



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SnO₂ E ZEÓLITAS EM
SENSORES PARA METANO DE MINA DE CARVÃO**

RAFAEL COLOMBO ABRUZZI

QUÍMICO INDUSTRIAL E LICENCIADO EM QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SnO₂ E ZEÓLITAS EM SENSORES PARA METANO DE MINA DE CARVÃO

RAFAEL COLOMBO ABRUZZI

QUÍMICO INDUSTRIAL E LICENCIADO EM QUÍMICA
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADORA: Profa. Dra. BERENICE ANINA DEDAVID

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. MARÇAL J.R. PIRES

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto Otimização da ventilação com captação do metano, presente no ar de minas ativas e abandonadas de carvão no Brasil, visando seu aproveitamento energético

**Porto Alegre
Março, 2017**

Ficha Catalográfica

A164a Abruzzi, Rafael Colombo

Aplicação de Nanopartículas de SnO₂ e Zeólitas em Sensores para Metano de Mina de Carvão / Rafael Colombo Abruzzi . – 2017.

166 f.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Berenice Anina Dedavid.

Co-orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

1. Sensores. 2. Metano. 3. Zeólitas. 4. Nanopartículas. 5. Frascos Coletores. I. Dedavid, Berenice Anina. II. Pires, Marçal José Rodrigues. III. Título.



APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SnO_2 E ZEÓLITAS EM SENSORES PARA METANO DE MINA DE CARVÃO

CANDIDATO: RAFAEL COLOMBO ABRUZZI

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. BERENICE A. DEDAVID - ORIENTADORA

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DR. EDILSON VALMIR BENVENUTI - INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS

DR. MARCELO ORNAGHI ORLANDI - DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA - UNESP

DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

*O sorriso enriquece os
receptores sem empobrecer
os doadores.*

(Mario Quintana)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família, em especial aos meus pais Ivo e Maria pelo apoio e compreensão.

Aos professores Dr. Marçal J. R. Pires e Dra. Berenice Anina Dedavid pelo incentivo e orientação no decorrer da pesquisa.

A todos os professores e colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAmb) da PUCRS pelo companheirismo e ajuda em todos os momentos.

Aos colaboradores do Laboratório de Microscopia e Microanálises (LabCEMM), Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR), Laboratório de Síntese de Materiais Nanoestruturados (LASINE), Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN), Ideia Instituto de P&D da PUCRS e a Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC) por todas as informações, auxílios e orientações na realização das análises.

Aos professores Edilson V. Benvenuti do Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) e a professora Leandra Campo do Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) da UFRGS pela colaboração nas análises realizadas nos respectivos laboratórios.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela oportunidade da realização da pesquisa e a FAPERGS/CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
SUMÁRIO	5
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE QUADROS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	15
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Específicos.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Carvão Fóssil	21
3.2. Metano	23
3.3. Zeólitas	27
3.4. Materiais Nanoestruturados.....	30
3.5. Dióxido de Estanho (SnO ₂)	31
3.6. Sensores	33
3.6.1. Sensores de Gás de Estado Sólido	34
3.6.1.1. Sensores de Estado Sólido Baseados em SnO ₂	36
3.6.1.2. Métodos de deposição de SnO ₂	37
3.6.1.3. Princípio de Funcionamento.....	38
3.6.2. Zeólitas como Materiais Versáteis para Sensores de Gás	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. Síntese do Óxido de Estanho por Diferentes Métodos	47
4.1.1. Oxidação do Sn Sólido	47
4.1.2. Estado Sólido.....	48
4.1.3. Precipitação Química (a)	48
4.1.4. Precipitação Química (b)	48
4.1.5. Óxido de Estanho Comercial	49

4.2. Caracterização do SnO₂ Sintetizado e Comercial	50
4.2.1. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, MEV-FEG) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)	50
4.2.2. Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
4.2.3. Análise de Difração de Raios X (DRX).....	50
4.2.4. Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	51
4.2.5. Adsorção física de nitrogênio – Área superficial, diâmetro de poro e volume de poro.....	52
4.3. Estimativa do <i>band gap</i> por UV-vis Reflectância Difusa (DRS)	52
4.4. Testes de Eficiência de Coleta e Estocagem de Diferentes Amostras Gasosas em Diferentes Frascos Coletores	53
4.4.1. Materiais Utilizados.....	54
4.4.2. Métodos de Coleta de Gás	56
4.5. Análise da Concentração de CO₂ e CH₄ em Ar Ambiente de Mina Subterrânea de Carvão	59
4.6. Adsorção de Umidade e Gases em Zeólitas	59
4.6.1. Preparação dos <i>Pellets</i> de Zeólita	60
4.6.2. Adsorção de Umidade, CO ₂ e CH ₄ em Zeólitas	61
4.7. Fabricação e Testes dos Sensores de Gás	62
4.7.1. Deposição dos Eletrodos no Substrato	63
4.7.2. Deposição do Óxido de Estanho e Zeólitas	64
4.7.3. Montagem do Sistema de Testes.....	66
4.7.4. Aquisição de Dados de Resposta do Sensor	68
4.8. Análise Cromatográfica	72
4.9. Curva de Calibração	73
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
5.1. Caracterização do Óxido de Estanho – SnO₂	75
5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho - FTIR.....	75
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão em Energia – MEV – MEV-FEG – EDS.....	77
5.1.3. Difração de Raios X - DRX	84
5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	86
5.1.5. Estimativa de <i>band gap</i> por Reflectância Difusa (DRS)	90

5.1.6. Adsorção Física de Nitrogênio	93
5.2. Coleta e Estocagem de Gás em Diferentes Frascos Coletores	94
5.3. Concentração de CO₂ e CH₄ em Ar Ambiente de Mina Subterrânea de Carvão.....	98
5.4. Adsorção de Umidade e Gases em Zeólitas	99
5.4.1. Caracterização das Zeólitas e <i>Pellets</i> da Zeólita 13X	99
5.4.2. Adsorção de Umidade, CO ₂ e CH ₄ em Zeólitas	104
5.5. Montagem e Testes de Sensibilidade do Sensor	108
5.5.1. Deposição dos Eletrodos de Platina	109
5.5.2. Deposição do Óxido de Estanho e da Zeólita 13X.....	111
5.5.3. Testes de Sensibilidade do Sensor.....	118
5.5.4. Considerações Finais	131
6. CONCLUSÕES.....	134
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	137
8. REFERÊNCIAS	138
APÊNDICES.....	154

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. a) Fornecimento Mundial de energia primária por combustível e b) Geração de eletricidade por combustível (Adaptado de, IEA, 2016)..... 22
- Figura 3.2. Emissões de metano da mineração e beneficiamento de carvão fóssil por fonte (Fagundes; Gomes, 2010)..... 24
- Figura 3.3. a) Unidade estrutural básica da zeólita e b) Representação da estrutura da Zeólita Faujasita (FAU) tipo X e Y [111] (Adaptado de, Georgiev et al., 2009; Baerlocher; Mccusker; Olson, 2007)..... 28
- Figura 3.4. Representação da célula unitária do SnO₂ (Adaptado de, Berry; Brunet, 2008)..... 32
- Figura 3.5. Processo de deposição por *Drop Coating* (Adaptado de, Koga et al., 2014)..... 38
- Figura 3.6. Layout de um sistema *self-heating* com substrato de alumina, eletrodos e aquecedor de platina (Pt). A camada de SnO₂ é depositada sobre os eletrodos. O aquecedor na parte inferior mantém o sensor na temperatura operacional (Adaptado de, Barsan; Weimar, 2003). 39
- Figura 3.7. As características típicas de sensor de gás semicondutor. Em a) Variação da resistência elétrica, b) Dependência da temperatura na resposta do sensor e c) Relação de R_g com a concentração do gás (Adaptado de, Yamazoe; Sakai; Shimano, 2003). 41
- Figura 3.8. Diagrama esquemático para a mudança da resistência elétrica do sensor MOS por exposição ao gás alvo (gás redutor). Em a) Sensor tipo-n e b) Sensor tipo-p (Adaptado de, Choopun; Hongsith; Wongrat, 2012). 43
- Figura 3.9. Modelo de barreira de potencial E (eV) no contorno de grão. Em a) Na ausência de gases e b) Na presença de gases redutores (Adaptado de, Figaro, 2005)..... 44
- Figura 4.1. Fluxograma dos processos utilizados para a síntese do SnO₂ com os respectivos códigos das amostras..... 49
- Figura 4.2. Frascos coletores, alternativos e comercial, utilizados para coletas de amostras gasosas com septos de diferentes materiais. 55
- Figura 4.3. Esquema representativo da linha de vácuo utilizada para evacuar os frascos coletores. 56

Figura 4.4. Procedimentos de Coleta de amostras gasosas. Em a) Esquema representativo da coleta da mistura gasosa padrão, b) Coleta nos frascos realizada em mina de carvão e c) Processo <i>Static Chamber</i> utilizado para coleta de gás do jardim.	57
Figura 4.5. Sistema com atmosfera controlada utilizado para os testes de adsorção de umidade das zeólitas.....	61
Figura 4.6. Esquema representativo do processo de adsorção de mistura gasosa padrão em <i>pellets</i> de zeólitas.....	62
Figura 4.7.a) Máscaras confeccionadas em aço inox para deposição dos eletrodos e do aquecedor e b) Sistema montado para deposição.....	64
Figura 4.8. Fluxograma das amostras de SnO ₂ selecionadas para construção do dispositivo sensor com os respectivos códigos.	65
Figura 4.9. Dispositivo para medidas de resistência elétrica e aquecimento do sensor de estado sólido. Em a) Projeto e b) Dispositivo.	67
Figura 4.10. Fluxograma representativo do teste dos sensores a 20 °C no sistema de quartzo.	68
Figura 4.11. Fluxograma representativo do teste dos sensores em diferentes temperaturas no sistema de vidro.	69
Figura 4.12. Fluxograma representativo do teste do sensor ER1A a 80 °C no sistema de vidro utilizando zeólita como filtro.....	70
Figura 4.13. Fluxograma representativo do teste do sensor a 300 °C no sistema de quartzo com aquecimento externo.	71
Figura 4.14. Cromatógrafo a Gás da marca PerkinElmer, modelo Clarus 580.	72
Figura 4.15. Cápsula de gás de 100 mL, utilizada na diluição dos gases.....	74
Figura 5.1. Espectros de FTIR das amostras de SnO ₂ . Em a) Síntese a partir da oxidação do Sn sólido em diferentes temperaturas de calcinação e óxido comercial e b) Diferentes processos de síntese, temperaturas de calcinação e óxido comercial.....	76
Figura 5.2. Imagens de MEV com aumento de 10.000x e EDS em amostras de SnO ₂ comercial e sintetizado via oxidação do Sn sólido. Em a) e g) S1A, b) e h) S1B, c) e i) S1C, d) e j) S1D, e) e k) S1E e f) e l) COM.....	80

Figura 5.3. Imagens de MEV com aumento de 10.000x e EDS em amostras de SnO ₂ sintetizado por diferentes métodos. Em a) e e) S2A, b) e f) S3A, c) e g) S3B e d) e h) S4A.	81
Figura 5.4. Imagens de MEV-FEG de nanopartículas de SnO ₂ sintetizado via oxidação do Sn sólido em diferentes temperaturas de calcinação. Em a) S1A, b) S1B, c) S1C, d) S1D, e) S1E e f) COM.....	82
Figura 5.5. Imagens de MEV-FEG de nanopartículas de SnO ₂ obtidos por diferentes métodos. Em a) S2A, b) S3A, c) S3B, d) S4A.	83
Figura 5.6. Difratoograma de amostras de SnO ₂ . Em a) Síntese a partir da oxidação do Sn sólido em diferentes temperaturas de calcinação e b) Diferentes processos de síntese e temperaturas de calcinação.	85
Figura 5.7. Imagens de MET de nanopartículas de SnO ₂ obtidos pela oxidação do Sn sólido em diferentes temperaturas de calcinação. Em a) S1A, b) S1B, c) S1C, d) S1D e e) S1E.	87
Figura 5.8. Imagens de MET de nanopartículas de SnO ₂ obtidos em sínteses com diferentes métodos. Em a) S2A, b) S3A, c) S3B, d) S1C, e) S4A, e f) COM.....	89
Figura 5.9. Distribuição do tamanho de partículas (TEM), tamanho de cristalito (DRX) e a relação entre eles para o SnO ₂ comercial e sintetizado em diferentes temperaturas de calcinação.	90
Figura 5.10. Espectros de Reflectância Difusa (DRS) no UV-vis das nanopartículas de SnO ₂ sintetizadas e comerciais.	92
Figura 5.11. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ e b) Distribuição do tamanho de poro.	93
Figura 5.12. Estocagem de gás em frascos coletores. Em a), b), c), d) e e) Percentual recuperado de CO, CO ₂ e CH ₄ da mistura gasosa padrão e f) Percentual recuperado de CO ₂ emanado de solo.	96
Figura 5.13. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ . Em a) 13X e Y e b) Mordenita e ZSM-5.....	99
Figura 5.14. Imagens de MEV-FEG e EDS. Em a), e) e f) <i>Pellets</i> (1) preparados em laboratório, b), g) e h) <i>Pellets</i> comerciais e c) e d) Zeólita 13X comercial em pó.	101
Figura 5.15. Difratoograma de amostras da bentonita, zeólita 13X e <i>pellets</i> preparados a partir da zeólita 13X.	102

- Figura 5.16. Adsorção de umidade em zeólita. Em a) zeólitas em pó e b) zeólitas em *pellets*..... 104
- Figura 5.17. Adsorção de gás em *pellets* de zeólitas comerciais. Em a) *Pellets* ativados em mufla e in situ para CO₂, b) *Pellets* regenerados in situ para CO₂, c) *Pellets* ativados em mufla e in situ para CH₄ e d) *Pellets* regenerados in situ para CH₄. 108
- Figura 5.18. Deposição com platina sobre substrato de alumina. Em a) Sensores somente com eletrodo e b) Sensores com eletrodo e aquecedor. 109
- Figura 5.19. Imagens da análise de superfície do sensor. Em a) e b) Imagens de microscopia óptica do eletrodo (ER1C) e aquecedor (ER4A), c) e d) Imagens de MEV-FEG do eletrodo (ER1C) e aquecedor (ER4A) e e) e f) Espectros de EDS na região depositada e não depositada do eletrodo.110
- Figura 5.20. Imagens dos sensores depositados com platina e camada de SnO₂. Em a) Sensores sem aquecedor e b) Sensores com eletrodo e aquecedor.111
- Figura 5.21. Imagens das deposições de SnO₂ por microscopia óptica com aumento de 10x. Em a) ER4A, b) ER1C, c) ER3A, d) ER3B¹ e e) ER1A 113
- Figura 5.22. Imagens das deposições de SnO₂ por MEV-FEG com aumento de 100x. Em a) ER4A, b) ER1C, c) ER3A, d) ER3B¹ e e) ER1A..... 114
- Figura 5.23. Imagens de MEV-FEG de filmes de zeólita 13X depositado em substrato de alumina. Em a) P_1, b) P_5, c) P_10, d) P_20, e) A_1, f) A_5, g) E_1 e h) E_5. 116
- Figura 5.24. Imagens da deposição do filme de zeólita 13X no sensor ER1A. Em a) e b) MEV-FEG e c) Microscopia Óptica com aumento de 10x. 117
- Figura 5.25. Curva de resposta para diferentes sensores de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄ no ar sintético a 0,1 V e 20 °C. Em a) E1A e b) E4A. 119
- Figura 5.26. Curva de resposta para diferentes sensores de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄ no ar sintético a 10 V e 20 °C. Em a) ER1A e b) ER4A. 120
- Figura 5.27. Curva de resposta para diferentes sensores de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄ no ar sintético a 10 V e 65 °C. Em a) ER3A e b) ER1C. 121
- Figura 5.28. Curva de resposta para diferentes sensores de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄ no ar sintético a 10 V e 80 °C. Em a) ER1A, b) ER3B¹ e c) ER4A..... 122

- Figura 5.29. Sensibilidade e resposta do sensor de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄. Em a) Sensibilidade a 20 °C e 0,1 V, b) Sensibilidade a 20 °C e 10 V, c) Sensibilidade a 80 e 65 °C e 10 V e d) Resposta a 65 e 80 °C e 10 V..... 124
- Figura 5.30. Comportamento do sensor ER3B² de nanopartículas de SnO₂ a diferentes temperaturas. Em a) Curva de resposta e b) Sensibilidade. 126
- Figura 5.31. Comportamento do sensor ER3B² de nanopartículas de SnO₂ para menores concentrações de CH₄ a 90 °C. Em a) Curva de resposta e b) Sensibilidade..... 126
- Figura 5.32. Comportamento do sensor E4A de nanopartículas de SnO₂ para 300 °C com aquecimento externo. Em a) Curva de resposta e b) Sensibilidade. 127
- Figura 5.33. Tempo de resposta e recuperação para o sensor ER3B² em menores concentrações a 90 °C. 128
- Figura 5.34. Curva de resposta do sensor ER1A de nanopartículas de SnO₂. Em a) CO₂ e CH₄, b) CO₂ e CH₄ com *pellets* preparados a partir da zeólita 13X e c) CO₂ e CH₄ com a zeólita 13X depositada..... 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Algumas das principais explosões em minas de carvão que ocorreram depois do ano 2000 (Adaptado de, UNITED NATIONS, 2010; Karacan et al., 2011).	25
Tabela 3.2. Classificação quanto ao teor de Si nas zeólitas.....	29
Tabela 4.1. Composição e solventes utilizados para deposição da zeólita 13X.	66
Tabela 4.2. Condições utilizadas nas análises de cromatografia a gás.....	73
Tabela 4.3. Composição das misturas gasosas padrão utilizadas.....	74
Tabela 5.1. Diâmetros médios ponderado das partículas, tamanho de cristalito, composição química e intensidade de bandas para diferentes sínteses, temperaturas de calcinação e temperatura de síntese do SnO ₂	78
Tabela 5.2. Propriedades físicas do SnO ₂ sintetizado por diferentes rotas.	94
Tabela 5.3. Concentração e percentual recuperado dos gases de mina de carvão em diferentes coletores e tempo de estocagem.	97
Tabela 5.4. Concentração média dos gases de mina de carvão em diferentes pontos de coleta.	98
Tabela 5.5. Composição química dos <i>pellets</i> preparados a partir da zeólita 13X e bentonita por FRX.	103
Tabela 5.6. Dados da deposição do SnO ₂ no substrato de alumina.	112
Tabela 5.7. Dados de teste da deposição da zeólita 13X.....	115
Tabela 5.8. Desempenho dos diferentes sensores para concentração de ~20.000 ppm de CH ₄	128

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Sinal de mudança de resistência elétrica (aumento ou diminuição) em atmosfera de gás (Adaptado de, Miller; Akbar; Morris, 2014).	40
Quadro 4.1. Frascos coletores de gás com respectivos septos e nomes abreviados.	55
Quadro 4.2. Locais de coleta na mina de carvão.	59
Quadro 4.3. Reagentes utilizados para preparação de <i>pellets</i> de zeólitas.	60

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Mobilidade elétrica	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
C	Concentração	ppm
c	Velocidade da Luz	m s^{-1}
dp	Desvio padrão	%
E	Barreira de potencial	eV
E_g	Energia do <i>band gap</i>	eV
h	Constante de Planck	Js
k	Constante de Scherrer	
Ra	Resistência do sensor na linha de base	ohm
Rg	Resistência do sensor em contato com o gás alvo	ohm
S%	Sensibilidade do Sensor	%
S_{BET}	Área Superficial	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
t_c	Tamanho médio dos cristalitos	nm
t_p	Tamanho médio das partículas	nm
β	Largura do pico a meia altura	rad

RESUMO

ABRUZZI, Rafael C. **Aplicação de Nanopartículas de SnO₂ e Zeólitas em Sensores para Metano de Mina de Carvão**. Porto Alegre. 2017. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O controle de emissões de gases se torna cada vez mais rigoroso, então um monitoramento de processos e informações mais precisas e diversificadas são exigidos no que se refere a poluição do ar e agentes tóxicos. Em ambientes de trabalho, há a necessidade cada vez maior de sensores de gases com desempenho superior. Os sensores de estado sólido para gases se baseiam no princípio fundamental de que alguns óxidos metálicos semicondutores, como o SnO₂, são muito reativos na superfície, onde o analito adsorve, mudando a resistência elétrica do óxido, sendo este um processo reversível, possibilitando assim a detecção de espécies gasosas. O presente trabalho apresenta resultados de testes realizados desde a síntese do óxido de estanho nanoestruturado por diferentes métodos até a confecção do sensor de estado sólido para monitorar gás metano oriundo de minas de carvão fóssil. Zeólitas foram utilizadas para melhorar a seletividade do sensor, assim como a validação de frascos alternativos para coleta de amostras de gás. Quanto a caracterização do SnO₂, os resultados das análises de MEV-FEG, MET e DRX indicaram estruturas nanométricas. Os ensaios de adsorção de gás em *pellets* de zeólitas apontaram que a zeólita 13X apresenta uma maior eficiência na adsorção de CO₂ quando comparada com outros adsorventes, o que possibilita sua aplicação como filtro para melhorar a seletividade do sistema sensor. Os frascos FA_BR se mostraram eficientes quando comparados com frascos coletores comerciais, para coleta e estocagem de CO, CO₂ e CH₄. O sensor se mostrou sensível para CH₄ nas diferentes concentrações e temperaturas avaliadas principalmente quando dopado com Pd (ER3B¹ e ER3B²) e com menores tamanhos de partículas (ER1A), assim como a zeólita 13X em *pellets* se mostrou eficiente para tornar o sensor mais seletivo ao CH₄ na presença de CO₂.

Palavras-Chaves: Sensores, Metano, Zeólitas, Nanopartículas e Frascos Coletores.

ABSTRACT

ABRUZZI, Rafael C. **Nanoparticles Application of SnO₂ and Zeolites in Sensors to Methane in Coal Mine**. Porto Alegre. 2017. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Given that emissions control has become increasingly more rigorous, monitoring processes that require more precise and diversified information with regard to air pollution and toxic agents is inevitable. In the workplace, there is an increasing need for gas sensors with superior performance. Solid state sensors for gases are based on the fundamental principle that some metal oxide semiconductors such as SnO₂ are very reactive on the surface where the analyte is adsorbed, changing the electric resistance of the oxide, which is in and of itself a reversible process, thus enabling the detection of gaseous species. This study presents test results obtained from the synthesis of nanostructured tin oxide by different methods until the production of the solid state sensor to monitor methane gas from coal mines. Zeolites were used to improve the selectivity of the sensor, as well as the validation of alternative flasks to collect gas samples. Regarding the characterization of SnO₂, the analysis results of FESEM, TEM and XRD indicated nanometric structures. The gas adsorption tests on zeolite pellets showed that the zeolite 13X has a higher efficiency in adsorption of CO₂ compared with other adsorbents, enabling its application as a filter for improving the selectivity of the sensor system. The AV_BR flasks were efficient when compared to commercial flasks for the collection and storage of CO, CO₂ and CH₄. The sensor was sensitive for CH₄ at different concentrations and temperatures evaluated, mainly when doped with Pd (ER3B¹ and ER3B²) and with smaller particle sizes (ER1A), as well as 13X pellets zeolite was efficient to make the sensor more selective to CH₄ in the presence of CO₂.

Key-words: Sensors, Methane, Zeolites, Nanoparticles and Collectors Flasks.

1. INTRODUÇÃO

Os sensores de gás baseados em materiais óxidos são amplamente utilizados para a detecção de gases tóxicos, inflamáveis e explosivos. Suas vantagens como baixo custo e alta sensibilidade, os tornam muito atraentes, enquanto as suas desvantagens, como a falta de seletividade onde outras espécies podem causar mudanças de resistência elétrica, ainda dificultam a sua utilização como dispositivos de medição (Miller; Akbar; Morris, 2014).

A primeira geração de dispositivos comerciais foi preparada em 1960 por Taguchi no Japão. Esses eram feitos de óxido de estanho (SnO_2) dispostos como filmes e empregados na detecção de possíveis vazamentos de gases explosivos (Comini; Faglia; Sberveglieri, 2009).

É conhecido que as características dos sensores podem ser alteradas por alguns fatores como a estrutura cristalina, contaminantes, método de síntese do óxido, temperatura de operação, entre outros. No entanto, os sensores de óxidos de metal semicondutores (MOSs) altamente específicos ainda não foram produzidos. Nos últimos anos, o interesse de pesquisadores nessa área cresceu substancialmente devido ao progresso em nanotecnologia (Bochenkov; Sergeev, 2010). Nesses materiais, uma grande fração de átomos está presente na sua superfície tornando as suas propriedades mais evidentes, o que é particularmente atraente tendo em vista a sua aplicação como sensor de gás (Cao, 2006 apud Suman, 2012, p. 18).

Sensores de MOSs tipo-n de SnO_2 tem sido os mais populares, sendo mais adequados para a detecção de gases inflamáveis, em baixos níveis de concentração (Gong et al., 2005). Assim, o interesse para aplicações de materiais óxidos para detecção de gás está crescendo continuamente, e o posterior desenvolvimento

desse campo exigirá um esforço constante para a síntese e processamento de nanomateriais adequados para aplicações específicas. Mesmo com grande disponibilidade de síntese e processamento de materiais óxidos, as técnicas de fabricação ainda precisam ser exploradas com base no conhecimento da nanociência (Gong et al., 2005).

A necessidade de sensores de gás de estado sólido baratos, pequenos e de boa confiança tem crescido ao longo dos anos e, mais recentemente, o desenvolvimento da tecnologia da informação têm provocado uma grande quantidade de pesquisa em todo o mundo para superar desvantagens do MOS no sensor, na melhoria da sensibilidade, seletividade e estabilidade (Comini; Faglia; Sberveglieri, 2009).

Para aumentar a seletividade melhorando a sensibilidade desses sensores, as zeólitas estão sendo investigadas, devido à sua natureza porosa com poros e canais de estruturas de dimensões moleculares, para eliminação de possíveis interferentes (Binions et al., 2011).

Os gases podem ser perigosos em ambientes de trabalho, por exemplo, nas minas de carvão, o metano (CH_4) é uma das maiores preocupações devido ao seu potencial explosivo quando misturado ao ar. O CH_4 deve ser detectado e controlado, nos EUA conforme a Lei de segurança de minas de carvão de 1969, uma mina deve ser fechada se existir 1,5% ou mais de CH_4 no ar (Othmer, 2006).

Estudos da *U.S. Energy Information Administration - EIA* (2016), apontam que o consumo mundial de carvão fóssil aumentará a uma taxa média de 1,5% por ano até 2035 e continuará a alimentar a maior parte da produção de energia elétrica em todo o mundo. Contribuindo dessa forma por um longo período para liberação de CH_4 proveniente da mineração do carvão.

A proposta deste trabalho é confeccionar sensores, com materiais semicondutores não tóxicos, com viabilidade de fabricação nacional, para detecção de metano oriundo da mineração de carvão fóssil, utilizando zeólitas para melhorar a sensibilidade, seletividade e estabilidade do sensor.

2. OBJETIVOS

Desenvolver um sensor de estado sólido utilizando como base o óxido de estanho (SnO_2) nanoestruturado e filtro de zeólita, sendo este seletivo para detecção de metano, para maior segurança em minas de carvão.

2.1. Objetivos Específicos

Sintetizar por diversos métodos o SnO_2 com estrutura manométrica e características adequadas para um sensor de gás.

Validar a aplicação de frascos coletores comerciais e alternativos para o armazenamento de amostras gasosas em diferentes matrizes.

Avaliar diferentes zeólitas e produzir *pellets* capazes de separar seletivamente o metano de compostos, potencialmente interferentes em sua detecção, presentes em minas de carvão.

Confeccionar e avaliar sensores de estado sólido de SnO_2 , em temperatura de funcionamento mais baixas, para análise seletiva de metano em minas de carvão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Carvão Fóssil

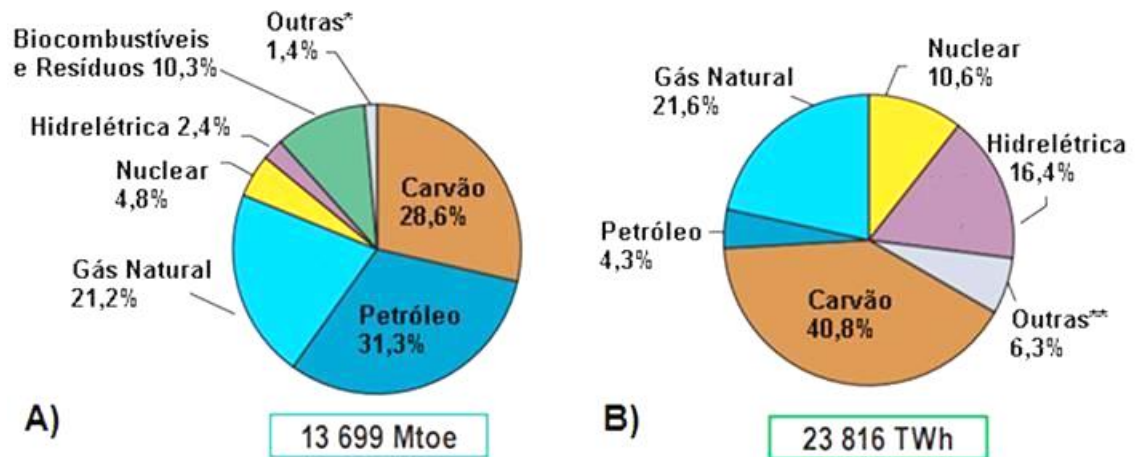
Uma das primeiras fontes de energia utilizadas em larga escala pelo homem foi o carvão fóssil, difundido na Revolução Industrial no século XVII sendo aplicado na geração de vapor para movimentar as máquinas. Ao longo do tempo, o carvão perdeu certo espaço na matriz energética mundial para outras fontes como o petróleo. Grande parte do seu consumo mundial é destinado para geração de energia termelétrica (Reis, 2011).

