tipo-p vem sido estudadas para melhorar as propriedades do ZnO como sensor, devido à propriedade dos semicondutores do tipo-p diminuírem a temperatura de operação e serem inertes ao efeito prejudicial da umidade.^{26,62}

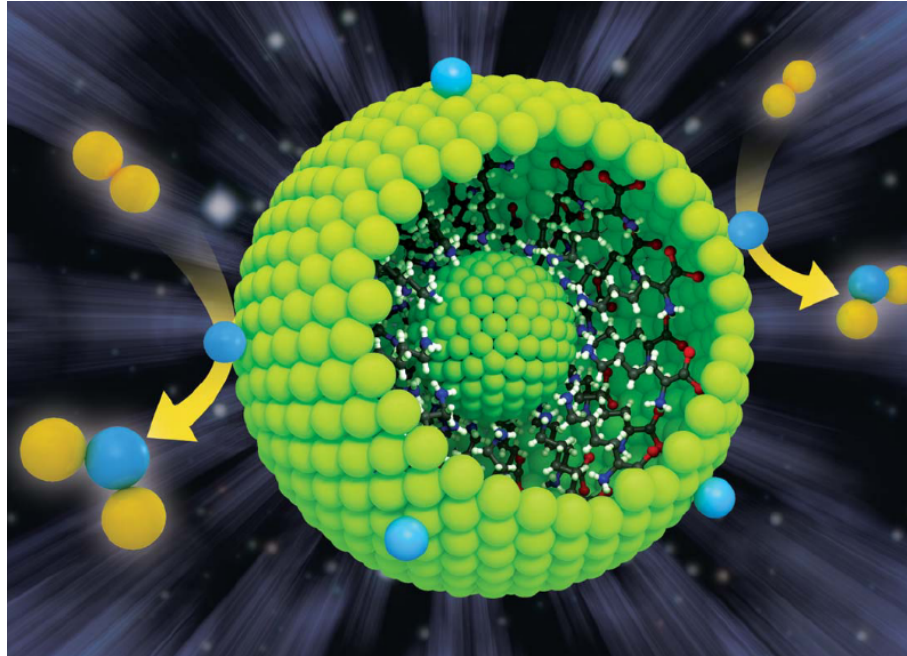
2.3 Estruturas Ocas

O funcionamento de sensores de gás é baseado em reações do analito com sua superfície, sendo assim, o desempenho do material é fortemente dependente de sua composição, tamanho de partícula, área superficial específica e morfologia.⁶³ A síntese de estruturas ocas de SMOs têm atraído grande atenção para aplicação como sensor em decorrência de sua elevada área superficial, alta relação área/volume, grande acessibilidade pelo gás analito e uma camada de depleção efetiva, conferindo ao sensor alta sensibilidade, seletividade, tempos de resposta cada vez mais curtos e boa recuperação do sinal.^{19,20}

Essas estruturas ocas de SMOs geralmente apresentam propriedades sensoras superiores às aquelas observadas para estruturas maciças, pois permite a melhor difusão do gás, além de possuir área superficial interna e externa para adsorver mais moléculas do gás analito que, conseqüentemente, resulta em um aumento de resposta.^{64,65}

A **Figura 2** ilustra um exemplo de estrutura oca funcionando como sensor de gás. Exemplos de uso dessas estruturas com respostas sensoras superiores incluem a detecção de etanol,⁶⁶ CO,⁶⁷ xileno,⁶⁸ entre outros.

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.



Fonte: Referência.⁶⁹

Estudos recentes têm demonstrado a síntese efetiva de estruturas ocas de ZnO e sua aplicação como sensor de VOCs.²¹ Além da estrutura oca, estruturas com multicascas são obtidas controlando-se apenas o tempo de síntese. Tais estruturas apresentam excelente respostas quando exposta a diversos VOCs, em destaque para acetona, apresentando resposta considerável inclusive na presença de umidades relativas de 90%.²¹

2.4 Heteroestruturas à Base de Sulfetos de Metais de Transição Semicondutores

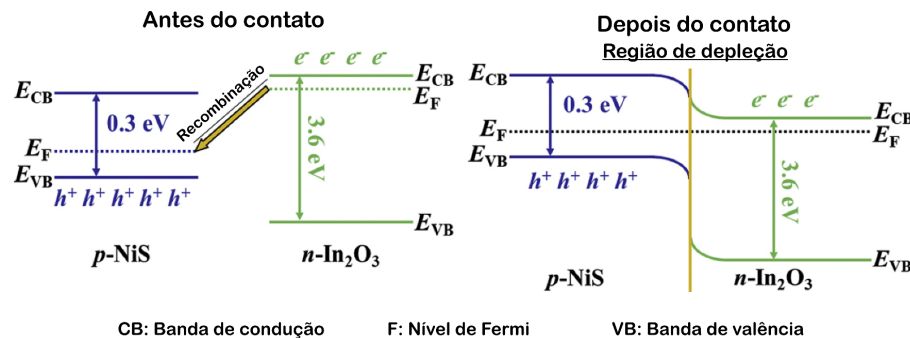
Entre as formas de melhorar as propriedades sensoras de um material, a utilização de heteroestruturas é talvez uma das mais importantes e mais utilizadas.

Semicondutores do tipo-n são amplamente utilizados frente aos do tipo-p, isso deve-se à estabilidade e aplicabilidade desses materiais. Semicondutores do tipo-p, por sua vez, podem apresentar instabilidades e

baixo desempenho, porém, possuem propriedades desejáveis intrínsecas desse tipo de material, como seletividade, baixo efeito negativo da umidade e velocidade de recuperação.²⁶ Heteroestruturas formadas por semicondutores do tipo-p e do tipo-n podem levar à formação de um novo material apresentando as qualidades de ambos, sendo essa característica chamada de efeito sinérgico. Além disso, a junção de materiais do tipo-n e do tipo-p leva à formação de uma heterojunção p-n e a formação da região de depleção. O esquema geral da formação da junção p-n é ilustrado da **Figura 3**. Essa região de depleção é responsável por um aumento geral na resistência dos materiais, o que acarreta um aumento de resposta e seletividade.

Entre os materiais possíveis para síntese de heteroestruturas, sulfetos de metais de transição (M_xS_y , $M = \text{Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sn, W, Zn}$) vem sendo extensivamente estudados e aplicados em diferentes vertentes, como sensores,⁷⁰ sensores à temperatura ambiente,²⁷ armazenamento de energia,⁷¹ foto-catálise,⁷² células solares⁷³ e super-capacitores.⁷⁴ Dentre os sulfetos de metais de transição, o NiS, um semiconductor do tipo-p, tem atraído grande atenção devido às suas propriedades únicas e alto desempenho.^{30–32} Em destaque, quando aplicado como sensor de VOCs, heteroestruturas modificadas com NiS apresentam excelente melhora na seletividade. Tal efeito se deve ao efeito sinérgico da junção p-n, além dos efeitos morfológicos.³⁰

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).



Fonte: adaptado da referência.³⁰

2.5 Método Solvotérmico Assistido por Micro-ondas Para obtenção de Estruturas Ocas

Diferentes formas de se obter essas estruturas ocas são propostas, tais como: síntese utilizando moldes duros "*hard-templates*", moldes moles "*soft-templates*" e sem o uso de moldes. A síntese sem utilização de moldes é preferível para aplicações práticas devido à redução no custo de produção, facilidade de produção em larga escala,⁷⁵ necessidade de menos etapas sintéticas, redução de impurezas no material obtido, além de não haver geração de resíduos originados dos moldes que são descartados no final do processo.²⁰ Nesse tipo de síntese, o material é seu próprio molde para formação da estrutura oca. Geralmente, o crescimento dessas estruturas ocorre pelo processo de maturação de Ostwald, onde as partículas menores são dissolvidas enquanto que as maiores crescem em uma direção preferencial.^{57,76} Por outro lado, a utilização de *soft-templates* tem demonstrado a formação de estruturas bem ordenadas e de forma facilitada.⁵⁶ Diferentemente de *hard-templates*, os *soft-templates* podem ser removidos por processos mais simples, como lavagens, evaporação ou calcinação.⁷⁷

Nesse sentido, o método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAM) tem sido proposto para a obtenção de estruturas ocas de SMOs. Como exemplo, esferas ocas de SnO_2 para detecção de CO,⁶⁷ esferas ocas de ZnO preparadas por micro-ondas aplicadas como sensor de etanol,⁷⁸ estruturas ocas de SnO_2 com morfologia de ouriços para detectar etanol,⁷⁹ microsferas ocas de Cu_2O como sensor de etanol,⁸⁰ e esferas ocas de ZnO/NiO para detecção de acetona na faixa de ppb.¹⁶ Materiais para outras aplicações também foram obtidos pelo método hidrotérmico, como esferas ocas de CeO_2 ,⁸¹ nanoesferas ocas de Co_3O_4 ,⁸² MnO_2 ,⁸³ e etc.

Ainda, estudos apontam as vantagens da cristalização de SMOs via reações SAM,⁸⁴⁻⁸⁷ onde os tempos de síntese são reduzidos em comparação ao método hidrotérmico convencional, podendo passar de horas para minutos.^{88,89} Nesse sentido, o método baseia-se no princípio da interação

homogênea das ondas eletromagnéticas com os dipolos elétricos presentes em solventes, os quais, por sua vez, promovem o rápido aquecimento dielétrico do sistema e consequentemente a elevação da pressão e o aumento da solubilidade.⁹⁰ Dentre as vantagens deste processo podem ser citadas: a formação simultânea de vários núcleos sem sofrer efeitos térmicos, a ativação seletiva do precursor alvo para iniciar a nucleação e o subsequente crescimento e a reprodutibilidade da síntese.

2.6 Protótipos, Dispositivos Sensores e Impressão 3D

Com o avanço de novas tecnologias para a produção de dispositivos, surge o ramo da impressão 3D. A impressão 3D é uma tecnologia de produção rápida de objetos em 3 dimensões a partir de um desenho digital importado de um computador. O processo de impressão 3D permite a fabricação de objetos desenvolvidos para qualquer finalidade, com quase qualquer forma, com precisão na casa dos milímetros. A diferença da impressão convencional para a impressão 3D está no material utilizado e a forma de impressão. A impressão ocorre por camadas verticais de um material polimérico no lugar da tinta. A impressora pode utilizar diferentes filamentos, como ácido polilático (PLA), Politereftalato de etileno (PET), PLA transparente, PLA flexível, filamentos de polímeros com cobre metálico etc. Podendo ser aplicada para a confecção de quase qualquer dispositivo, protótipo, porta-amostra, aliada ao seu baixo custo, volume pequeno, baixo risco de uso, e rota para desenvolvimento de produtos inovadores para o mercado.⁹¹

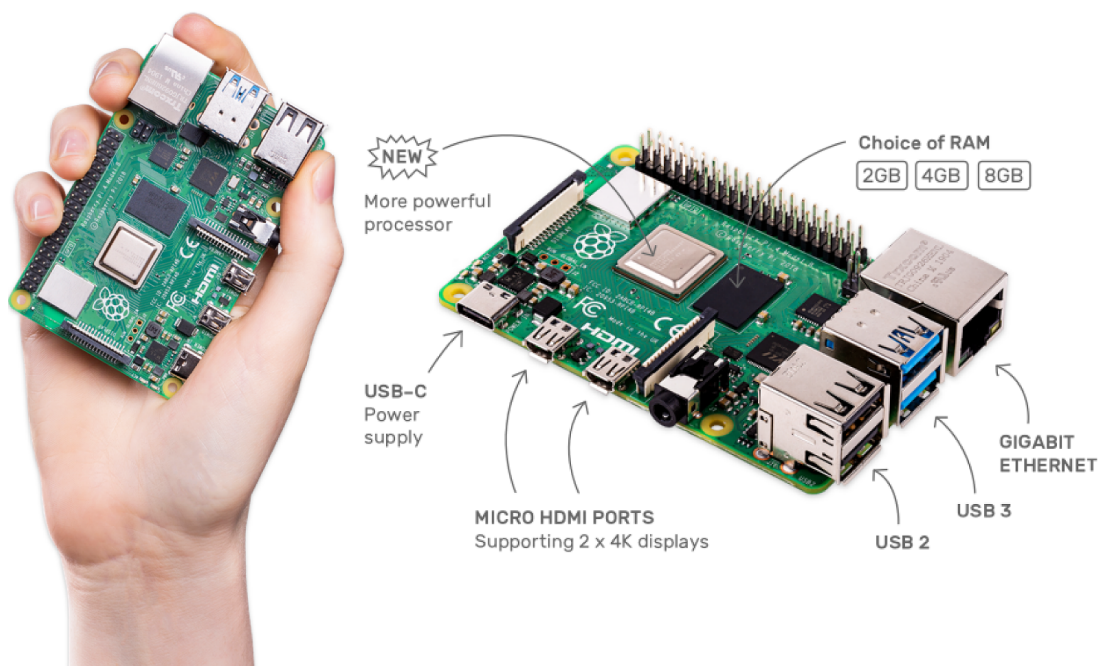
Trabalhos recentes tem demonstrado o potencial do uso de impressoras 3D no campo da medicina.⁹² No entanto, ainda são poucos os trabalhos que apresentam resultados com impressora 3D para sensores de gás ou de VOCs. Hao Wan *et al.* utilizaram a tecnologia de impressão 3D para fabricar uma câmara de gás de um dispositivo miniaturizado para monitorar gases perigosos, uma preocupação com a segurança e saúde. ⁹³

A impressora 3D tem a finalidade de produzir moldes, câmaras e carcaças. Para que um dispositivo sensor funcione, é preciso de uma fonte de

corrente contínua, um ohmímetro ou voltímetro, um processador de dados e, para alguns sensores, aquecimento. Tendo isso em mente, o desenvolvimento de um dispositivo miniaturizado necessita fazer unificadamente essas funções em um espaço confinado pequeno. Para isso, microcomputadores com saídas e entradas eletrônicas tem surgido no mercado, como Raspberry Pi e Arduino.

Raspberry Pi é um minicomputador do tamanho de um cartão de crédito que pode rodar um sistema operacional Linux, permitindo rodar editores de texto, planilhas, acessar internet, programar e executar scripts em Python, C ou Java. Além disso, a Raspberry Pi possui entradas e saídas eletrônicas, que possibilitam a prototipagem e a robótica. Também permite a anexação de diferentes tipos de sensores comerciais (gases, voláteis, umidade, temperatura, luz e som), atuadores, LEDs, dispositivos eletrônicos, visores, displays, comunicadores etc. A **Figura 4** ilustra o modelo mais recente da Raspberry Pi 4B.

Figura 4 - Figura representativa da Raspberry Pi 4B.



3 OBJETIVOS

O presente trabalho objetiva-se em avaliar o efeito da heterojunção p-n ao modificar estruturas ocas de ZnO, um semicondutor do tipo-n, com nanofolhas de NiS, um semicondutor do tipo-p, frente a suas propriedades como sensor de compostos orgânicos voláteis e também realizar a miniaturização do sistema de medidas como um dispositivo sensor aplicável.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para preparo das soluções são de grau analítico e de extrema pureza, utilizando água deionizada purificada através do sistema Milli-Q (18,2 MΩ.cm a 25 °C, Millipore).

Os reagentes utilizados foram adquiridos da Sigma-Aldrich com alto grau de pureza, sendo eles: acetato de zinco dihidratado ($\geq 99\%$), etanol (ACS $\geq 99,5$), etileno glicol (EG) ($\geq 99\%$), acetato de níquel (II) tetrahidratado ($\geq 98\%$) e tioacetamida ($\geq 98\%$).

4.2 Instrumentos

- Aparato assistido por micro-ondas para síntese hidrotérmica/solvotérmica, patente número PI0815393 operado à frequência de 2,45 GHz e 800W de potência;
- Impressora 3D Anycubic I3 Mega S utilizando filamentos de PLA (ácido poli lático) e PETG (polietileno tereftalato glicol);
- Raspberry Pi 4 B, 8GB LPDDR4 SDRAM, Quadcore 1,5 GHz
- Difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Mini Flex 300 operado com radiação Cu K α = 1,54184Å e ângulo incidência com a superfície (2 θ) de 10 a 80°, 30 kV e 10 mA;
- Espectrofotômetro na região do Infravermelho com refletância total atenuada, marca Perkin Elmer, operando na região de 400-4000cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ sendo cada espectro coletado com média de 128 scans.

- Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) K-alpha da marca Thermo Scientific utilizando fonte de Al Ka (1486,6 eV).
- Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com canhão de emissão de campo da marca JEOL, modelo 7500F operado com tensão de aceleração de 5 kV;
- Microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM 2100, fonte de emissão de LaB₆, operado em uma tensão de aceleração de 200 kV;
- Fonte medidora da marca Keithley, modelo SourceMeter 2400, para geração de tensão e medida da resistência nas medidas sensoras. Operação de 2 V;
- Termo-higrômetro portátil com sonda U.R. da marca HANNA, modelo HI 9564 para as medidas simultâneas de umidade e temperatura.

4.3 Síntese de estruturas ocas de ZnO (H-ZnO)

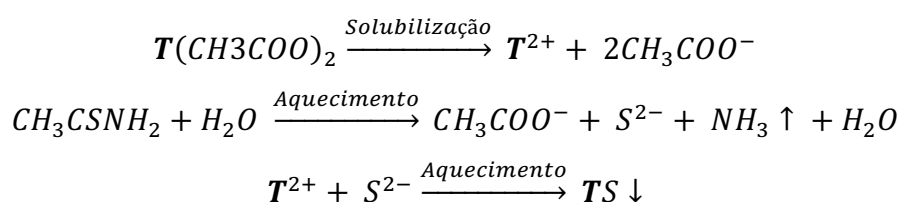
A amostra de ZnO oca (H-ZnO) foi preparada modificando o procedimento relatado na literatura.²¹ Em um béquer, 70 mL de etanol foram mantidos sob agitação e, em seguida, 5 mL de EG foram gotejados lentamente. A mistura foi mantida sob agitação durante 5 minutos para completar a formação da microemulsão etanol-EG. Em seguida, 0,6203 g de acetato de zinco di-hidratado (2,83 mmol) foi adicionado ao béquer. A mistura foi mantida sob agitação durante 30 minutos para a completa homogeneização. A solução resultante foi transferida para um reator autoclave de politetrafluoroetileno (PTFE) e aço-inox e colocada em um sistema de microondas⁹⁴ a 140 °C por 2 h para conduzir uma síntese solvotérmica assistida por microondas (SAM), seguida por resfriamento natural às condições ambientais. A etapa de resfriamento é fundamental para a obtenção da morfologia desejada. O material foi lavado três vezes com etanol e coletado por centrifugação (7500 rpm). O produto foi seco a 85 °C por 2 h. Após a secagem, o produto foi calcinado em mufla a 400 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Esta etapa é crucial para remover o

solvente orgânico ou contaminantes da síntese e obter o óxido de zinco, denominado H-ZnO.

O procedimento acima foi repetido, variando a temperatura e o tempo sob o processo SAM para avaliar seu efeito na morfologia do material. A síntese da segunda amostra foi realizada a 120 °C por 2 h (H-ZnO-2), a terceira amostra foi sintetizada a 140 °C por 4 h (H-ZnO-3), e a última amostra foi sintetizada a 160 °C por 2 h (H-ZnO-4).

4.4 Síntese de Heteroestruturas p-n à Base de ZnO e NiS (NiS-H-ZnO)

A heteroestrutura NiS-H-ZnO foi sintetizada em duas etapas. A primeira etapa consiste em sintetizar a estrutura do H-ZnO, que atuará como suporte. A segunda etapa de síntese consiste em depositar as nanofolhas de NiS na superfície H-ZnO para formar a junção p-n. A síntese de quatro diferentes heteroestruturas foi realizada para estudar diferentes composições. H-ZnO foi modificado com NiS nas concentrações de 1, 5, 10 e 20% em massa referente à massa de H-ZnO. O mecanismo de reação proposto para formação de sulfetos de metais de transição é exemplificado abaixo, onde **T** é igual a um metal de transição:



Em um processo típico, o processo de deposição foi o seguinte. A massa de H-ZnO sintetizado anteriormente foi medida (0,1731 g). A massa equivalente dos precursores para obter 5% de NiS referente à massa de H-ZnO foi calculado, 0,0237 g de acetato de níquel (II) tetra-hidratado e 0,0072 g de tioacetamida. Os reagentes foram transferidos para um béquer com 70 mL de água desionizada. A solução foi mantida sob agitação até a homogeneização completa. Em seguida, o pó de H-ZnO foi adicionado à solução, mantendo sob agitação por 5 minutos, e a mistura foi ultrasonificada

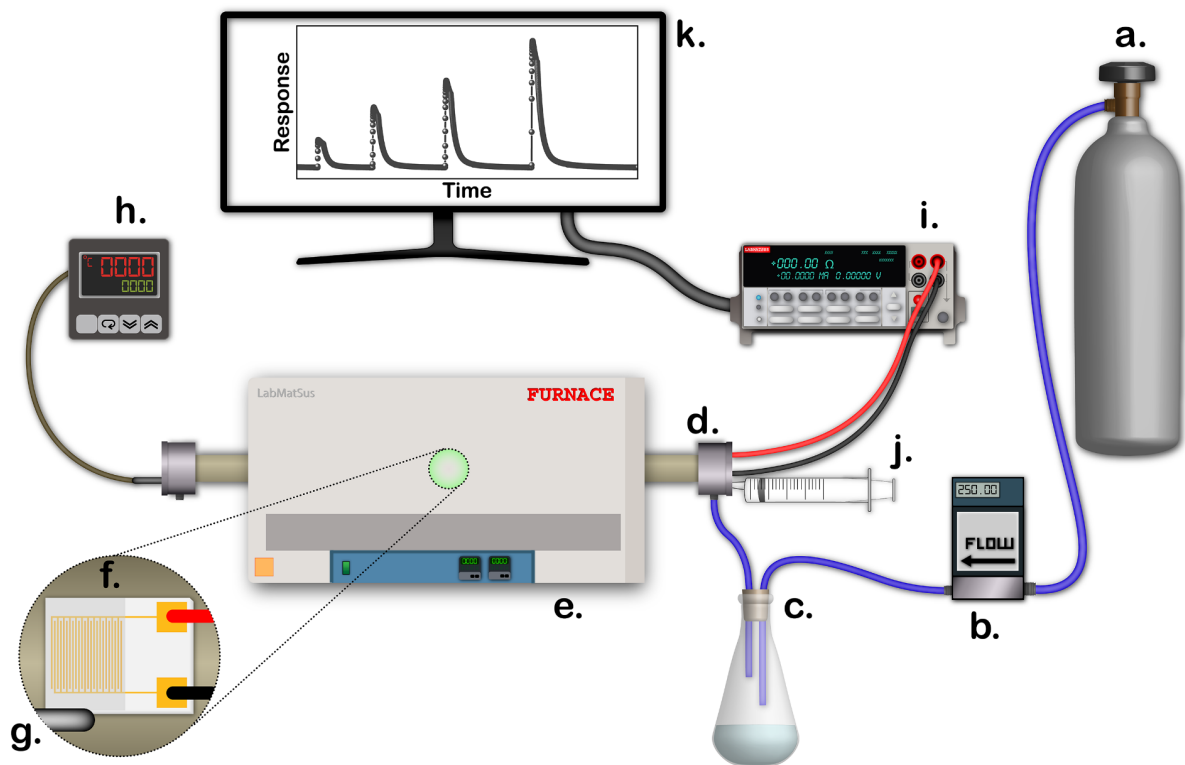
usando um banho ultrassônico por 30 min para a completa suspensão e homogeneização da mistura. A mistura foi transferida para um reator autoclave de PTFE e aço-inox e aquecida por micro-ondas a 140 °C por 30 min, seguido de resfriamento natural às condições ambientais. O produto foi lavado três vezes com água deionizada e uma vez com etanol. O material foi coletado por centrifugação (7500 rpm). O produto foi seco a 85 °C para obter a amostra 5%-NiS-H-ZnO. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção de outras heteroestruturas, onde a única diferença é a massa de acetato de níquel (II) tetrahidratado e tioacetamida utilizada para obter os percentuais equivalentes de 1, 10 e 20% de NiS.

4.5 Preparo dos Sensores e Sistema de Caracterização Elétrica

Para a fabricação dos sensores, dispersões de isopropanol contendo os pós das amostras sintetizadas foram depositadas por gotejamento, revestindo um substrato de alumina com eletrodos de Au interdigitais. O sensor foi inserido em um tubo de cerâmica e colocado em um forno tubular para fornecer o aquecimento em uma faixa de temperatura de 200-500 °C. Para obter uma atmosfera limpa no interior da câmara, um fluxo de ar puro foi aplicado ao tubo de cerâmica com uma vazão de 250 mL min⁻¹. A temperatura foi monitorada com um termopar inserido no tubo. A aplicação de tensão (2 V) e a medição da resistência (R) foram realizadas com um Keithley 2400. As concentrações de VOCs foram preparadas conforme descrito na literatura.⁹⁵ Para as medições em condições de umidade, um Erlenmeyer contendo uma atmosfera com umidade controlada foi colocado antes da entrada do fluxo de ar do tubo de cerâmica. Soluções saturadas dos sais CH₃COONa, NaBr, NaCl e K₂SO₄ foram usadas para manter a umidade relativa (UR) dentro do Erlenmeyer em temperatura ambiente (23 °C) em aproximadamente 25, 55, 71 e 98%, respectivamente. A UR e a temperatura do fluxo de ar antes da entrada da câmara de medição foram medidas usando um termohigrômetro (HANNA HI 9564). As amostras foram pré-tratadas a 400 °C por 1 h com fluxo de ar seco para eliminar qualquer contaminante na superfície do sensor. A

resposta de detecção de VOC foi definida como a razão de R_a por R_{VOC} , onde R_a é a resistência elétrica no ar limpo e R_{VOC} é a resistência quando o sensor é exposto ao VOC alvo. O layout dos testes de detecção de VOC é ilustrado na **Figura 5**.

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.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.6 Desenvolvimento de Câmara para Medidas Sensoras Feita em Impressora 3D

O protótipo de uma câmara para medidas de sensor de gás a temperatura ambiente foi desenvolvido em software de modelagem 3D e sua confecção foi realizada em impressora 3D pela extrusão de material polimérico (PLA e PETG). A câmara apresentou excelente resistência mecânica, boa vedação e viabilidade para realização de medidas elétricas (teste de sensores de gás) em temperatura ambiente e com aquecimento pontual (usando PETG). Tal protótipo teve sua patente depositada no INPI (BR 10 2019 023340 0), contando com o auxílio da Agência Unesp de Inovação (AUIN).

4.7 Prototipagem de um Sistema de Medidas Sensoras Miniaturizado

Com o intuito de miniaturizar o sistema de medidas sensoras, foi realizada a montagem de um protótipo. Visto que o sinal proveniente do sensor comercial é um sinal analógico, e as portas lógicas de leitura da Raspberry Pi só aceitam entrada digital, foi necessário o uso de um conversor analógico-digital para a montagem do sistema miniaturizado. Além disso, para realizar as medidas com a amostra desse projeto de pesquisa, foi necessário desenvolver um método de aquecimento pontual utilizando filamento de Ni-Cr. Para montagem do protótipo miniaturizado do sistema, os seguintes componentes foram utilizados:

- Base de acrílico (WorkPlate)
- Placa de ensaio (Breadboard)
- Raspberry Pi 4B
- Fonte de energia 5.1 V, 3 A
- Fonte de energia 12 V, 2 A
- Regulador de tensão ajustável LM2596 DC-DC com display
- Cabo HDMI
- Ventoinha do tipo *turbina*
- Cabos de conexão do tipo *jumper*

- LED azul
- LED amarelo
- LED vermelho
- LED verde
- LED laranja
- Chave tátil
- Resistores de 150 Ω até 10 M Ω
- Conversor analógico/digital, modelo ADS1115
- Sensor de temperatura tipo-K
- Display OLED, 0.96", 128x64 pixels, modelo SSD1306

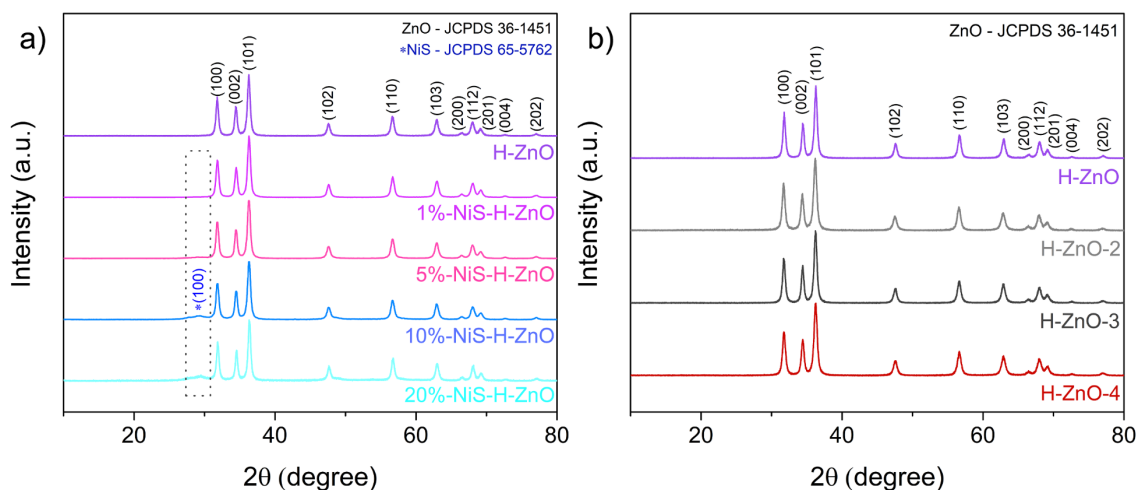
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Materiais

5.1.1 Difratometria de Raios X

Os materiais sintetizados foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X (DRX). Os padrões de DRX característicos na **Figura 6 (a)** representam as reflexões de Bragg da amostra H-ZnO e as heteroestruturas NiS-H-ZnO. Na **Figura 6 (a)**, os padrões de DRX de todas as amostras coincidem com a estrutura wurtzita hexagonal do ZnO (JCPDS 36-1451) e não apresentam alterações na estrutura cristalina. O cálculo do tamanho médio do cristalito de H-ZnO usando a equação de Scherrer é igual a 21,8 nm. Os padrões de DRX de NiS-H-ZnO nas heteroestruturas mais concentradas mostram um pequeno pico referente ao plano (100) da estrutura hexagonal de NiS (JCPDS 65-5762). A baixa intensidade do pico de NiS é explicada pela distribuição do NiS que está homogeneamente disperso nas amostras, dificultando a difração dos planos de forma eficiente. Além disso, o ZnO, que está em maior quantidade nas amostras, apresenta uma cristalinidade muito maior e consequentemente maior intensidade de difração, ocultando os picos de NiS. Nenhum outro pico de fases secundárias é observado.

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).



Fonte: Adaptado da referência %, elaborado pelo autor.

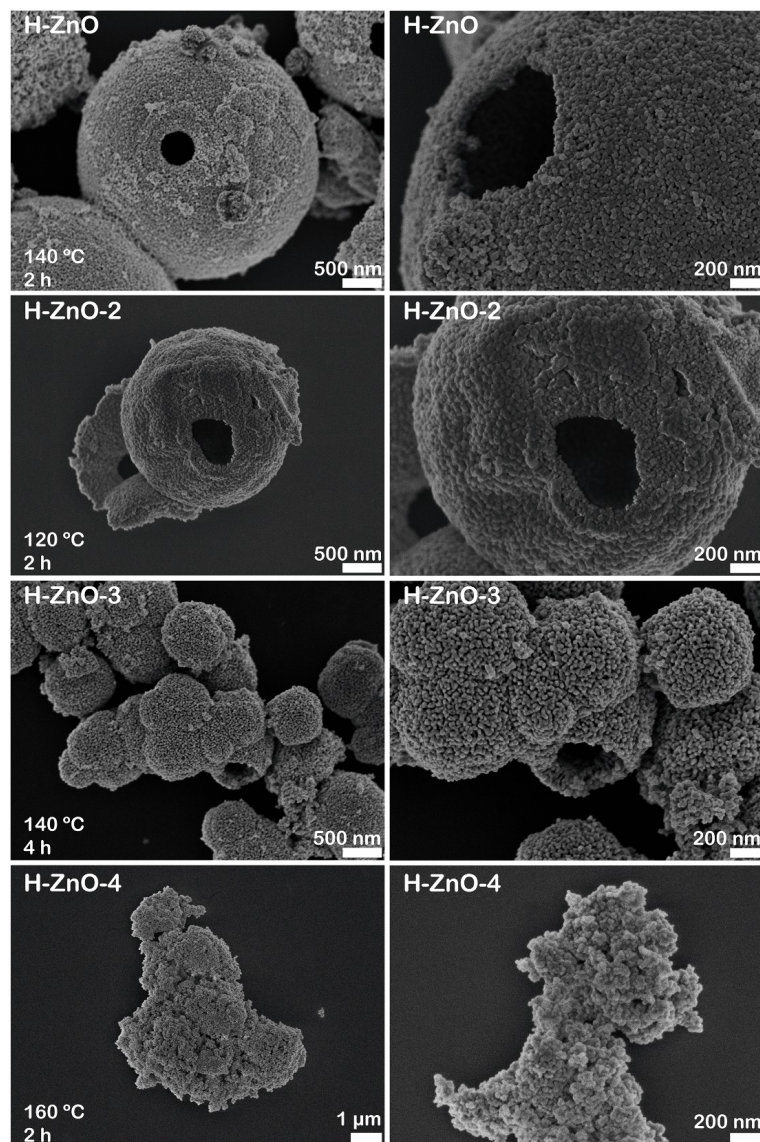
Os padrões de DRX das amostras H-ZnO-2, H-ZnO-3 e H-ZnO-4, correspondentes a diferentes tempos de síntese e temperatura, em comparação com H-ZnO são mostrados na **Figura 6 (b)**. As estruturas cristalinas das três amostras são as mesmas do H-ZnO, e nenhuma mudança foi observada.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

Com a microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM) elucidou as morfologias das amostras puras de ZnO, conforme mostrado na **Figura 7**. Analisando as imagens obtidas na **Figura 7**, podemos ver que o método aplicado é eficiente para a formação de estruturas esféricas ocas. As amostras H-ZnO e H-ZnO-3, ambas sintetizadas a 140 °C, apresentaram a morfologia de esfera oca hierárquica melhor formada, mas o H-ZnO-3 apresenta uma casca mais espessa, provavelmente devido ao maior tempo de síntese (4 h). Para a amostra H-ZnO-2, a formação de estruturas ocas também é observada. No entanto, as nanopartículas que formam a estrutura hierárquica não parecem ter boa uniformidade. A

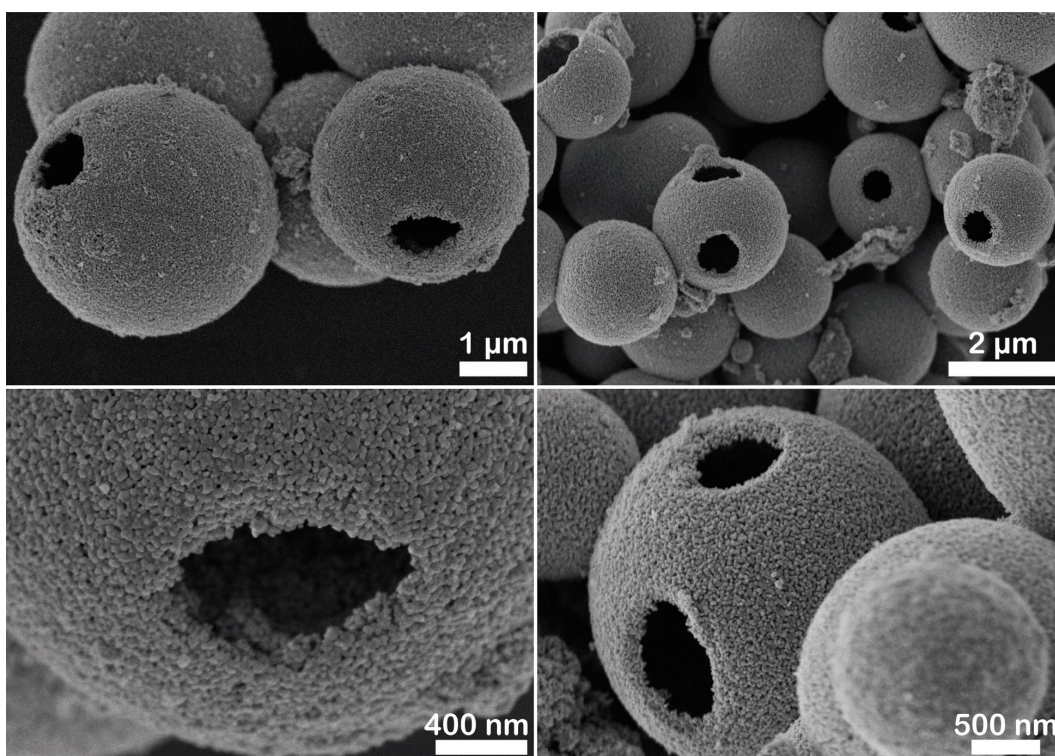
explicação mais plausível para este caso é que a temperatura de síntese (120 °C) foi insuficiente para organizar as estruturas. Ao aumentar a temperatura para 160 °C para obter a amostra de H-ZnO-4, temos nanopartículas bem formadas dispostas como aglomerados sem uma morfologia definida. Portanto, o tempo e a temperatura aplicados para obter a amostra de **H-ZnO** foram escolhidos como a síntese ideal, e esta será a única amostra pura discutida daqui para frente.