O carvão fóssil é uma rocha sedimentar orgânica que contém quantidades variáveis de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como metano que é encontrado dentro dos sistemas de poros. É uma rocha sólida, quebradiça, combustível, carbonácea cujos precursores foram depositados como materiais carbonosos em decomposição que foram compactados, quimicamente alterados e metamorfoseados por pressão de sedimentos sobrepostos ao longo do tempo geológico (Speight, 2015).

A extração (ou mineração) do carvão pode ser subterrânea ou a céu aberto, a opção por uma ou outra modalidade depende, basicamente, da profundidade e do tipo de solo sob o qual o minério se encontra. A principal restrição à utilização do carvão é o forte impacto sócio ambiental, a extração é responsável pela degradação das áreas de mineração e na combustão ocorrem emissões de gás carbônico (CO₂) (ANEEL, 2008).

De acordo com dados da *International Energy Agency* – IEA (2016), em 2014 o carvão foi a fonte mais utilizada para geração de energia elétrica no mundo, respondendo por 40,8% da produção total e representou 28,6% do fornecimento

total de energia conforme apresentado na Figura 3.1 (a-b). A participação do carvão no consumo total de energia no mundo deve permanecer relativamente estável até 2030 (EIA, 2016).



* e ** Incluem geotérmica, solar, eólica, etc.

Figura 3.1. a) Fornecimento Mundial de energia primária por combustível e b) Geração de eletricidade por combustível (Adaptado de, IEA, 2016).

Atualmente, o maior produtor mundial de carvão fóssil é a China (47,7%), neste cenário também figuram os EUA (11,9%), a Índia (7,4%) e a Austrália (7,2%). Os países com as maiores reservas são os EUA (26,6%), a Rússia (17,6%) e a China (12,8%) estes lideram com quase 60% das reservas mundiais (BP, 2016).

No Brasil os depósitos de carvão economicamente importantes ocorrem na região sul, com grande desenvolvimento nos estados do Rio Grande do Sul (89,23%) e Santa Catarina (10,42%). Menores reservas estão nos estados do Paraná e São Paulo (0,35%) (Kalkreuth, 2006).

A oferta interna de energia no Brasil é composta de 60,6% de fonte não renovável e 39,4% de fonte renovável, sendo distribuída da seguinte forma: petróleo com 39,4%, derivados da cana-de-açúcar 15,7%, gás natural 13,5%, hidráulica com 11,5%, lenha e carvão vegetal com 8,1%, carvão fóssil com 5,7% entre outros. Destes valores, o carvão fóssil representou 2,9% da oferta interna de eletricidade no Brasil em 2014 (BRASIL, 2015).

3.2. Metano

A concentração atmosférica de muitos gases reativos aumentou substancialmente durante a era industrial, como resultado de atividades antropogênicas, incluindo a agricultura e a produção de energia. Alguns destes compostos (CH_4 , N_2O , CO_2 , entre outros) absorvem a radiação infravermelha (ondas longas) e, como resultado contribuem para o efeito estufa (Denman et al., 2007).

O metano é o segundo gás de efeito estufa (GEE) em emissões perdendo apenas para o dióxido de carbono (CO_2 – 74%), respondendo por 16% de todas as emissões globais, decorrentes das atividades antropogênicas. O metano é considerado um potente gás do efeito estufa, porque seu potencial de aquecimento global é 23 vezes maior que o do CO_2 (Kruger; Franklin, 2006).

O metano é formado como um resultado da decomposição de materiais orgânicos num ambiente sem oxigênio. É liberado a partir de fontes naturais e antropogênicas. Cerca de 40% das emissões globais de metano são provenientes de fontes naturais, ao passo que 60% são liberadas a partir de fontes antropogênicas (Karakurt; Aydin; Aydiner, 2012).

A principal fonte natural de metano para a atmosfera são os pântanos, mas também se inclui nestas, os cupins, animais selvagens, fontes geológicas, oceanos e incêndios florestais. As atividades antrópicas que produzem metano incluem a produção de energia a partir de carvão e de gás natural, eliminação de resíduos em aterros sanitários, criação de animais ruminantes, agricultura e queima de biomassa (Denman et al., 2007).

O metano é liberado como resultado de processos de extração de carvão fóssil na superfície e na mineração subterrânea. O metano liberado durante a produção de carvão é diluído no processo de ventilação e emitido para a atmosfera em minas de carvão subterrâneas, enquanto é emitido diretamente para a atmosfera em minas de carvão de superfície (Karakurt; Aydin; Aydiner, 2012).

Estimativas das emissões de gases de efeito estufa da indústria de carvão fóssil no Brasil para o período de 1990 a 2005, nas operações de mineração e beneficiamento foram relatadas por Fagundes e Gomes (2010). Essas estimativas apontam que 60,1% da produção de carvão fóssil eram provenientes das minas subterrâneas e 39,9% das minas a céu aberto. Conforme apresentado na Figura 3.2 as emissões totais de metano em 1990 foram estimadas em 49,7 Gg, diminuindo para 49,1 Gg em 2005, com as minas subterrâneas respondendo por 89,8% desse total, as minas de superfície por 1,8% das emissões e as atividades pós-mineração por 8,4%.

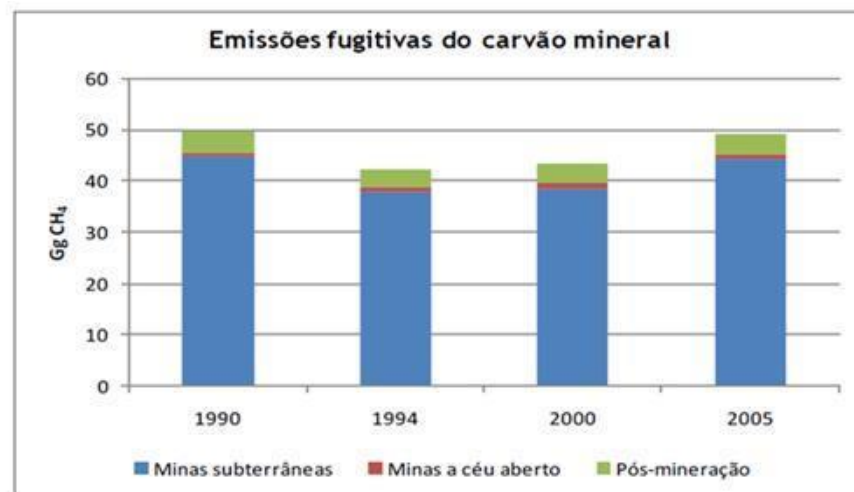


Figura 3.2. Emissões de metano da mineração e beneficiamento de carvão fóssil por fonte (Fagundes; Gomes, 2010).

O *Coal mine methane* (CMM), é um termo geral para todo o metano liberado principalmente durante e após as operações de mineração. Embora, metano capturado antes da extração pode também ser considerado associado à mineração e, denominado *Coal bed Methane* (CBM) (Karacan et al., 2011).

Os processos geológicos da formação do carvão produzem metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), que estão presentes nas camadas do carvão, esses permanecem presos até que o carvão seja exposto e quebrado durante o processo de mineração. As principais etapas para emissão desses gases em minas subterrâneas e de superfície são: (1) mineração, (2) pós-mineração, (3) oxidação do carvão e (4) ignição espontânea do carvão (Speight, 2015).

Atender a demanda de energia de forma rápida, especialmente em algumas economias, coloca uma pressão sobre as minas de carvão para aumentar a sua produção, por vezes, a níveis além do que pode ser sustentado com segurança. A presença de metano em minas de carvão apresenta um grave problema de segurança que precisa ser gerido de forma profissional e eficaz. Enquanto explosões de metano em minas de carvão subterrâneas são ocorrências raras em muitos países, eles ainda causam milhares de mortes e feridos todos os anos. A Tabela 3.1 mostra algumas das mais graves explosões em minas de carvão que têm ocorrido em vários países desde 2000. Com uma gestão eficaz na mina, tais tragédias podem ser eliminadas (UNITED NATIONS, 2010).

Tabela 3.1. Algumas das principais explosões em minas de carvão que ocorreram depois do ano 2000 (Adaptado de, UNITED NATIONS, 2010; Karacan et al., 2011).

País	Ano	Mina de Carvão	Número de Mortes
China	2005	Sunjlawan	214
Kazaquistão	2006	Lenina	43
EUA	2006	Sago	12
Rússia	2007	Ulyanovskaya	108
Ucrânia	2007	Zasyadko	80
EUA	2010	Upper Big Branch	29
Turquia	2010	Karadon	30

No Brasil no período entre 1981-2014 foram registrados 115 acidentes com mortes em minas de carvão, sendo desses um terço causado por explosões de gás levando a óbito 35 trabalhadores (Bacelo, 2014).

Boas práticas de mineração precisam ser adotadas em todos os países para assegurar que os riscos sejam administrados independentemente da localização ou das condições de extração. É possível reduzir significativamente o risco de acidentes com o metano (ECE, 2010).

O metano emerge da fenda, mistura-se progressivamente com o ar de ventilação e é diluído. Essa diluição progressiva reduz a concentração de 100 a 1%, o metano passa através de um intervalo de concentração de 15% para 5%, conhecido como o intervalo explosivo onde pode ser inflamado. Acima de 15%, o chamado limite explosivo superior (UEL), misturas de metano e ar não são explosivas, mas vão tornar-se explosivas quando misturado com mais ar. Abaixo de 5%, o chamado limite inferior de explosividade (LEL), misturas de metano e ar não podem inflamar (Kissell, 2006).

A exposição dentro desta faixa, ou mesmo dentro de um fator de segurança de, pelo menos, 2,5 vezes menor do que o limite inferior de explosão e, pelo menos, duas vezes maior do que o limite superior é geralmente considerada inaceitável devido aos riscos de explosão inerentes (ECE, 2010). Nesse intervalo, a mistura de ar e metano pode ser inflamada facilmente com a presença de uma fonte de ignição para criar uma violenta explosão que pode propagar-se na presença de pó de carvão combustível (Karacan et al., 2011).

Uma gestão eficaz dos riscos de metano em minas de carvão também pode ter a vantagem de contribuir para a redução de emissões de GEE ou minimizá-los. Conforme Kruger e Franklin (2006) as minas de carvão liberam 8% das emissões antropogênicas de metano globais. Segundo esses cerca de 400 MtCO₂eq de metano por ano são liberados das minas de carvão e são projetadas para aumentar, com estimativas de até 793 MtCO₂eq em 2020 (ECE, 2010).

Nenhuma mina de carvão é livre de riscos, incidentes relacionados com o gás podem ocorrer até mesmo nas minas de carvão subterrâneas mais modernas. Sistemas de ventilação são utilizados para diminuir rapidamente às concentrações do metano mantendo os níveis abaixo do limite explosivo (UNITED NATIONS, 2010). A fim de melhorar a segurança da mina, muitas utilizam um sistema de desgaseificação para extrair a maior parte do metano da camada de carvão a partir de seus veios, antes ou durante a mineração. A drenagem do metano oferece vantagens adicionais de redução dos custos de ventilação, reduzindo os custos da mineração, reduzindo a ameaça do aquecimento global, e permitindo um resíduo a ser utilizado de forma produtiva (USEPA, 1999).

Como o metano é um gás incolor, inodoro e insípido e, é inflamável quando misturado com o oxigênio em determinadas concentrações, um dispositivo de medição se faz necessário para identificar sua presença nos ambientes onde esse gás venha a apresentar riscos.

Muitos modelos de detectores de gás estão disponíveis para medir as concentrações de metano, encontrados em minas. A maioria dos detectores de metano utilizados na mineração utilizam um sensor de calor de combustão catalítica, mas, esses apresentam queda de resposta para determinadas concentrações. Nessas condições, a concentração de metano indicada pelo instrumento poderá ser menor que a verdadeira concentração. Detectores com analisadores de infravermelho podem medir o metano com maior exatidão, no entanto, umidade, poeira e outros gases podem provocar dificuldades operacionais (Kissell, 2006).

Neste sentido filtros de zeólitas podem atuar como um material auxiliar devido a sua capacidade de adsorção, removendo a umidade e gases que possam vir a interferir no sinal desses dispositivos, tornando esses mais seletivos ao gás de interesse.

3.3. Zeólitas

A primeira zeólita (identificada como stilbita) foi descoberta na Suécia, pelo Barão Axel Cronstedt (1756), no entanto apenas em 1926 as características de adsorção das zeólitas foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å de diâmetro. Empregou-se o termo “peneira molecular” uma vez que esses sólidos porosos são capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais. No final da década de 1940 surgiram as primeiras zeólitas sintéticas, primeiramente a mordenita e depois a produção comercial das zeólitas A, X e Y (Braga; Morgon, 2007).

As zeólitas são sólidos cristalinos microporosos de aluminossilicatos hidratados, estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T= Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co) unidos nos vértices através do átomo de oxigênio (O). A unidade estrutural básica das zeólitas compreendida pela

combinação das unidades TO_4 ($T = Si$), leva à forma da sílica (SiO_2). Após a incorporação de alumínio na estrutura da sílica, a carga +3 do Al torna a estrutura carregada negativamente, e requer a presença de cátions de compensação para manter a neutralidade global da mesma. Os cátions de compensação são íons permutáveis, do grupo I ou II da tabela periódica, que atribuem a esses materiais uma rica troca iônica (Payra; Dutta, 2003).

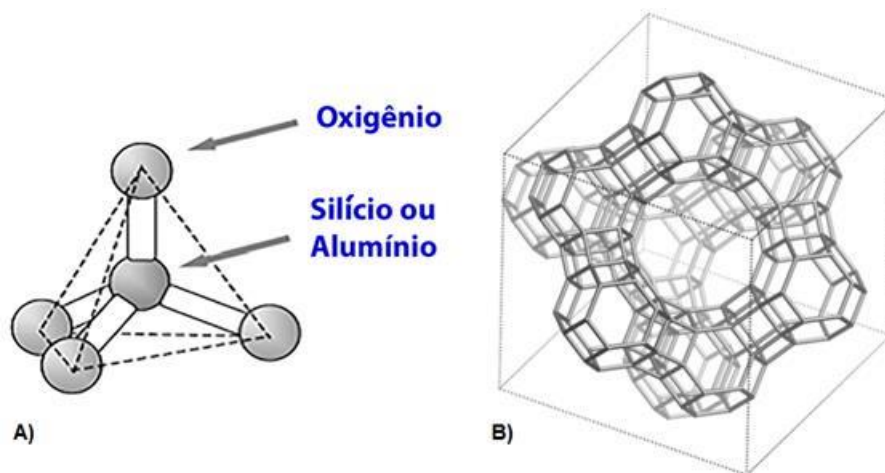


Figura 3.3. a) Unidade estrutural básica da zeólita e b) Representação da estrutura da Zeólita Faujasita (FAU) tipo X e Y [111] (Adaptado de, Georgiev et al., 2009; Baerlocher; Mccusker; Olson, 2007).

A composição química da zeólita pode ser descrita por meio da Equação 3.1:



Onde: M é o cátion intercambiável ou de compensação, de valência n; z é o número de moléculas de água e $x + y$ é o número de tetraedros por célula unitária (Yang et al., 2003).

A estrutura tetraédrica que pode levar as zeólitas a redes tridimensionais confere às mesmas propriedades únicas de grande importância para os processos industriais, tais como um alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios, estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais uniformes, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores além de propriedades catalíticas. A alta eficiência de adsorção das zeólitas

está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas (Luz, 1995).

O tamanho dos poros varia conforme o tipo de zeólita, pois cada uma possui uma estrutura cristalina bem definida. Diferentes geometrias são observadas devido às interações tridimensionais complexas, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam toda a zeólita. A flexibilidade de modificação na obtenção das zeólitas para a aplicação de interesse origina um vasto campo de interesse comercial na aplicação desse material (Braga; Morgon, 2007).

A razão Si/Al (Tabela 3.2) é outra propriedade extremamente importante, que afeta a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade assim como a estabilidade térmica, a hidrofobicidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa (Weitkamp, 2000).

Tabela 3.2. Classificação quanto ao teor de Si nas zeólitas.

Classificação	Razão Si/Al	Zeólita (Códigos Estruturais)
Baixo teor de Si	≤ 2	Na-X (FAU), Sodalita (SOD)
Teor intermediário de Si	2 – 5	Mordenita (MOR), Na-Y (FAU)
Alto teor de Si	> 5	ZSM-5 (MFI)

Fonte: Adaptado de, Jha; Singh, 2016.

As propriedades de adsorção das zeólitas vêm sendo estudadas com a finalidade de captura de gases poluentes. Su e Lu (2012) investigaram a capacidade de adsorção do CO₂ na zeólita 13X, resultados promissores foram obtidos no processo de captura a partir de uma corrente de gás. Também McEwen; Hayman e Yazaydin (2013) analisaram a adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ em diferentes zeólitas comerciais, sintetizadas e também em carvão ativado, onde a zeólita 13X se mostrou mais seletiva e eficiente para adsorção do CO₂.

Binions et al. (2011) analisaram a resposta de sensores de gás modificados com camadas de zeólita, testados com, etanol e álcool isopropílico, onde verificaram uma aumento de seletividade para o sensor. Peveler et al. (2013) também

desenvolveram um conjunto de sensores com camada zeolítica para detectar gases explosivos. Os gases foram detectados com sucesso com boa sensibilidade e seletividade e boa estabilidade à umidade.

3.4. **Materiais Nanoestruturados**

A nanociência e a nanotecnologia figuram como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico, onde pode ser verificado um aumento gradativo do número de trabalhos publicados envolvendo materiais nanoestruturados. Na literatura científica são encontrados diversos termos relacionados à nanociência, dentre os quais podemos citar nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos, etc. Todos esses são ou estão relacionados com materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais bem definidas (Maciel; Longo; Leite, 2003).

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica (normalmente definida no intervalo de 1-100 nm) são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados geralmente exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais (Maciel; Longo; Leite, 2003). Pode-se encontrar na literatura vários exemplos de como propriedades podem ser afetadas pelo tamanho de partícula do material (Maciel; Longo; Leite, 2003; Yamazoe; Sakai; Shimano, 2003).

A motivação para o estudo dos materiais em nanoescala se deve as mudanças significativas nas suas propriedades elétricas, físicas, químicas e magnéticas quando comparadas as propriedades dos mesmos materiais na escala micrométrica ou macrométrica (Naje; Norry; Suhail, 2013).

Devido as novas propriedades, são observadas notáveis vantagens na utilização dos materiais nanoestruturados, o que tem atraído grande interesse científico e tecnológico. Materiais nanoestruturados têm sido um dos temas mais estudados e as aplicações da nanotecnologia são esperadas em praticamente todas as áreas da ciência para produzir produtos de maior desempenho, que serão mais rápidos, mais sensíveis e mais precisos (Suman; Orlandi, 2011). Alguns campos

multidisciplinares emergentes de aplicações apareceram em nanoeletrônica, sensores nanoestruturados e células solares nanoestruturadas (Yaya et al., 2012).

Quanto à classificação os materiais nanoestruturados podem ser divididos em: 1) materiais nanoestruturados bidimensionais (2D), que possuem uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm (filmes finos); 2) materiais nanoestruturados unidimensionais (1D), que possuem duas de suas dimensões entre 1 e 100 nm (nanofios, nanofitas, nanotubos); e 3) materiais nanoestruturados zero dimensional (0D), que possuem todas as suas dimensões entre 1 e 100 nm (nanopartículas) (Orlandi, 2005 apud Suman, 2012, p. 17).

3.5. Dióxido de Estanho (SnO_2)

O Brasil é o quinto maior produtor de minério de Estanho, com produção em torno de 16 mil toneladas em 2013. Este volume representa 7,1% da produção global, que é de 235 mil toneladas, onde a China é o maior produtor, com 100 mil toneladas. As maiores reservas se encontram na China e na Indonésia seguido do Brasil e Bolívia (DNPM, 2014).

O óxido de estanho é encontrado na natureza na forma de cassiterita cuja fórmula química é SnO_2 . Formado pela combinação dos íons Sn^{4+} e O^{2-} , sua célula unitária contém 6 átomos, sendo 2 de estanho e 4 de oxigênio, como apresentado na Figura 3.4. Cada átomo de estanho está localizado no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio tem como vizinhos mais próximos três átomos de estanho dispostos nos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero (Rangel et al., 2011). Apresenta uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo com uma simetria de grupo espacial $P4_2/mnm$. Esses octaedros ligam-se pelos vértices. Seus parâmetros de rede são $a = b = 4,7374 \text{ \AA}$ e $c = 3,1864 \text{ \AA}$. Outros óxidos metálicos também possuem a mesma estrutura, por exemplo, TiO_2 , RuO_2 , MnO_2 , VO_2 , IrO_2 e CrO_2 (Batzill; Diebold, 2005). O plano termodinamicamente mais estável e predominante no SnO_2 é o (110) (Das; Jayaraman, 2014).

Sua forma pura é não estequiométrica devido à ocorrência de vacâncias de oxigênio em sua estrutura. Em sua forma ideal, o SnO_2 não é um bom condutor, entretanto, devido a presença de defeitos intrínsecos (vacâncias de oxigênio principalmente e átomos de Sn intersticiais) que agem como sítios doadores de carga favorecendo o aumento populacional na banda de condução, apresentando assim características de um semiconductor do tipo-n com um intervalo largo de energia entre a banda de valência e a banda de condução (*band gap*) de aproximadamente 3,6 eV a 300 K (Das; Jayaraman, 2014; Liu et al., 2010; Floriano; Scalvi; Sambrano, 2009; Papargyri et al., 2005).

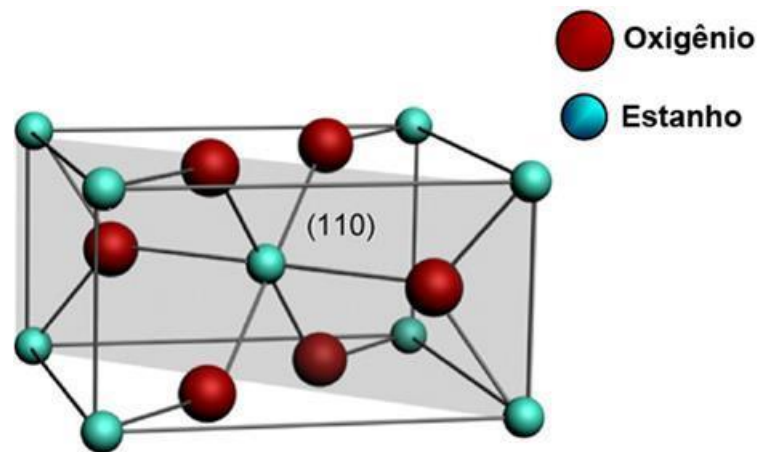


Figura 3.4. Representação da célula unitária do SnO_2 (Adaptado de, Berry; Brunet, 2008).

Nos últimos anos é crescente o número de trabalhos relacionados à síntese de SnO_2 nanoestruturado, sendo possível encontrar na literatura trabalhos que reportam o crescimento de nanoestruturas de SnO_2 com diversas morfologias como nanopartículas (Choudhary; Mishra; Dwivedi, 2013), nanofios (Trung et al., 2014), nanofitas (Orlandi et al., 2004; Suman et al., 2015), nanobastões e nanoflores (Dang Duc et al., 2011), nanofolhas (He et al., 2013) e nanotubos (Zhang et al., 2013).

Para síntese dessas diversas nanoestruturas de SnO_2 vários métodos têm sido empregados como sol-gel (Zhang; Gao, 2004), precursores poliméricos (Carreño et al., 2009), hidrotérmico (He et al., 2013), precipitação química (Naje; Norry; Suhail, 2013), condensação de fase gasosa (Herrmann et al., 1997), redução

carbotérmica (Orlandi et al., 2004; Suman et al., 2015), estado sólido (Choudhary; Mishra; Dwivedi, 2013) e oxidação de $\text{Sn}_{(s)}$ (Sergent et al., 2002).

Neste trabalho o óxido de estanho foi sintetizado por diferentes métodos e temperaturas de calcinação e analisado por variadas técnicas a fim de caracterizar suas propriedades e morfologia.

3.6. Sensores

Um sensor de gás é um transdutor que detecta as moléculas de gás e que produz um sinal elétrico, com uma grandeza proporcional à concentração desse gás. Existem literalmente centenas de diferentes gases, e há uma grande variedade de aplicações em que esses gases estão presentes e cada aplicação deve implementar um conjunto único de exigências, o que torna difícil a detecção de gases. Algumas aplicações podem exigir a detecção de um gás específico, e eliminar as leituras de outros gases de fundo, por outro lado, outras aplicações podem requerer um valor quantitativo da concentração de todos os gases presentes no ambiente (Chou, 2000).

Os parâmetros mais importantes segundo Bochenkov e Sergeev (2010) para caracterizar o desempenho de um sensor e suas definições estão listados abaixo.

1. A sensibilidade é uma mudança de sinal medido por unidade de concentração do analito.
2. A seletividade refere-se a características que determinam se um sensor pode responder seletivamente a um grupo de analitos ou mesmo especificamente a um único analito.
3. A estabilidade é a capacidade de um sensor para fornecer resultados reproduzíveis durante certo período de tempo. Isso inclui manter a sensibilidade, a seletividade, a resposta, e o tempo de recuperação.

4. Limite de detecção é a menor concentração do analito que pode ser detectado pelo sensor, em determinadas condições, em particular a uma dada temperatura.
5. A temperatura de trabalho é geralmente a temperatura que corresponde ao máximo da sensibilidade.
6. Os tempos de resposta e de recuperação de um sensor de gás são usualmente definidos como o tempo que leva para a resistência elétrica alcançar 90% do seu valor de estado estacionário, após a introdução ou remoção do analito, respectivamente (Das; Jayaraman, 2014).

Existem várias tecnologias atualmente disponíveis para a detecção de gases, e cada uma delas possui vantagens e desvantagens. Os métodos mais adequados e amplamente utilizados para detecção de gás para a qualidade do ar e aplicações de segurança são, eletroquímico, infravermelho, oxidação catalítica, fotoionização e estado sólido (Chou, 2000).

3.6.1. Sensores de Gás de Estado Sólido

Em 1968, N. Taguchi desenvolveu um sensor de estado sólido, para a detecção de hidrocarbonetos. A intenção era fornecer uma alternativa para o popular sensor de oxidação catalítica, que possuía problemas, incluindo a perda de sensibilidade ao longo do tempo, quando exposto a elevadas concentrações de gás. Em 1972, quando se começou a regular os níveis de concentração de gás em ambientes de trabalho, a *Sensor Technology International* (STI) na Califórnia, introduziu um sensor de estado sólido para a detecção de sulfeto de hidrogênio (H₂S). Alguns anos mais tarde, o STI desenvolveu sensores de estado sólido para a detecção de mais de 100 diferentes gases perigosos (Chou, 2000).

Hoje, os sensores de estado sólido estão disponíveis para a detecção de mais de 150 gases diferentes, que de outro modo só poderiam ser detectados utilizando instrumentos analíticos caros. Existem hoje vários fabricantes de sensores de estado

sólido, mas cada sensor tem características diferentes onde diferentes fabricantes oferecem diferentes níveis de desempenho e qualidade (Chou, 2000).

Com os sensores de estado sólido o gás simplesmente adsorve sobre a superfície do óxido, mudando a resistência elétrica do material, sendo esse um processo reversível. Nenhum material sensor é consumido no processo, e, portanto, esses sensores oferecem uma longa expectativa de vida. Um sensor de estado sólido é constituído por óxidos dos metais de transição como SnO_2 , WO_3 , ZnO e In_2O_3 (Chou, 2000; Yamazoe; Sakai; Shimano, 2003).

Um elemento de aquecimento é usado para regular a temperatura do sensor, visto que os sensores apresentam diferentes características de resposta de gás em diferentes temperaturas, esse elemento de aquecimento pode ser uma fina camada de platina depositada (Chou, 2000).

Na presença de gás, o óxido metálico dissocia o gás em íons carregados que resulta na transferência de elétrons. A fonte de aquecimento interna aquece o óxido metálico a uma temperatura de funcionamento ótima para o gás a ser detectado. Um par de eletrodos é introduzido para medir a mudança de resistência elétrica do óxido metálico. As alterações na resistência elétrica do sensor são resultantes da interação do óxido metálico com as moléculas do gás. Tipicamente, um sensor de estado sólido produz um sinal muito forte, especialmente em concentrações elevadas de gás (Chou, 2000).