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.



Fonte: Referência %, elaborado pelo autor.

Figura 8 - Imagens de FEG-SEM da amostra H-ZnO em diferentes regiões e magnificações.

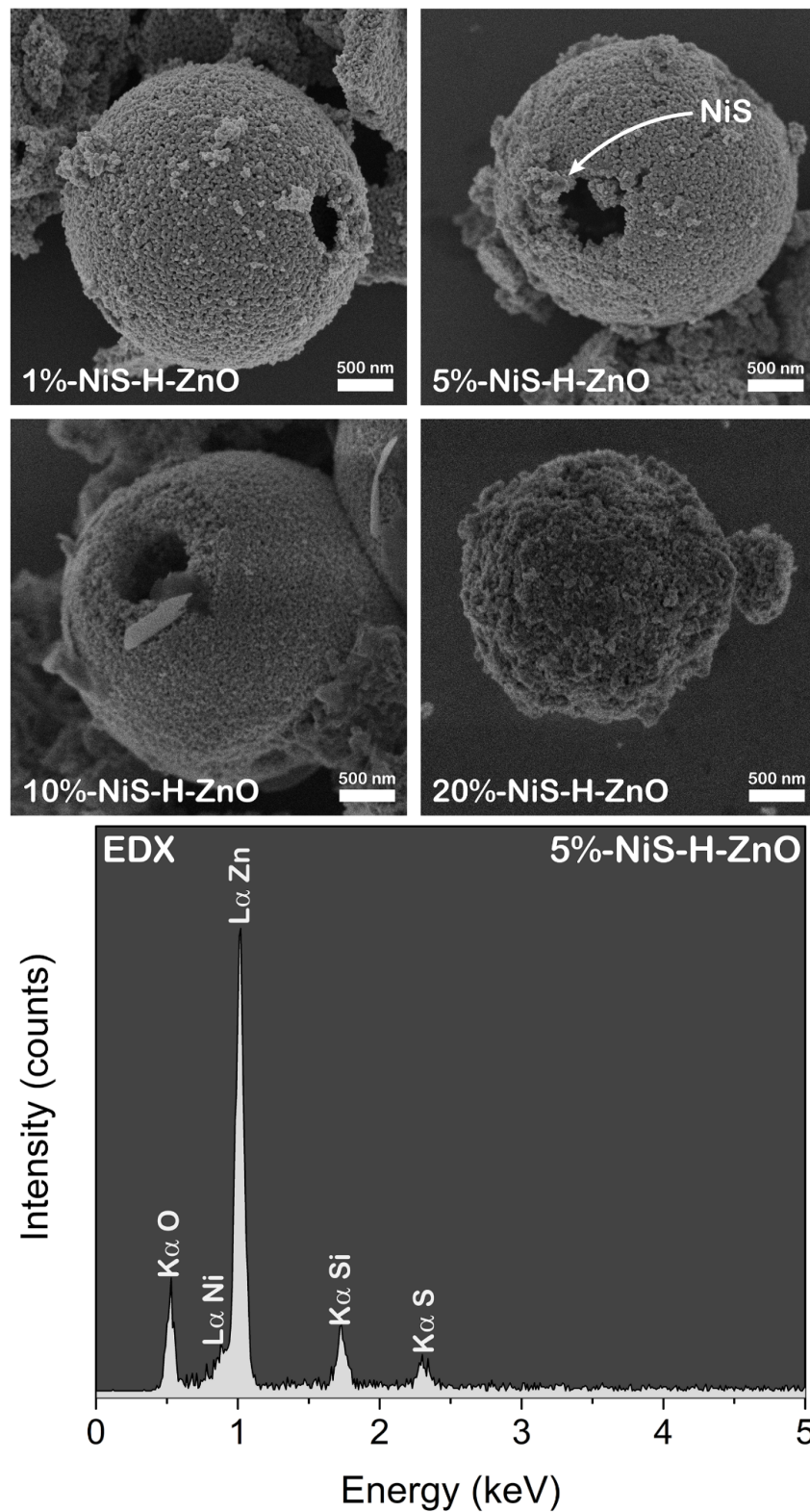


Fonte: Referência ⁹⁶, elaborado pelo autor.

A **Figura 8** mostra em detalhes a amostra de H-ZnO. Pode-se observar na Figura 8 que estruturas hierárquicas ocas bem definidas e homogêneas de ZnO são formadas em todas as regiões da amostra, com pouca variação de tamanho em uma faixa de 2~4 µm. As estruturas ocas são formadas por nanopartículas de aproximadamente 20 nm, consistentes com o cálculo usando a equação de Scherrer (21,8 nm).

Conhecendo o procedimento e as condições ideais para a síntese das estruturas ocas de ZnO, foi realizada a síntese das heteroestruturas com diferentes concentrações de NiS. **A Figura 9** mostra as imagens FEG-SEM das heteroestruturas de NiS-H-ZnO. Esta caracterização é essencial para confirmar o sucesso da síntese, visto que o objetivo é obter estruturas com morfologia oca. As imagens revelam que a síntese de NiS favoreceu a deposição de uma estrutura secundária na superfície do ZnO, atribuída à formação das nanofolhas de NiS.

Figura 9 - Imagens de FEG-SEM das heteroestruturas sintetizadas com diferentes concentrações de NiS e EDX da amostra 5%-NiS-H-ZnO.



Fonte: Referência %, elaborado pelo autor.

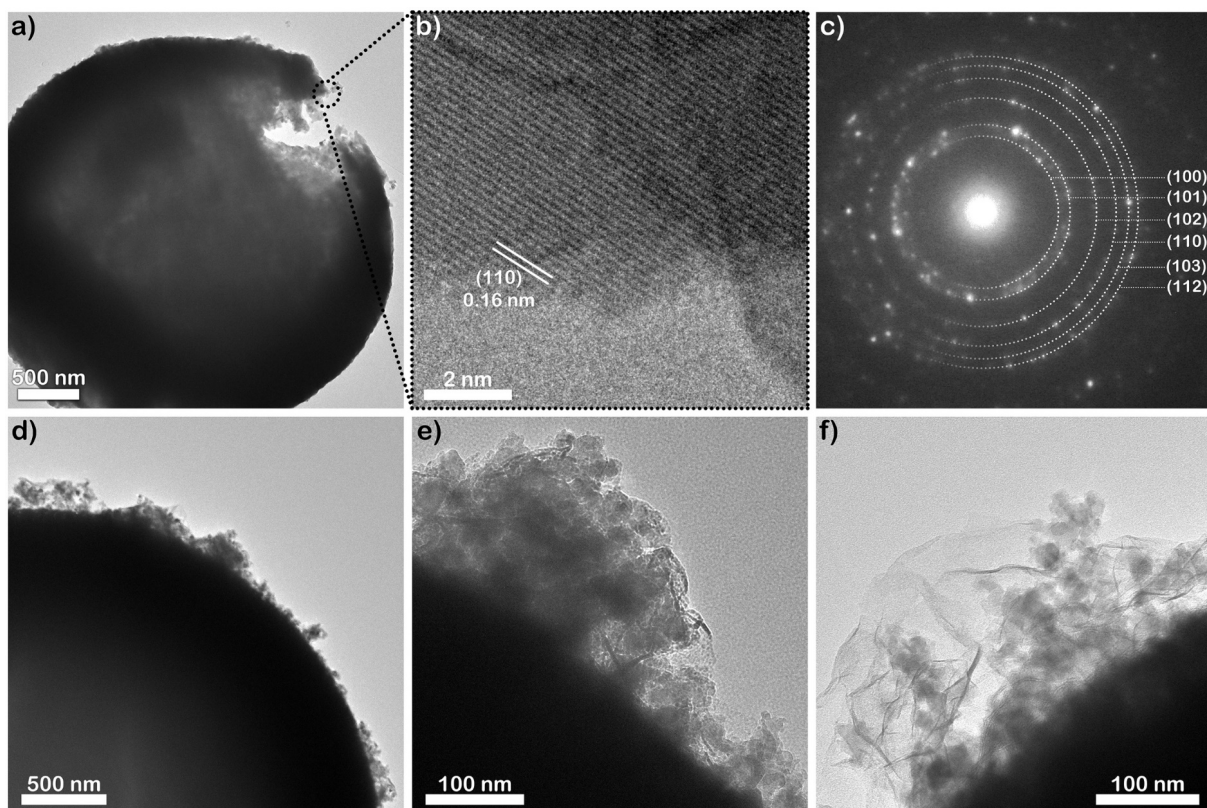
Para as heteroestruturas com concentrações de NiS de até 10%, a síntese de NiS não alterou a morfologia esférica oca do ZnO, e são observadas

nanofolhas de NiS na superfície do ZnO. Em contrapartida, a amostra 20% -NiS-H-ZnO manteve a morfologia esférica, mas teve toda a superfície coberta, perdendo a estrutura oca. Ainda na **Figura 9**, o espectro da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) da amostra 5%-NiS-H-ZnO mostra as linhas de emissão de raios X características de O, Ni, Zn, Si e S. A emissão de O e Zn vem do ZnO, enquanto as linhas de Ni e S são provenientes de NiS e Si é do substrato de silício (SiO₂) onde a amostra é depositada para análise. Este resultado sugere a presença de NiS na superfície do H-ZnO. Nenhuma outra emissão é observada, e pode-se supor que a amostra não contém impurezas.

Para garantir que o interior das estruturas é totalmente oco, sem nenhuma outra estrutura interna, foi realizado a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), conforme mostrado na **Figura 10**. Na análise de TEM, os elétrons atravessam a amostra, fornecendo uma imagem 2D. Portanto, amostras densas fornecem imagens escuras (difratadas) devido à impossibilidade de os elétrons atravessarem a amostra. Como podemos observar na imagem TEM de H-ZnO (**Figura 10 (a)**), a esfera possui uma região escura nas bordas e uma região mais clara em seu interior, o que caracteriza que a amostra possui uma estrutura oca, comprovando a hipótese na discussão da FEG-SEM.

A **Figura 10 (b)** mostra uma imagem TEM de alta resolução (HRTEM), onde podem ser vistas as redes cristalinas correspondentes ao plano (110) hkl da fase hexagonal de ZnO. Para esta região, a distância interplanar foi equivalente a 0,16 nm. Na mesma região, a difração de elétrons de área selecionada (SAED) foi realizada (**Figura 10 (c)**). Cada ponto ou halo na difração é a imagem do feixe de elétrons incidente difratado por um determinado grupo de planos projetados na tela de observação. Em outras palavras, cada ponto [hkl] no espaço recíproco da figura de difração é o feixe difratado do plano (hkl). Foi possível indexar os planos (100), (101), (102), (110), (103) e (112) da fase hexagonal do ZnO, correspondendo, respectivamente, às distâncias interplanares de 2,81; 2,47; 1,91; 1,62; 1,47 e 1,37 Å.

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.



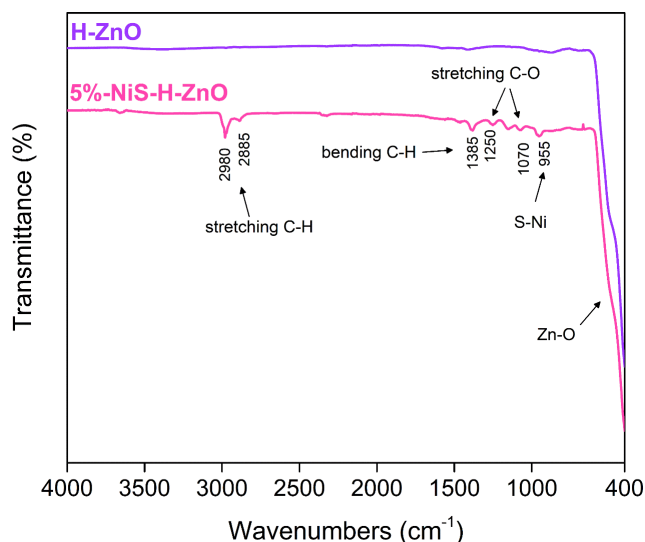
Fonte: Referência %, elaborado pelo autor.

A **Figura 10 (d-f)** mostra a TEM da amostra 5%-NiS-H-ZnO. A estrutura de NiS é observada na superfície da amostra. O NiS possui uma morfologia semelhante a folhas extremamente finas com dimensões imensuráveis com tal técnica, complementando as informações obtidas na FEG-SEM.

5.1.3 Espectrofotometria na Região do Infravermelho

Para identificar possíveis grupos funcionais presentes nas amostras, foi realizado o estudo de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as amostras H-ZnO e 5%-NiS-H-ZnO. Os espectros de FTIR das amostras, mostrados na **Figura 11**, revelam que a etapa de calcinação é eficiente para remover toda matéria orgânica e reagentes usados para sintetizar o H-ZnO, apresentando apenas a absorção na região característica da ligação metal-oxigênio. Nenhum pico é observado para

Figura 11 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier das amostras H-ZnO e 5%-NiS-H-ZnO



Fonte: Referência ⁹⁶, elaborado pelo autor.

grupos funcionais ou ligação C-C. Também não há pico na região do estiramento vibracional da ligação O-H da água, concluindo que não há moléculas de água mensuráveis no material, seja química ou fisicamente adsorvida.

No entanto, a heteroestrutura 5%-NiS-H-ZnO mostra picos característicos do estiramento vibracional da ligação CH em 2980 e 2885 cm^{-1} , picos característicos da vibração de dobramento do CH em 1385 cm^{-1} e picos referentes ao estiramento vibracional da ligação CO em 1250 e 1070 cm^{-1} . Esses picos referem-se a pequenos resquícios dos reagentes usados para a síntese de NiS, uma vez que a amostra final não passa por uma nova etapa de calcinação. Também é possível notar a presença de um pico característico da ligação S-Ni em 955 cm^{-1} .⁹⁷

5.1.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

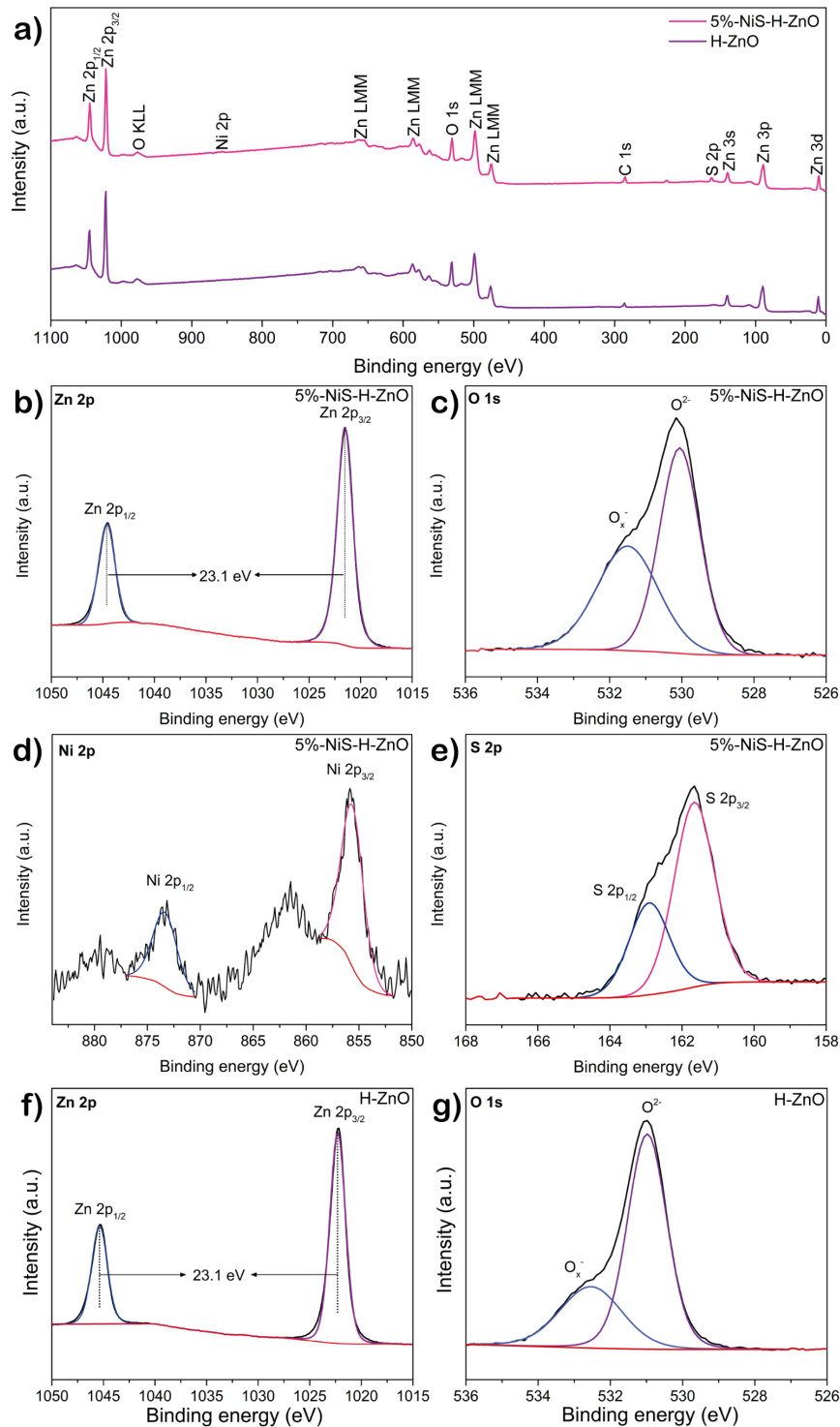
Para entender a superfície e a composição química do material, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada para as amostras H-ZnO e 5%-NiS-H-ZnO. A **Figura 12 (a)** mostra o amplo espectro de XPS para as amostras H-ZnO e 5%-NiS-H-ZnO. Os amplos espectros mostram que

as amostras são essencialmente compostas de Zn, O e C. O C observado vem da adsorção de CO₂ do ar. Para a amostra 5%-NiS-H-ZnO, é possível evidenciar o pico de Ni e S. Nenhum outro pico referente a contaminantes foi observado, confirmando a pureza do material. Para o espectro XPS de alta resolução do Zn 2p da amostra 5%-NiS-H-ZnO (**Figura 12 (b)**), é possível observar dois picos simétricos em ~1021,5 eV e 1044,6 eV, que estão relacionados ao Zn 2p_{3/2} e 2p_{1/2}, respectivamente. Há um delta de energia entre os dois picos de 23,1 eV, indicando apenas um estado de oxidação de Zn²⁺. O espectro XPS de alta resolução dos O 1s da amostra 5%-NiS-H-ZnO é mostrado na **Figura 12 (c)**. É possível observar a presença de um pico assimétrico que pode ser resolvido em dois componentes em 530,1 eV e 531,5 eV. O pico em 531,5 eV está correlacionado com as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do ZnO (O⁻), e o pico em 530,1 eV está associado ao oxigênio na estrutura cristalina do ZnO (O²⁻). A **Figura 12 (d)** mostra o espectro XPS de alta resolução de Ni 2p da amostra 5%-NiS-H-ZnO. Na figura, é possível observar dois pares de picos atribuídos a 2p_{1/2} em 873,3 eV e 2p_{3/2} em 855,6 eV e respectivos picos satélites em 878,3 eV e 861,3 eV de Ni com estado de valência Ni²⁺. O espectro de alta resolução de S 2p é mostrado na **Figura 12 (e)**. É possível verificar o pico característico de S, com contribuições de dois picos de S 2p_{1/2} e 2p_{3/2} a 162,9 eV e 161,7 eV, respectivamente.

No espectro XPS de alta resolução do Zn 2p da amostra H-ZnO (**Figura 12 (f)**) é possível observar uma mudança na energia dos picos simétricos de Zn 2p_{3/2} e 2p_{1/2} comparados para a amostra 5%-NiS-H-ZnO. Esses picos estão localizados em 1021,3 eV e 1044,4 eV, respectivamente. Essa diferença entre as duas amostras é explicada pela interação do NiS com o ZnO, alterando a estrutura da banda e consequentemente a energia. Essas caracterizações confirmam a existência de NiS na heteroestrutura e sua interação com o ZnO. O espectro XPS de alta resolução de O 1s do H-ZnO (**Figura 12 (g)**) também revela um pico assimétrico. O componente relacionado ao O²⁻ do ZnO é observado em 529,9 eV, e a contribuição das espécies adsorvidas está localizada em 531,5 eV. A contribuição do O⁻ de 5%-NiS-H-ZnO é cerca de 1,4

vezes maior do que a do H-ZnO, o que pode ser atribuído à segunda etapa de síntese para produzir a heteroestrutura.

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.



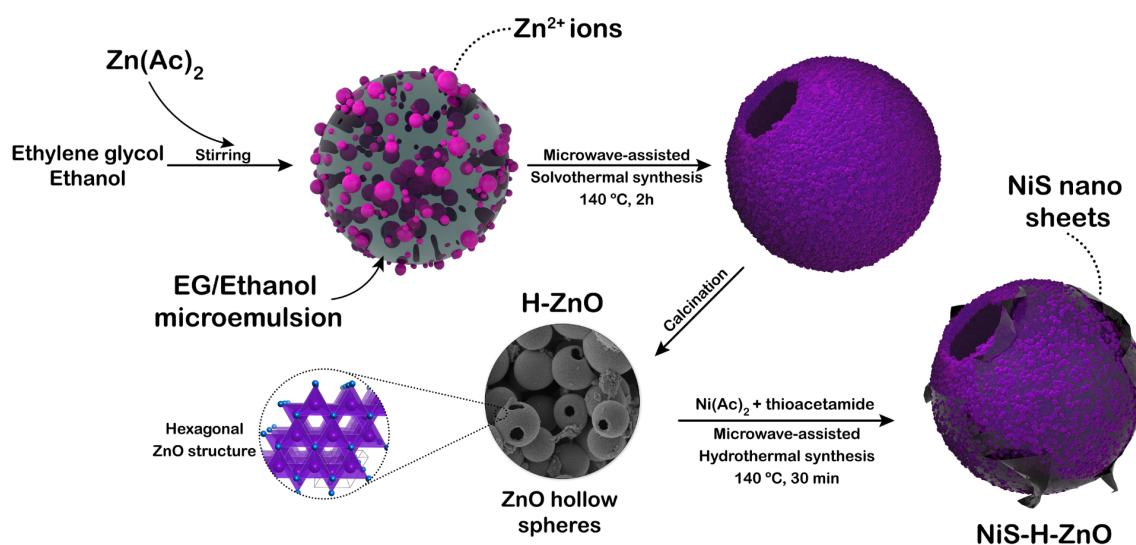
Fonte: Adaptado da referência %, elaborado pelo autor.

5.1.6 Mecanismo de Formação das Estruturas Ocas

Para explicar o possível mecanismo de formação da estrutura hierárquica oca do ZnO, com base nos resultados obtidos, a **Figura 13** foi produzida. A primeira etapa consiste na formação de microemulsões de EG e etanol. Ao adicionar $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, os íons Zn^{2+} interagem com a superfície da microemulsão, formando uma camada. Quando a mistura é aquecida durante a síntese SAM, sob temperatura e pressão, o EG é consumido, e pequenas partículas de ZnO cristalizam lentamente, dando origem a uma camada ao redor da microemulsão, formando a estrutura oca hierárquica.²¹ Após a etapa de calcinação, todos os compostos orgânicos remanescentes da síntese são removidos na forma de CO_2 e H_2O , dando origem a uma esfera oca de ZnO. O tempo e a temperatura têm influência direta nesse mecanismo de síntese.

Para a formação de heteroestruturas contendo NiS, uma nova etapa é necessária. A estrutura previamente sintetizada, $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e tioacetamida são dispersos em água e a mistura é aquecida sob o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. No final, são obtidas esferas ocas de ZnO cobertas por nanofolhas de NiS.

Figura 13 - Esquema ilustrado da formação de esferas ocas de ZnO e as heteroestruturas com nanofolhas de NiS.



Fonte: Referência ⁹⁶, elaborado pelo autor.

5.2 Propriedades como Sensor de VOCs

Para verificar as propriedades do material como sensor de VOCs, as caracterizações elétricas a seguir foram realizadas na amostra que se obteve uma morfologia de esfera oca, H-ZnO, e seus respectivos compósitos com NiS, 1%-NiS-H-ZnO, 5%-NiS-H-ZnO, 10%-NiS-H-ZnO e 20%-NiS-H-ZnO. As amostras foram depositadas pelo método de gotejamento em eletrodos interdigitais contendo trilhas de ouro. Todas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 400 °C em fluxo de ar para eliminar resíduos de síntese e possíveis gases e umidade adsorvidos.

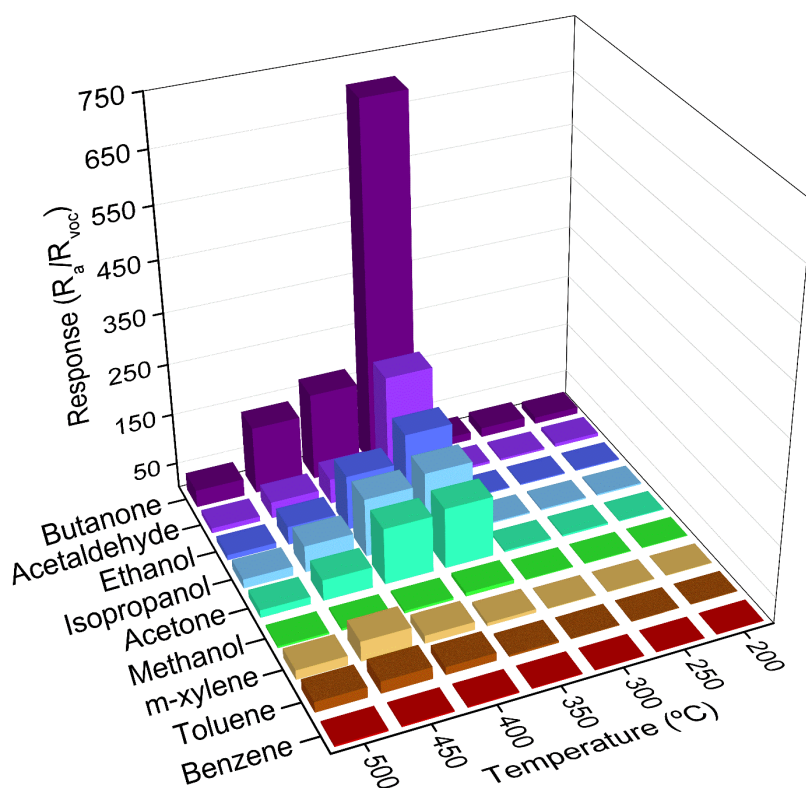
5.2.1 Seletividade e temperatura ótima

O primeiro passo para verificar o desempenho do material como sensor VOC é o teste de seletividade em diferentes temperaturas. Vários VOCs foram testados, incluindo benzeno, tolueno, m-xileno, metanol, acetona, isopropanol, etanol, acetaldeído e butanona. A seletividade e a temperatura ótima do ZnO puro, H-ZnO, são mostradas na **Figura 14**, onde a temperatura foi variada de 200 a 500 °C, expondo o material a 100 ppm dos diferentes VOCs. Abaixo de 200 °C, nenhum resultado foi obtido. A temperatura de trabalho ideal da amostra H-ZnO é 350 °C, onde a amostra tem uma alta seletividade para butanona com uma resposta de 705,3. Esta resposta extremamente alta pode ser explicada pela alta difusibilidade de gases e voláteis na amostra devido à sua característica única de ser oca.

Para verificar as propriedades de detecção das heteroestruturas NiS-H-ZnO, as amostras foram expostas a 100 ppm de butanona (o volátil mais sensível) onde a temperatura foi variada de 200 a 500 °C para encontrar a temperatura de trabalho ideal, conforme mostrado na **Figura 15 (a)**.

Na **Figura 15 (a)**, é possível verificar um aumento na resposta das amostras com o aumento da temperatura. Para as amostras H-ZnO e 5%-NiS-H-ZnO, um salto de resposta é observado quando a temperatura é elevada de 300 para 350 °C, onde a temperatura operacional ótima é atingida.

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.

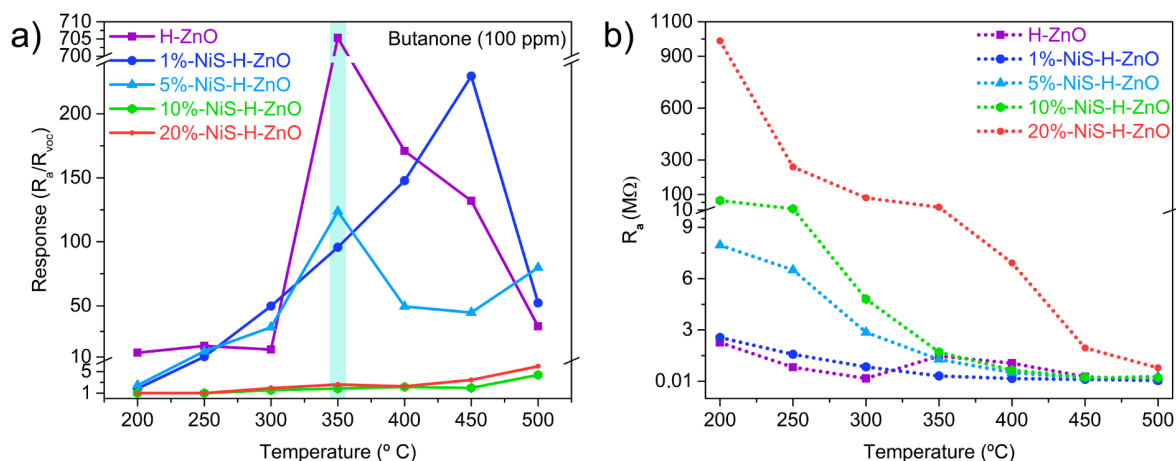


Fonte: Referência %, elaborado pelo autor.

No entanto, a amostra 1%-NiS-H-ZnO teve sua resposta máxima a 450 °C, e as amostras 10% -NiS-H-ZnO e 20% -NiS-H-ZnO a 500 °C. Este efeito é explicado pela variação na quantidade ideal de NiS que pode causar alterações indesejadas na superfície do material. Além disso, acima de 450 °C, ocorre a conversão de NiS para NiO, alterando assim as propriedades do material, e este estudo foge ao escopo deste trabalho.

A modificação da amostra de H-ZnO puro com NiS mostrou uma diminuição na resposta máxima a 350 °C, passando de 705,3 para a amostra H-ZnO para 95,7, 123,8, 1,9 e 2,6 para heteroestruturas 1%-NiS-H-ZnO, 5%-NiS-H-ZnO, 10%-NiS-H-ZnO e 20%-NiS-H-ZnO, respectivamente. Para entender o porquê grandes concentrações de NiS causam respostas tão baixas, um gráfico da resistência no ar limpo em função da temperatura é mostrado na **Figura 15 (b)**. Observa-se que quanto maior a concentração de NiS, maior é a resistência. Quanto maior a concentração de NiS, mais regiões de depleção

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.



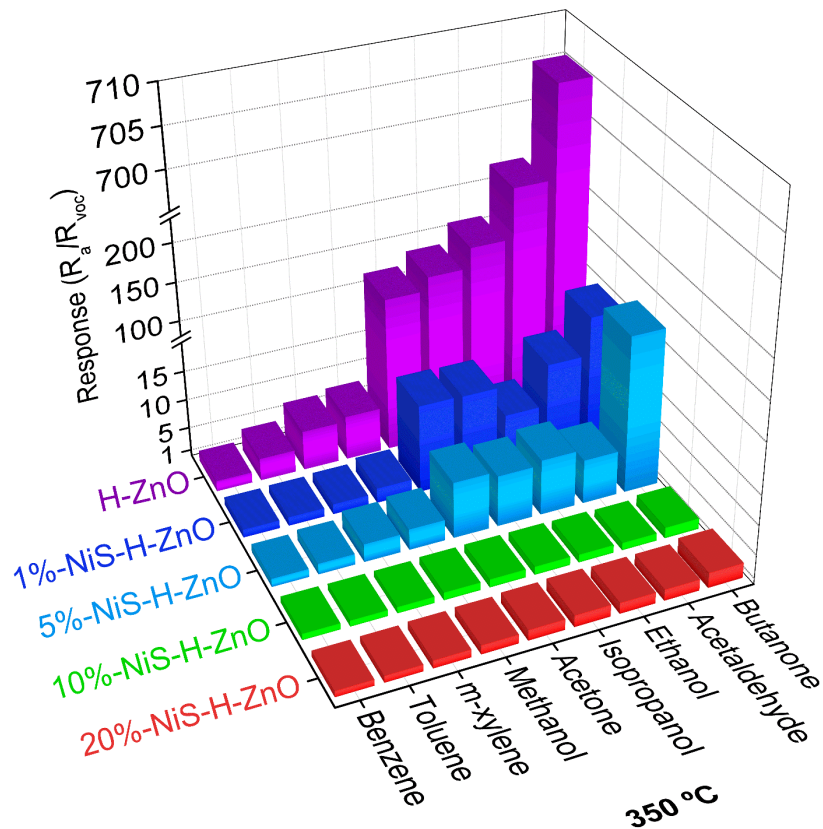
Fonte: Referência ⁹⁶, elaborado pelo autor.

ocorrerão, levando a um aumento geral na resistência do material. Esse aumento é prejudicial para o material funcionar como um bom sensor. Além disso, a cobertura da amostra com altas concentrações de nanofolhas de NiS reduz a difusibilidade de gases e VOCs na amostra.

Os seguintes experimentos foram realizados a 350 °C para todas as amostras, visto que, acima de 450 °C ocorre a transformação do NiS em NiO, alterando completamente a estrutura e propriedades do material. Além disso, temperaturas mais baixas são desejáveis para facilitar a aplicação do material.

A seletividade das heteroestruturas foi verificada em comparação com o H-ZnO puro expondo os materiais individualmente a 100 ppm de diferentes VOCs a 350 °C. A **Figura 16** mostra os resultados obtidos. É possível verificar que a resposta máxima para todas as amostras é para a butanona. A segunda maior resposta para as amostras H-ZnO, 1%-NiS-H-ZnO, 5%-NiS-H-ZnO, 10%-NiS-H-ZnO e 20%-NiS-H-ZnO foi de 225,7 (acetaldéido), 16,7 (acetaldéido), 9,6 (acetona), 1,4 (isopropanol) e 1,9 (isopropanol), respectivamente. Também é possível ver que as amostras com a maior concentração de NiS (10 e 20%) apresentam respostas extremamente baixas para todos os VOCs.