Os sensores baseados em semicondutores devem a sua popularidade ao seu tamanho pequeno, operação simples, alta sensibilidade, e equipamentos eletrônicos associados relativamente simples. No entanto, a maioria deles ainda sofre de falta de seletividade (Azad et al., 1992).

Um dos mais importantes problemas reais no campo da detecção de gás é que há fortes demandas de detecção de vazamento de gás metano e monóxido de carbono para evitar explosões ou acidentes de intoxicação. Nesse sentido, Cordos et al. (2006) descreveram as características técnicas, e resultados de testes, de um

sensor semicondutor a partir de SnO_2 , único para detecção de CH_4 e CO aplicando um filtro de carvão ativado.

An et al. (2014) desenvolveram um sensor semicondutor com nanotubos de WO_3 para detecção de NO_2 onde verificaram que as respostas foram mais significativas que quando comparadas aos sensores de WO_3 com nanobastões. Zhang et al. (2014) avaliaram a resposta de sensores semicondutores de nanopartículas de TiO_2 dopados com paládio quando exposto a H_2 , com diferentes tempos de tratamento em temperatura elevada e diferentes temperaturas de exposição ao gás onde verificaram a influência direta desses parâmetros na resposta do sensor.

3.6.1.1. Sensores de Estado Sólido Baseados em SnO_2

O dióxido de estanho, semicondutor do tipo-n, destaca-se pelo fato da diversidade de aplicação, devido a algumas propriedades, tais como alta estabilidade térmica e condutividade elétrica. Os campos de aplicação desse material incluem a construção de dispositivos opto-eletrônicos, células solares, catalisadores e sensores de gases (Das; Jayaraman, 2014).

Sensores semicondutores para gases tóxicos e explosivos também foram desenvolvidos por Licznarski (2004) a partir do SnO_2 , com diferentes composições para melhorar a sensibilidade, seletividade e estabilidade de sensores que trabalham em diferentes temperaturas.

Alguns fatores podem vir a perturbar a resposta dos sensores de óxidos semicondutores como a umidade (Batzill, 2006), a dopagem, catalisadores e filtros (Comini; Faglia; Sberveglieri, 2009), a microestrutura (Wang et al., 2010) e os contatos elétricos (Comini; Faglia; Sberveglieri, 2009).

As características de funcionamento de sensores de gás de estado sólido são determinados por ambas as funções de transdutor e receptor. A última função é muito importante, porque determina a eficiência da conversão de interações químicas em sinais elétricos. Portanto, é muito importante sintetizar os óxidos de

metal com a morfologia ótima (Wang et al., 2010). Lu et al. (2000) indicaram que a resposta do sensor à base de SnO₂ para CO aumenta drasticamente se o diâmetro das partículas torna-se menor do que 10 nm.

3.6.1.2. Métodos de deposição de SnO₂

Os filmes de SnO₂ podem ser depositados sobre diversos tipos de substratos tais como vidro, quartzo, silício, óxido de silício, óxido de alumínio, arseneto de gálio, apresentando sempre uma boa aderência. Dependendo, do processo de deposição utilizado, dos parâmetros usados nesse processo e dos tratamentos térmicos realizados após a deposição, pode-se ter uma variação na resistência elétrica, na estrutura cristalina e também na sensibilidade dos filmes de SnO₂ quando usado como sensor de gás (Stolf, 2001).

Várias são as técnicas empregadas na deposição de filmes finos de SnO₂, entre elas pode-se citar o *screen printing* (serigrafia), deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD), sol-gel, spray pirólise (*spray pyrolysis*) e *drop coating* (Fine et al., 2010).

Drop Coating (Figura 3.5) é um processo pelo qual uma suspensão é feita do pó do óxido de metal desejado em um solvente apropriado, a suspensão é então depositada sobre uma superfície do substrato (nesse caso, um substrato de sensor de gás), geralmente por injeção controlada usando uma pipeta com volume fixo. A camada depositada é subseqüentemente aquecida para remover o solvente e melhorar a aderência ao substrato. A composição da suspensão tem grande influência sobre a microestrutura do filme e no desempenho do sensor (Fine et al., 2010).

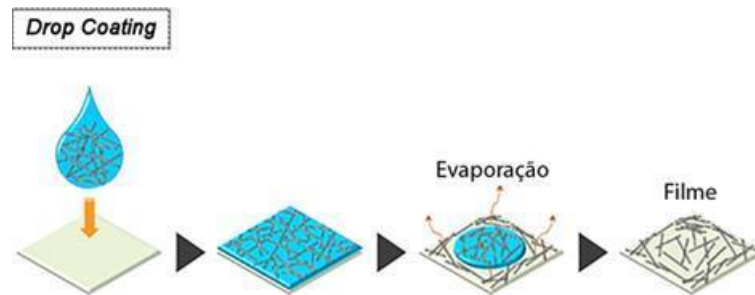


Figura 3.5. Processo de deposição por *Drop Coating* (Adaptado de, Koga et al., 2014).

3.6.1.3. Princípio de Funcionamento

Sensores de gás de estado sólido com base em óxidos semicondutores são amplamente estudados. A adsorção de uma espécie gasosa numa superfície semicondutora proporciona uma mudança nas propriedades elétricas dessas superfícies como resultado da adsorção. A mudança nas propriedades de semicondutores é estudada para quantificar a presença de um gás reativo específico em uma mistura gasosa (Azad et al., 1992).

Alguns óxidos metálicos tipo-n se destacam na aplicação em sensores de gases como semicondutores, tais como SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 , ZnO , e Fe_2O_3 . Há muitos tipos de óxidos semicondutores tanto tipo-n como tipo-p, que podem interagir com vários gases alvo, mas em particular o SnO_2 é amplamente utilizado. A mobilidade dos elétrons de condução (μ) (óxidos tipo-n) é de 160 (SnO_2), 200 (ZnO), 100-15 (In_2O_3), e $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (WO_3). Por outro lado, a mobilidade (μ) das lacunas positivas (óxido tipo-p) é, normalmente, inferior, como de $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o NiO . Também é importante para um semicondutor a sua estabilidade química e térmica de acordo com as condições de funcionamento do sensor. A esse respeito, o SnO_2 é o mais estável entre os óxidos do tipo-n. A alta mobilidade de elétrons e a alta estabilidade levaram o SnO_2 a ser muito importante como um semicondutor para sensores de gás (Yamazoe; Sakai; Shimano, 2003).

Há três componentes principais em um sensor de óxido metálico: Material de detecção, eletrodos, e um aquecedor (Figura 3.6). Os óxidos metálicos, materiais de detecção, reagem com as moléculas do analito induzindo alterações químicas

potenciais. Os eletrodos são conectados ao material de detecção de modo a formar um circuito fechado. Um elemento de aquecimento no substrato é utilizado para regular a temperatura do sensor, uma vez que os óxidos metálicos apresentam diferentes características de resposta frente ao gás em diferentes temperaturas (Hsu et al. 2007).

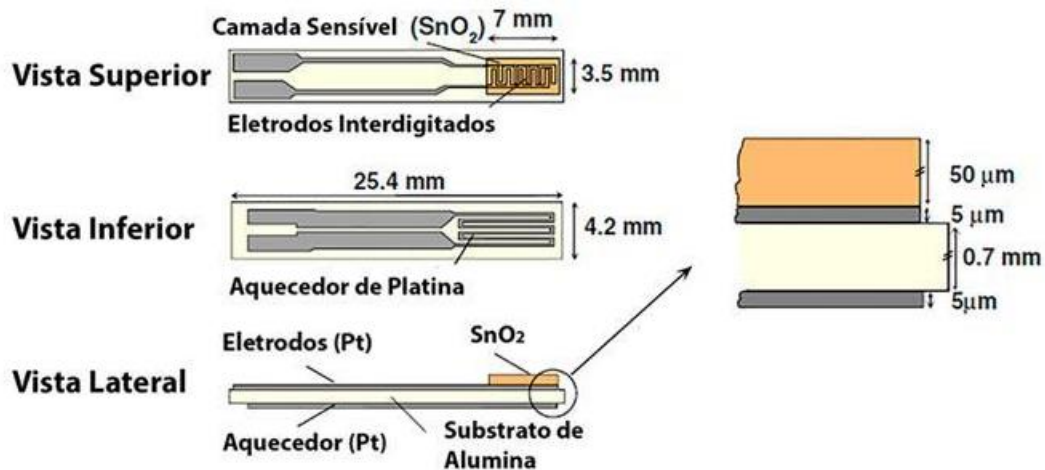


Figura 3.6. Layout de um sistema *self-heating* com substrato de alumina, eletrodos e aquecedor de platina (Pt). A camada de SnO₂ é depositada sobre os eletrodos. O aquecedor na parte inferior mantém o sensor na temperatura operacional (Adaptado de, Barsan; Weimar, 2003).

Os dispositivos de testes em laboratórios em alguns casos são equipados com um aquecedor externo para se obter uma temperatura de funcionamento ideal (Yamazoe; Sakai; Shimano, 2003).

O parâmetro básico a ser medido é a resistência elétrica do sensor, o aumento ou diminuição desta conduz a uma classificação simples (Quadro 3.1): os gases podem ser classificados como oxidantes ou redutores e os óxidos são classificados como tipo-p ou tipo-n de acordo com o sinal de resposta (Das; Jayaraman, 2014).

A resposta do sensor pode ser influenciada pela temperatura de operação, tamanho de partículas e espessura da camada do filme de SnO₂ depositado sobre o substrato (Yamazoe; Sakai; Shimano, 2003).

Quadro 3.1. Sinal de mudança de resistência elétrica (aumento ou diminuição) em atmosfera de gás (Adaptado de, Miller; Akbar; Morris, 2014).

Resposta do Sensor	tipo-n	tipo-p	Gás Exemplos
Gás Redutor	Resistência Diminui	Resistência Aumenta	H ₂ , H ₂ S, CO, NH ₄ , Etanol, Acetona, CH ₄
Gás Oxidante	Resistência Aumenta	Resistência Diminui	O ₂ , O ₃ , NOx, SO ₂
Portador de Carga Majoritário	Elétrons	Lacunhas	-

A lei seguida é exponencial e pode ser aproximada pela Equação 3.2:

$$R_s \cong KC_s^{-\alpha} \quad (3.2)$$

Onde R_s é a resistência elétrica do sensor, C_s é a concentração de gás no ar e K e α são constantes, que dependem do tipo de gás e do sensor respectivamente (Watson; Ihokura; Coles, 1993).

Conforme Peveler et al. (2013) a resposta dos sensores é medida como uma função da sua resistência elétrica de linha de base em ar. Nesse caso, a resposta do sensor, S , é definida como $S = R_g/R_a$ para gases oxidantes (comportamento tipo-n) e gases redutores (comportamento tipo-p) e é definida como R_a/R_g para gases oxidantes (comportamento tipo-p) e gases redutores (comportamento tipo-n), em que R_g é a resistência elétrica do sensor de estado estacionário no gás alvo e R_a é a resistência elétrica de linha de base (Varsani et al., 2011).

Conforme Das e Jayaraman (2014) a sensibilidade ($S\%$) do sensor tipo-n para gases redutores pode ser expressa conforme a Equação 3.3.

$$S\% = \frac{\Delta R}{R_a} \times 100 = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (3.3)$$

Num procedimento realizado em fluxo podem-se obter os transientes de resposta, como os mostrados na Figura 3.7a. A mudança na resistência elétrica é de

um nível de ar (R_a) a um nível constante (R_g) em exposição ao gás alvo. Há duas características importantes do sensor de gás nesses transientes, ou seja, a sensibilidade e o tempo de resposta e de recuperação. A resposta é muito dependente da temperatura de funcionamento, ao contato com um gás, como mostrado na Figura 3.7b. Naturalmente R_g , depende do tipo e concentração do gás em questão. Tal como ilustrado na Figura 3.7c, R_g e a concentração do gás são geralmente correlacionada linearmente (Yamazoe; Sakai; Shimano, 2003).

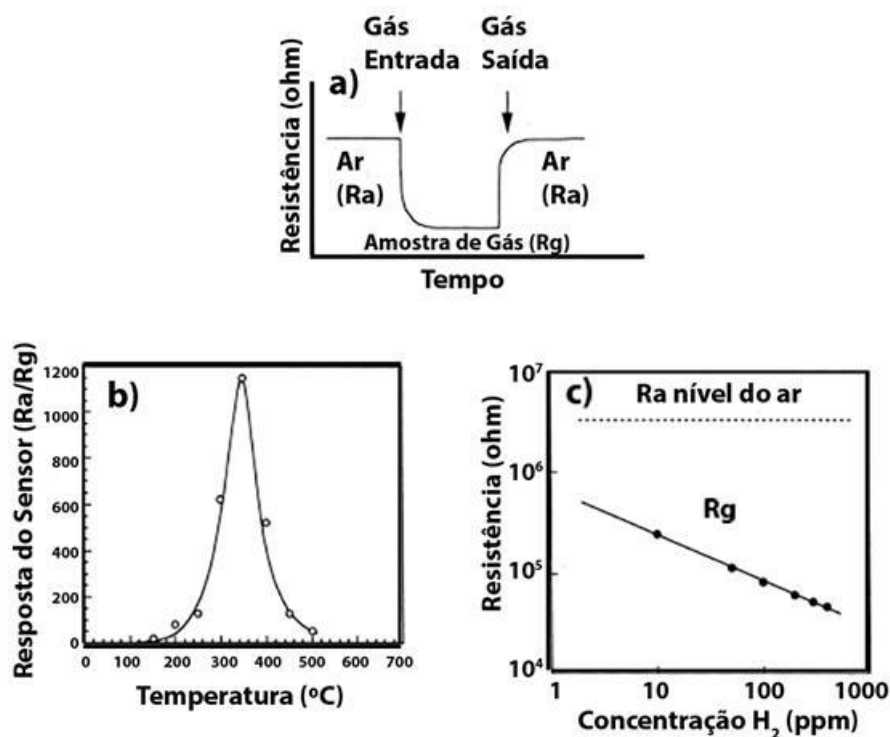


Figura 3.7. As características típicas de sensor de gás semiconductor. Em a) Variação da resistência elétrica, b) Dependência da temperatura na resposta do sensor e c) Relação de R_g com a concentração do gás (Adaptado de, Yamazoe; Sakai; Shimano, 2003).

O processo de detecção de gás por um dispositivo semiconductor envolve duas funções principais, ou seja, (i) o reconhecimento de um gás alvo através de uma interação de gás-sólido, que induz uma alteração eletrônica da superfície de óxido (função de receptor) e (ii) transdução do fenômeno de superfície em uma variação de resistência elétrica do sensor (função de transdutor) (Yamazoe; Sakai; Shimano, 2003).

O princípio de funcionamento de sensores de óxido de metal semicondutor baseia-se na alteração na resistência elétrica do óxido em interação com um gás onde essa alteração é proporcional à concentração do gás (Arshak et al., 2004). Quando um gás alvo interage com a superfície do óxido de metal por meio de íons de oxigênio adsorvidos, resulta em uma mudança na concentração de portadores de carga do material, esta alteração na concentração de portador de carga serve para alterar a resistência elétrica do material (Fine et al., 2010). O oxigênio adsorvido na superfície do óxido permanece lá em uma forma estável como espécies iônicas (O_2^- , O^- e O^{2-}) que adquiriram elétrons da banda de condução (Das; Jayaraman, 2014).

Uma vez que portadores majoritários de MOSs tipo-n são elétrons, a resistência elétrica para esse sensor diminui com o aumento da temperatura, devido às suas propriedades semicondutoras. No entanto, sob ambiente de oxigênio, os elétrons na banda de condução para MOS tipo-n são removidos pelos íons oxigênio adsorvidos. Isso provoca uma diminuição da concentração de portadores e, portanto, um aumento da resistência elétrica do sensor MOS tipo-n na temperatura de operação. Quando o sensor MOS tipo-n está sob o ambiente de gás-alvo (reductor) (Figura 3.8a), os elétrons obtidos a partir da reação química são liberados de volta para a banda de condução que conduz a uma diminuição da resistência elétrica do sensor (Choopun; Hongsith; Wongrat, 2012). Já um gás oxidante serve para esgotar os elétrons, o que resulta num comportamento oposto (Fine et al., 2012).

Por outro lado, os portadores majoritários em sensor MOSs tipo-p são lacunas. Semelhante ao MOSs tipo-n, a resistência elétrica do sensor MOS tipo-p diminui quando a temperatura aumenta. No entanto, em ambiente com oxigênio, MOS tipo-p gera lacunas quando os íons de oxigênio são absorvidos na superfície através dos elétrons excitados da banda de valência. Esse processo resulta em aumentar o número de portadores de carga, o que leva a uma diminuição da resistência elétrica do sensor (oposto ao tipo-n). Quando o sensor MOS tipo-p está sob o ambiente do gás alvo (reductor) (Figura 3.8b), os elétrons entram na banda de valência e recombina-se com as lacunas, resultando na redução do número de lacunas, o que leva a um aumento da resistência elétrica do sensor (oposto ao tipo-n) (Choopun; Hongsith; Wongrat, 2012). Já um gás oxidante aumenta o número de lacunas positivas, o que resulta num comportamento oposto (Fine et al., 2012).

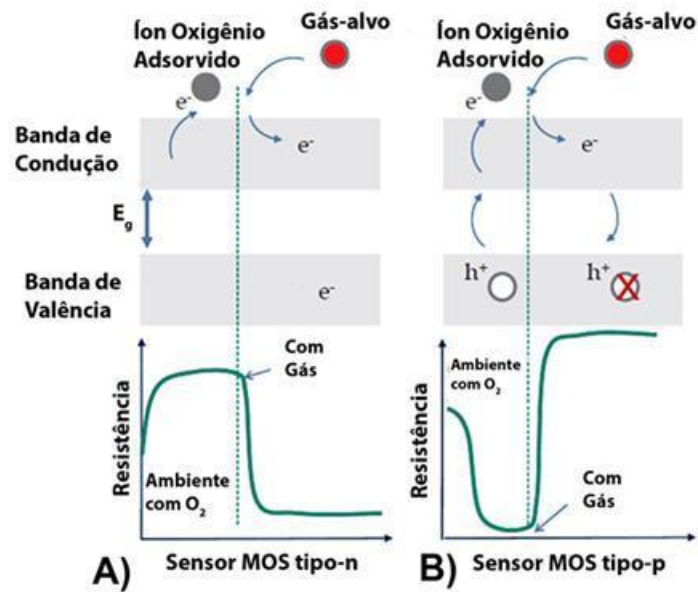
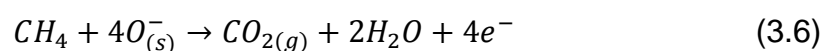


Figura 3.8. Diagrama esquemático para a mudança da resistência elétrica do sensor MOS por exposição ao gás alvo (gás redutor). Em a) Sensor tipo-n e b) Sensor tipo-p (Adaptado de, Choopun; Hongsih; Wongrat, 2012).

O oxigênio adsorvido na superfície do óxido intercepta quaisquer elétrons livres na superfície ou nos contornos de grão do óxido. Isso produz grande resistência nestas áreas devido à ausência de portadores e as barreiras de potencial resultantes produzidas entre os grãos inibem a mobilidade do portador (Figura 3.9a). No entanto, se o sensor tipo-n for introduzido a um gás redutor, como H_2 , CH_4 , CO , C_2H_5 ou H_2S a resistência elétrica cai, porque o gás adsorve na superfície do óxido causando oxidação (Figura 3.9b), isso reduz a barreira de potencial e permite que os elétrons fluam, aumentando, assim, a condutividade. As equações (3.4), (3.5) e (3.6) descrevem as reações que ocorrem na superfície:



Onde “ e^- ” é um elétron do óxido, R_g é o gás redutor e “g” e “s” são o gás e a superfície, respectivamente (Arshak et al., 2004; Basu, S; Basu, P. K., 2009).

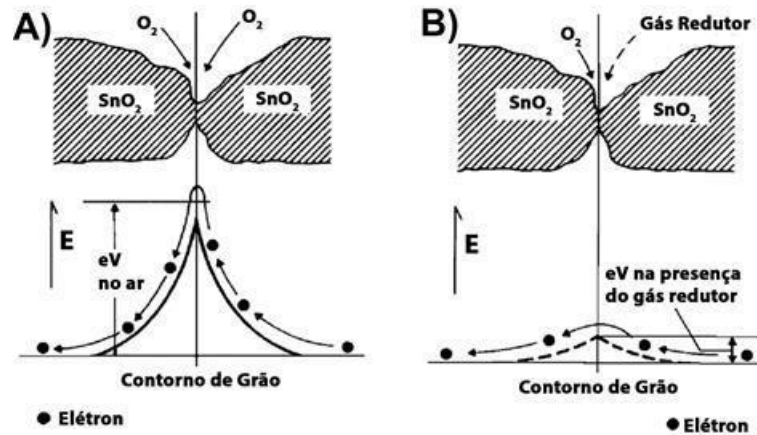


Figura 3.9. Modelo de barreira de potencial E (eV) no contorno de grão. Em a) Na ausência de gases e b) Na presença de gases redutores (Adaptado de, Figaro, 2005).

Esses sensores podem operar em diferentes temperaturas mostrando um grau de seletividade entre os gases uma vez que, por exemplo, o monóxido de carbono (CO) oxida rapidamente em baixas temperaturas e gases como propano e metano oxidam em temperaturas mais elevadas (Ramirez-Fernandez; Peres, 2004).

Devido as propriedades citadas anteriormente o SnO_2 foi escolhido para ser avaliado neste trabalho quanto a sua sensibilidade para detecção de metano em diferentes concentrações e temperaturas de operação do sensor.

3.6.2. Zeólitas como Materiais Versáteis para Sensores de Gás

A fraca seletividade de alguns sensores atuais é um grande problema, que limita o seu campo de aplicação. Um filtro molecular disposto à frente desses sensores pode melhorar esta propriedade. Na verdade, esses sensores reagem mais ou menos semelhante a um conjunto de substâncias, e isso pode levar a falsos alertas, ou pior, as moléculas a serem detectadas poderiam ser mascaradas por alguns compostos interferentes (Hugon et al., 2000).

As propriedades únicas das zeólitas têm sido exploradas para melhorar o desempenho dos sensores de gás (Zheng; Li; Dutta, 2012). A razão Si/Al na estrutura de uma zeólita pode ser ajustada de forma eficaz, e alterando a razão Si/Al a capacidade de troca iônica, a condutividade, a interação entre as zeólitas e as

moléculas adsorvidas, e as propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas podem ser alteradas. Em princípio, variando a razão Si/Al das zeólitas se altera a seletividade para a adsorção de moléculas com diferentes polaridades (Xu; Wang; Long, 2006).

Algumas aplicações de zeólitas em sensores de gás têm sido desenvolvidas com base nas propriedades desse material como: 1) Inserção de um composto específico de detecção de gás nos canais da zeólita, 2) Fixação das zeólitas sobre microbalanças de cristal de quartzo para detecção de alguns gases por adsorção seletiva, 3) Alteração da condutividade de zeólitas devido à adsorção de gases, 4) Utilização de zeólitas em sensores como materiais de filtro para melhorar a seletividade para uma determinada molécula gasosa, 5) Formação de compósitos com zeólitas para fabricar sensores (Xu; Wang; Long, 2006).

Os sensores de gases baseados em zeólitas podem ser divididos em dois grupos principais, dependendo da respectiva função do material da estrutura. Por um lado, a zeólita agindo como o elemento funcional principal. Esse é o caso de princípios de sensores que dependem diretamente das características condutoras, por adsorção, ou propriedades catalíticas de uma zeólita específica e da sua interação com a atmosfera circundante. O segundo grupo engloba dispositivos usando zeólitas como elementos auxiliares. Isso inclui sistemas revestidos assim como material ativo encapsulado na estrutura da zeólita e também a utilização da mesma como um filtro para melhorar a seletividade do sensor (Sahner et al., 2008).

Os sensores de MOSs com camadas exteriores de zeólita têm sido desenvolvidos como um meio para melhorar a seletividade do sensor. Varsani et al. (2011) desenvolveram um estudo para melhorar a sensibilidade do sensor modificando o WO_3 com adição de camada de zeólita atuando como um catalisador para detecção de acetona, NO_2 , CO, e uma mistura de NO_2 e CO, com uma temperatura de operação fixa, onde seus resultados apontaram que os sensores modificados com zeólita poderiam ser vantajosamente utilizados com estabilidade, maior sensibilidade e seletividade.

Vilaseca et al. (2008) propuseram a modificação do SnO_2 formando sobre essa superfície um filme de zeólitas que atua como um filtro para remoção de

umidade o que possibilitou uma detecção mais sensível de gases individuais (H_2 , CH_4 , C_2H_5OH , C_3H_8 e CO) e também misturas de gases em um menor tempo de resposta.

Neste trabalho as zeólitas foram utilizadas na forma de *pellets* para facilitar o manuseio e também para que não ocorresse uma sobrepressão no sistema de teste de adsorção de gás em função da compactação do material em pó. Quanto aos testes com o dispositivo sensor estes foram realizados com as zeólitas na forma de *pellets* e também depositadas sobre o dispositivo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese do Óxido de Estanho por Diferentes Métodos

Foram investigados diferentes métodos de síntese do SnO₂ nanoparticulado, sendo que em alguns casos foi realizado um aumento de escala para a síntese com o intuito de obter material suficiente para as caracterizações e também para sua aplicação, todos os materiais foram sintetizados no Laboratório de Química Analítica e Ambiental da PUCRS (LQAmb).

4.1.1. Oxidação do Sn Sólido

O SnO₂ foi sintetizado pelo método de ataque do Sn sólido com HNO₃ relatado por Sergent et al. (2002). Neste método, o estanho sólido (25 g) foi mergulhado em uma solução aquosa de HNO₃ (400 mL, 34% v/v) mantendo-se a mistura em refluxo sob agitação magnética por 24 h em temperatura ambiente, liberando dióxido de nitrogênio e formando um precipitado de óxido de estanho di-hidratado.

O precipitado formado foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada e seco a 80 °C por 24 h e a 120 °C por 15 h, se transformando em um pó de coloração branca. O sólido foi calcinado variando a temperatura de 400 a 700 °C por 10 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, por fim o mesmo foi macerado com almofariz. Foi realizada outra síntese seguindo basicamente o mesmo procedimento, mas, foi alterada a temperatura de aquecimento da reação para 45 °C e calcinação a 600 °C, a fim de verificar a influência do aquecimento na reação e nas características do SnO₂.

4.1.2. Estado Sólido

O SnO₂ também foi sintetizado pelo método de reação de estado sólido relatado por Choudhary; Mishra e Dwivedi (2013). As nanopartículas de SnO₂ foram sintetizadas por reação em estado sólido de 10 mmol de cloreto de estanho di-hidratado (SnCl₂.2H₂O) com 20 mmol de hidróxido de sódio (NaOH) onde foram macerados durante 30 min a uma razão molar de 1:2. Depois a essa mistura foi adicionado cloreto de sódio (NaCl) numa razão molar de 1:2 e a mistura foi macerada durante mais 30 min. A reação começou instantaneamente durante o processo de mistura, que é acompanhada pela emissão de vapor de água devido ao efeito exotérmico da reação. O sólido foi calcinado a uma temperatura de 400 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹. Os produtos finais foram lavados com água deionizada, filtrados, e secos em estufa durante 2 h a 60 °C. O produto final foi macerado com almofariz.

4.1.3. Precipitação Química (a)

O SnO₂ nanoparticulado dopado e não dopado com Pd também foi sintetizado pelo método de precipitação química relatado por Nandan et al. (2013). Uma solução aquosa de 0,1 M de cloreto de estanho di-hidratado e PdCl₂ (1% m/m, Pd) foi agitada durante 1 h à temperatura ambiente. A solução homogeneizada foi em seguida neutralizada pela adição gota a gota de uma solução de NH₄OH (25% m/v). Houve a formação de um precipitado branco que posteriormente foi separado por filtração, seguido de centrifugação com água deionizada. Após a centrifugação o produto foi levado para a estufa para secagem a 80 °C. O sólido foi calcinado a uma temperatura de 400 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, por fim o mesmo foi macerado com almofariz. O mesmo procedimento foi realizado, somente sem a adição do PdCl₂ para síntese do óxido não dopado.