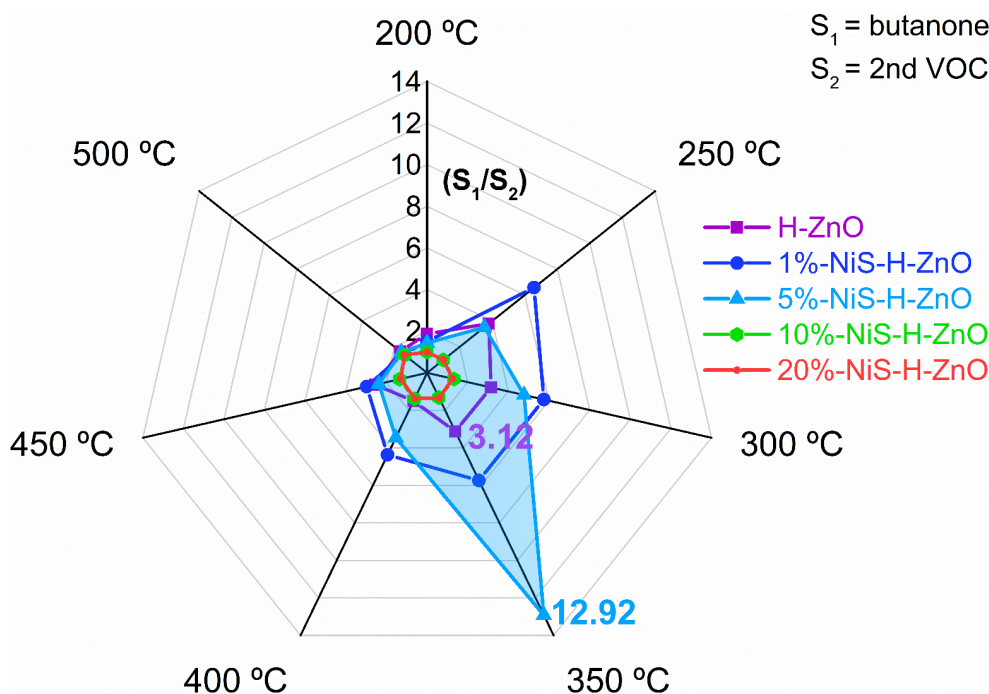
Figura 16 - Respostas para diferentes VOCs a 350 °C para H-ZnO e para as heteroestruturas de NiS-H-ZnO em atmosfera seca.



Fonte: Referência ⁹⁶, elaborado pelo autor.

Para descobrir qual sensor tem a maior razão seletividade e a temperatura na qual ocorre a maior razão seletividade, foi calculado a razão entre a maior resposta para o VOC, chamada S_1 , pela segunda maior resposta, chamada S_2 , para todas as amostras. A razão S_1/S_2 foi chamada de razão seletividade. Conforme mostrado na **Figura 17**, os valores da razão seletividade de todas as amostras em todas as temperaturas foram plotados como um gráfico do tipo radar. A partir do gráfico, podemos concluir que a amostra 5%-NiS-H-ZnO tem a maior seletividade para 2-butanona a 350 °C, com razão de seletividade igual a 12,9. Esse valor é mais de 4 vezes maior do que o valor da amostra de H-ZnO puro, que é 3,1. Embora o H-ZnO tenha uma resposta extremamente alta, sua seletividade é extremamente baixa em comparação com 5%-NiS-H-ZnO, provando a vantagem do 5%-NiS-H-ZnO sobre H-ZnO.

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.



Embora a amostra 1%-NiS-H-ZnO mostre uma resposta mais alta a 450 °C do que 5%-NiS-H-ZnO a 350 °C, sua razão seletividade é extremamente baixa, apenas 2,97. A amostra 1%-NiS-H-ZnO mostra uma alta seletividade (6,57) a 250 °C, mas a resposta é muito baixa, não compensando seu uso nessa temperatura. A amostra 1%-NiS-H-ZnO está no “meio do caminho” entre a amostra H-ZnO e 5%-NiS-H-ZnO em termos de seletividade. Pela Figura 16, é possível observar que ele apresenta respostas superiores a 5%-NiS-H-ZnO para os demais VOCs, principalmente o acetaldeído. Portanto, esta amostra não é seletiva como 5%-NiS-H-ZnO nem sensível como H-ZnO. Por fim, amostras com altas concentrações de NiS apresentam baixa seletividade em todas as temperaturas, além das baixas respostas. Assim, concluiu-se que a amostra ótima para os próximos experimentos é 5%-NiS-H-ZnO.

A Tabela 1 compara a sensibilidade e a razão seletividade obtidas neste trabalho com aquelas já relatadas na literatura sobre sensores de butanona. Com a tabela, podemos concluir que embora a amostra 5%-NiS-H-ZnO não

apresente uma resposta elevada como a amostra H-ZnO, sua resposta se destaca em relação a outros trabalhos da literatura, além da razão seletividade ser extremamente alta.

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

Material	Temperatura de Operação (°C)	Conc. (ppm)	Umidade Relativa (%)	Resposta (Ra/Rvoc) ou (Rvoc/Ra)	Razão Seletividade	Referência
H-ZnO	350	100	Seco	705,3	3,1	Esse estudo
5%-NiS-H-ZnO	350	100	Seco	123,8	12,9	Esse estudo
H-ZnO	350	100	55	23,7	-	Esse estudo
5%-NiS-H-ZnO	350	100	55	40,2	-	Esse estudo
SiO ₂ @CoO	350	100	Seco	44,7	1,9*	98
2% Pt/ZnO	450	100	Seco	35,2	4,7*	99
ZnO	400	100	Seco	29,4	2,4*	100
WO ₃ -Cr ₂ O ₃	205	100	Seco	5,6	1,9*	101
1%-Ce-SnO ₂	210	100	Seco	181	2,4*	102
1%-Ce-SnO ₂	210	100	60	43	-	102
Er _{0,7} Yb _{0,3} FeO ₃	170	10	Seco	13,9	3,1*	103
Cr ₂ O ₃ /WO ₃	180	100	Seco	40,5	2,2*	104

*Calculado com base nos valores apresentados nos gráficos do artigo.

Com todas as informações apresentadas até este ponto, podemos concluir que embora a modificação com NiS na amostra de H-ZnO tenha diminuído a resposta total, houve um aumento significativo na seletividade ao

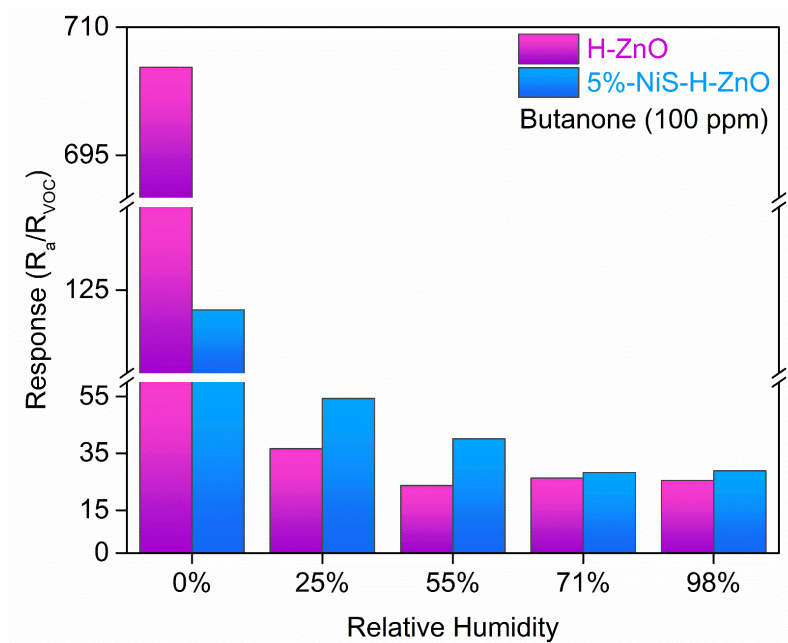
usar a composição adequada de 5% NiS. Portanto, 5%-NiS-H-ZnO é um material mais interessante para aplicações de detecção de butanona em condições reais devido à sua seletividade aprimorada.

5.2.2 Desempenho como sensor de butanona em umidade

Para explorar ainda mais a possibilidade de aplicação real dos sensores, foi estudado o efeito da umidade nas propriedades de detecção de butanona das amostras H-ZnO e 5%-NiS-H-ZnO. Os testes foram realizados na temperatura ótima de 350 °C a 25, 55, 71 e 98% de UR, expondo os materiais a 100 ppm de butanona. Conforme ilustrado na **Figura 18**, ao comparar a resposta obtida em atmosfera seca, é possível observar uma diminuição drástica na resposta para butanona na presença de umidade. Em geral, a resposta diminui mais de 20 vezes para a amostra de H-ZnO, indo de 705,3 a 100 ppm de butanona em ar seco para 36,7, 23,7, 26,3 e 25,5 para a UR de 25, 55, 71 e 98%, respectivamente. Para a amostra de 5%-NiS-H-ZnO, a queda da resposta ocorre, mas é menos proeminente, indo de 123,8 a 100 ppm de butanona em condições secas para 54,3, 40,2, 28,3 e 28,9 em uma UR de 25, 55, 71 e 98%, respectivamente. Quanto maior a umidade, menor a resposta.

Apesar da queda significativa na resposta na presença de umidade, as respostas ainda são relativamente altas. Além disso, está claro o quão favorável é a modificação de 5% de NiS. Além de aumentar a seletividade, o efeito deletério da umidade foi diminuído para 5%-NiS-H-ZnO, tornando as respostas na presença de umidade maiores do que as do H-ZnO puro, o que não foi observado em condições secas. Tais melhorias estão relacionadas à influência dos semicondutores do tipo p nas heterojunções p-n.

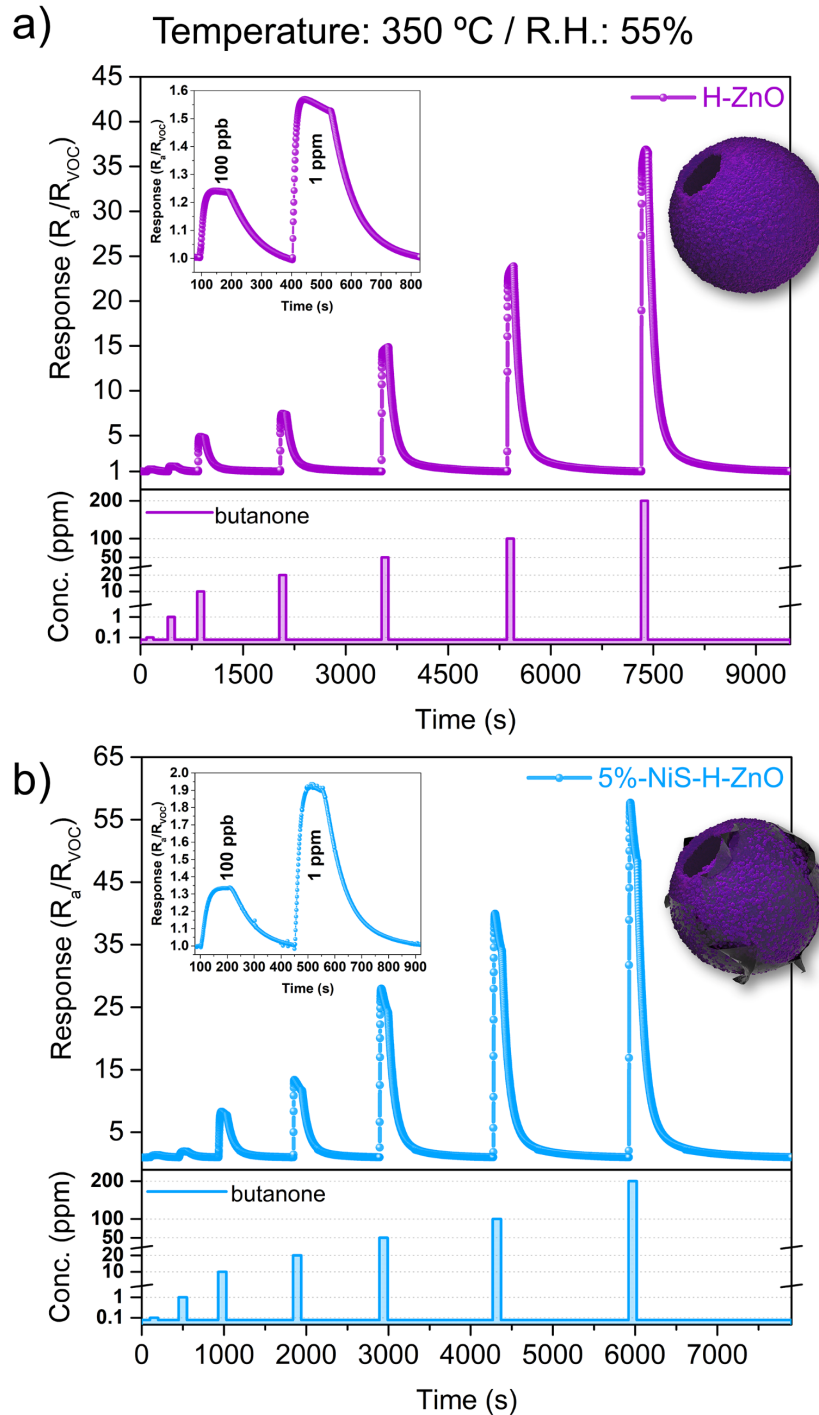
Figura 18 - Respostas para 100 ppm de butanona das amostras H-ZnO e 5%-NiS-H-ZnO a 350 °C em 0, 25, 55, 71 e 98% de UR medida à temperatura ambiente.



Fonte: Referência %, elaborado pelo autor.

Um ensaio mais detalhado foi realizado expondo os materiais a diferentes concentrações de butanona em uma atmosfera de 55% UR (umidade considerada média em condições ambientais) e a temperatura de 350 °C. As amostras foram expostas a 100 ppb, 1, 10, 20, 50, 100 e 200 ppm de butanona. A resposta para o VOC (R_a/R_{voc}) em função do tempo (s) é mostrada na **Figura 19**. É possível ver um aumento da resposta com o aumento da concentração de butanona de 100 ppb até 200 ppm para ambas as amostras. Também é possível verificar que os materiais podem retornar à linha de base, estado inicial da resposta, após exposição ao volátil e início da limpeza com fluxo de ar limpo. Ambas as amostras também são extremamente sensíveis a baixas concentrações, conforme demonstrado nas inserções da **Figura 19 (a e b)** contendo as respostas para 100 ppb e 1 ppm para ambas as amostras. As respostas para 100 ppb, 1, 10, 20, 50, 100 e 200 ppm foram 1,25, 1,57, 4,85, 7,45, 14,9, 23,7 e 36,9, respectivamente, para a amostra H-ZnO, enquanto 5%-NiS-H-ZnO teve as respostas de 1,34, 1,92, 8,23, 13,3, 28,1, 40,2 e 57,6, respectivamente.

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).



Fonte: Referência ⁹⁶, elaborado pelo autor.

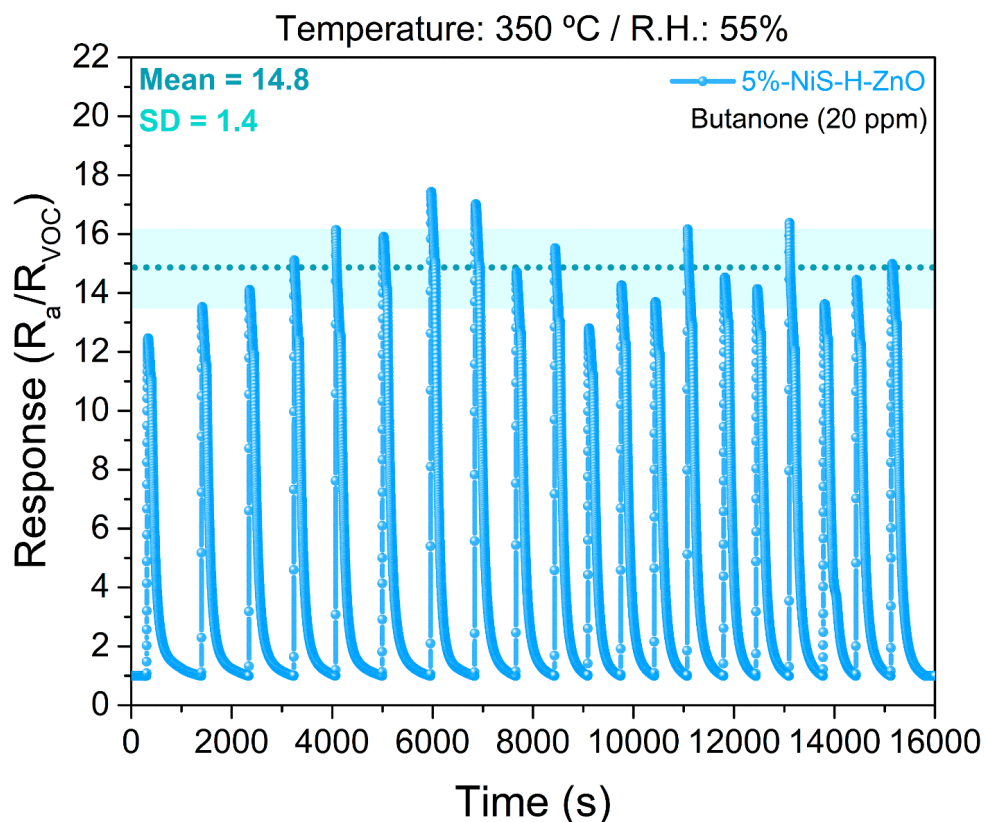
Os tempos de resposta e recuperação correspondem ao tempo para atingir 90% da resposta máxima após a exposição ao VOC e ao tempo para recuperar 90% da linha de base inicial após a remoção do VOC,

respectivamente. Os tempos de resposta para 100 ppm de butanona a 55% UR são semelhantes para ambas as amostras, 12 s e 10 s para H-ZnO e 5%-NiS-H-ZnO, respectivamente. Por outro lado, 5%-NiS-H-ZnO mostra um tempo de recuperação para a mesma concentração de butanona a 55% UR de 424 s, que é 2,4 vezes mais rápido que o tempo de recuperação de H-ZnO (1024 s).

Para estudar a estabilidade da amostra 5%-NiS-H-ZnO, um teste de repetibilidade foi realizado expondo a amostra a 20 ppm de butanona 20 vezes consecutivas, a 350 °C e em 55% de UR. Os resultados são mostrados na **Figura 20**. A média das medições é 14,8 com o desvio padrão de 1,4. Tais resultados confirmam a repetibilidade e estabilidade da amostra.

Esses resultados confirmam a melhoria significativa da heteroestrutura 5%-NiS-H-ZnO em comparação com a amostra pura (H-ZnO) em condições de umidade.

Figura 20 - Repetibilidade do sensor 5%-NiS-H-ZnO exposto 20 vezes a 20 ppm de butanona. A média das medições é igual a $14,8 \pm 1,4$.



Fonte: Referência %, elaborado pelo autor.

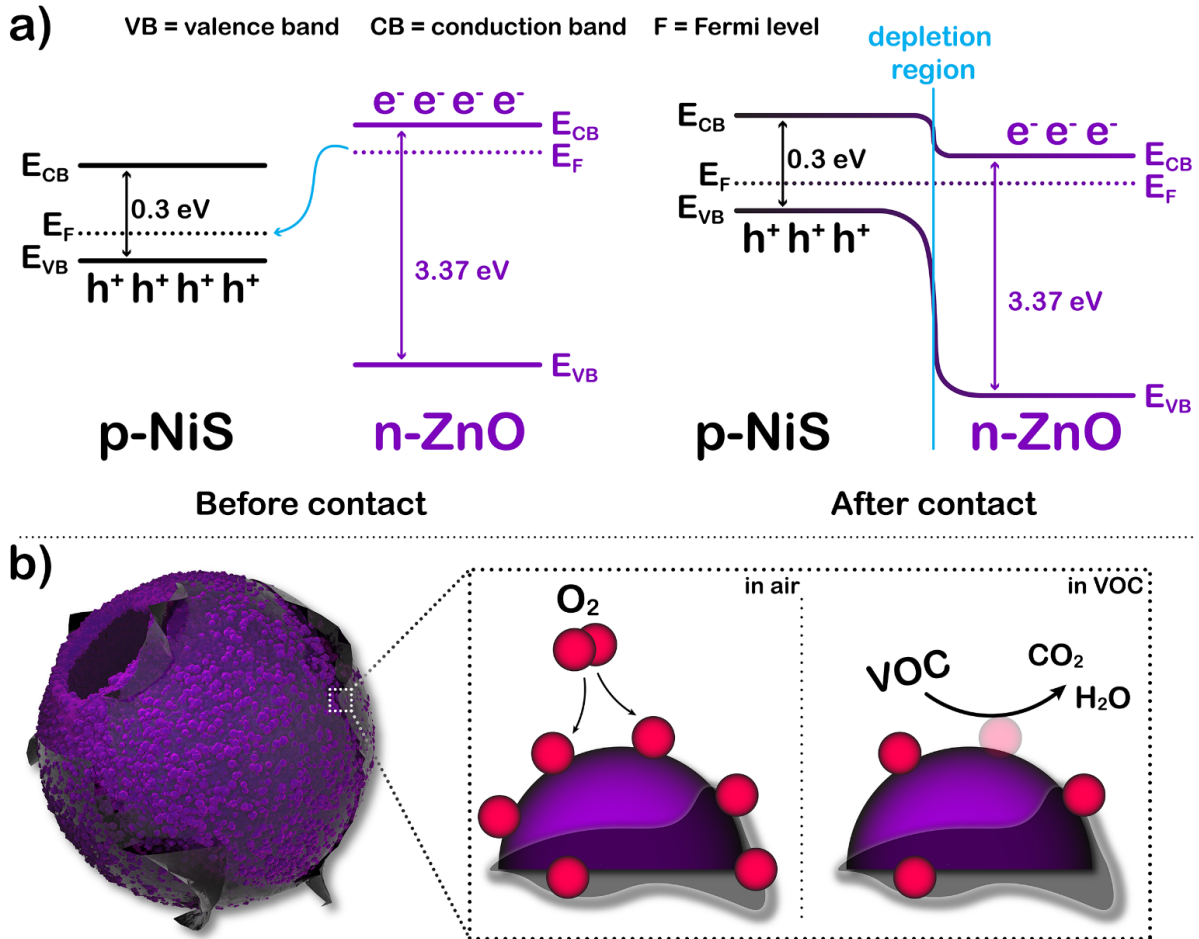
5.2.3 Heterojunção p-n e modelos de detecção de VOC

Heteroestruturas formadas por semicondutores do tipo-p e do tipo-n podem formar um novo material apresentando as qualidades de ambos, sendo essa característica chamada de efeito sinérgico. No entanto, ao lidar com a junção p-n, alguns efeitos precisam ser considerados.

De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, os elétrons podem ocupar diferentes níveis de energia discretos (orbitais), do mais baixo ao mais alto. O nível de energia ocupado mais alto é chamado de nível de Fermi.¹⁰⁵ Quando os níveis de Fermi de dois semicondutores em uma heteroestrutura são diferentes, os elétrons fluem dos níveis de energia mais alta para os níveis desocupados de energia mais baixa até que as energias do nível de Fermi estejam equilibradas. A recombinação elétron-buraco na junção p-n leva à formação de uma zona de depleção de portadores de carga (não há elétrons ou buracos), chamada de região de depleção.²⁵ Esta região gera uma barreira de potencial de energia, causada pela flexão dos níveis de energia para equilibrar os níveis de Fermi. Os elétrons precisam passar por essa barreira para que ocorra o fluxo eletrônico, o que leva a um aumento geral da resistência do material³⁰, conforme mostrado na Figura 15 (b). O esquema geral do modelo de banda da formação da junção p-n é ilustrado na **Figura 21 (a)**.

Em condições de ar e calor, as moléculas de oxigênio são adsorvidas na superfície da amostra e formam espécies de oxigênio ionizado pela captura de elétrons da banda de condução da amostra.²¹ Em uma atmosfera de VOC, os VOCs vão reagir com as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície da amostra, promovendo uma reação de oxidação. Essa reação leva à remoção de espécies de oxigênio da superfície da amostra e à formação de espécies oxidadas de VOC, como CO₂ e água, conforme ilustrado na **Figura 21 (b)**.

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.

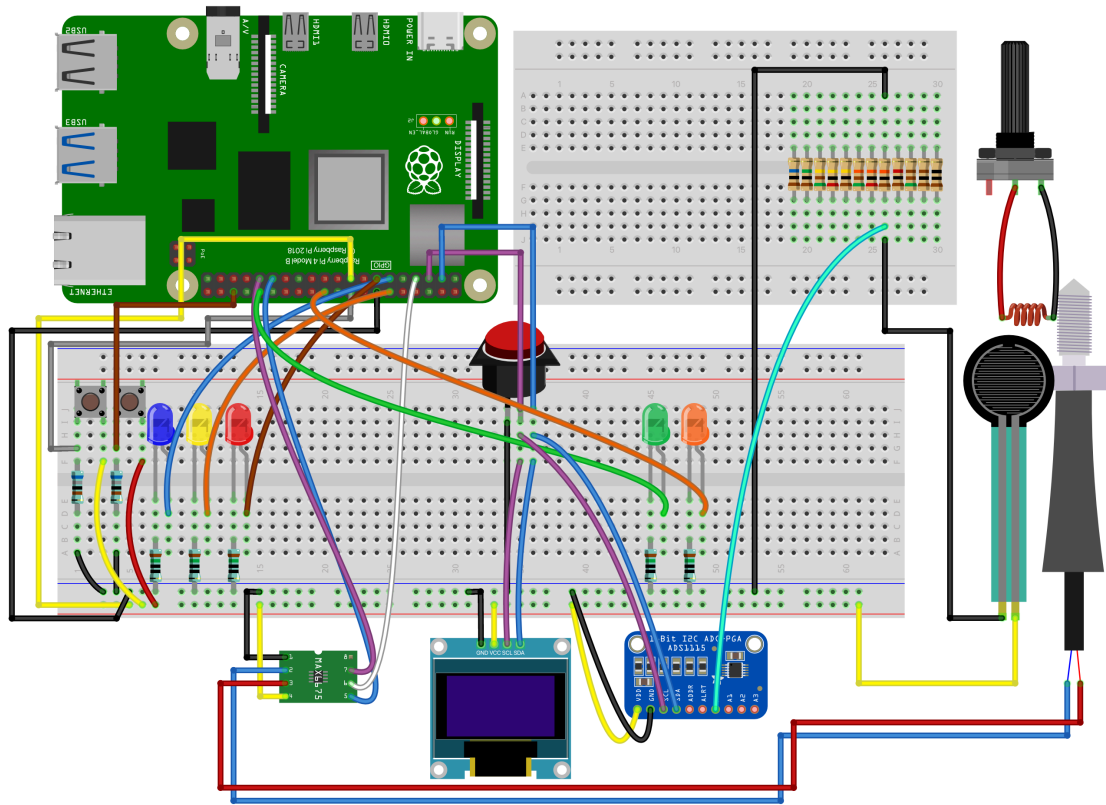


Fonte: Referência ⁹⁶, elaborado pelo autor.

5.3 Prototipagem e Miniaturização do Sistema de Medidas

O esquema de montagem do protótipo de miniaturização do sistema e o esquema das conexões é apresentado na **Figura 22**. Com a figura é possível ter uma visão detalhada de todos os componentes que compõem o protótipo. Com o esquema é possível entender o caminho das conexões para futuras reproduções em uma placa de circuito impresso, sendo possível a montagem de um dispositivo final, juntamente com o auxílio da impressora 3D.

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.

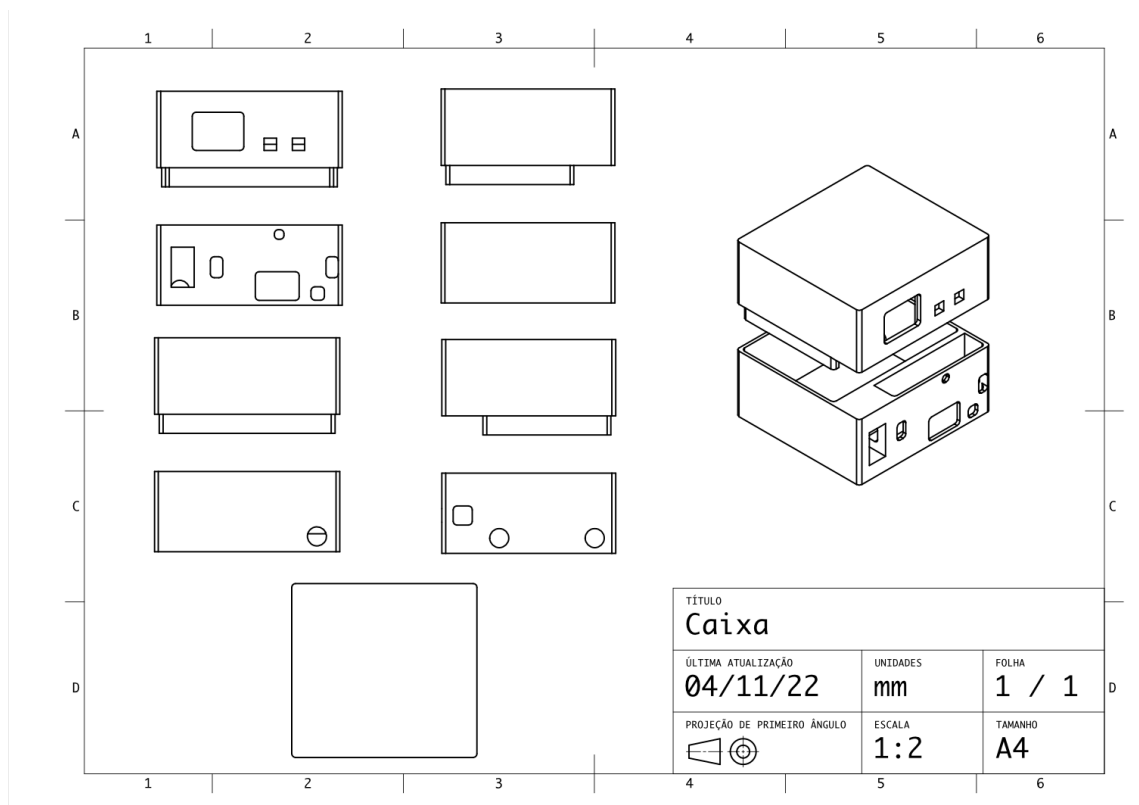


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a amostra sensora desenvolvida nesse trabalho (5%-NiS-H-ZnO) tem sua temperatura ótima de funcionamento em 350 °C, foi necessário desenvolver um sistema de aquecimento. Como estamos visando a miniaturização, queremos trocar o forno tubular de aquecimento por algo menor, e que consuma menos energia. Pensando nisso, foi desenvolvido um sistema de aquecimento pontual utilizando um filamento de Ni-Cr. Foi utilizado um filamento de 0,11 mm, que possui uma resistência de 106 Ω /metro. Foi enrolado na forma de uma resistência espiral 12 cm do filamento. Essa resistência foi ligada a uma fonte de 12V, 2A controlada por um regulador de tensão, fazendo assim possível o controle fino da temperatura.

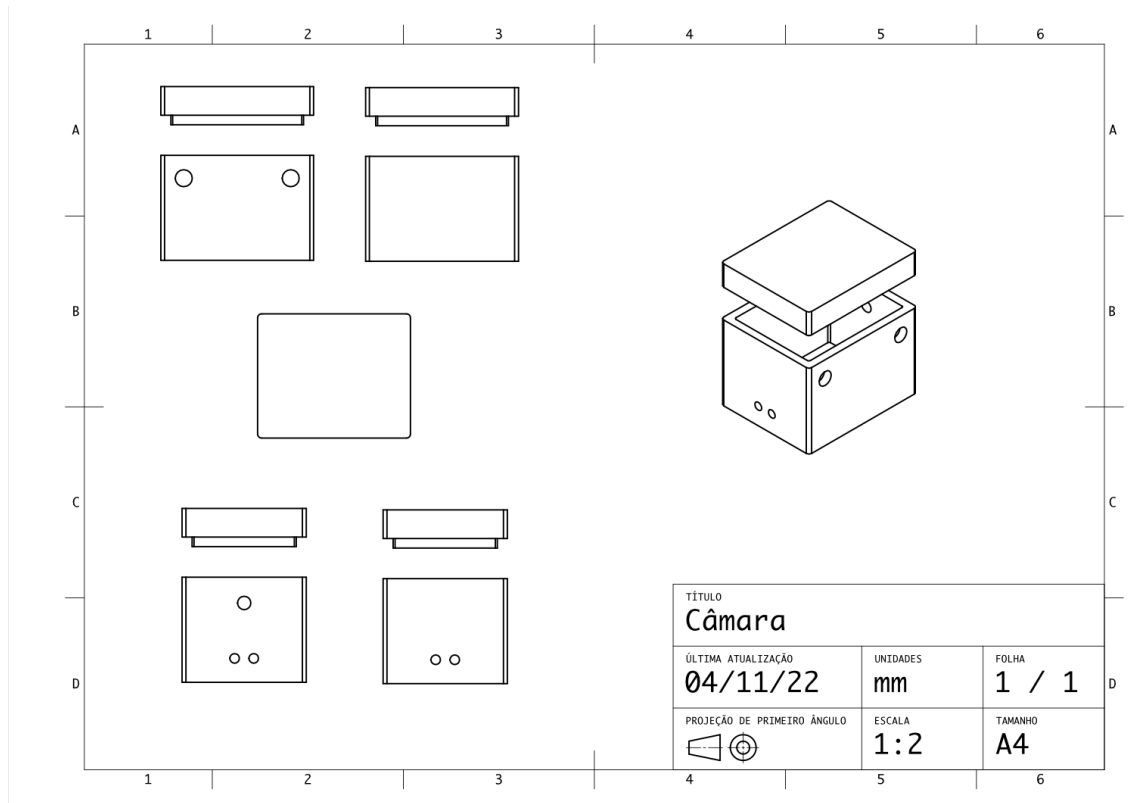
Para alocar todos os componentes do protótipo, foram realizados o desenho 3D e a impressão de uma caixa, onde foi alocado o display, botões de controle do protótipo, controle de temperatura e resistores do divisor de tensão para leitura da resistência do eletrodo, e de uma câmara onde foi alocado o sistema de aquecimento e a amostra depositada em um eletrodo. A caixa foi impressa em PLA e a câmara em PETG, pois o PETG tem uma resistência térmica maior, visto que a câmara será aquecida. Os desenhos técnicos dos itens impressos em impressora 3D são apresentados nas **Figuras 23 e 24**.

Figura 23 - Desenho técnico da caixa onde foram alocados o display, botões de controle do protótipo, controle de temperatura e resistores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

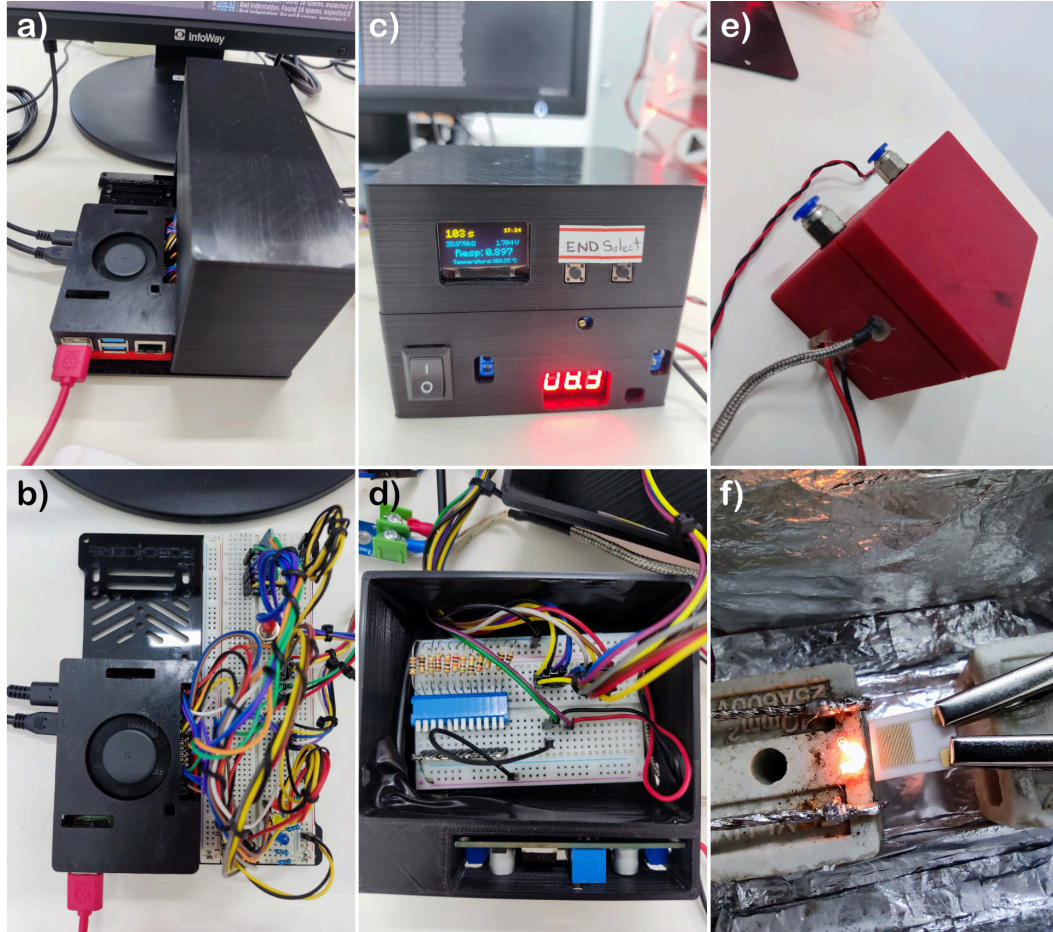
Figura 24 - Desenho técnico da câmara de medida sensora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma a ficar melhor a visualização do protótipo, foram tiradas fotos digitais reais do sistema (**Figura 25**).