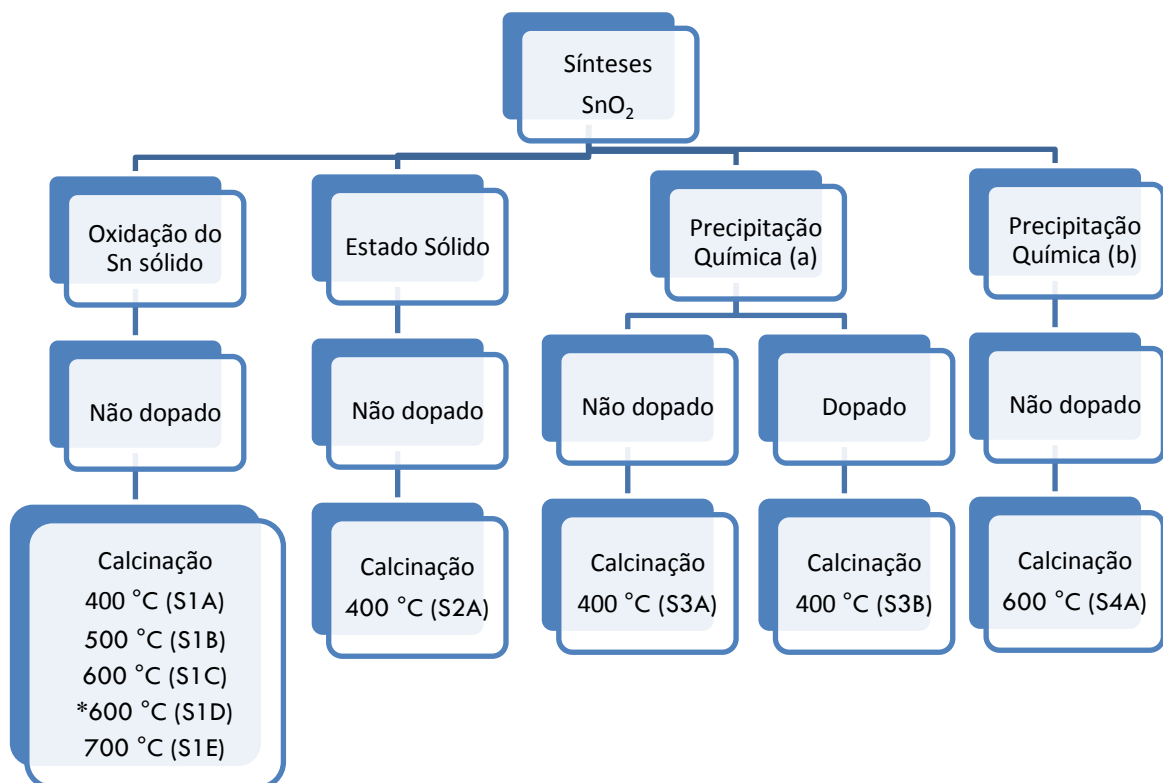
4.1.4. Precipitação Química (b)

Uma segunda rota de síntese por precipitação química relatada por Senthilkumar; Vickraman e Ravikumar (2010) foi avaliada. Para a síntese das nanopartículas, o cloreto de estanho (25 g) foi solubilizado em água deionizada (500

mL). A essa mistura foi adicionada lentamente (45 min) uma solução de acetilacetona (25 mL) em metanol (70 mL) com agitação rápida. Uma solução de NH_4OH (25% m/v) foi adicionada à mistura gota a gota, até se obter a formação do gel, o que ocorre quando a mistura atinge um valor de pH em torno de 9,5. O produto resultante foi separado por centrifugação e lavado com água deionizada fria para a remoção dos íons Cl^- . Após a filtração o produto foi levado para a estufa para secagem a 100 °C. O sólido foi calcinado a uma temperatura de 600 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 15 °C min^{-1} , por fim o mesmo foi macerado com almofariz.

4.1.5. Óxido de Estanho Comercial

Nanopartículas de SnO_2 comercial (SkySpring Nanomaterials, Inc. 50-70 nm) foram analisadas em conjunto pelas mesmas técnicas e nas mesmas condições que os SnO_2 sintetizados neste trabalho. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma com um resumo das condições utilizadas nos processos de síntese do SnO_2 com as respectivas temperaturas de calcinação e os códigos utilizados para cada amostra.



*Reação de síntese com aquecimento a 45 °C.

Figura 4.1. Fluxograma dos processos utilizados para a síntese do SnO_2 com os respectivos códigos das amostras.

4.2. Caracterização do SnO₂ Sintetizado e Comercial

4.2.1. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, MEV-FEG) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)

A análise microestrutural do SnO₂ em pó foi realizada no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS (LabCEMM) em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), XL 30 Philips com sistema EDS acoplado. Para análise microestrutural de alta resolução (MEV-FEG) foi utilizado um microscópio Inspect 50 FEI. Para a preparação da amostra para MEV o pó de SnO₂ foi disperso em álcool isopropílico e depositado por *drop coating* (40 µL) em substrato de Al₂O₃ e depois secos em estufa a 80 °C por 30 min, as análises de MEV-FEG foram realizadas diretamente no pó de SnO₂ depositado em fita de carbono. Para ambas as técnicas as amostras foram acondicionadas sob vácuo, fixadas sobre suporte metálico e, em seguida, submetidas ao processo de metalização com Au, realizado para aumentar a condução elétrica da amostra.

4.2.2. Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras foram registrados na Faculdade de Química da PUCRS com um espectrômetro PerkinElmer Spectrum 100 FTIR spectrometer, trabalhando numa gama espectral de 4000-400 cm⁻¹ no modo transmitância com resolução de 4 cm⁻¹ e quatro varreduras. Amostras do pó do SnO₂ foram preparadas sob a forma de pastilhas finas com uma mistura de 1 mg da amostra diluída em 100 mg de brometo de potássio (KBr) conforme procedimento descrito por Skoog; Holler e Crouch (2009), posteriormente essas foram secas em estufa a 105 °C por duas horas.

4.2.3. Análise de Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de DRX foram obtidos a partir do pó de SnO₂ peneirado com granulometria <400 mesh. Para as amostras obtidas pelo método de oxidação de Sn sólido as análises foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia e

Petrologia da PUCRS (LASEPE) utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance, com tubo de cobre e operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura de 2Theta de 3° a 70°. A interpretação dos difratogramas foi realizada com o auxílio do software DIFFRAC.EVA V3.1. As demais amostras foram realizadas na Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC) utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6100, com tubo de cobre e operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura de 2Theta de 4° a 70° sendo a interpretação realizada com o auxílio do software Match3.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir dos resultados de DRX utilizando a equação de Scherrer (Equação 4.1) descrita por Cullity (1956).

$$t_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (4.1)$$

onde, t_c é o tamanho médio de cristalito (nm); λ é o comprimento de onda de raios X ($K_\alpha(\text{Cu})$ 0,154056 nm); k é a constante de Scherrer para partículas esféricas (0,9), β é a largura a meia altura (FWHM) do pico de maior intensidade em radianos, corrigida através de um padrão de tamanho de cristalito superior a 1 μm , que portanto, não apresenta alargamento de pico além do instrumental, analisado nas mesmas condições. O valor de β foi calculado através da equação (4.2) dada por Warren (1941 apud Machado, 2011, p. 27).

$$\beta = (\beta_{obs}^2 - \beta_{pad}^2)^{1/2} \quad (4.2)$$

4.2.4. Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS (LabCEMM) em um microscópio eletrônico de transmissão da marca FEI modelo Tecnai G2T20. Para as análises das amostras com granulometria <400 mesh, as mesmas foram dispersas (suspensão de 1000x) em etanol (0,01 g SnO_2 + 10 mL etanol) posteriormente foram agitadas em agitador tipo vortex, ultrassonificada (25 kHz) por 1 h e agitadas por dois minutos com o auxílio de um probe ultrassonico Ultronique, modelo disruptor

para a dispersão das amostras. Em seguida as amostras foram depositadas numa grade de cobre com filme de carbono para análises (EMS Electron Microscopy Science). Os tamanhos das partículas foram calculados com o auxílio do software Image J[®] onde foram medidas em torno de 100 partículas por amostra.

4.2.5. Adsorção física de nitrogênio – Área superficial, diâmetro de poro e volume de poro

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas mediante uso do Equipamento Micromeritics Tristar Kr 3020 no Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) da UFRGS, onde as amostras (pó) foram previamente aquecidas 120 °C, sob vácuo, por 12 h. Os valores das áreas superficiais específicas foram determinados pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), a distribuição de tamanho de poros calculada de acordo com o método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

4.3. Estimativa do *band gap* por UV-vis Reflectância Difusa (DRS)

As análises de UV-Vis para determinação do *band gap* foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) da UFRGS nas amostras de SnO₂ em pó num espectrofotômetro UV-2450 (Shimadzu) numa gama de 200 a 700 nm. A análise foi realizada no modo Reflectância Difusa (DRS) sendo expressos em (%R) x Comprimento de onda (λ , nm).

A energia do fóton (E) de frequência (ν) e comprimento de onda (λ) é dada por:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.3)$$

Os valores para h (constante de Planck = 6,026 X 10⁻³⁴ Js) e c (velocidade da luz = 2,988 x 10⁸ m s⁻¹) são substituídos na Equação 4.3 para se obter a expressão simplificada (Equação 4.4) para determinação da energia do *band gap* (E_g) (onde 1 eV=1,6 x 10⁻¹⁹ J).

$$E_g (eV) = \frac{1237,5}{\lambda} \quad (4.4)$$

A partir dos espectros de DRS se pode estimar o *band gap* de um sólido semiconductor utilizando a equação de Tauc:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (4.5)$$

Onde: (α) é o coeficiente de absorção, e (E_g) o valor do *band gap*. O valor de (n) é relacionado a natureza da transição responsável pela absorção, sendo ($1/2$) para as transições diretas e (2) para transições indiretas (Gaya, 2014).

Assim como Nandan et al. (2013), foi considerado neste trabalho que a transição eletrônica entre as bandas de energia do SnO₂ ocorre de forma direta ($n=1/2$).

O valor do *band gap* foi determinado utilizando o modelo de Kubelka-Munk, em qualquer comprimento de onda sendo dado por:

$$F(R) = (1 - R)^2/2R \quad (4.6)$$

Sendo, $F(R) = \alpha$, onde (R) é o percentual de reflectância e $h\nu = E_g$. Traçando um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função de E_g , obtemos a energia do *band gap* pela extrapolação da parte linear da curva até o eixo das abscissas sendo o valor da ordenada igual a zero.

4.4. Testes de Eficiência de Coleta e Estocagem de Diferentes Amostras Gasosas em Diferentes Frascos Coletores

Esses testes se fizeram necessários em função dos custos elevados de materiais comerciais importados como os Exetainers[®] utilizados para coletar e estocar amostras gasosas, para análises futuras. Amostras coletadas de mina de carvão com intuito de caracterizar o ar de mina assim como amostras do sistema de testes utilizado nos ensaios de adsorção e com o sensor necessitam ser estocadas

para análises posteriores, uma vez que as análises de cromatografia a gás podem levar mais tempo. Uma alternativa seriam os sacos de amostragem comerciais como o Tedlar[®] que são recomendados para estocagem de CO, CO₂ e CH₄, mas, esses necessitam de um volume muito maior de amostra além do custo e de um limite de até 48 h para análise, o que seria um fator complicador no caso de análises de amostras de mina de carvão em função do deslocamento (EUROFINS AIR TOXICS, 2014).

4.4.1. Materiais Utilizados

Foram verificados materiais e sistemas alternativos para coleta e estocagem de amostras gasosas, comparados com sistemas usuais como os Exetainers[®] que são frascos importados, com o intuito de facilitar a coleta e a reutilização de materiais reduzindo custos. Esses frascos foram utilizados para coleta e estocagem dos gases para análises cromatográficas de amostras de laboratório retiradas do sistema de testes de adsorção e do sistema de testes do sensor para metano além de serem utilizados para coleta de amostras em ambiente de mina de carvão.

Para os testes de armazenamento de amostras de gás foram utilizados três diferentes tipos de frascos coletores descritos abaixo e apresentados na Figura 4.2:

- I. Exetainer[®] (12 mL), fabricados em borosilicato, com septos de Teflon (PTFE)/Silicone e Borracha Butílica (5) (LABCO).
- II. Vacutainer[®] (4 mL), fabricados em plástico utilizados para coleta de sangue, com septo de borracha (1) (Biocon).
- III. Frascos Alternativos (12 mL), fabricados em borosilicato, utilizados em análises químicas (Hach[®]), avaliados com três diferentes combinações de septos, sendo estes:
 - a. Septo *Blue* (4), com diâmetro de 12,5 mm, fabricados em Teflon (PTFE)/Silicone, e Septo *Red* (4), com diâmetro de 12,5 mm, fabricados em Borracha Butílica/Teflon (PTFE) (Supelco).
 - b. Septo *White* (2), com diâmetro de 11 mm, fabricados em Teflon (PTFE)/Silicone (Supelco).

- c. Septo Termogreen™ LB-2 (3), com diâmetro de 12,5 mm, fabricados em silicone (Supelco).

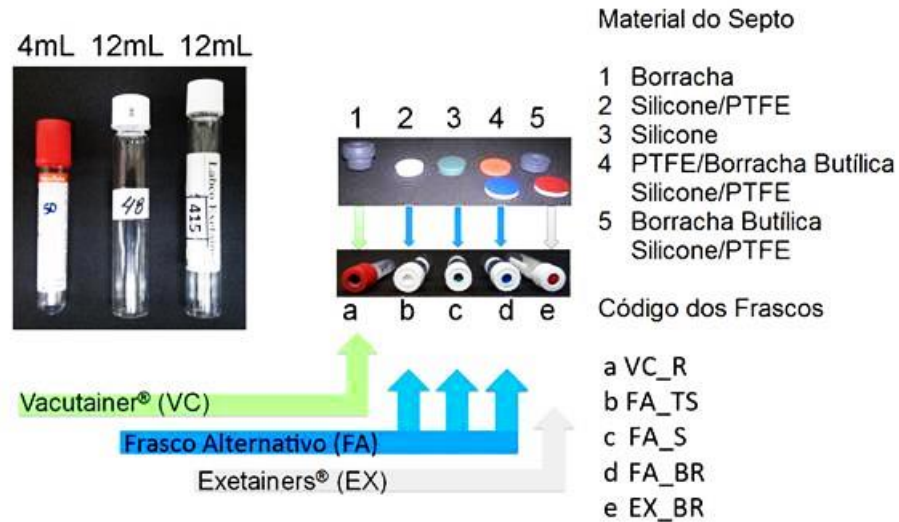


Figura 4.2. Frascos coletores, alternativos e comercial, utilizados para coletas de amostras gasosas com septos de diferentes materiais.

Antes dos testes todos os frascos alternativos passaram por um processo de lavagem com Extran® e água deionizada para garantir a total remoção dos resíduos para que não venham a contaminar as amostras de gás e, posteriormente foram secos a temperatura ambiente.

Para todos os frascos e seus respectivos septos foram utilizados códigos conforme apresentado no Quadro 4.1.

Quadro 4.1. Frascos coletores de gás com respectivos septos e nomes abreviados.

Coletor/Frasco	Septo	Código
Exetainer®	Teflon/Silicone + Borracha Butílica (<i>Butyl Rubber</i>)	EX_BR
Vacutainer®	Borracha (<i>Rubber</i>)	VC_R
Frascos Alternativos	Teflon/Silicone	FA_TS
	Silicone (Termogreen™ LB-2)	FA_S
	Teflon/Silicone + Borracha Butílica (<i>Butyl Rubber</i>)	FA_BR

Para garantir que as amostras não fossem contaminadas, foi utilizado gás Nitrogênio (N_2) para a limpeza dos coletores, sendo esse o mesmo gás de balanço da mistura gasosa padrão utilizada. Os frascos foram evacuados em linha de vácuo desenvolvida para este fim (Figura 4.3) utilizando bomba T-Station75 (Edwards).

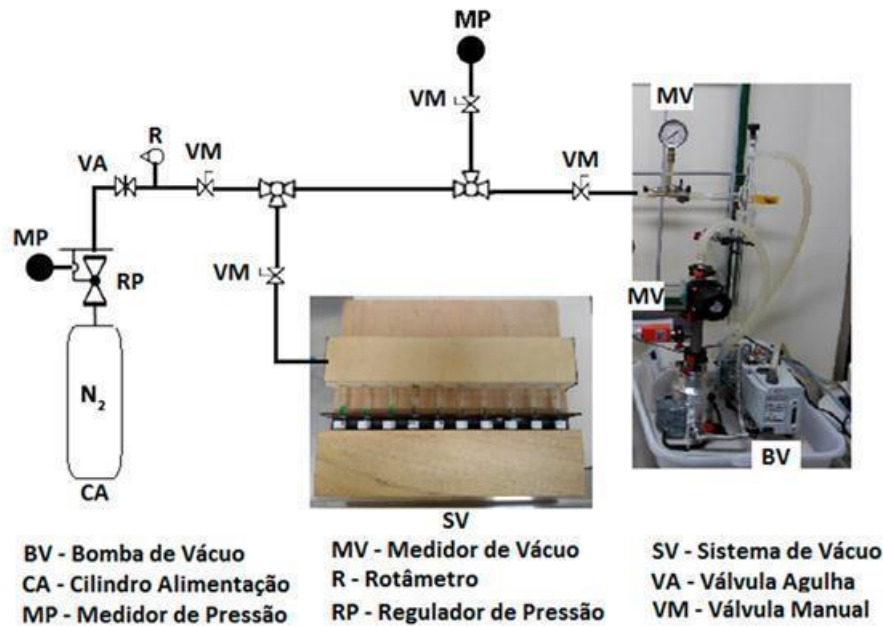


Figura 4.3. Esquema representativo da linha de vácuo utilizada para evacuar os frascos coletores.

4.4.2. Métodos de Coleta de Gás

Após esses processos, os coletores foram submetidos a testes de coleta e estocagem com uma mistura gasosa padrão, amostras gasosas emanadas de solo do jardim (Faculdade de Química da PUCRS), e amostras gasosas do ar de mina de carvão coletadas em área com emanção de metano (CH_4) em Santa Catarina (Brasil).

A mistura gasosa padrão (A) (*Air Products*) utilizada contém 5% de CH_4 , 1% de CO_2 e 0,5% de CO em balanço de N_2 . Para os testes, a mistura gasosa padrão foi utilizada concentrada e também diluída dez vezes com gás Hélio (He) em linha com misturador, indicando dessa forma, concentrações em torno de 5.000 ppm de CH_4 , 1.000 ppm de CO_2 e 500 ppm de CO . Os frascos VC_R foram cheios com 5 mL, os frascos EX_BR e os frascos alternativos (FA_TS, FA_S e FA_BR) com 15 mL

de gás utilizando uma seringa sendo coletado direto da linha de gás. Os frascos FA_TS, FA_BR e EX_BR foram também cheios com 15 mL para amostras da mina de carvão em área com emissão de metano. Amostras de solo foram coletadas do jardim para análise de CO₂ utilizando sistema do tipo *Static Chamber*. Na Figura 4.4 (a-c) podem ser observadas as representações dos procedimentos de coleta das amostras nos diferentes locais.

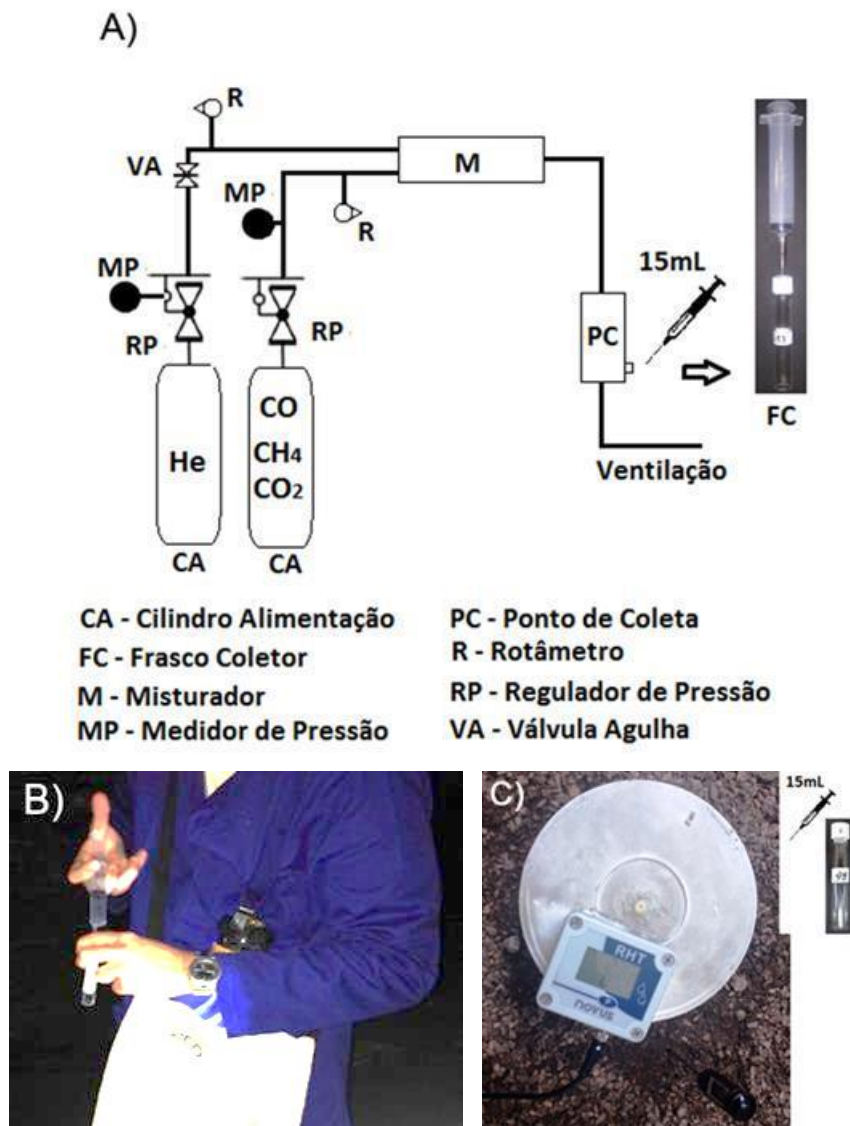


Figura 4.4. Procedimentos de Coleta de amostras gasosas. Em a) Esquema representativo da coleta da mistura gasosa padrão, b) Coleta nos frascos realizada em mina de carvão e c) Processo *Static Chamber* utilizado para coleta de gás do jardim.

Os tempos de estocagem variaram entre os locais de coleta:

- I. Estocagem da mistura gasosa padrão 24, 48 e 120 horas para os coletores FA_S, FA_TS e VC_R, e 24, 48, 96 e 240 horas para os coletores EX_BR e FA_BR. Sendo que para os frascos VC_R e FA_TS foi utilizada a mistura gasosa padrão concentrada e para os demais a mesma foi diluída dez vezes.
- II. Estocagem do gás de solo 24, 48 e 120 h com coletor FA_S e FA_BR.
- III. Estocagem do gás de mina de carvão 24, 48, 96 e 240 horas com coletores EX_BR, FA_BR, FA_TS.

A eficiência foi avaliada levando em consideração o percentual de recuperação do gás nos diferentes coletores nos variados tempos de estocagem. Todas as coletas nos diferentes locais foram realizadas no mesmo horário, com exceção dos dados de emanção do solo, onde a primeira coleta ocorreu 2 h após a instalação do sistema e as demais coletas ocorreram sempre após 1 hora para o acúmulo do gás.

As quantificações dos gases de interesse CO, CH₄ e CO₂ foram realizadas por cromatografia a gás. As curvas de calibração foram feitas a partir da mesma mistura gasosa padrão.

A avaliação para os frascos de mina de carvão foi realizada para todas as amostras com alíquotas coletadas dos mesmos frascos (triplicata) para todos os dias de análises. Para as amostras da mistura gasosa padrão e amostras emanadas de solo as alíquotas foram coletadas em diferentes frascos, três para cada dia.

A concentração inicial adotada para os testes com a mistura gasosa padrão foi a concentração das amostras coletadas no sistema de teste e analisadas em triplicata antes da estocagem nos coletores, para o teste de emanção do solo a concentração inicial foi considerada como sendo as alíquotas amostradas antes da coleta direto do sistema, para os dados da mina de carvão a concentração inicial foi considerada como sendo a primeira medida nos coletores, ou seja, 24 h após as coletas.

4.5. Análise da Concentração de CO₂ e CH₄ em Ar Ambiente de Mina Subterrânea de Carvão

Com o intuito de avaliar a composição de CH₄ e CO₂ no ar ambiente de mina de carvão foram realizadas análises de amostras coletadas em uma mina localizada na Jazida Sul Catarinense, Bacia do Paraná, Sul do Brasil.

As amostras foram coletadas nos frascos de FA_BR, devido aos resultados satisfatórios obtidos com esses em testes de laboratório, em diferentes locais da mina conforme apresentado no Quadro 4.2.

Foram coletados 15 mL de amostra em cada frasco sendo que para cada ponto de coleta a amostragem foi realizada em triplicata.

Quadro 4.2. Locais de coleta na mina de carvão.

Pontos	Locais de coleta
Circuito de Alimentação de Ventilação	Entrada 1º Ponto
	Entrada 2º Ponto
	1ª área com emanção de gás
	2ª área com emanção de gás
	Após detonação
Circuito de Retorno da Ventilação	Retorno da Ventilação
	Saída Principal

4.6. Adsorção de Umidade e Gases em Zeólitas

Os testes de adsorção da mistura gasosa padrão e umidade em zeólita foram realizados para avaliar a eficiência desse material para sua possível utilização como filtro de CO₂ nos sensores para CH₄ eliminando esse que poderia vir a ser um interferente no sinal desse dispositivo.

4.6.1. Preparação dos *Pellets* de Zeólita

Para os testes de adsorção visando facilitar o manuseio das amostras foram preparados *pellets* conforme procedimento descrito por Rongsayamanont e Sopajaree (2007) por misturas das zeólitas Na-13X (Si/Al 1,25), H-Mordenita (20), H-ZSM-5 (50) e Na-Y (2,4) com álcool polivinílico (PVA) (15% m/m) e bentonita (9% m/m). Os reagentes foram misturados com agitador mecânico do fabricante Fisatom Brasil, modelo 713D (4000 rpm) com adição de água deionizada (17,5 mL). Os *pellets* foram secos em estufa (60 °C, 3 h), seguido de ativação para remoção do PVA em mufla (600 °C, 5 °C min⁻¹, 3 h). O material foi classificado em peneiras e a fração entre 0,5 e 1 mm foi utilizada em todos os testes, devido a ser o mais próximo dos *pellets* comerciais utilizados.

Os reagentes utilizados na preparação dos *pellets* para cada um dos testes estão descritos no Quadro 4.3.

Quadro 4.3. Reagentes utilizados para preparação de *pellets* de zeólitas.

Reagente	Fabricante
Álcool Polivinílico (PVA)	Vetec Química Fina Ltda.
Bentonita	Sigma Aldrich
Zeólita 13X	Indústria Química Del Ebro Espanha
Zeólita Y	Indústria Química Del Ebro Espanha
Zeólita ZSM-5	Alfa Aesar
Zeólita Mordenita	Alfa Aesar

As zeólitas 13X e os *pellets* desta, selecionados para sequência dos testes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura MEV-FEG (LabCEMM) na região interna no caso dos *pellets*, esses e também a bentonita foram analisados na SATC na forma de pó por difração de raios X (DRX) nos mesmos equipamentos citados anteriormente no item 4.2. No mesmo local foram realizadas medidas de Fluorescência de Raios X (FRX) utilizando um difratômetro Shimadzu EDX-7000, esta técnica, além da zeólita e dos *pellets*, também foi utilizada para quantificação do

Pd na amostra de SnO₂ dopada (S3B). Adsorção física de nitrogênio também foi realizada nas zeólitas em pó no LSS.

4.6.2. Adsorção de Umidade, CO₂ e CH₄ em Zeólitas

Os testes de adsorção de umidade foram realizados em um dessecador adaptado onde, foram analisadas as zeólitas em pó, os *pellets* preparados e também *pellets* comerciais da zeólita 13X (PC_13X) (~2,0 g) em sistema com atmosfera controlada (20±2 °C, umidade relativa 85±3%) em solução de NaCl (50% m/V) conforme apresentado na Figura 4.5. Os *pellets* e a zeólita em pó foram suportados em pratos de alumínio (Fishebrand™). A verificação da massa foi feita em intervalos de tempo crescente (de 2 min até 48 h). As zeólitas em pó antes do teste passaram por um processo de ativação por 90 min em mufla numa temperatura de 400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

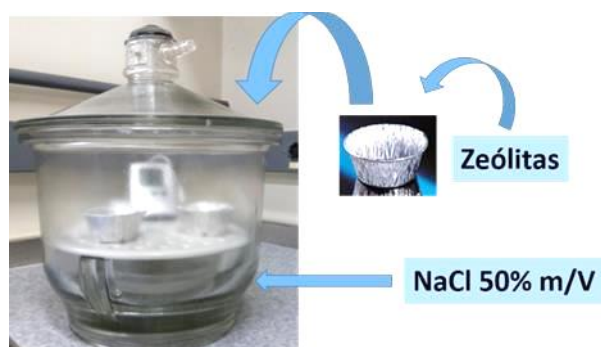


Figura 4.5. Sistema com atmosfera controlada utilizado para os testes de adsorção de umidade das zeólitas.

Os testes de adsorção dinâmica de gás foram realizados num sistema de leito fixo de quartzo (65 cm de comprimento e $\varnothing_{\text{interno}}$ de 1,2 cm) com septo para coleta do gás antes e após o contato com o adsorvente conforme esquema apresentado na Figura 4.6. Os testes foram realizados em todas as zeólitas peletizadas com passagem de mistura gasosa padrão (A) (*Air products*) (CO 0,5%, CO₂ 1% e CH₄ 5%) diluído aproximadamente 10x. Os valores da concentração de CO₂ estimado se encontram na faixa determinada nas análises de gás no ambiente de mineração de carvão.

Num primeiro teste os *pellets* (~4 g) foram ativados em mufla à temperatura de 450 °C (5 °C min⁻¹ por 2 h), e após *in situ* à temperatura de 300 °C (10 °C min⁻¹ por 90 min) com passagem de gás hélio. No segundo teste os mesmos *pellets* saturados com CO₂ foram ativados *in situ* da mesma forma, para verificar a regeneração desses. Após a ativação *in situ* o sistema foi resfriado a temperatura de 30 °C e foi liberada a mistura gasosa padrão.

As coletas do gás foram realizadas na parte inferior do reator após a passagem do gás em 1, 5, 10, 30 e 45 min para o primeiro teste e 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 min para o segundo teste. Para determinar a concentração da mistura que estava entrando no sistema foram coletadas alíquotas antes do contato com o adsorvente. Como os tempos de amostragem são curtos as mesmas foram estocadas nos frascos coletores FA_BR conforme apresentado no item 4.4.

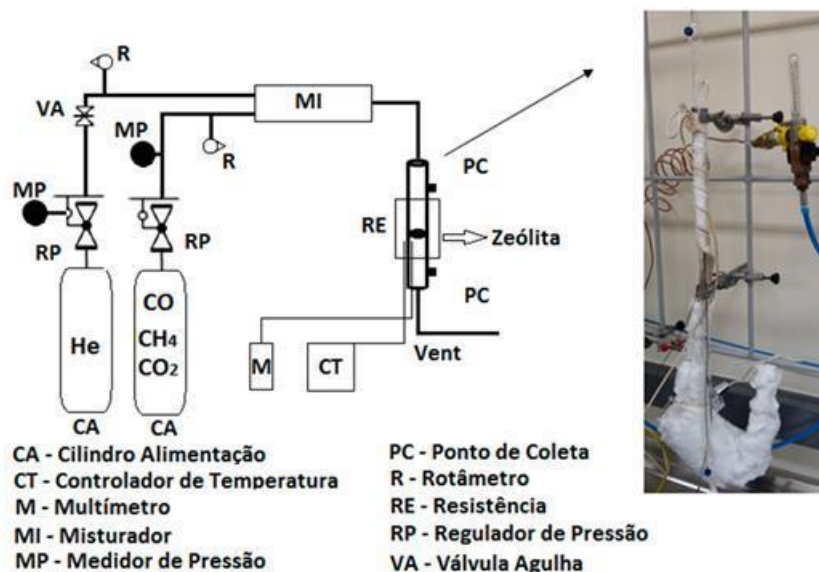


Figura 4.6. Esquema representativo do processo de adsorção de mistura gasosa padrão em *pellets* de zeólitas.

4.7. Fabricação e Testes dos Sensores de Gás

Com base nos óxidos sintetizados foram produzidos e testados os sensores para metano variando as concentrações do gás, temperatura de operação, tensão aplicada e espessura do óxido assim como a utilização de filtro da zeólita 13X.

4.7.1. Deposição dos Eletrodos no Substrato

Para o substrato foram selecionadas placas de alumina (Al_2O_3), devido a esta ser resistente a altas temperaturas, pois durante o processo há a necessidade de aquecimento, além disso, a alumina é um bom isolante elétrico. O material escolhido para os eletrodos e o aquecedor foi a platina (Pt), o método de sua deposição no substrato de alumina foi o *sputtering* que consiste, conforme Seshan (2002), basicamente na erosão dos átomos de uma superfície (alvo) e deposição em outra superfície próxima (substrato). Nesse processo, o alvo de Pt é polarizado provocando a ionização das moléculas do gás inerte presente na câmara. Então, esses íons são atraídos na direção do alvo, removendo os átomos de Pt. Esse procedimento foi feito em um metalizador Sputter Coater Baltec, modelo SCD 005 por 750 s com corrente de 60 mA.

Os substratos de alumina (Coorstek) (50 x 10 x 0,58 mm) passaram por um processo de limpeza conforme descrito por Figueiredo (2010), onde o substrato foi limpo com acetona, metanol e etanol, respectivamente por fricção.

A única forma de se obter a geometria desejada para os eletrodos e para o aquecedor por *sputtering* é com a utilização de máscaras (*stencil*). Para isso foi desenvolvido um desenho (Apêndice 1) baseado em Barsan e Weimar (2003), para fabricação das máscaras para confecção dos eletrodos e também de um sistema de aquecimento para o elemento sensor. As máscaras utilizadas foram confeccionadas em aço inox AISI 304 (Figura 4.7 a-b) e fixadas sob o substrato de alumina com o auxílio de um adesivo reposicionável 75 (3M) de forma que os átomos de Pt possam penetrar nos seus orifícios. Após a deposição as máscaras foram retiradas mediante aquecimento em estufa (120 °C, 1 h).

Foram depositados 9 substratos, desses, 4 somente com eletrodos para análise em temperatura ambiente e 5 com eletrodos e aquecedor para os testes com temperatura ambiente e aquecimento.

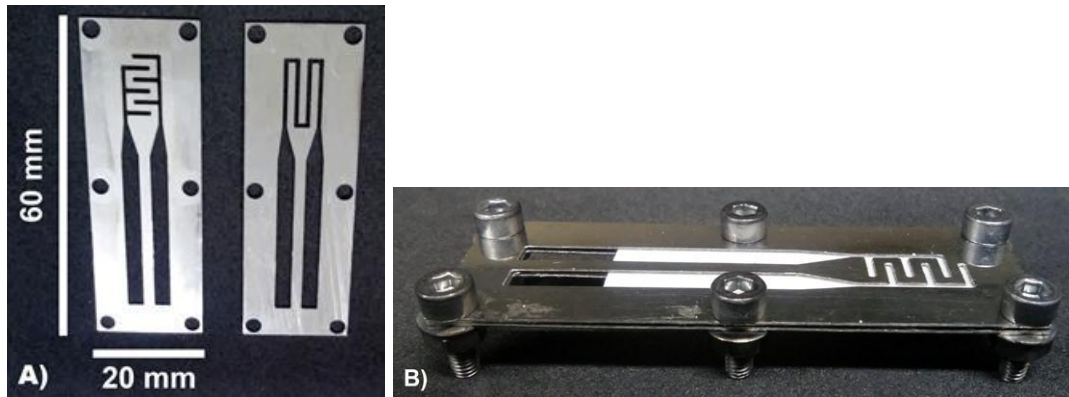


Figura 4.7.a) Máscaras confeccionadas em aço inox para deposição dos eletrodos e do aquecedor e b) Sistema montado para deposição.

A espessura dos filmes de platina é determinada pelos parâmetros do equipamento, sendo que poderão ser depositados filmes, como os utilizados por Resnik et al. (2009) de 180-200 nm para a platina. Nesse caso foi utilizado 150 nm de espessura tanto para os eletrodos quanto para o aquecedor, calculado através da curva do diagrama para deposição de Pt por *sputtering* com corrente de 60 mA.

Esses filmes posteriormente foram analisados por Microscopia Óptica (MO) no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS (LabCEMM) no microscópio Zeiss Dixcovery v8 acoplado com uma câmera Moticam 2500 de 5.0 megapixels e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) no mesmo laboratório para avaliar a cobertura da Pt sobre a placa de alumina.

Conforme Resnik et al. (2009) após esse processo, faz-se necessário um recozimento do conjunto em temperaturas entre 350 e 500 °C a fim de promover o alívio de tensões e melhor aderência dos filmes ao substrato, o mesmo foi realizado a 400 °C por 60 min.

4.7.2. Deposição do Óxido de Estanho e Zeólitas

Após os eletrodos serem depositados sob substrato de alumina, uma camada de SnO₂ foi depositada conforme procedimento descrito por Bakrania et al. (2009). Para isso foi utilizado um método de dispersão de gota (*drop coating*), onde o SnO₂ (1,85% m/m) em pó foi disperso em uma solução aquosa de etanol (15% v/v). Essa

solução foi mantida em banho de ultrassom por 30 min e agitada por um minuto com o auxílio de um probe ultrassônico Ultronique, modelo disruptor. Com uma micropipeta a solução foi depositada sob o substrato de alumina, sendo cinco deposições de 30 μL , no caso do sensor ER3B¹ foi depositado posteriormente mais três vezes de 30 μL (ER3B²) para aumentar a espessura da camada. Cada gota foi evaporada ao ar e, posteriormente, seguiu-se um processo de aquecimento em estufa (80 °C por 30 min). Um tratamento térmico se fez necessário após as sequências de deposições e, esse foi realizado a 400 °C por 60 min.

Para as deposições dos óxidos foram escolhidas 5 amostras baseados no tamanho de partícula e temperatura de calcinação sendo estas S1A, S1C, S3A, S3B e S4A, sendo 5 depositadas em substratos com aquecedor e 4 em substratos sem aquecedor totalizando 9 sensores, conforme apresentado na Figura 4.8, os sensores ER3B¹ e ER3B² foram confeccionados com espessuras diferentes da camada de SnO₂.

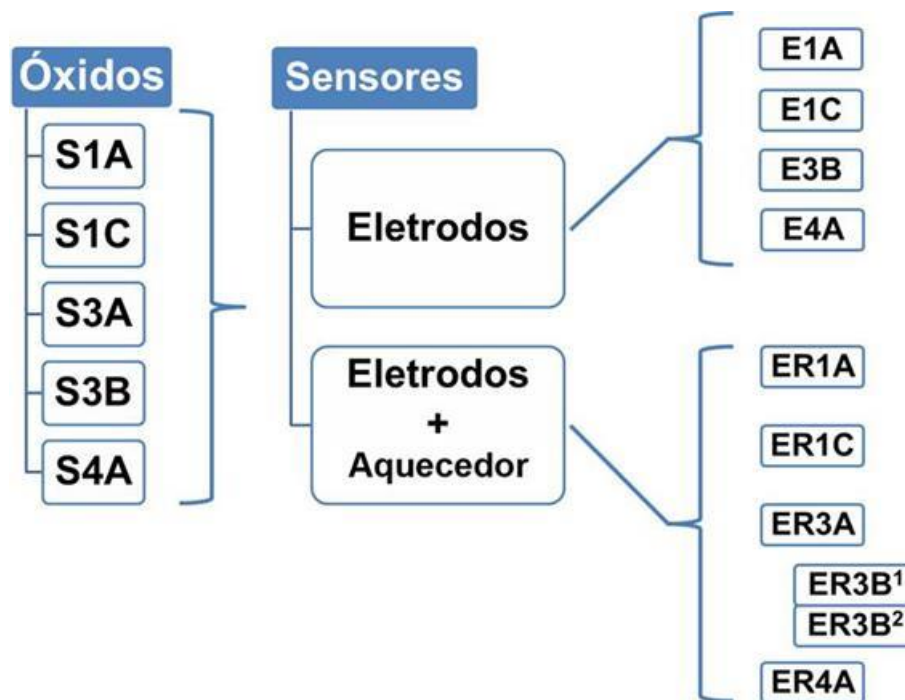


Figura 4.8. Fluxograma das amostras de SnO₂ selecionadas para construção do dispositivo sensor com os respectivos códigos.

Testes de deposição de zeólitas em substrato de alumina foram realizados com diferentes solventes (10 mL) e composição da zeólita 13X conforme

apresentado na Tabela 4.1, pelo método de *drop coating*, onde cada suspensão foi mantida em banho de ultrassom por 30 min e agitadas por um minuto com o auxílio de um probe ultrassônico. Com uma micropipeta a suspensão foi depositada sob o substrato de alumina, sendo quatro deposições de 40 μL . A gota foi evaporada ao ar e posteriormente seguiu-se um processo de aquecimento em estufa (80 $^{\circ}\text{C}$ por 60 min). Foram utilizados conforme indicação da literatura três tipos de solventes entre eles 1,2-propanodiol (Vilaseca et al., 2008), etanol e água (Urbiztondo et al., 2011).

Tabela 4.1. Composição e solventes utilizados para deposição da zeólita 13X.

Amostra	Concentração % (m/V)	Solvente
P_1	1	1,2-propanodiol
P_5	5	1,2-propanodiol
P_10	10	1,2-propanodiol
P_20	20	1,2-propanodiol
A_1	1	H ₂ O
A_5	5	H ₂ O
E_1	1	Etanol
E_5	5	Etanol

Posteriormente se fez a opção pela amostra A_1 onde essa foi depositada no dispositivo ER1A para testes no sensor para metano.

As deposições do óxido de estanho e da zeólita foram analisadas por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) no mesmo laboratório das análises anteriores para avaliar a cobertura desse sobre os eletrodos. As espessuras dos filmes foram medidas utilizando um equipamento digital (Ultra Germany).

4.7.3. Montagem do Sistema de Testes

Os testes foram realizados em um sistema com fluxo contínuo de gás, para isso esse sistema foi montado partindo das linhas das três misturas gasosas utilizadas nos testes, CH₄ 10% (D), CO₂ 15% (C) e ar sintético, em cada uma das

linhas de gases foram colocados controladores de fluxo mássico digitais (Omega) para o controle das vazões dos gases o que permitiu uma reprodutibilidade das concentrações dos gases nos diferentes testes.

O sistema possui dois pontos de coleta de gás, para as posteriores análises por cromatografia a gás, as medidas de resistência elétrica foram realizadas utilizando uma fonte de tensão e medidor Keithley (2400) e os dados foram registrados com o auxílio do software Kickstart.

Um dispositivo foi confeccionado em Teflon e vedação com oring (Viton[®]) nos laboratórios de mecânica e eletrônica do Ideia (Instituto de P&D da PUCRS) para o aquecimento com auxílio de uma fonte dc e para as medidas elétricas do sensor, conforme apresentado na Figura 4.9 (a-b). Esse dispositivo foi adaptado em um tubo de vidro (30 cm de comprimento e $\varnothing_{\text{interno}}$ de 2,6 cm) com conexões para entrada e saída dos gases.

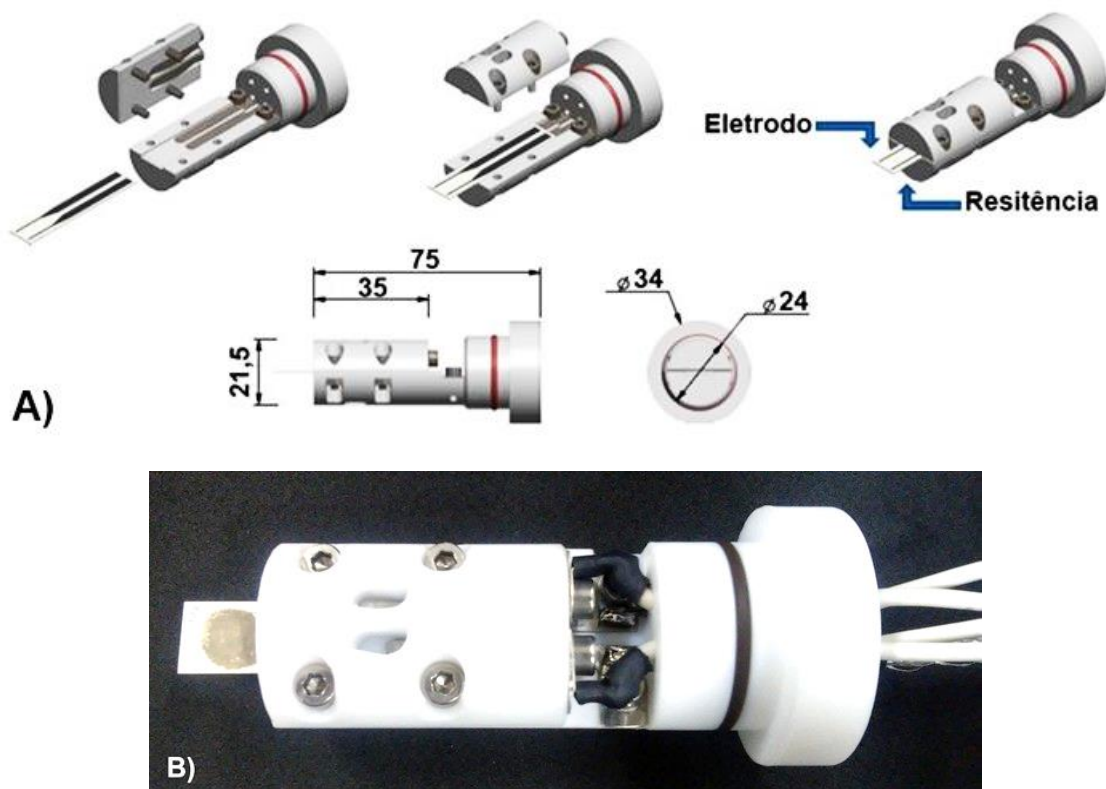


Figura 4.9. Dispositivo para medidas de resistência elétrica e aquecimento do sensor de estado sólido. Em a) Projeto e b) Dispositivo.

4.7.4. Aquisição de Dados de Resposta do Sensor

Para a maioria dos testes realizados com os sensores foi escolhido um intervalo de concentrações mais elevada devido ao local indicado para a aplicação do sensor, em minas de carvão, com o intuito de monitorar o metano em níveis próximos ao seu intervalo de explosividade (5%). Os valores não chegaram aos 5% devido a questões de segurança em função dos riscos, em todos os testes as concentrações foram monitoradas por cromatografia a gás, mesmo com a calibração dos controladores de fluxo tendo sido realizada.

Para o primeiro teste em temperatura ambiente (20 °C) foram utilizadas garras de jacaré para os contatos elétricos do sensor num tubo de quartzo (30 cm de comprimento e 1,2 cm de $\varnothing_{\text{interno}}$) (Figura 4.10) com aplicação de uma tensão de 0,1 V com diferentes concentrações do metano em fluxo (~4.500, 9.000, 18.000, 28.000 e 38.000 ppm) em 4 sensores sem a deposição do aquecedor (E1A, E1C, E3B e E4A).

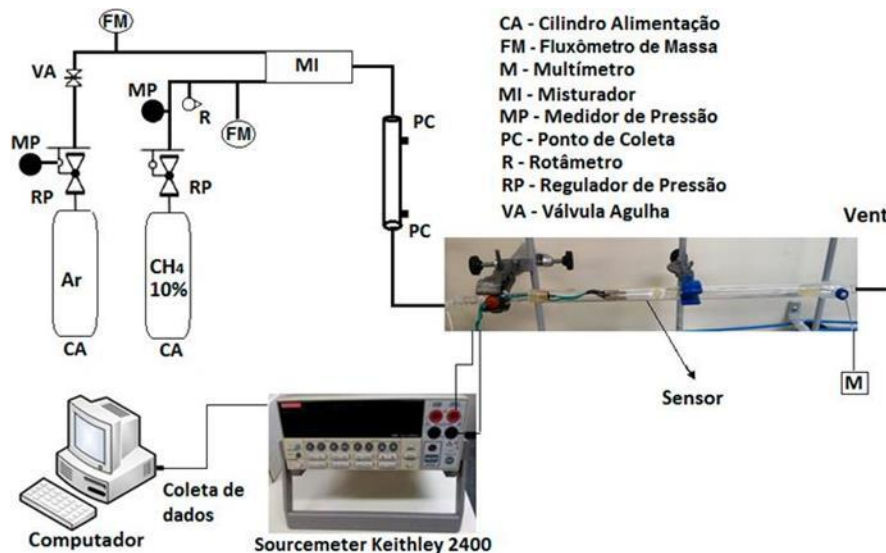


Figura 4.10. Fluxograma representativo do teste dos sensores a 20 °C no sistema de quartzo.

Ensaio também foram realizados a temperatura ambiente (20 °C) num tubo de vidro no dispositivo (Figura 4.9) em 3 sensores com deposição de eletrodo e aquecedor (ER1A, ER3A e ER4A) (Figura 4.11) com aplicação de uma tensão de 10 V (Oros et al., 2016) com diferentes concentrações do metano em fluxo (~4.500,

9.500, 18.000, 28.000 e 36.000 ppm). Esse mesmo ensaio foi realizado com elevação da temperatura para 80 °C nos sensores ER1A, ER3B¹ e ER4A e para 65 °C para os sensores ER1C e ER3A utilizando uma fonte DC Hikari (HK-3003D).

No teste a 20 °C no sensor ER4A além da análise para verificar a concentração do CH₄, foi realizado um monitoramento dessa concentração durante os 10 min em que foi realizado o fluxo de gás, as amostras foram estocadas nos frascos FA_BR para posterior análise por cromatografia a gás, para verificar se há variação ao longo de todo o teste.

Nesse mesmo sistema o sensor ER3B² (90 °C, 10 V) foi avaliado para menores concentrações de CH₄ (179, 985, 1.456 e 2.559 ppm). E também esse mesmo sensor (ER3B²) foi testado com tensão de 10 V para ~4.700 ppm de CH₄ em diferentes temperaturas (20, 50, 80 e 90 °C, nessa temperatura o teste foi realizado duas vezes para verificar a reprodutibilidade do sinal).

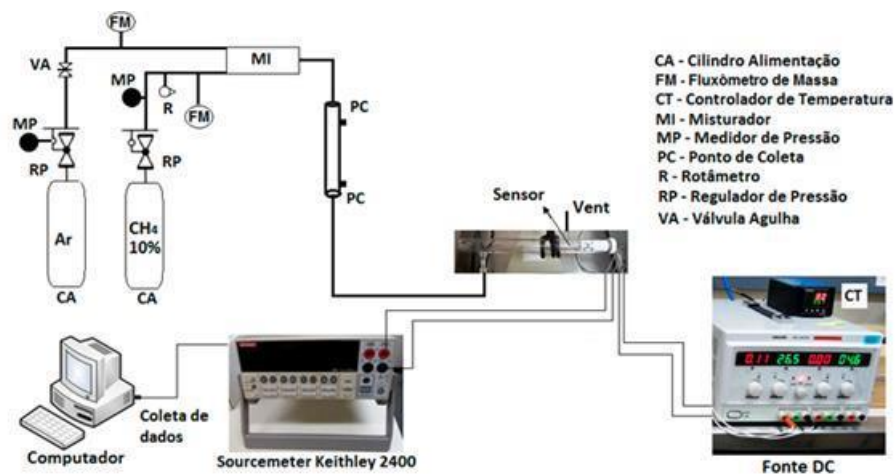


Figura 4.11. Fluxograma representativo do teste dos sensores em diferentes temperaturas no sistema de vidro.

Testes foram realizados para verificar a interferência do CO₂ no dispositivo sensor e sua possível eliminação com o uso de *pellets* de zeólita 13X (Figura 4.12). Para esses testes foi utilizado o sensor ER1A aquecido a 80 °C com aplicação de uma tensão de 10 V. Primeiramente o sensor foi colocado em contato com um fluxo de 2.050 ppm de CO₂, posteriormente o mesmo foi feito com 20.109 ppm de CH₄. Após esses testes iniciais o sensor foi novamente testado com CO₂ (2.551 ppm) com

aplicação de um filtro de *pellets* de zeólita 13X (3,5257 g) que foram previamente ativados em mufla (450 °C, 10 °C min⁻¹, 2 h) e posteriormente ativados *in situ* (100 °C, 10 °C min⁻¹, 30 min). Logo após um novo teste foi realizado com uma mistura de CO₂ (1.699 ppm) e CH₄ (17.197 ppm) também com aplicação do filtro de zeólita 13X (2,7554 g) com o mesmo procedimento de ativação. A concentração dos gases foi monitorada por cromatografia a gás antes e após o contato com o adsorvente.

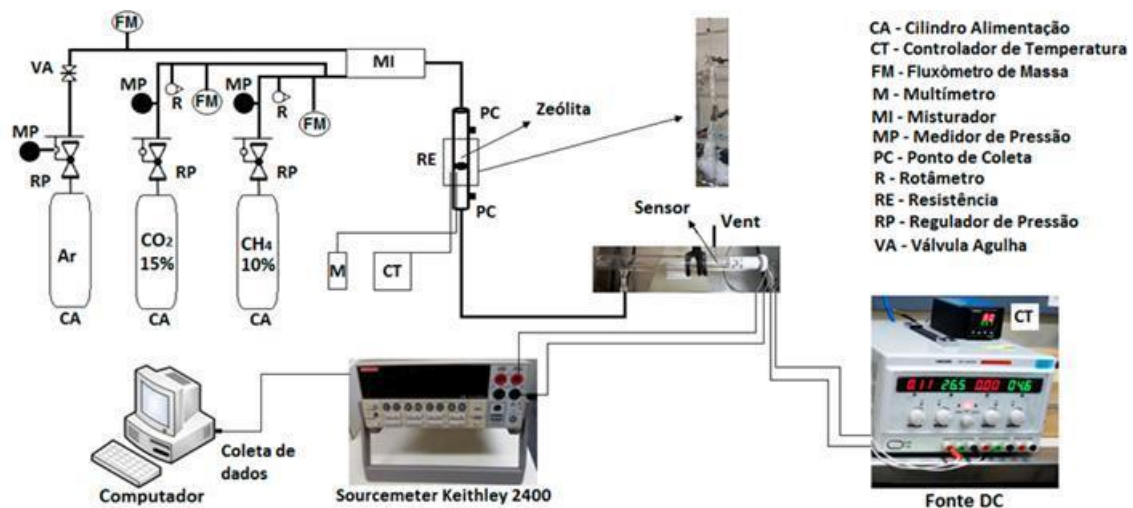


Figura 4.12. Fluxograma representativo do teste do sensor ER1A a 80 °C no sistema de vidro utilizando zeólita como filtro.

Além da forma de *pellets* a zeólita 13X foi avaliada na forma de filme depositada sobre o sensor ER1A (80 °C, 10 V), foi passado um fluxo de CH₄ (14.862 ppm), posteriormente foi feito um fluxo com CO₂ (2.480 ppm) e por fim um fluxo com a mistura CH₄ (17.091 ppm) e CO₂ (1.543 ppm).

O sensor E4A foi também testado com aquecimento externo 300 °C (Shen et al., 2009) com resistência microtubular blindada (900 W) (Itaqua) (1,5 cm de \varnothing interno e 20 cm de comprimento) com termopar interno, utilizando um tubo de quartzo (1,2 cm de $\varnothing_{\text{interno}}$ e 50 cm de comprimento) (Figura 4.13) com aplicação de uma tensão de 10 V com diferentes concentrações do metano em fluxo (de 4.469 a 33.086 ppm).

Todos os testes foram realizados por 30 min, sendo 10 min com passagem de ar sintético seguido de mais 10 min com a passagem do gás de interesse diluído em ar sintético, seguido de 10 min de ar sintético.

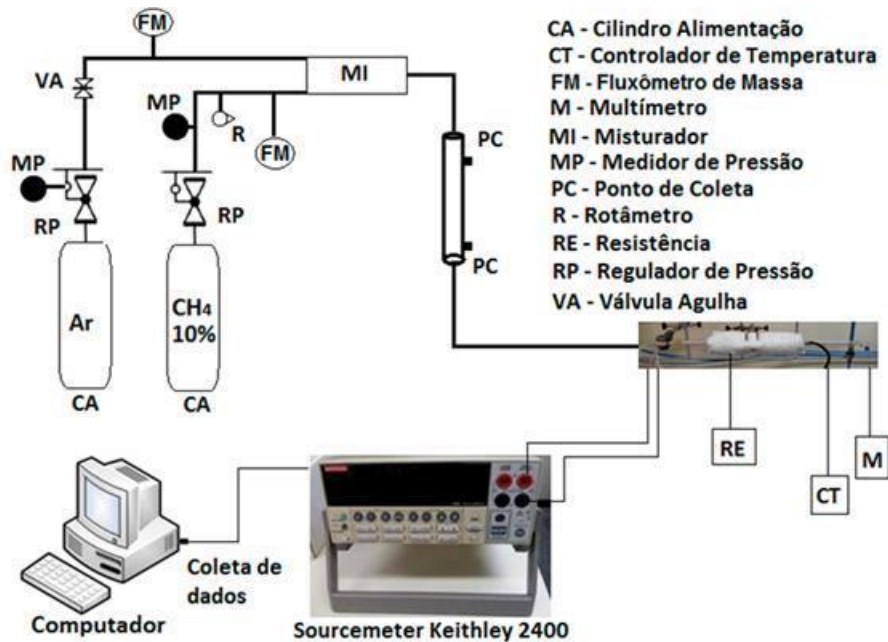


Figura 4.13. Fluxograma representativo do teste do sensor a 300 °C no sistema de quartzo com aquecimento externo.