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.



Fonte: Elaborado pelo autor.

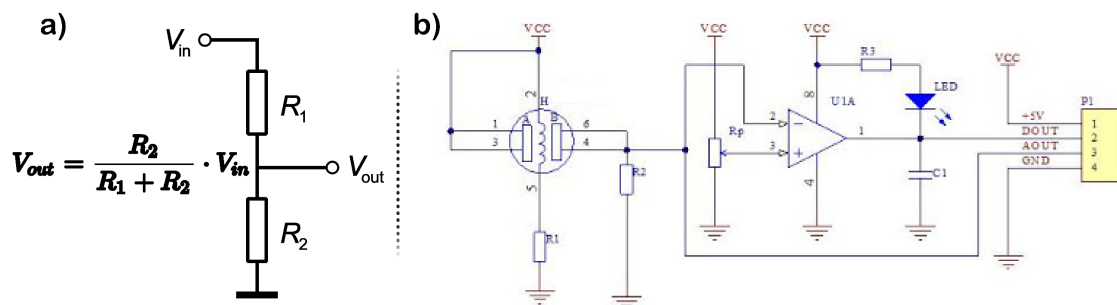
Para o funcionamento do protótipo, é necessário um sistema operacional ou um script autoexecutável a partir de um estímulo externo. A Raspberry Pi foi ligada a um monitor, teclado, mouse (esses itens podem ser substituídos por uma tela *touchscreen*) e feita a instalação do sistema operacional padrão da Raspberry Pi, o Raspberry Pi OS. O Raspberry Pi OS é um sistema operacional Linux, variante da distribuição Debian, e é baseado no ARM (comumente utilizado em processadores de celulares, tablets e smartwatch), diferente dos computadores convencionais que utilizam x86 ou x64 (processadores das marcas Intel e AMD). Por ser uma variante da *distro*

Debian, possui em seu acervo milhares de pacotes e softwares pré-compilados, o que facilita a utilização da Raspberry Pi. O gerenciador de desktop utilizado pelo Raspberry Pi OS é o LXDE, uma das interfaces mais leves e intuitivas utilizadas pelas distribuições Linux, o que faz com que o sistema seja leve e fluído.

Para fazer o interfaceamento dos dispositivos eletrônicos, sensores, conversores e display conectados a Raspberry Pi, foi necessário desenvolver um script (ou programa) para gerenciar todo o funcionamento do protótipo, bem como fazer a leitura do sensor, apresentar isso na forma de um dado coletável e exibir as informações para o usuário. A linguagem de programação utilizada para o desenvolvimento do programa foi o Python.

Um dos desafios para reconhecer o sinal do sensor na forma de resistência, é que o sinal de *output* do sensor é apenas na forma de tensão (V). Os sensores comerciais utilizam um artifício da eletrônica chamada divisor de tensão, **Figura 26 (a)**. A “resistência” do sensor é ligada em série com uma resistência padrão, e a voltagem de saída é lida. Como conhecemos a voltagem de entrada, a voltagem de saída e a resistência padrão, podemos aplicar a regra do divisor de tensão (**Figura 26 (a)**) e descobrir qual é a resistência do sensor, fazendo possível assim calcular os valores de resposta para os ppm do volátil a ser analisado. A **Figura 26 (b)** ilustra o esquema elétrico do sensor comercial, onde R2 é a resistência padrão do sensor comercial.

Figura 26 - (a) Esquema de um divisor de tensão e a fórmula matemática. (b) Esquema elétrico do sensor comercial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Sabendo como fazer a leitura do sensor, foi feita a escrita do programa. O programa consiste basicamente em uma etapa de seleção da temperatura, onde é feita uma leitura por segundo da temperatura do eletrodo. Quando a temperatura é selecionada e estabilizada, é dada continuidade para seleção do valor da resistência padrão e então inicia-se a calibração do sensor até que a linha de base (resistência do ar) fique estável, onde são feitas leituras para encontrar a linha de base do sensor exposto ao ar limpo (a resistência do sensor livre de voláteis). Em seguida inicia-se um loop de leituras, uma por segundo, da resistência do sensor, apresentando os dados coletados de voltagem, resistência do sensor, resposta e temperatura do eletrodo contendo a amostra. Acoplado ao sistema encontra-se um sensor de temperatura, que realiza uma leitura a cada 60 segundos para monitorar se a temperatura do eletrodo está correta. As LEDs azul, amarela e vermelha acendem conforme a exposição ao VOC. Azul seria o sensor livre de voláteis, amarela uma concentração baixa-média, e vermelha uma concentração alta. A LED verde indica quando ocorre uma leitura do sensor e a LED laranja indica quando ocorre a leitura da temperatura. Todas as informações coletadas são exibidas no visor de OLED de 0.96 polegadas.

O programa escrito em Python para o funcionamento do protótipo de medidas é apresentado a seguir com comentários explicando qual a função de cada linha do código:

1	#SENSOR DE GÁS/VOC
2	#Gerenciador de Sensores de Gases/Voláteis e Temperatura com interfaceamento via Raspberry Pi 4B.
3	#Programa de interfaceamento de sensor de gás/VOCs,
4	#display LCD, LEDs e sistema operacional Linux
5	#Autor: Tarcísio Micheli Perfecto
6	#UNESP - São José do Rio Preto - SP - Brasil
7	
8	#importação das bibliotecas de funcionamento do programa
9	import board #gerencia a placa da raspberry pi
10	import digitalio #gerencia os pinos da raspberry pi
11	import busio #gerencia as conexões do tipo i2c, painel OLED, conversor de analógico para digital


```

12 import adafruit_ads1x15.ads1115 as ADS #gerencia o conversor de analógico
    para digital
13 import time #biblioteca gerenciadora de tempo
14 import MAX6675 as MAX6675 #imparta a biblioteca do termopar
15 from adafruit_ads1x15.analog_in import AnalogIn #gerenciador das entradas
    do conversor analógico para digital
16 from PIL import Image #gerencia imagem para exibir no painel OLED
17 from PIL import ImageDraw #gerencia o processo de desenho no painel OLED
18 from PIL import ImageFont #gerencia a escrita no painel OLED
19 import adafruit_ssd1306 #gerencia o painel OLED do modelo ssd1306
20 import matplotlib.pyplot as plt #biblioteca para plotar gráficos
21 import numpy as np #biblioteca que gerencia listas e matrizes
22 import pandas as pd #gerenciador de data frames
23 import ast #biblioteca para identificar o input (int, float)
24 from pandas import DataFrame #comando para usar o gerenciador de
    DataFrame
25 import tkinter as tk #biblioteca capaz de exibir interface gráfica
26 from tkinter import filedialog #abre uma caixa de diálogo na interface grafica
    para salvar um arquivo
27 from tkinter import messagebox #abre uma caixa de diálogo com mensagem
28
29
30 #Define as portas do termopar
31 CLK = 5 #GPIO5 pino 29 (SCK)
32 CS = 4 # GPIO4 pino 7 (CS)
33 DO1 = 6 #GPIO6 pino 31 (SO)
34 units = "c" #c = celsius f = Fahrenheit k = kelvin
35 thermocouple1 = MAX6675.MAX6675(CLK, CS, DO1, units)
36
37 #Definindo quais os pinos foram ligados os leds azul(B), amarelo(Y) e
    vermelho(R)
38 ledB = digitalio.DigitalInOut(board.D17)
39 ledB.direction = digitalio.Direction.OUTPUT #OUTPUT define que a porta irá
    fornecer energia, 3.3V
40 ledY = digitalio.DigitalInOut(board.D18)
41 ledY.direction = digitalio.Direction.OUTPUT
42 ledR = digitalio.DigitalInOut(board.D27)
43 ledR.direction = digitalio.Direction.OUTPUT
44 ledO = digitalio.DigitalInOut(board.D25)
45 ledO.direction = digitalio.Direction.OUTPUT
46 ledG = digitalio.DigitalInOut(board.D12)
47 ledG.direction = digitalio.Direction.OUTPUT
48
49 #Define qual o pino está associado o botão físico

```

```

50  botao = digitalio.DigitalInOut(board.D24)
51  botao.direction = digitalio.Direction.INPUT #INPUT define que a porta irá
    receber energia, funcionando como o terra (gnd)
52  botao2 = digitalio.DigitalInOut(board.D16)
53  botao2.direction = digitalio.Direction.INPUT
54
55  #Define a quais pinos da interface i2c (tela OLED e conversor)
56  i2c = busio.I2C(board.SCL, board.SDA)
57
58  #atribui a variavel ads o conversor de analógico para digital
59  ads = ADS.ADS1115(i2c)
60
61  #atribui a variável display o painel OLED, com dimensões X=128, Y=64, na
    interface i2c
62  display = adafruit_ssd1306.SSD1306_I2C(128, 64, i2c)
63
64  display.fill(0) #preenche o display oled
65  width = display.width #verifica largura do oled e define
66  height = display.height #verifica altura do oled e define
67  image = Image.new('1', (width, height)) #define os limites da exibição de
    imagem no oled pixel a pixel (1), binário
68  draw = ImageDraw.Draw(image) #define a variável para desenhar no oled
69  font = ImageFont.load_default() #define a fonte padrão
70  font0 = ImageFont.truetype('/home/pi/.fonts/Minecraftia-Regular.ttf', 6) #define
    uma fonte personalizada com tamanho 6
71  font1 = ImageFont.truetype('/home/pi/.fonts/Minecraftia-Regular.ttf', 8) #define
    uma fonte personalizada com tamanho 8
72  font11 = ImageFont.truetype('/home/pi/.fonts/Minecraftia-Regular.ttf',
    10)#define uma fonte personalizada com tamanho 10
73  font14 = ImageFont.truetype('/home/pi/.fonts/Minecraftia-Regular.ttf',
    14)#define uma fonte personalizada com tamanho 14
74  font22 = ImageFont.truetype('/home/pi/.fonts/ManualDisplay.ttf', 22)#define
    uma fonte personalizada com tamanho 22
75
76  #define a variavel chan como a entrada 0 do conversor analógico digital
77  chan = AnalogIn(ads, ADS.P0)
78
79  #exibe as seguintes informações na tela:
80  print("Sensor de Gases e Compostos Orgânicos Voláteis")
81  print("")
82
83  #ajuste de temperatura
84  print("Ajuste de temperatura...")
85  print("")
86  print("Aperte Ctrl+C ou segure o botão END quando a temperatura desejada
    estabilizar")

```

```

87  time.sleep(2)
88  print("")
89
90  try:
91      while True:
92          erro = 1.0
93
94          temp1 = thermocouple1.get_temp() #faz a leitura do termopar
95          print('Temperatura:',temp1, '°C')
96
97          ledO.value = True #pisca a led laranja uma vez por segundo durante a
          leitura da temperatura
98          time.sleep(0.6)
99          ledO.value = False
100         time.sleep(0.6)
101
102         #Comandos para exibir na tela o tempo de calibração
103         TEMP1 = str("{:>.2f}".format(float(temp1))) #define o tempo de calibração
          como um texto
104         draw.rectangle((0,0,width,height), outline=0, fill=0) #preenche o oled com
          somente pixels apagados (limpa a tela)
105         draw.text((2,0), 'TEMPERATURA', font=font14, fill=255) #exibe no oled a
          palavra Calibrando, nas coordenadas 1,0, com fonte 14
106         draw.text((35,30), TEMP1 + '°C', font=font14, fill=255) #exibe os segundos da
          calibração no OLED
107         display.image(image) #comando para formar a imagem
108         display.show() #comando para exibir todas as informações no OLED
109
110         if botoao.value == True: #se o botão físico for pressionado, o programa
          finaliza
111             erro = erro/0.0
112     except KeyboardInterrupt: #se apertar CTRL+C, finaliza
113         print("")
114         print("Temperatura estabilizada!")
115         print("")
116         ledO.value = False
117     except: #se algum erro acontece, o programa para. Foi adicionado um botão
          físico com erro induzido,
118         print("")
119         print("Temperatura estabilizada!") #dividindo 1/0 para parar o programa
120         print("")
121         ledO.value = False
122
123     #limpa a tela OLED
124     draw.rectangle((0,0,width,height), outline=0, fill=0)

```

```

125 display.image(image)
126 display.show()
127 time.sleep(1)
128
129
130 #definir o valor da resistência de referência
131 #exibe informações dos resistores disponíveis para referência na tela de OLED
132 #input do usuario para escolher o resistor
133
134 print("Selecione no visor o valor da resistência de referência.")
135 print("")
136
137 resistry = True
138 try:
139     while resistry == True:
140         erro = 1.0
141         resselct=True
142         botaoprss = 0
143         resis = 0
144
145         while resselct == True:
146             draw.rectangle((0,0,width,height), outline=0, fill=0)
147
148             if botoao.value == True:
149                 botaoprss = botaoprss + 1
150
151                 ledB.value = True
152                 time.sleep(0.07)
153                 ledB.value = False
154                 ledY.value = True
155                 time.sleep(0.07)
156                 ledY.value = False
157                 ledR.value = True
158                 time.sleep(0.07)
159                 ledR.value = False
160                 ledG.value = True
161                 time.sleep(0.07)
162                 ledG.value = False
163                 ledO.value = True
164                 time.sleep(0.07)
165                 ledO.value = False
166

```

```

167         elif botaoprss == 13:
168             botaoprss = 0
169             time.sleep(0.5)
170         if botaoprss == 0:
171             draw.rectangle((0,0,width,height), outline=0, fill=0)
172             draw.text((1,0), 'SELECCIONE O RESISTOR', font=font11, fill=255)
173             draw.text((1,14), '1-10Ω', font=font1, fill=255)
174             draw.text((1,23), '2-100Ω', font=font1, fill=255)
175             draw.text((1,32), '3-510Ω', font=font1, fill=255)
176             draw.text((1,41), '4-1kΩ', font=font1, fill=255)
177             draw.text((1,49), '5-10kΩ', font=font1, fill=255)
178             draw.text((43,14), '6-20kΩ', font=font1, fill=255)
179             draw.text((43,23), '7-51kΩ', font=font1, fill=255)
180             draw.text((43,32), '8-100kΩ', font=font1, fill=255)
181             draw.text((43,41), '9-200kΩ', font=font1, fill=255)
182             draw.text((43,49), '10-510kΩ', font=font1, fill=255)
183             draw.text((87,14), '11-1MΩ', font=font1, fill=255)
184             draw.text((87,23), '12-10MΩ', font=font1, fill=255)
185         if botaoprss == 1:
186             draw.text((1,0), 'SELECCIONE O RESISTOR', font=font11, fill=255)
187             draw.text((50,30), '10Ω', font=font14, fill=255)
188         if botaoprss == 2:
189             draw.text((1,0), 'SELECCIONE O RESISTOR', font=font11, fill=255)
190             draw.text((50,30), '100Ω', font=font14, fill=255)
191         if botaoprss == 3:
192             draw.text((1,0), 'SELECCIONE O RESISTOR', font=font11, fill=255)
193             draw.text((50,30), '510Ω', font=font14, fill=255)
194         if botaoprss == 4:
195             draw.text((1,0), 'SELECCIONE O RESISTOR', font=font11, fill=255)
196             draw.text((50,30), '1kΩ', font=font14, fill=255)
197         if botaoprss == 5:
198             draw.text((1,0), 'SELECCIONE O RESISTOR', font=font11, fill=255)
199             draw.text((50,30), '10kΩ', font=font14, fill=255)
200         if botaoprss == 6:
201             draw.text((1,0), 'SELECCIONE O RESISTOR', font=font11, fill=255)
202             draw.text((50,30), '20kΩ', font=font14, fill=255)
203         if botaoprss == 7:
204             draw.text((1,0), 'SELECCIONE O RESISTOR', font=font11, fill=255)
205             draw.text((50,30), '51kΩ', font=font14, fill=255)
206         if botaoprss == 8:
207             draw.text((1,0), 'SELECCIONE O RESISTOR', font=font11, fill=255)
208             draw.text((50,30), '100kΩ', font=font14, fill=255)

```

```

209         if botaoprss == 9:
210             draw.text((1,0), 'SELECCIONA O RESISTOR', font=font11, fill=255)
211             draw.text((50,30), '200kΩ', font=font14, fill=255)
212         if botaoprss == 10:
213             draw.text((1,0), 'SELECCIONA O RESISTOR', font=font11, fill=255)
214             draw.text((50,30), '510kΩ', font=font14, fill=255)
215         if botaoprss == 11:
216             draw.text((1,0), 'SELECCIONA O RESISTOR', font=font11, fill=255)
217             draw.text((50,30), '1MΩ', font=font14, fill=255)
218         if botaoprss == 12:
219             draw.text((1,0), 'SELECCIONA O RESISTOR', font=font11, fill=255)
220             draw.text((50,30), '10MΩ', font=font14, fill=255)
221         if boto2.value == True:
222             resis = botaoprss
223             resselct=False
224
225         display.image(image)
226         display.show()
227
228         #resis = int(input('Entre com o número da chave da resistência
229         referência:'))
230         if resis == 1:
231             resistor = 10
232             nomer = '10Ω'
233         elif resis == 2:
234             resistor = 100
235             nomer = '100Ω'
236         elif resis == 3:
237             resistor = 510
238             nomer = '510Ω'
239         elif resis == 4:
240             resistor = 1000
241             nomer = '1kΩ'
242         elif resis == 5:
243             resistor = 10000
244             nomer = '10kΩ'
245         elif resis == 6:
246             resistor = 20000
247             nomer = '20kΩ'
248         elif resis == 7:
249             resistor = 51000