Os controladores de fluxo mássicos foram calibrados através de curvas (Apêndice 2) construídas variando as vazões ($L \text{ min}^{-1}$ e $mL \text{ min}^{-1}$) das misturas gasosas padrão (C, D e ar sintético), relacionando essa com a concentração (ppm) da mistura, calculada através das curvas de calibração realizadas por cromatografia a gás. Mesmo com a calibração do fluxo de gás, para cada teste a concentração foi monitorada por cromatografia a gás para expressar o exato valor em ppm ao qual o sensor estava sendo exposto no momento do teste.

A sensibilidade do sensor apresentado neste trabalho foi definida como sendo a variação da resistência elétrica antes e após o contato com o gás alvo e foi calculada utilizando a equação (4.7).

$$S(\%) = \frac{\Delta R}{R_a} \times 100 = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (\text{Das; Jayaraman, 2014}) \quad (4.7)$$

Os tempos de resposta e de recuperação dos sensores de gás foram definidos como o tempo que levou para a resistência elétrica alcançar 90% do seu valor de estado estacionário, após a introdução ou remoção do analito, respectivamente.

4.8. Análise Cromatográfica

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás PerkinElmer, modelo Clarus 580 (Figura 4.14), com detectores do tipo TCD (*thermal conductivity detector*) e FID (*flame ionization detector*), equipado com metanador. A coluna megabore utilizada no FID é uma Elite Plot Q com 0,53 mm i.d., 20 mm de espessura de filme de fase estacionária, 30 m de comprimento. Foi utilizado hélio como gás de arraste, associado com ar sintético e gás hidrogênio para a geração da chama do FID e do metanador. Para a análise cromatográfica de metano, cuja concentração é da ordem de ppm, o uso de FID é o mais recomendado.



Figura 4.14. Cromatógrafo a Gás da marca PerkinElmer, modelo Clarus 580.

As principais condições da análise cromatográfica estão listadas na Tabela 4.2. Na otimização do método foram avaliados os seguintes parâmetros: injeção (*split*), programação de temperatura do forno e fluxo de gás de arraste.

Uma microseringa *gastight* (500 μ L) foi utilizada para as coletas das amostras do sistema de testes para análise no cromatógrafo a gás.

Tabela 4.2. Condições utilizadas nas análises de cromatografia a gás.

Parâmetros	Variações
Detector	Detector de ionização de chama (FID)
Metanador	Transformar CO e CO ₂ em CH ₄
Coluna	Elite Plot Q (capilar 0,53 mm i.d. e 30 m)
Temperatura do injetor	200 °C
Temperatura do detector:	350 °C
Temperatura do forno:	
Isotérmico	50 °C
Gás de arraste	Hélio
Vazão do gás de arraste	10 mL min ⁻¹
Volume injetado (curva)	50-400 µL
Modo de injeção	Injeção com divisão de fluxo (<i>Split</i> - 1:10)
Volume Injetado Amostra	300 µL

4.9. Curva de Calibração

Com objetivo de determinar as concentrações das amostras (ppm) em todos os testes apresentados neste trabalho, foram construídas curvas de calibração (Apêndice 3) utilizando misturas gasosas padrão conforme apresentado na Tabela 4.3.

A mistura padrão A, foi utilizada concentrada e diluída 5, 20 e 100 vezes, a B diluída 10 vezes e a C diluída 25 e 50x, utilizando para isso duas cápsulas de gás de 100 mL, com septo de silicone (Figura 4.15), uma cheia com a mistura padrão e a outra cheia com N₂ gás utilizado para diluição, uma seringa *gastight* de 10 mL, foi utilizada para a transferência de volume da cápsula de gás com a mistura gasosa padrão para a cápsula de gás com o N₂. Para garantir a homogeneidade da mistura utilizou-se um soprador térmico.

Tabela 4.3. Composição das misturas gasosas padrão utilizadas.

Padrão / Fabricante	Gás	Composição	
		(ppm)	(%)
A (Air Products)	CO ₂	10.000	1
	CO	5.000	0,5
	CH ₄	50.000	5
	N ₂	Balanço	Balanço
B (Air Products)	CO	503	0,0503
	CH ₄	504	0,0504
	N ₂	Balanço	Balanço
C (Air Liquide)	CO ₂	150.000	15
	N ₂	Balanço	Balanço
D (Air Products)	CH ₄	100.000	10
	N ₂	Balanço	Balanço



Figura 4.15. Cápsula de gás de 100 mL, utilizada na diluição dos gases.

As amostras foram analisadas por um método cromatográfico isotérmico descrito na Tabela 4.2 onde o método apresentou boa separação dos analitos (Apêndice 4). As concentrações dos analitos foram obtidas utilizando as curvas de trabalho da mistura gasosa padrão concentrada e diluída. Para expressar essa concentração em ppm foi realizado o cálculo do número de mols do componente dividido pelo número de mols total considerando a equação dos gases ideais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do Óxido de Estanho – SnO₂

5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho - FTIR

A Figura 5.1 (a-b) apresenta os espectros no infravermelho do SnO₂ comercial e sintetizado pelas diferentes rotas de síntese e temperaturas de calcinação. O espectro no infravermelho característico do padrão de SnO₂ apresenta geralmente bandas de estiramento com vibrações em 663 e 565 cm⁻¹ (Jain; Rashmi; Lakshmikumar, 2005). A banda mais larga em torno da região de 3400 cm⁻¹ é devido à vibração de estiramento, e a banda a ~1630 cm⁻¹ é atribuída à vibração de deformação ambos do grupo hidroxila das moléculas de água, sendo estas bandas devidas a água adsorvida na superfície do SnO₂ (Tazikeh et al., 2014). Essas bandas foram observadas em torno de 3440 cm⁻¹ e 1630 cm⁻¹, respectivamente. A banda em torno de 521 cm⁻¹ está de acordo com as vibrações de estiramento da ligação de Sn-OH, enquanto a banda em torno da região de 660-600 cm⁻¹ corresponde as vibrações de estiramento da ligação Sn-O-Sn características do SnO₂ (Tazikeh et al., 2014). Essas bandas foram observadas em torno de 523 e 626 cm⁻¹ respectivamente, e caracterizam a formação do SnO₂.

A banda em torno de 1070 cm⁻¹ também pode ser atribuída as vibrações das ligações C-O-C, assim como as bandas em torno de 2900 cm⁻¹ podem ser atribuídas a vibrações das ligações C-H, que podem ter sido geradas devido a presença de resíduo ou contaminantes nos procedimentos de síntese, assim como a banda na região de 1380 cm⁻¹ pode ser atribuída as bandas de vibração do íon NO₃⁻ (Hmoon, et al., 2011; Wang, et al., 2014; Jazi, et al., 2014).

Através desta técnica foi observado comportamento semelhante para todas as amostras analisadas incluindo a amostra comercial, onde todas apresentaram as bandas características das ligações correspondentes ao SnO₂.

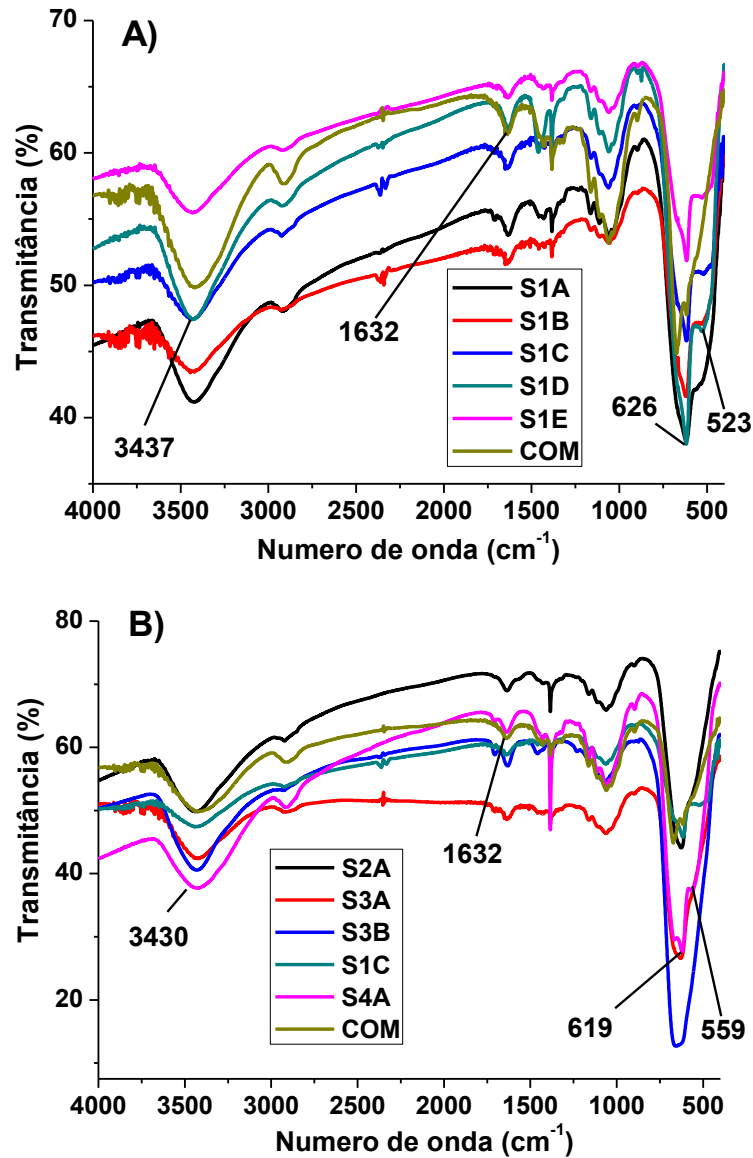


Figura 5.1. Espectros de FTIR das amostras de SnO₂. Em a) Síntese a partir da oxidação do Sn sólido em diferentes temperaturas de calcinação e óxido comercial e b) Diferentes processos de síntese, temperaturas de calcinação e óxido comercial.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão em Energia – MEV – MEV-FEG – EDS

A Figura 5.2 (a-f) apresenta os resultados da análise morfológica realizada com o SnO₂ comercial e sintetizado em diferentes temperaturas de calcinação pelo método de oxidação do Sn sólido. Para as amostras do SnO₂ sintetizado verificou-se estruturas menos homogêneas não estando bem dispersas e formando estruturas mais isoladas mais agregadas, para a escala utilizada. Conforme Sergent et al. (2002) as amostras calcinadas são caracterizadas por agregados de microestruturas de diferentes tamanhos e formas irregulares que podem ser resultantes da maceração. O mesmo comportamento foi observado para as demais amostras de SnO₂ (Figura 5.3a-e), incluindo a amostra dopada com Pd, independente do método de síntese utilizado, temperatura de calcinação e tamanho de partículas.

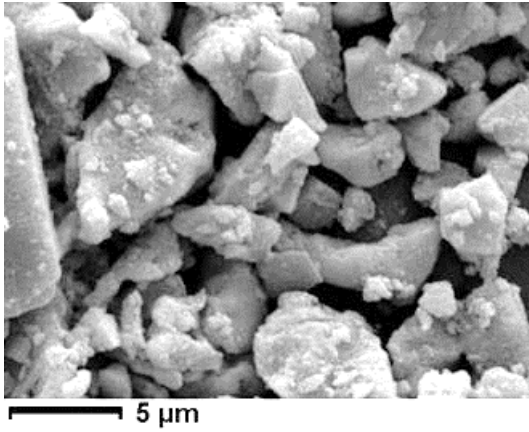
Assim como Gaber et al. (2014) as imagens indicam que as partículas não têm um tamanho uniforme apresentando um elevado grau de agregação, não sendo possível por esta técnica medir o tamanho das partículas.

A Figura 5.2 (g-l) apresenta os resultados das análises semiquantitativas de EDS da área da imagem para as amostras de SnO₂ padrão e sintetizado em diferentes temperaturas de calcinação pelo método de oxidação do Sn sólido. Pode-se verificar a relação percentual em peso do Sn e do O presentes nas amostras, onde o percentual em massa calculado é de 79% e 21%, respectivamente. Observou-se que o percentual de Sn e O nas amostras ficaram em torno desse valor (Tabela 5.1), confirmando a composição química do SnO₂. O mesmo foi observado para as amostras obtidas nas demais sínteses, inclusive na amostra dopada com Pd (Figura 5.3e-h), onde na amostra S3B sintetizada via precipitação química foi possível identificar por esta técnica a presença do Pd. O Au é oriundo do recobrimento, realizado para aumentar a condução elétrica da amostra.

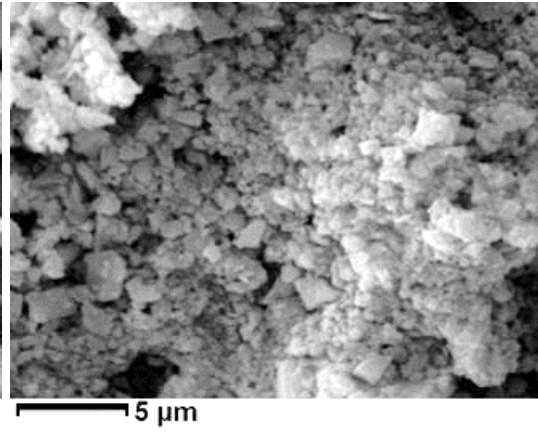
Tabela 5.1. Diâmetros médios ponderado das partículas, tamanho de cristalito, composição química e intensidade de bandas para diferentes sínteses, temperaturas de calcinação e temperatura de síntese do SnO₂.

Tipo de Síntese	Temperatura de Calcinação (°C)	MET	DRX	EDS		FTIR	DRS
		Partícula	Cristalito	Composição		Intensidade	<i>band gap</i>
		$t_p \pm {}^a dp$ (nm)	t_c (nm)	Sn (%,m/m)	O (%,m/m)	$\approx {}^b \nu 620$ (cm ⁻¹) ^o	${}^c E_g$ (eV)
COM	Comercial	54 ± 13	62	76	24	Forte	4,0
S1A	400	8 ± 1	7	70	30	Forte	3,3
S1B	500	11 ± 2	11	74	26	Forte	3,4
S1C	600	18 ± 4	17	70	30	Forte	3,5
S1D	600	16 ± 3	15	72	28	Forte	3,5
S1E	700	28 ± 5	28	72	28	Forte	3,6
S2A	400	13 ± 3	13	78	22	Forte	3,6
S3A	400	13 ± 3	16	77	23	Forte	3,6
S3B	400	13 ± 3	16	77	22	Forte	3,9
S4A	600	19 ± 3	19	78	22	Forte	3,8

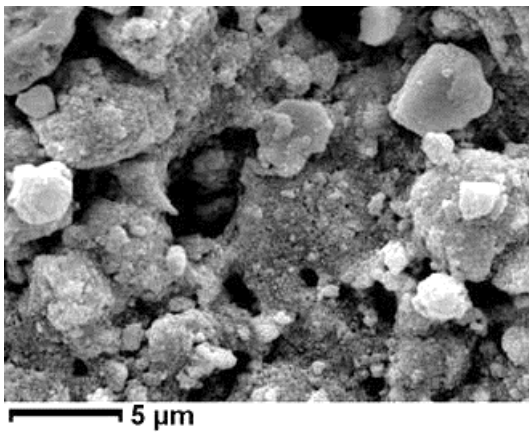
^adp é o desvio padrão em nm, ^b ν é o número de onda em (cm⁻¹), ^c E_g é a largura em energia do gap e ^eeV é a unidade em elétron-volts.



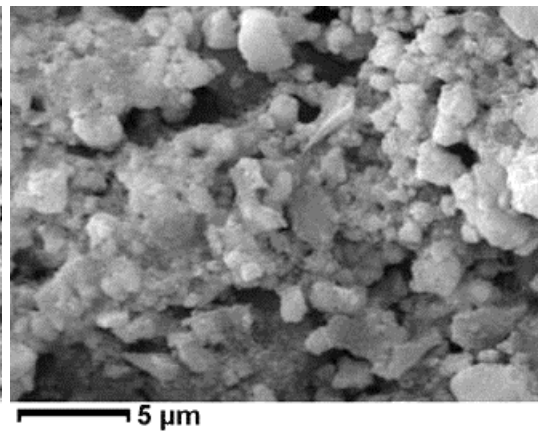
a)



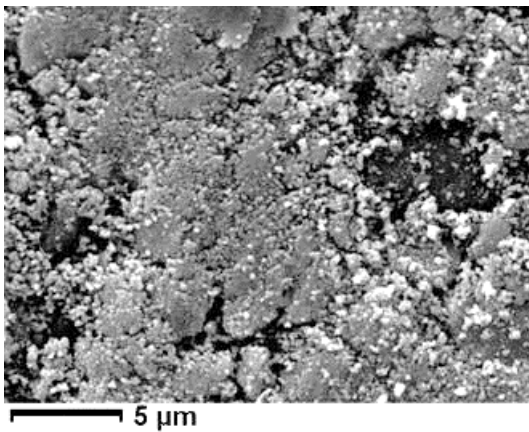
b)



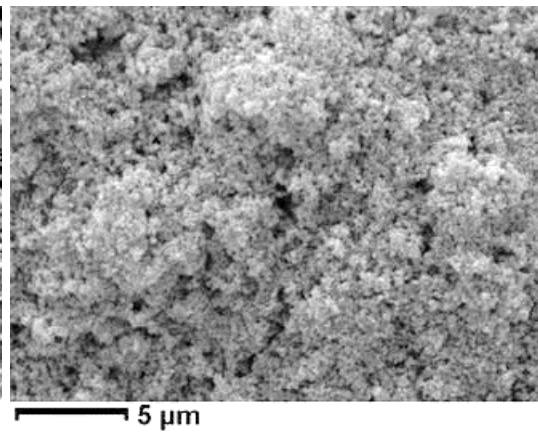
c)



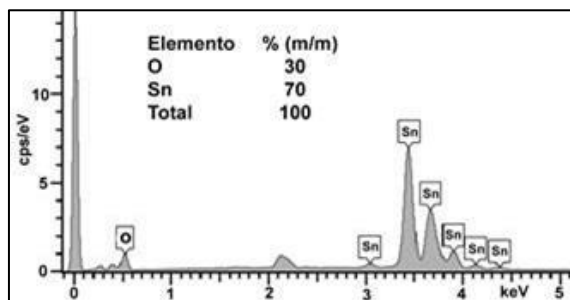
d)



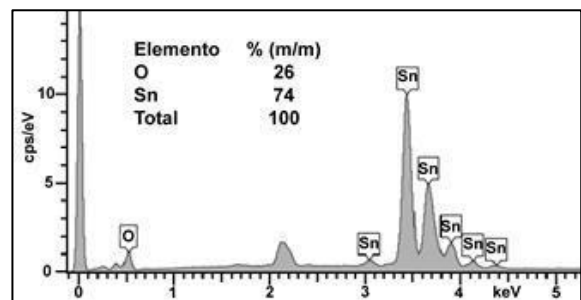
e)



f)



g)



h)

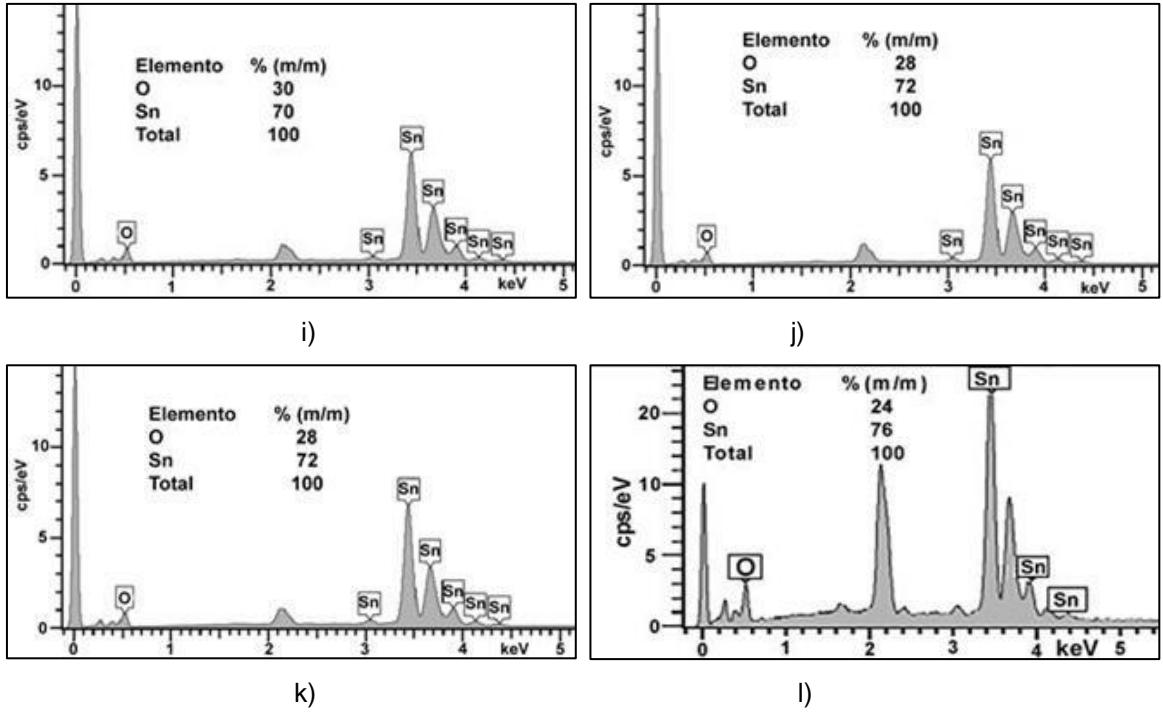
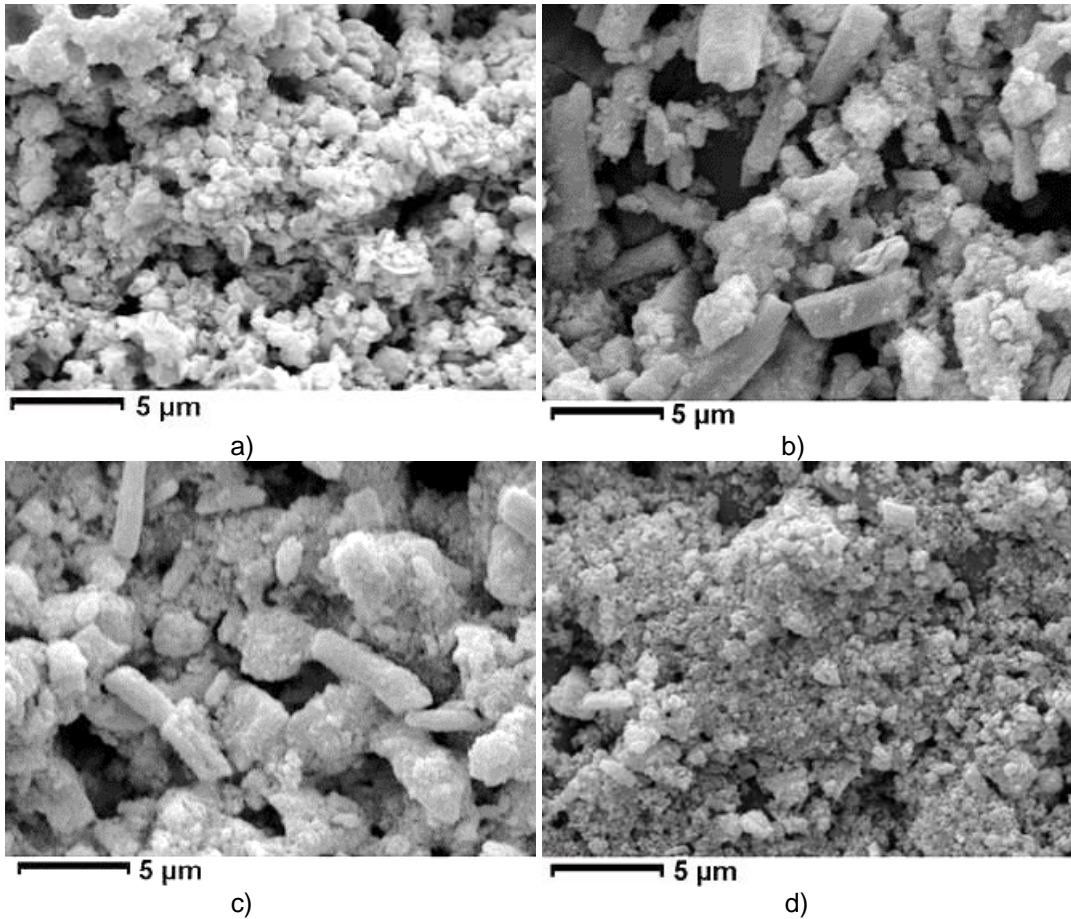


Figura 5.2. Imagens de MEV com aumento de 10.000x e EDS em amostras de SnO_2 comercial e sintetizado via oxidação do Sn sólido. Em a) e g) S1A, b) e h) S1B, c) e i) S1C, d) e j) S1D, e) e k) S1E e f) e l) COM.



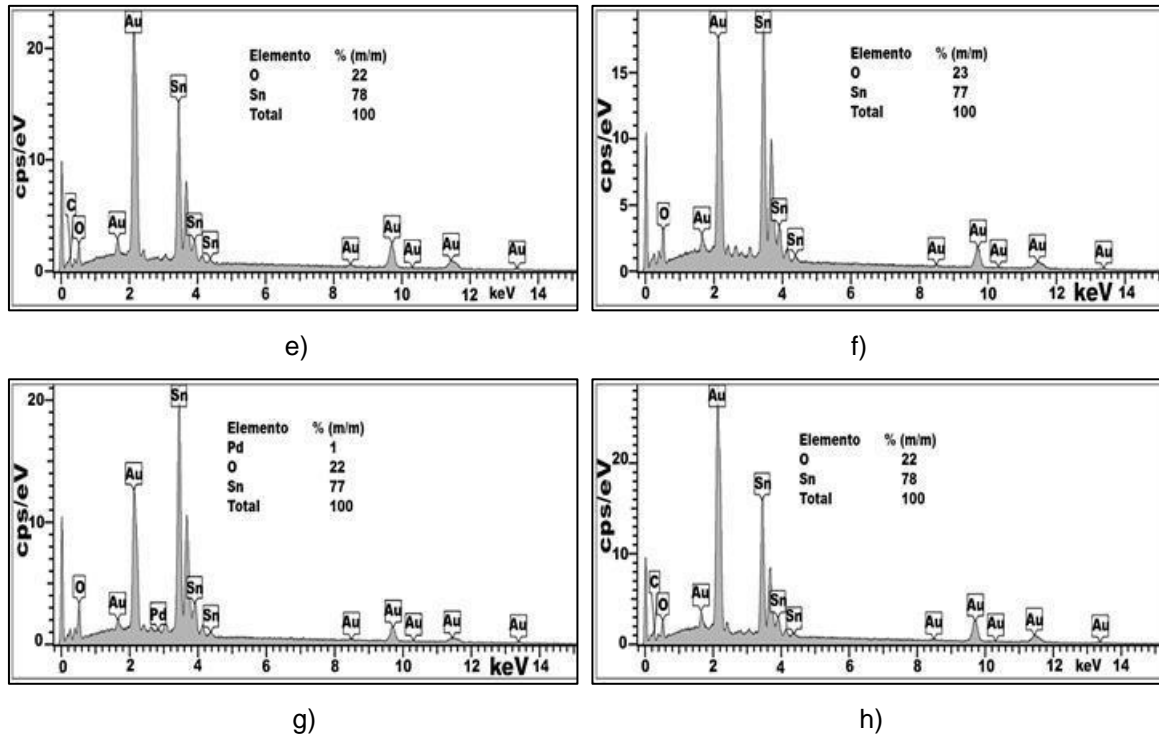


Figura 5.3. Imagens de MEV com aumento de 10.000x e EDS em amostras de SnO_2 sintetizado por diferentes métodos. Em a) e e) S2A, b) e f) S3A, c) e g) S3B e d) e h) S4A.

A Figura 5.4 (a-d) apresenta as imagens de MEV-FEG de nanopartículas de SnO_2 comercial e sintetizado através da oxidação do Sn sólido com diferentes temperaturas de calcinação. Verifica-se que as amostras são constituídas de partículas esféricas semelhantes entre si apresentando uma variação na distribuição do tamanho com a temperatura de calcinação. Nas imagens, se observa que partículas menores e mais uniformes formam agregados maiores. Verifica-se que todas as amostras sintetizadas apresentam partículas menores que a amostra comercial (50-70 nm). Choudhary et al. (2013) relatam resultados semelhantes, partículas de diferentes formas e dimensões, mas quando observaram imagens com maior resolução (MEV-FEG), verificaram que todas as amostras têm forma semelhante, sendo a única diferença no tamanho e quantidade de agregados.

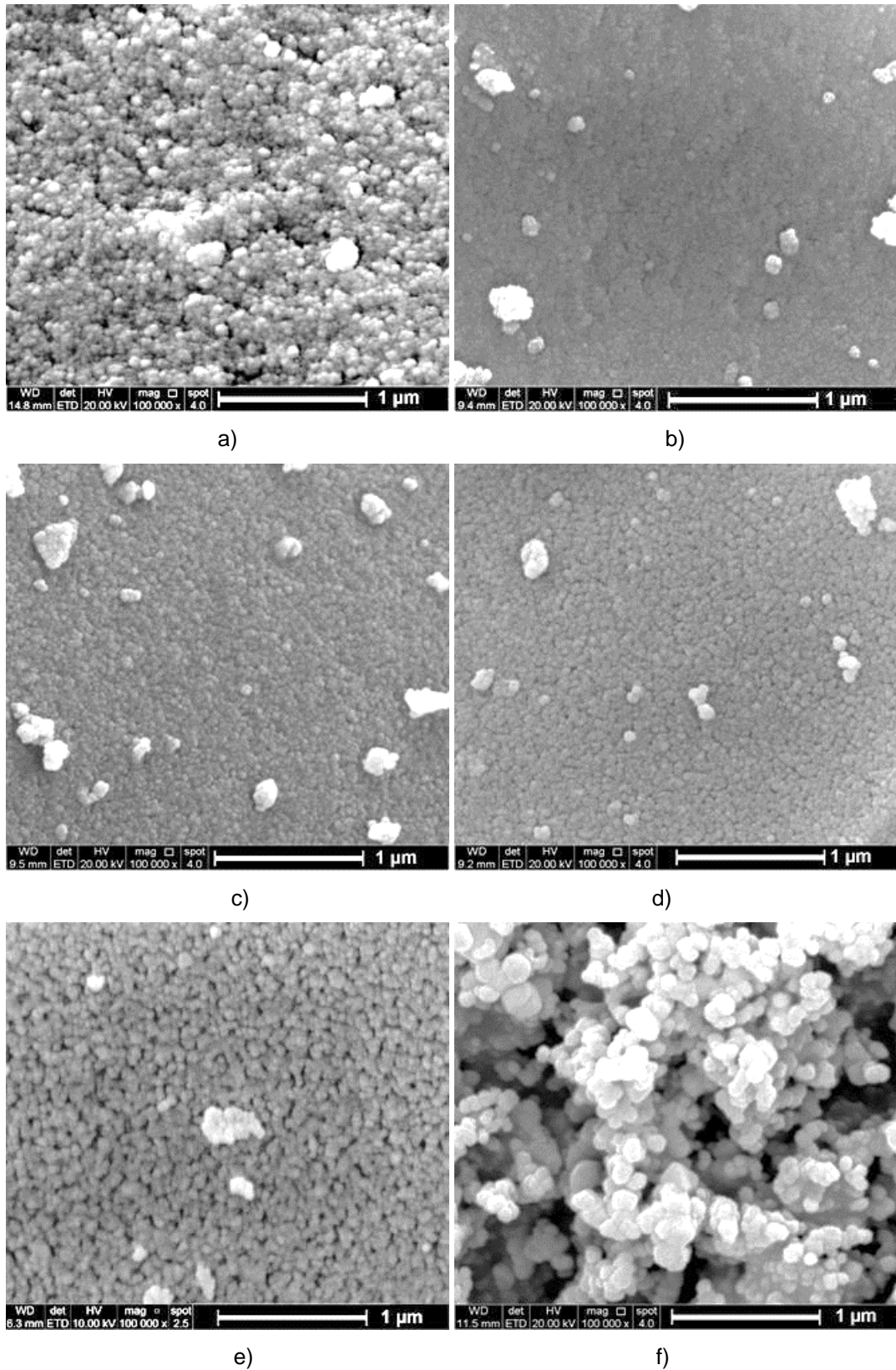


Figura 5.4. Imagens de MEV-FEG de nanopartículas de SnO₂ sintetizado via oxidação do Sn sólido em diferentes temperaturas de calcinação. Em a) S1A, b) S1B, c) S1C, d) S1D, e) S1E e f) COM.

Para as demais sínteses foram verificadas nas imagens de maior resolução que os agregados verificados nas imagens anteriores são formados por partículas menores, inclusive quando as amostras foram dopadas com Pd (Figura 5.5a-d).

Mendes et al. (2012) com base numa análise de resultados de MEV-FEG apontaram que os agregados maiores são constituídos de partículas com um tamanho menor. As partículas pequenas apresentam uma forma quase esférica e podem ser dispostas de diferentes maneiras. O processo de agregação está associado à aderência entre as nanopartículas, esse gera uma redução na energia superficial das partículas primárias que têm tendência de formar pequenos agregados.

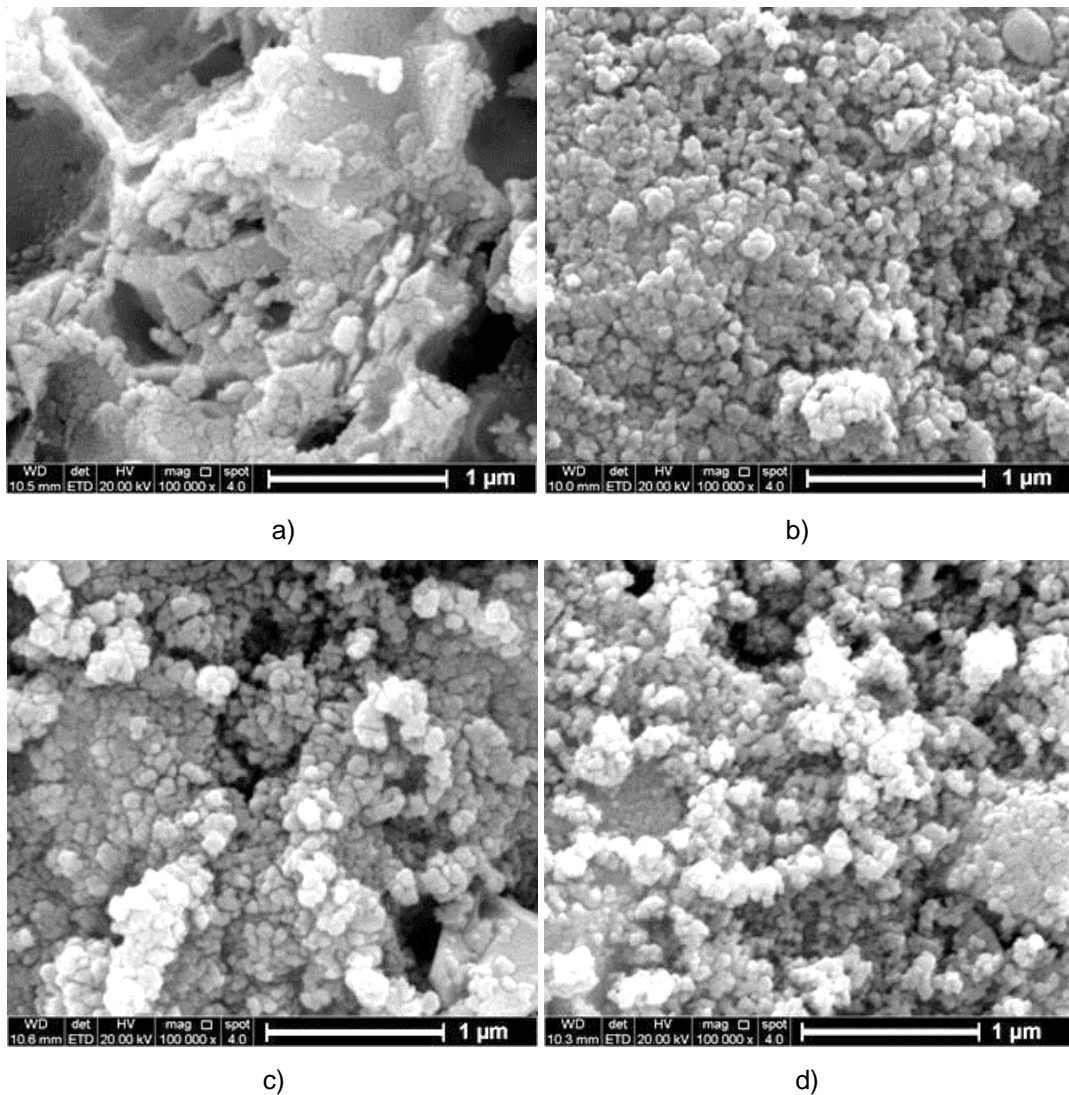


Figura 5.5. Imagens de MEV-FEG de nanopartículas de SnO₂ obtidos por diferentes métodos. Em a) S2A, b) S3A, c) S3B, d) S4A.

5.1.3. Difração de Raios X - DRX

A Figura 5.6 (a-b) apresenta os difratogramas de DRX correspondentes ao SnO₂ comercial e sintetizado. Pode-se observar a presença dos picos de difração referentes aos planos (110), (101), (200), (211) e (220) em diferentes ângulos (2θ), comparados com a literatura (Wongsaprom; Bornphotsawatkun; Swatsitang, 2014). Todos os picos de difração são concordantes com as fases do SnO₂ puro com a estrutura cristalina da cassiterita (tetragonal do tipo rutilo) conforme ficha JCPDS #41-1445 e padrão COD 2104754, para todas as amostras analisadas. Este resultado veio a confirmar o que também foi observado na análise de FTIR com a presença das bandas características do material sintetizado. Não foram verificados picos de outras fases relacionados a impurezas formadas no processo de síntese, em nenhuma das amostras.

O crescimento do diâmetro médio das partículas de SnO₂, ocorre com um aumento da temperatura de calcinação (Yamazoe; Sakai; Shimanoe, 2003), onde linhas de difração largas correspondem a pequenos tamanhos de partículas e linhas de difração intensas e estreitas indicam um maior grau de cristalinidade (Cullity, 1956). De acordo com a Tabela 5.1, há um aumento no tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação para as amostras sintetizadas a partir da oxidação do Sn sólido, onde na temperatura de 700 °C verificou-se o maior tamanho de cristalito no DRX. Para as duas amostras calcinadas a 600 °C verificaram-se tamanhos de cristalitos semelhantes indicando que a temperatura na síntese não influenciou o tamanho do cristalito. Quanto à cristalinidade, sinais mais intensos foram observados para as amostras calcinadas em temperaturas maiores (Figura 5.6a) sendo que as duas amostras calcinadas a 600 °C apresentaram sinais com intensidade na mesma faixa indicando um grau de cristalinidade semelhante.

Assim como Aziz et al. (2013), foi possível observar que o aumento da temperatura de calcinação do SnO₂ leva a picos de difração mais longos e mais estreitos, este fato está relacionado ao aumento do tamanho de cristalito e a um maior grau de cristalinidade do material. Verificou-se que o material não está totalmente cristalino uma vez que o grau de cristalinidade variou a cada temperatura de calcinação. Shalan et al. (2014) verificaram que juntamente com o aumento da

temperatura de calcinação do SnO₂ obtido por meio de diferentes métodos ocorreu também um aumento no grau de cristalinidade e no tamanho de partícula, uma redução foi observada para o *band gap*.

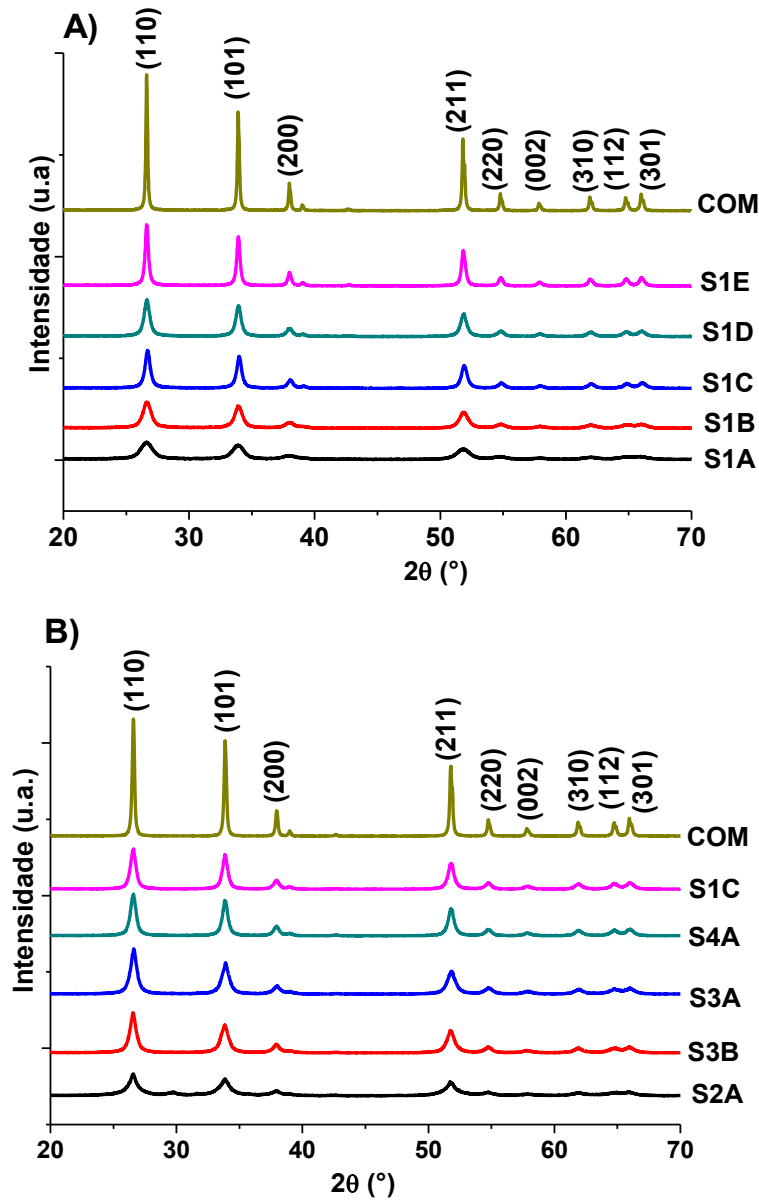


Figura 5.6. Difratograma de amostras de SnO₂. Em a) Síntese a partir da oxidação do Sn sólido em diferentes temperaturas de calcinação e b) Diferentes processos de síntese e temperaturas de calcinação.

Quando são analisados os diferentes métodos de síntese, a amostra S2A apresentou menor tamanho de cristalito e menor grau de cristalinidade quando comparado com a amostra S3A que foi sintetizada na mesma temperatura de

calcinação. Já a amostra S1C quando comparada a amostra S4A apresentou cristalinidade semelhante, mas, menor tamanho de cristalito.

Choudhary; Mishra e Dwivedi (2013) verificaram que ao dopar e aumentar a concentração do dopante ocorre uma mudança na estrutura indicando um menor tamanho de cristalito nas amostras com maior concentração do dopante em relação às amostras não dopadas. A amostra S3B (dopada) apresentou o mesmo tamanho de cristalito que a amostra S3A (não dopada), entretanto nenhum pico referente ao Pd foi observado nos difratogramas indicando uma baixa concentração do mesmo.

Wongsaprom et al. (2014) observaram por microscopia eletrônica de transmissão (MET) partículas de SnO₂ agregadas, onde os tamanhos de partícula estimadas são semelhantes ao tamanho de cristalito obtido por DRX, apresentando um aumento nesses valores com o aumento da temperatura de calcinação. Gaber et al. (2014) analisaram tamanhos de partículas de SnO₂ por adsorção de N₂ utilizando o método de isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) por meio da área superficial que foram comparadas com os tamanhos de cristalito obtidos por DRX onde se verificou que as partículas são compostas por 2 a 4 cristalitos.

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A Figura 5.7 (a-e) apresenta os resultados da análise morfológica realizada com o SnO₂ sintetizado via oxidação do Sn sólido em diferentes temperaturas de calcinação dispersos em uma grade de cobre. Verificou-se que a distribuição do tamanho das nanopartículas é de 8-28 nm. Além disso, os resultados de MET confirmaram os resultados de DRX onde mostram que o tamanho das nanopartículas é dependente da temperatura de calcinação. As partículas se apresentam de forma agregada com uma distribuição regular de tamanho para cada temperatura de calcinação e quanto ao seu formato são, na grande maioria, esferas.

Assim como Gaber et al. (2014) foi verificada uma dependência do tamanho de partícula com a temperatura de calcinação, assim como o aumento do tamanho das partículas gera um maior grau de agregação.

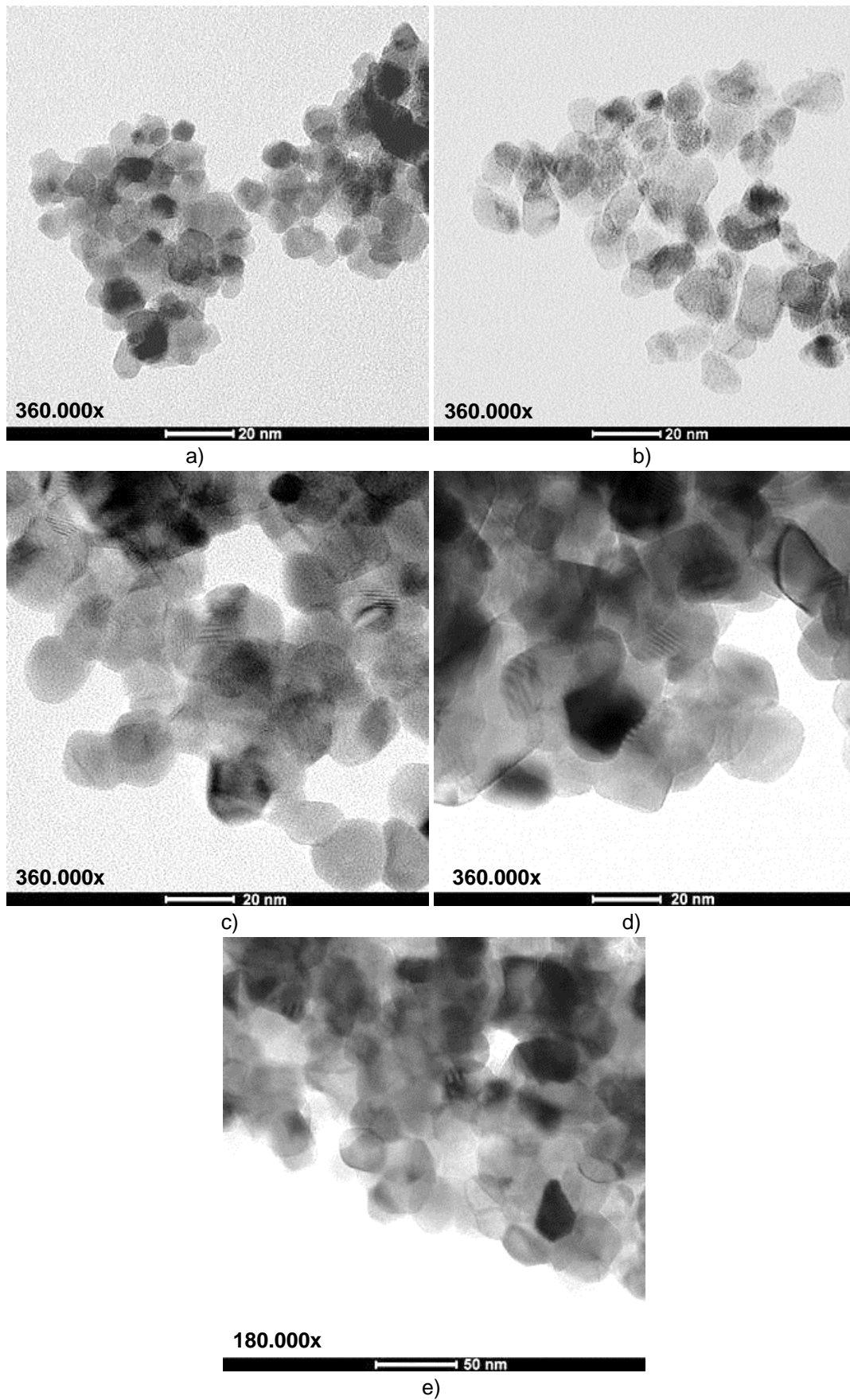


Figura 5.7. Imagens de MET de nanopartículas de SnO₂ obtidos pela oxidação do Sn sólido em diferentes temperaturas de calcinação. Em a) S1A, b) S1B, c) S1C, d) S1D e e) S1E.

A Figura 5.8 (a-f) apresenta os resultados da análise morfológica realizada com o SnO₂ comercial e sintetizado por diferentes métodos dispersos numa grade de cobre. Verificou-se que a distribuição do tamanho das nanopartículas é de 13-54 nm. As partículas se apresentam de forma agregada com uma distribuição regular de tamanho para cada temperatura de calcinação e quanto ao seu formato são, na grande maioria, esferas. O SnO₂ comercial apresentou tamanho de partículas dentro da faixa indicada pelo fornecedor.

A amostra S3B (dopada com Pd) apresentou o mesmo tamanho de partículas que a amostra S3A (não dopada).

Na comparação entre os métodos de síntese com a mesma temperatura de calcinação para as amostras obtidas com calcinação de 400 °C verifica-se que a amostra S1A apresentou menor tamanho de partículas quando comparadas com as amostras S2A e S3A que apresentaram o mesmo tamanho de partículas. Quanto as amostras calcinadas a 600 °C, as amostras S1C e S4A apresentaram valores de tamanho de partículas semelhantes com valores dentro do desvio padrão.

Verificou-se também um alto grau de agregação das partículas, Gaber et al. (2014) verificaram que a adição de uma solução de amônia na síntese conduz diretamente para um crescimento rápido de partículas o que afeta sua agregação.

Quando são comparadas as técnicas de MET e DRX (Figura 5.9a) para a síntese do SnO₂ a partir da oxidação do Sn sólido, verifica-se que as partículas de SnO₂ são monocristalinas. O mesmo foi observado para as amostras sintetizadas via precipitação química, estado sólido e amostra comercial (Figura 5.9b), este resultado encontra-se de acordo com o reportado por Gaber et al. (2014).

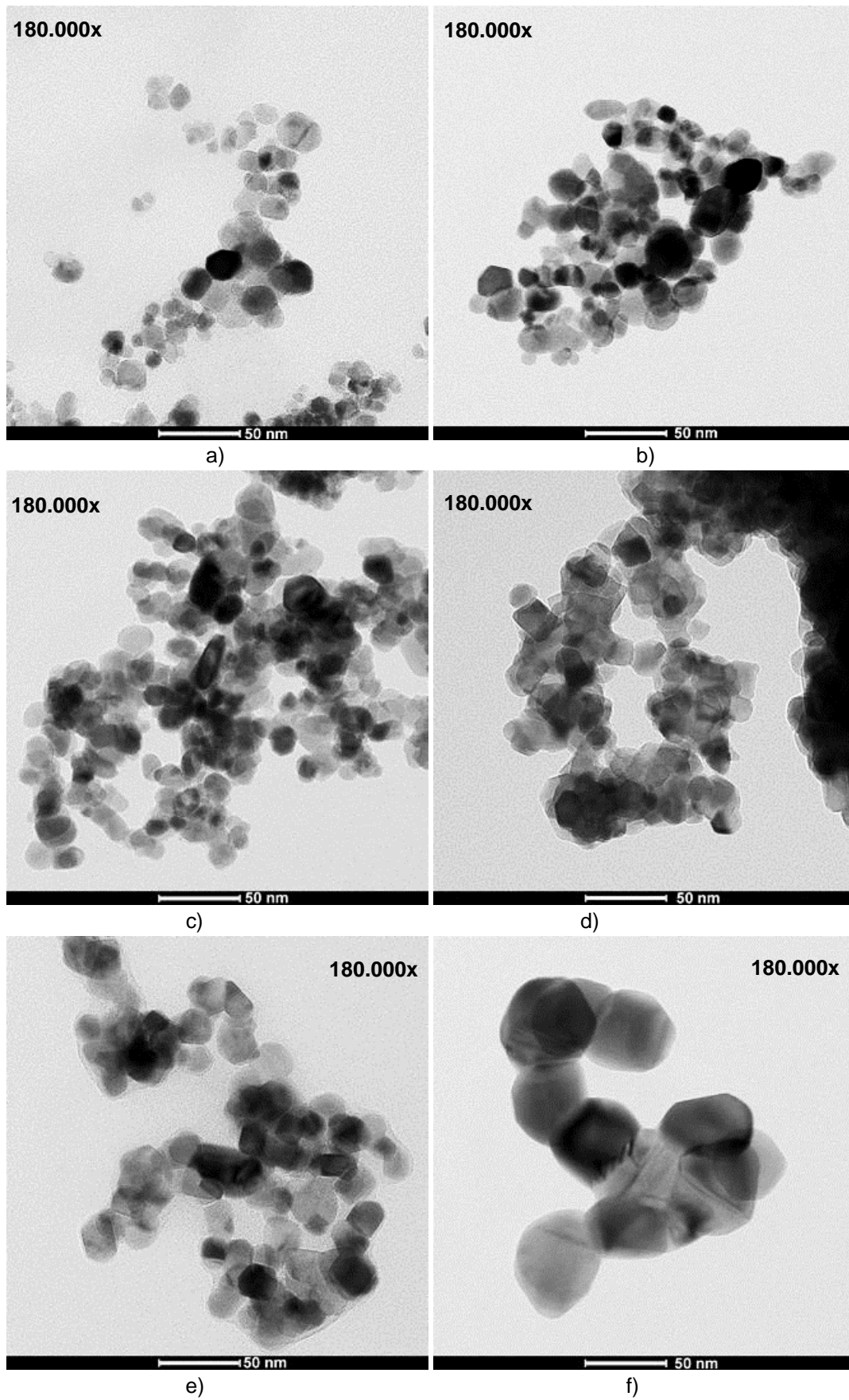
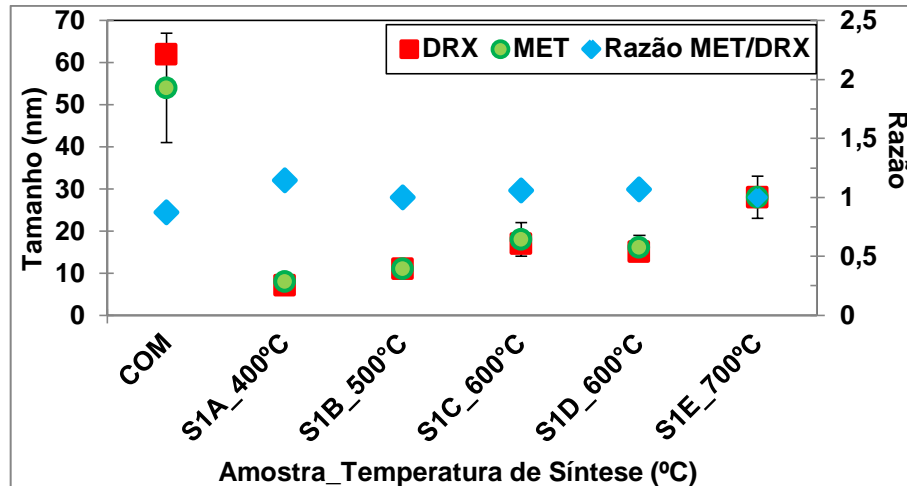
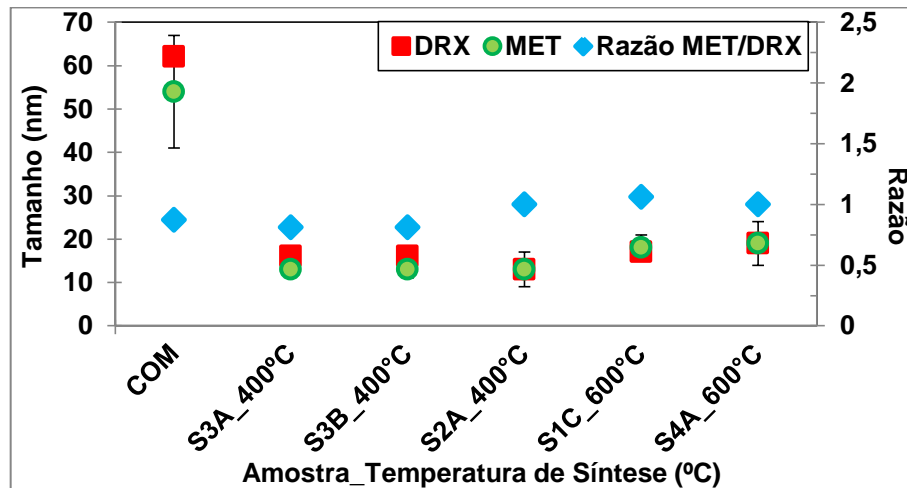


Figura 5.8. Imagens de MET de nanopartículas de SnO₂ obtidos em sínteses com diferentes métodos. Em a) S2A, b) S3A, c) S3B, d) S1C, e) S4A, e f) COM.



a)



b)

Figura 5.9. Distribuição do tamanho de partículas (TEM), tamanho de cristalito (DRX) e a relação entre eles para o SnO₂ comercial e sintetizado em diferentes temperaturas de calcinação.

5.1.5. Estimativa de *band gap* por Reflectância Difusa (DRS)

Os espectros de reflectância difusa das nanopartículas de SnO₂ são apresentados na Figura 5.10 (a-j). O *band gap* é um importante parâmetro eletrônico para caracterizar os nanomateriais semicondutores uma vez que esse parâmetro influi na condutividade do material. Neste trabalho esse parâmetro foi determinado pela extrapolação da parte linear da curva $((\alpha h\nu)^2$ em função de E_g) até o eixo das abscissas (valor da ordenada igual a zero).