```

```

250     nomer = '51kΩ'
251     elif resis == 8:
252         resistor = 100000
253         nomer = '100kΩ'
254     elif resis == 9:
255         resistor = 200000
256         nomer = '200kΩ'
257     elif resis == 10:
258         resistor = 510000
259         nomer = '510kΩ'
260     elif resis == 11:
261         resistor = 1000000
262         nomer = '1MΩ'
263     elif resis == 12:
264         resistor = 10000000
265         nomer = '10MΩ'
266     else:
267         print("ERRO: Nenhuma resistência foi selecionada.")
268
269     print('Valor selecionado:', nomer)
270     print("")
271
272     #exibe na tela OLED o resistor selecionado
273     draw.rectangle((0,0,width,height), outline=0, fill=0)
274     draw.text((25,0), 'RESISTOR', font=font14, fill=255)
275     draw.text((10,16), 'SELECIONADO', font=font14, fill=255)
276     draw.text((47,40), nomer, font=font14, fill=255)
277     display.image(image)
278     display.show()
279     time.sleep(1)
280     resistry = False
281
282     except KeyboardInterrupt: #se apertar CTRL+C, finaliza
283         print("")
284     except: #se algum erro acontece, o programa para. Foi adicionado um botão
285         físico com erro induzido,
286         print("")
287
288     #define a leitura do valor de resistência utilizando o divisor de voltagem e o
289     resistor padrão
290     #O conversor analógico/digital faz a leitura apenas da voltagem de entrada
291     #O sensor comercial usa o artifício divisor de voltagem, onde uma resistencia
292     de valor conhecido

```

```

290 #é colocado em série com o sensor, fazendo possível assim calcular a
    resistência do sensor
291 #5 é a voltagem aplicada, resistor é a resistência conhecida
292
293 def RSENSOR():
294     Rsensor = (((5.0*resistor)/chan.voltage)-resistor)
295     if Rsensor < 1000:
296         RMsensor = Rsensor
297         magnitudeR = "Ω"
298     elif Rsensor >= 1000 and Rsensor < 1000000:
299         RMsensor = Rsensor/1000
300         magnitudeR = "kΩ"
301     elif Rsensor >= 1000000:
302         RMsensor = Rsensor/1000000
303         magnitudeR = "MΩ"
304     return Rsensor, RMsensor, magnitudeR
305
306 #informações
307 #Exibe as seguintes informações na tela
308 print("Para finalizar a qualquer momento, pressione:")
309 print("Ctrl+C ou segure o botão END do dispositivo")
310 print("")
311 print("Calibrando sensor...")
312 print("")
313
314 #inicia uma sequência de leituras
315 try:
316
317     #define as variáveis utilizadas para calibrar o sensor
318     caltimeT = 0
319     Rtotal = 0
320     caltime = 0
321     erro = 1.0
322     estavel = True
323     Rparcial1 = 0
324     Rparcial2 = 0
325     contaR = 0
326
327     #inicia um loop de 60 iterações, uma por segundo
328     while estavel == True:
329
330         if botao.value == True: #se o botão físico for pressionado, faz a seguinte
            ação

```


331	erro = erro/0.0 #divide por 0, acarreta um erro induzido e faz o programa parar aqui
332	
333	Rsensor, RMsensor, magnitudeR = RSENSOR()
334	Rcal = Rsensor #Rcal é a resistencia do sensor na calibração
335	
336	Rtotal = Rtotal + Rcal #A cada iteração é somada a resistência lida
337	
338	caltime = caltime + 1 #contador de tempo
339	caltimeT = caltimeT + 1
340	
341	#calibração. só avança quando a linha de base parar de variar
342	if caltime <= 10:
343	Rparcial1 = Rparcial1 + Rcal
344	if caltime >10 and caltime <=20:
345	Rparcial2 = Rparcial2 + Rcal
346	if caltime == 21:
347	contaR = (Rparcial1/10)/(Rparcial2/10)
348	if contaR >= 0.98 and contaR <= 1.02:
349	estavel = False
350	else:
351	caltime = 0
352	Rtotal = 0
353	Rparcial1 = 0
354	Rparcial2 = 0
355	
356	print("{:}>\t{:}>".format(caltimeT, Rcal)) #exibe na tela o tempo, a resistência do sensor lida, e o total somado
357	
358	#Comandos para exibir na tela o tempo de calibração
359	CALTIME = str(int(caltimeT)) #define o tempo de calibração como um texto
360	draw.rectangle((0,0,width,height), outline=0, fill=0) #preenche o oled com somente pixels apagados (limpa a tela)
361	draw.text((1,0), 'CALIBRANDO...', font=font14, fill=255) #exibe no oled a palavra Calibrando, nas coordenadas 1,0, com fonte 14
362	draw.text((50,30), CALTIME + 's', font=font14, fill=255) #exibe os segundos da calibração no OLED
363	display.image(image) #comando para formar a imagem
364	display.show() #comando para exibir todas as informações no OLED
365	
366	#acende todos os LEDs
367	ledB.value = True
368	ledY.value = True

```

369     ledR.value = True
370     ledG.value = True
371     ledO.value = True
372
373     #espera 1 segundo e apaga todos os LEDs
374     time.sleep(1)
375     ledB.value = False
376     ledY.value = False
377     ledR.value = False
378     ledG.value = False
379     ledO.value = False
380
381     #apaga todas as informações do OLED
382     draw.rectangle((0,0,width,height), outline=0, fill=0)
383     display.image(image)
384     display.show()
385
386     R0 = (Rtotal/21) #calcula o valor de calibração do sensor, a linha de base R0
387     print("")
388     print('Ra é igual a:', R0, 'Ω')
389     print("")
390
391     termo = thermocouple1.get_temp()
392     temperatura = str(int(termo)) #converte o numero em um texto
393     ledO.value = True
394
395
396     tempo = 0 #define a variável de tempo
397     contador = 0 #define o contador para a leitura da umidade e temperatura
398
399     data = pd.DataFrame([]) #cria uma data frame vazia
400
401     plt.style.use('ggplot') #define o estilo de plotagem do gráfico
402
403     xdata = [] #define uma matriz vazia X
404     ydata = [] #define uma matriz vazia Y
405
406     #variaveis para o cálculo do tempo real e compensação do desvio devido
    ao tempo de processamento
407     p1 = 0.0
408     p2 = 0.0
409     p3 = 0.0

```

```

410     p4 = 0.0
411     desvio = 0
412     temporeal = 1
413
414     #informações
415     print("Para finalizar a qualquer momento, pressione:")
416     print("Ctrl+C ou segure o botão END do dispositivo")
417     print("")
418
419     #exibe na tela o cabeçalho com as informações
420     print("{:>}\t{:>}\t{:>}\t{:>}".format('Tempo (s)', 'Resistência (Rg)',
421     'Voltagem (V)', 'Resposta (Ra/Rg)', 'Temperatura do Sensor (°C)'))
422
423     p1 = time.time() #coleta o tempo preciso antes do início do loop
424
425     #inicia um loop infinito, até interromper o programa
426     while True:
427         ledO.value = False
428
429         p3 = time.time() #coleta o tempo preciso do começo de cada loop
430
431         if botoao.value == True: #se o botão físico for pressionado, o programa
432             #finaliza
433             erro = erro/0.0
434
435             agora = time.localtime() #coleta a hora local
436             hora = "{0:02d}:{1:02d}".format(agora.tm_hour, agora.tm_min) #exibe a
437             hora e os minutos no formato 00:00
438
439             tempo = tempo + 1 #acrescenta 1 ao contador de tempo do loop
440
441             Rsensor, RMsensor, magnitudeR = RSENSOR()
442
443             Rs = Rsensor #resistência do sensor
444
445             Resposta = R0/Rs #como o sensor é um semicondutor do tipo-n, faz-se a
446             divisão da linha de base pela resistência do sensor
447             #no momento da medida, obtendo-se a resposta sensora
448
449             if contador == 10: #caso o contador atinja 10 (10 segundos), é feita uma
450                 leitura da temperatura
451                 temp1 = thermocouple1.get_temp() #faz a leitura do termopar

```

```

449         ledO.value = True # acende a led laranja a cada leitura de umidade e
        temperatura
450
451         contador = contador + 1 #adiciona 1 ao contador a cada loop
452
453         if contador == 11: #se o contador atingir o valor de 11, reseta o contador
454             contador = 0
455
456         #exibe abaixo do cabeçalho as informações de tempo, resistência,
        voltagem, resposta e temperatura
457         #a cada loop
458         print("{:>\t{:>12.3f} {:>} {:>27.3f}\t{:>27.3f}\t{:>27.3f}".format(tempo,
        RMsensor, magnitudeR, chan.voltage, Resposta, temp1))
459
460         #converte os valores numéricos em texto, para exibição no OLED
461         resistencia = str("{:>.3f}".format(float(RMsensor)))
462         voltagem = str("{:>.3f}".format(float(chan.voltage)))
463         TEMPO = str(int(tempo))
464         RESPOSTA = str("{:>.3f}".format(float(Resposta)))
465         TEMP1 = str("{:>.2f}".format(float(temp1)))
466
467         #escreve as informações a serem exibidas na tela
468         draw.text((99,0), hora, font=font, fill=255)
469         draw.text((10,55), "Temperatura: " + TEMP1 + " °C", font=font1, fill=255)
470         draw.text((1,0), TEMPO + " s", font=font14, fill=255)
471         draw.text((1,20), resistencia + magnitudeR, font=font11, fill=255)
472         draw.text((85,20), voltagem + " V", font=font11, fill=255)
473         draw.text((15,34), 'Resp: ' + RESPOSTA, font=font14, fill=255)
474
475
476         if Resposta <= 1.05: #se a resposta for menor que 1.05, a led azul
        permanece acesa
477             ledB.value = True
478         else:
479             ledB.value = False # led azul apaga caso o valor ultrapasse 1.05 de
        resposta
480         if Resposta > 1.05 and Resposta <= 4.00: # acende a LED amarela quando
        a resposta estiver entre 1.05 e 4
481             ledY.value = True # apaga a LED caso o valor seja maior que 4
482         else:
483             ledY.value = False
484         if Resposta > 4.00: #acende a LED vermelha caso a resposta seja maior
        que 4
485             ledR.value = True
486         else:

```

```

487         ledR.value = False #apaga a LED vermelha caso a resposta seja menor
488         que 4
489         #exibe as informações no display OLED
490         display.image(image)
491         display.show()
492
493         #desenha um retângulo preto em todo o display (para apagar "restos" de
494         dados na
495         #area de display)
496         draw.rectangle((0,0,width,height), outline=0, fill=0)
497
498         #comando para nutrir o dataframe
499         data = data.append(pd.DataFrame({'Tempo (s)': tempo, 'TReal
500         (s)':temporeal, 'Resistência (Ω)': Rs, 'Voltagem (V)':chan.voltage, 'Resposta
501         (Ra/Rg)':Resposta, 'Temperatura do Sensor (°C)':temp1}, index=[0]),
502         ignore_index=True)
503
504         #comandos para nutrir a matriz X e Y com o valor de tempo e Resistência
505         do sensor
506
507         xdata.append(tempo)
508         ydata.append(Rs)
509
510         #Se o comprimento da matriz X atingir o valor de 150, reseta os valores da
511         matriz X, Y e o gráfico
512         if len(xdata) == 150:
513             xdata = []
514             ydata = []
515             plt.close()
516
517             #plota o gráfico da resistência do sensor(y) em função do tempo (x)
518             plt.plot(xdata, ydata, color='purple', marker='o', linestyle='dotted',
519             linewidth=2, markersize=5)
520             plt.xlabel('Tempo (s)')
521             plt.ylabel('Resistência (Ω)')
522             plt.title('SENSOR')
523
524             ledG.value = False
525
526         #comandos para o loop rodar 1 vez a cada segundo

```

```

524     #mais correções do desvio do tempo real em função do tempo de
        processamento do programa
525     if p1+tempo-time.time() > 0.0:
526         plt.pause(p1+tempo-time.time())
527     else:
528         p4 = time.time()
529         desvio = p4-p3
530         p1 = p1 + desvio
531         plt.pause(p1+tempo-time.time())
532
533     ledG.value = True #Acende o LED verde a cada leitura do sensor de
        gas/voc
534
535     p4 = time.time() #mede o tempo exato ao final do loop
536     temporeal = temporeal + p4-p3 #calcula o tempo real total do loop
537
538
539 except KeyboardInterrupt: #se apertar CTRL+C, o programa para e inicia as
        ações da seção "finally"
540     print("")
541     print("DESLIGANDO...")
542     print("")
543
544 except: #se algum erro acontece, o programa para. Foi adicionado um botão
        fisico com erro induzido,
545     print("")
546     print("DESLIGANDO...") #dividindo 1/0 para parar o programa e iniciar as
        ações da seção finally
547     print("")
548
549 finally:
550
551     #ao programa ser finalizado, os seguintes comandos são iniciados:
552     draw.rectangle((0,0,width,height), outline=0, fill=0) #apaga informações da
        tela oled
553     draw.text((1,0), 'DESLIGANDO...', font=font14, fill=255) #exibe "DESLIGANDO"
        na tela oled
554     display.image(image)
555     display.show()
556
557     #desliga os leds
558     ledB.value = False
559     ledY.value = False
560     ledR.value = False
561     ledG.value = False

```

```

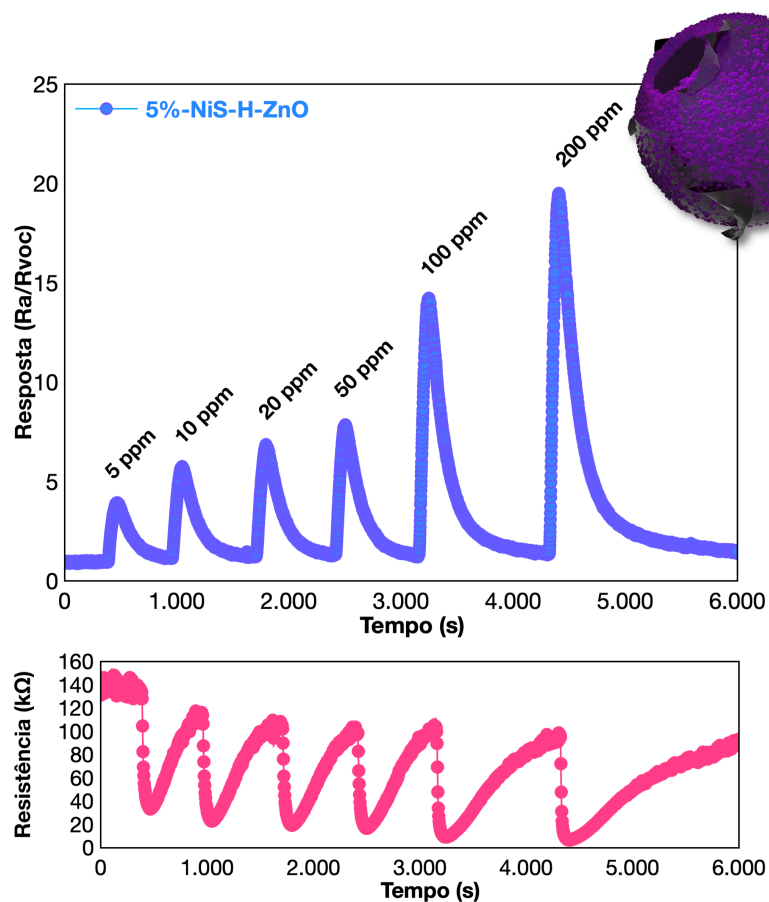
562     ledO.value = False
563
564     #faz uma pausa de 3 segundos
565     time.sleep(3)
566
567     #apaga a tela OLED
568     draw.rectangle((0,0,width,height), outline=0, fill=0)
569     display.fill(0)
570     display.show()
571
572     #fecha o gráfico dinâmico
573     plt.close()
574
575     #salvar os dados no Excel
576     root = tk.Tk() # inicia a raiz da interface gráfica
577
578     canvas1 = tk.Canvas(root, width=300, height=300, bg='lightsteelblue2',
579                          relief='raised') #desenha um quadro de 300x300 em azul
580     canvas1.pack()
581
582     def exportXLSX(): #inicia um script independente para exportação de dados
583         #formato xlsx (Excel)
584         global data
585         export_file_path = filedialog.asksaveasfilename(defaultextension='.xlsx')
586         #abre um diálogo para selecionar o caminho onde serão salvo os dados
587         data.to_excel(export_file_path, index=None, header=True)
588
589     saveAsButton_XLSX = tk.Button(text='Exportar p/ EXCEL',
590                                   command=exportXLSX, bg='green', fg='white', #exibe um botão verde com
591                                   #letra branca do tamanho do texto
592                                   font=('helvetica', 18, 'bold'))
593     canvas1.create_window(150, 150, window=saveAsButton_XLSX) #botão
594     #centralizado no quadrado azul
595
596     root.mainloop() #fim

```

Um ensaio foi realizado utilizando o protótipo miniaturizado de medidas sensoras, expondo o material 5%-NiS-H-ZnO a diferentes concentrações de butanona em uma atmosfera de 55% UR (umidade considerada média em condições ambientais) e a uma temperatura de 350 °C. A amostra foi exposta

a 5, 10, 20, 50, 100 e 200 ppm de butanona. A resposta para o VOC (R_a/R_{VOC}) em função do tempo (s) e a resistência (Ω) em função do tempo (s) é mostrada na **Figura 27**. É possível ver um aumento da resposta com o aumento da concentração de butanona de 5 ppm até 200. Também é possível verificar que o material pode retornar à linha de base, estado inicial da resposta, após exposição ao volátil e início da limpeza com fluxo de ar limpo. As respostas para 5, 10, 20, 50, 100 e 200 ppm foram 4,27; 5,93; 7,02; 7,97; 14,54 e 19,73 respectivamente, para a amostra 5%-NiS-H-ZnO. Tais resultados são satisfatórios e muito próximos daqueles obtidos em medidas realizadas em equipamentos de bancada, concluindo o sucesso do protótipo.

Figura 27 - Respostas para diferentes concentrações de butanona a 350 °C e 55% de UR para 5%-NiS-H-ZnO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

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).