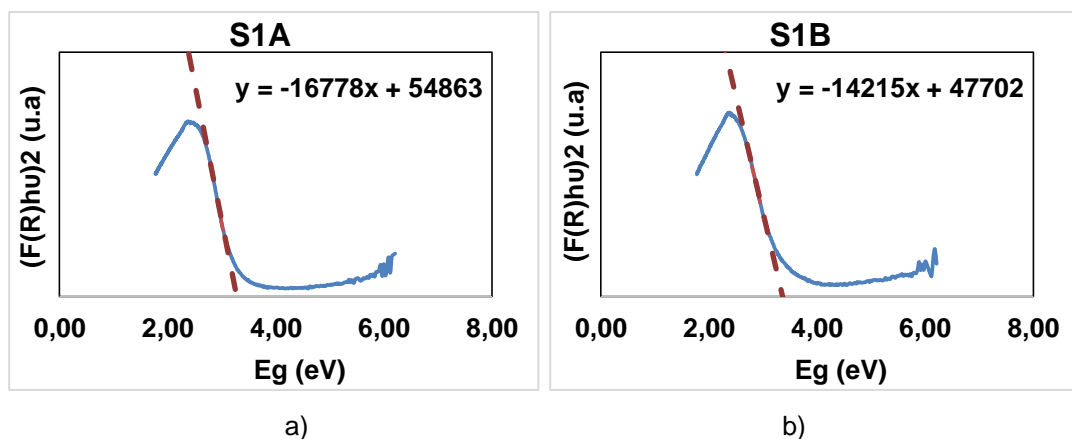
Lopez e Gomez (2012) avaliaram diferentes formas para determinação do *band gap* para nanopartículas de TiO₂ pelo método de espectrometria de UV-Vis por

reflectância difusa e por absorvância onde verificaram que ambos os métodos se apresentam adequados para a determinação do *band gap*.

Com base nos resultados da determinação do *band gap* (Tabela 5.1) pelo método de UV-Vis por reflectância difusa foi verificado que os valores obtidos para todas as nanopartículas sintetizadas independente do método e se encontra abaixo do valor da amostra de SnO₂ comercial.

Entre as amostras sintetizadas por oxidação do Sn_(s) com diferentes temperaturas de calcinação os valores de *band gap* aumentaram com o aumento do tamanho das partículas. Entre as amostras sintetizadas por diferentes métodos não foi observado um comportamento semelhante no valor do *band gap* mesmo para amostras sintetizadas nas mesmas temperaturas de calcinação.

Wongsaprom; Bornphotsawatkun e Swatsitang (2014) quantificaram o *band gap* (3,4-3,7 eV) por espectrometria de Uv-vis para o SnO₂ nanoparticulado sintetizado em diferentes temperaturas de calcinação. Esses autores observaram maiores valores de *band gap* para as amostras com maior tamanho de partículas, sendo esses valores próximos aos encontrados neste trabalho, indicando que diferentes temperaturas de calcinação influenciam no valor do *band gap*, pois, causam efeitos sobre a formação de defeitos e no aumento de vacâncias de oxigênio conduzindo a um aumento na concentração de portadores (Wongsaprom; Bornphotsawatkun; Swatsitang, 2014).



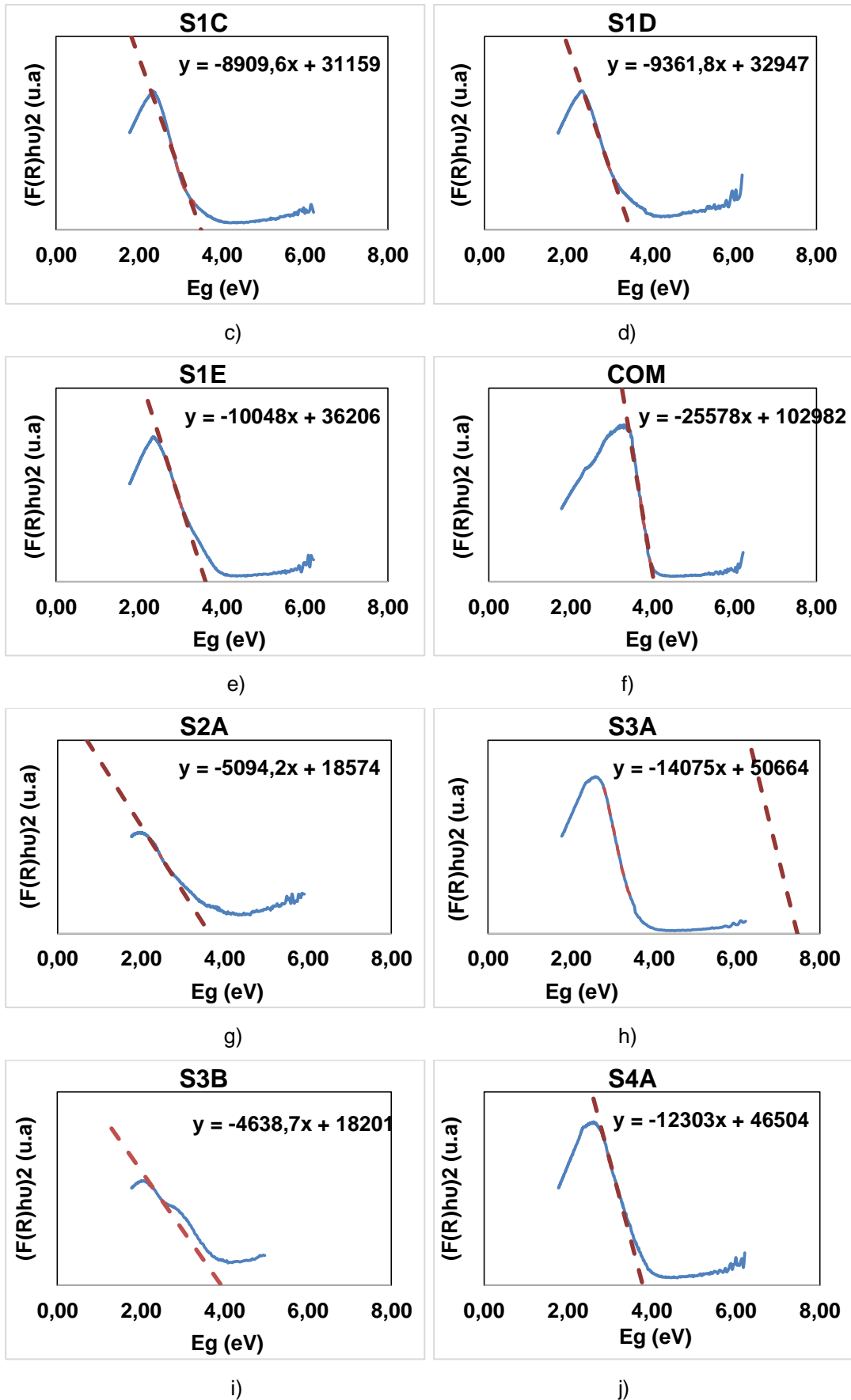


Figura 5.10. Espectros de Reflectância Difusa (DRS) no UV-vis das nanopartículas de SnO₂ sintetizadas e comerciais.

5.1.6. Adsorção Física de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do SnO_2 são apresentadas na Figura 5.11a. Todas as amostras mostram as isotermas de tipo IV com histerese tipo H2 de acordo com a classificação IUPAC. A origem da isoterma tipo IV está fortemente ligada a estrutura mesoporosa das amostras (Gregg; Sing, 1982).

Assim como para Shalan et al. (2014) os resultados indicam uma diminuição de volume adsorvido com o aumento da temperatura de calcinação, o que leva à diminuição na área superficial específica e no volume do poro, devido as alterações no tamanho de partícula das amostras (Tabela 5.2). A menor histerese e menor área superficial das amostras S1C e S4A se deve provavelmente conforme Mei; Chen e Ma (2014) a um resultado de agregação na amostra.

Referente a distribuição dos tamanhos de poros (Figura 5.11b) verifica-se uma distribuição na gama de 2,5-10 nm para as amostras S3A e S3B, já para as amostras S1C e S4A com maior tamanho de partículas verifica-se uma faixa maior e mais ampla (12,5-27,5 nm). Os dois picos verificados para a amostra S3B podem estar relacionados à formação de novos poros devido a incorporação do dopante (Yang, et al., 2003).

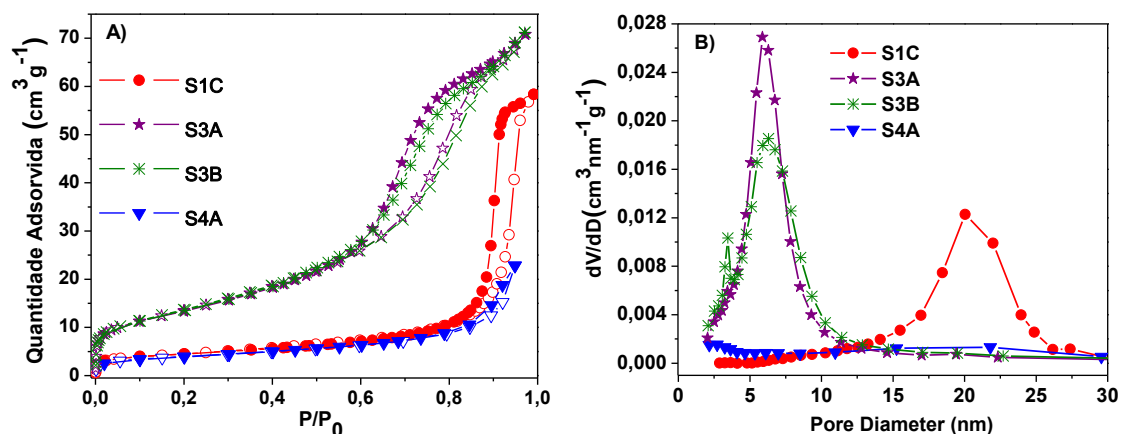


Figura 5.11. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e b) Distribuição do tamanho de poro.

Tabela 5.2. Propriedades físicas do SnO₂ sintetizado por diferentes rotas.

Tipo de Síntese	Temperatura de	Tamanho de	S _{BET}	VOLUME de
	Calcinação	Partícula		Poros
	(°C)	(nm)	(m ² g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)
S3A	400	13±3	49±3	0,11
S3B	400	13±3	50±3	0,11
S1C	600	18±4	16±1	0,09
S4A	600	19±3	14±1	0,03

Com a análise de FRX para a amostra S3B verifica-se que a dopagem do SnO₂ foi efetiva onde a concentração do Pd ficou em 1,4% (m/m).

Quanto ao rendimento das sínteses do SnO₂ foram obtidos 75,5% em média para os processos a partir da oxidação do Sn_(s), a síntese de estado sólido e por precipitação química (b) atingiram um rendimento de 44%, já a síntese por precipitação química (a) teve um rendimento de 76,4% para a amostra dopada e 74,8% para a amostra não dopada. Os baixos rendimentos das sínteses por estado sólido e por precipitação química (b) se deram principalmente as perdas no processo de filtração.

A síntese por oxidação do Sn_(s) em baixa temperatura de calcinação (S1A) se apresentou como uma das mais promissoras para a aplicação na produção do sensor de estado sólido, uma vez que apresentou o menor valor de *band gap* e também menor tamanho de partículas quando comparada com as demais sínteses.

5.2. Coleta e Estocagem de Gás em Diferentes Frascos Coletores

A coleta de gases se faz importante no que se refere a caracterização do ar ambiente de mina de carvão fóssil e também das amostras sintéticas do sistema de testes.

Resultados para os testes de estocagem da mistura gasosa padrão (Figura 5.12a-f) indicaram que os frascos VC_R com septo de borracha não são indicados

para a coleta/estocagem de CO, CO₂ e CH₄ com perdas >90% em 24 h. Os frascos de FA_TS apresentaram estabilidade nas primeiras 48 h para CO (100%) e CH₄ (92%) com menor recuperação para CO₂ (76%). Em maior intervalo de tempo as perdas chegaram a 54% para o CO₂. Os frascos FA_S com septo de silicone apresentaram uma recuperação do padrão semelhante ao frasco FA_TS para o CO₂, já para os demais gases a recuperação foi menos efetiva (87% para o CO e 62% para o CH₄) em 120 h. Com relação aos frascos VC_R pode estar ocorrendo uma perda do gás entre o septo e a tampa do frasco, uma vez que a tampa é tipo Hemogard, encaixada no frasco sem qualquer tipo de rosca.

Os frascos FA_BR com septo de borracha butílica foram os que apresentaram os melhores resultados para os gases analisados, mantendo 100% das amostras de metano em até 96 h, em períodos mais longos (240 h) apresentaram uma recuperação de 107% para o CO e 104% para o CO₂, estando esses valores muito similares aos encontrados para os Exetainers[®] (EX_BR), já para a recuperação do CH₄ os valores foram os mesmos tanto para os frascos FA_BR quanto para os frascos comerciais (EX_BR) em 240 h, indicando uma permeabilidade menor da borracha butílica quando comparada com os outros materiais.

Frascos do tipo Exetainers[®] foram avaliados por Glatzel e Well (2008) quanto a coleta e estocagem de N₂O (padrão), onde não apresentaram perda significativa do gás mesmo variando pressão e temperatura do armazenamento por 10 dias. Esses também verificaram melhor estocagem nos frascos quando as coletas foram realizadas com agulhas de menor diâmetro onde a quantidade de perfurações avaliada não influenciou de forma significativa a concentração do gás no frasco.

Para a amostra real de CO₂ emanado de solo e coletado nos frascos FA_S a recuperação foi semelhante ao gás padrão (56% em 120 h), indicando uma possível permeabilidade desses materiais aos gases analisados, já para os frascos FA_BR a recuperação para o CO₂ chegou a 98% em 120 h.

Hedley; Saggar e Tate (2006) avaliaram os frascos Exetainers[®] para coleta e estocagem de CH₄, CO₂ e N₂O emanados do solo, onde mudanças de concentração

para os três gases foram menores que 5%, mesmo após 90 dias de estocagem em temperatura de 25 °C.

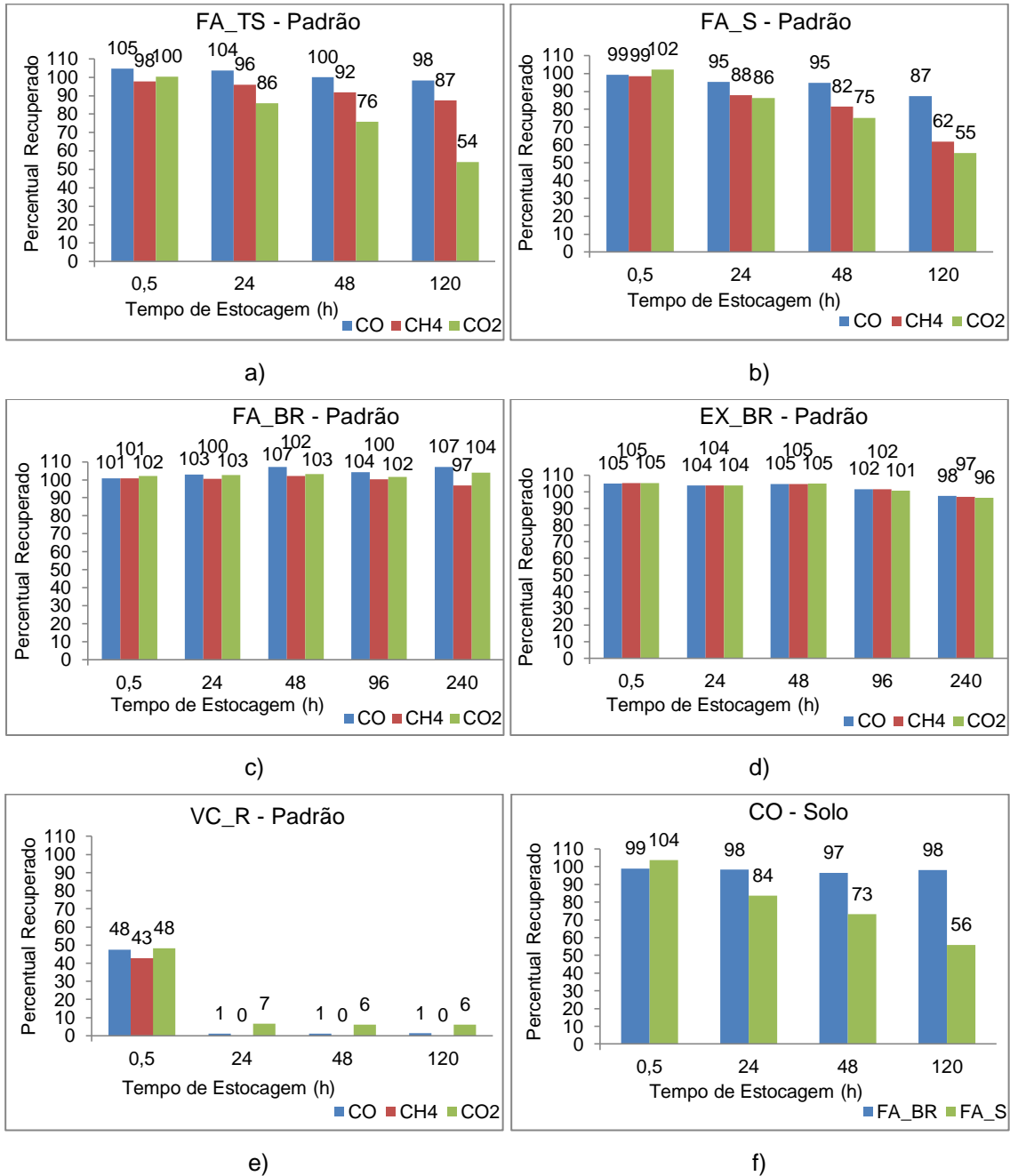


Figura 5.12. Estocagem de gás em frascos coletores. Em a), b), c), d) e e) Percentual recuperado de CO, CO₂ e CH₄ da mistura gasosa padrão e f) Percentual recuperado de CO₂ emanado de solo.

Para as amostras de mina de carvão (Tabela 5.3) os resultados indicam comportamento semelhante às demais análises onde os frascos EX_BR não apresentaram perdas de nenhum dos gases em até 240 h, já os frascos FA_BR apresentaram nesse mesmo período uma recuperação de 95% de CO₂ e 94% de

CH₄ sendo que em até 48 h essa recuperação chega a 99% para ambos os gases. Quanto aos frascos FA_TS a recuperação dos gases é muito inferior chegando a 42% de CO₂ e 39% de CH₄.

O comportamento no que se refere a estocagem dos gases pode ser explicado pela permeabilidade dos septos aos gases analisados. Os frascos que apresentaram maior recuperação do CO₂ foram os que utilizavam septo de borracha butílica material que é menos permeável a esse gás quando comparado ao PTFE e ao silicone material que são confeccionados os demais septos utilizados nesses testes (Shin-Etsu, 2005).

Tabela 5.3. Concentração e percentual recuperado dos gases de mina de carvão em diferentes coletores e tempo de estocagem.

Frasco	Tempo	CO ₂		CH ₄		CO ₂	CH ₄
	(h)	C (ppm)	dp (%)	C (ppm)	dp (%)	Recuperação	
EX_BR	24	1.511	2	1.215	6	100%	100%
	48	1.564	3	1.253	4	103%	103%
	96	1.526	4	1.235	3	101%	102%
	240	1.517	5	1.227	3	100%	101%
FA_BR	24	1.691	3	1.137	1	100%	100%
	48	1.697	1	1.129	2	99%	99%
	96	1.624	3	1.093	1	96%	96%
	240	1.589	3	1.064	4	95%	94%
FA_TS	24	1.361	13	876	18	100%	100%
	48	1.152	11	822	16	85%	94%
	96	836	9	708	13	61%	81%
	240	576	10	340	12	42%	39%

Uma variabilidade pequena nos resultados pode ser referente a precisão da análise, e também provavelmente causado por fatores incluindo adsorção de gás

sobre as paredes dos frascos ou septo. As concentrações de cada amostragem para as amostras da mistura gasosa padrão e de solo estão apresentadas nos Apêndices 5 e 6 respectivamente, assim como a descrição dos frascos e a estimativa de custos no Apêndice 7.

5.3. Concentração de CO₂ e CH₄ em Ar Ambiente de Mina Subterrânea de Carvão

Com os resultados apresentados na Tabela 5.4 foi verificado que as concentrações de metano e CO₂ variam de forma significativa dependendo do local da mina analisado. As concentrações para CH₄ se encontram na faixa de 115-3.523 ppm demonstrando a necessidade de um controle desse em função do risco de explosividade no local de trabalho.

No caso do CO₂ os valores ficaram na faixa de 735-1.913 ppm, indicando que estes valores estão abaixo do limite de tolerância em local de trabalho utilizando como parâmetro a Norma Brasileira NR15 (2014) (3.900 ppm) e a *Mine Safety and Health Administration* (MSHA) (5.000 ppm) que é responsável pelo ambiente ocupacional em minas a nível Federal nos Estados Unidos da América (EUA).

Tabela 5.4. Concentração média dos gases de mina de carvão em diferentes pontos de coleta.

Local	CH ₄		CO ₂		Descrição dos Pontos
	C (ppm)	dp (%)	C (ppm)	dp (%)	
Circuito de alimentação de Ventilação	< ¹ LOD		793	0,5	Entrada 1º Ponto
	< ¹ LOD		735	0,3	Entrada 2º Ponto
	1.137	1,1	1.691	2,9	1ª Área com emanação de gás
	3.523	41,1	1.339	37,5	2ª Área com emanação de gás
	669	14,9	1.913	10,6	Após Detonação
Circuito de retorno da ventilação	115	1,6	1.219	1,7	Retorno da Ventilação
	171	2,0	1.292	5,0	Saída Principal

¹LOD – Limite de Detecção

5.4. Adsorção de Umidade e Gases em Zeólitas

Foram realizados testes de adsorção de umidade e de misturas gasosas padrão em quatro diferentes tipos de zeólitas comerciais em pó, *pellets* preparados em laboratório e *pellets* comerciais (PC_13X), para verificar quais das amostras seriam avaliadas nos sensores para metano atuando como filtro para eliminar o CO₂ que poderia vir a ser um interferente no sinal desse dispositivo.

5.4.1. Caracterização das Zeólitas e *Pellets* da Zeólita 13X

As zeólitas comerciais analisadas quanto à adsorção e dessorção de N₂ exibiram isotermas tipo I de acordo com a classificação IUPAC (Figura 5.13a-b), comportamento característico de materiais com microporosidade (Gregg; Sing, 1982). Em comparação com as zeólitas mordenita e ZSM-5 as zeólitas 13X e Y apresentaram uma adsorção maior de N₂ que é devido a porosidade (Bae; Yazaydin; Snurr, 2010).

Com relação à área superficial (S_{BET}) assim como Bae, Yazaydin e Snurr (2010) os valores para as zeólitas do tipo Faujasita 13X ($652 \pm 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e Y ($666 \pm 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foram superiores aos valores encontrados para a zeólita ZSM-5 ($388 \pm 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e mordenita ($385 \pm 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

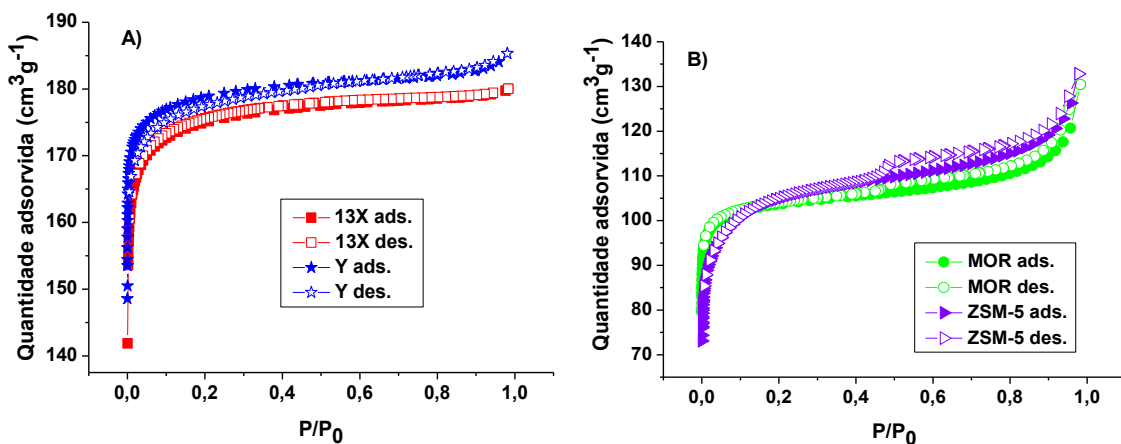


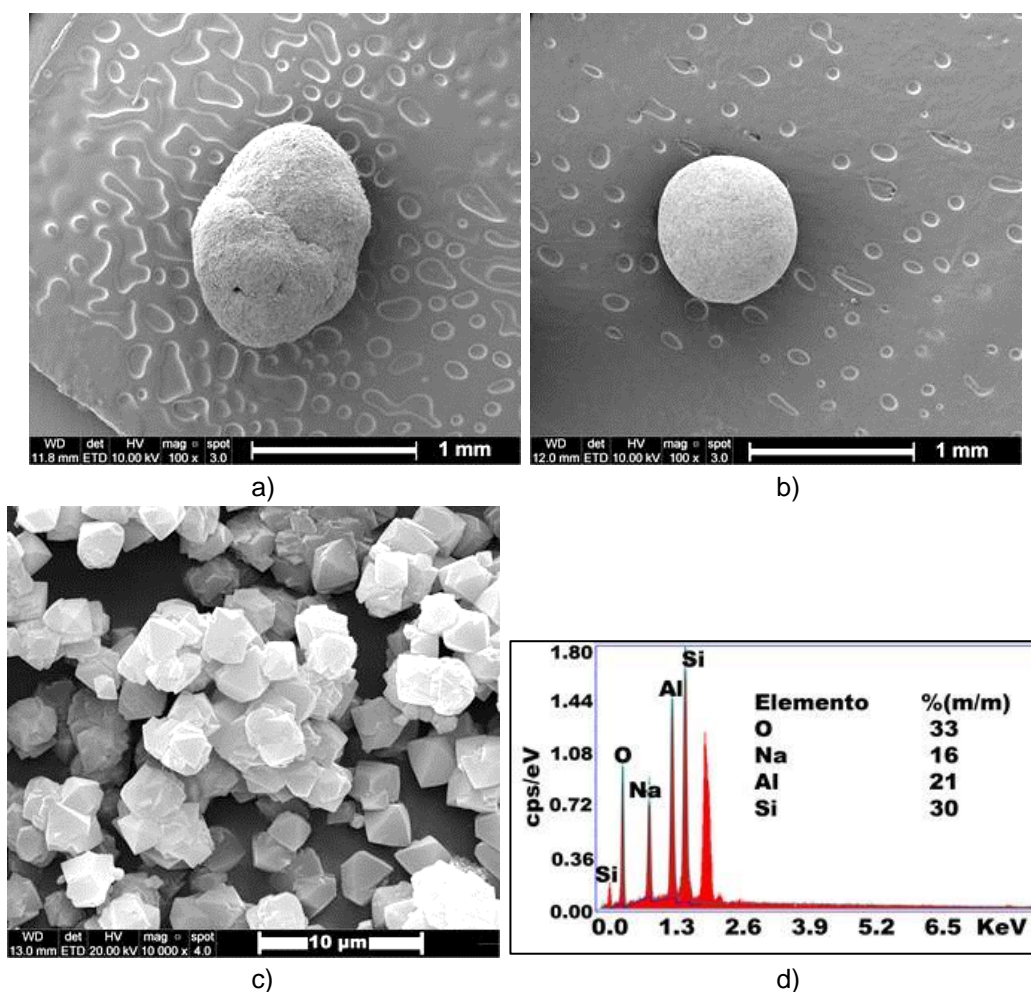
Figura 5.13. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂. Em a) 13X e Y e b) Mordenita e ZSM-5.

Com relação a análise por MEV-FEG observa-se que os *pellets* preparados a partir da zeólita 13X (Figura 5.14a) não apresentam uma simetria regular como os

pellets comerciais (PC_13X) (Figura 5.14b) o que se deve ao processo de síntese empregado.

Comparando a imagem da zeólita em pó (Figura 5.14c) com a amostra em *pellet* (Figura 5.14e) verifica-se que o processo de síntese não afeta significativamente a estrutura superficial da zeólita, o mesmo foi observado por Akhtar e Bergstrom (2011) mesmo para um tratamento térmico com maior temperatura (800 °C). Nota-se a presença de estruturas diferentes que podem ser atribuídas a presença do ligante (bentonita) tanto nos *pellets* preparados em laboratório (Figura 5.14e) como nos *pellets* comerciais (Figura 5.14g) quando comparados com a imagem da amostra em pó.

Com as análises de EDS (Figura 5.14d) se confirma a predominância dos elementos O, Si, Al e Na da estrutura de todas as amostras analisadas onde a relação Si/Al (1,4) para a zeólita 13X em pó é característica desse tipo de zeólita.



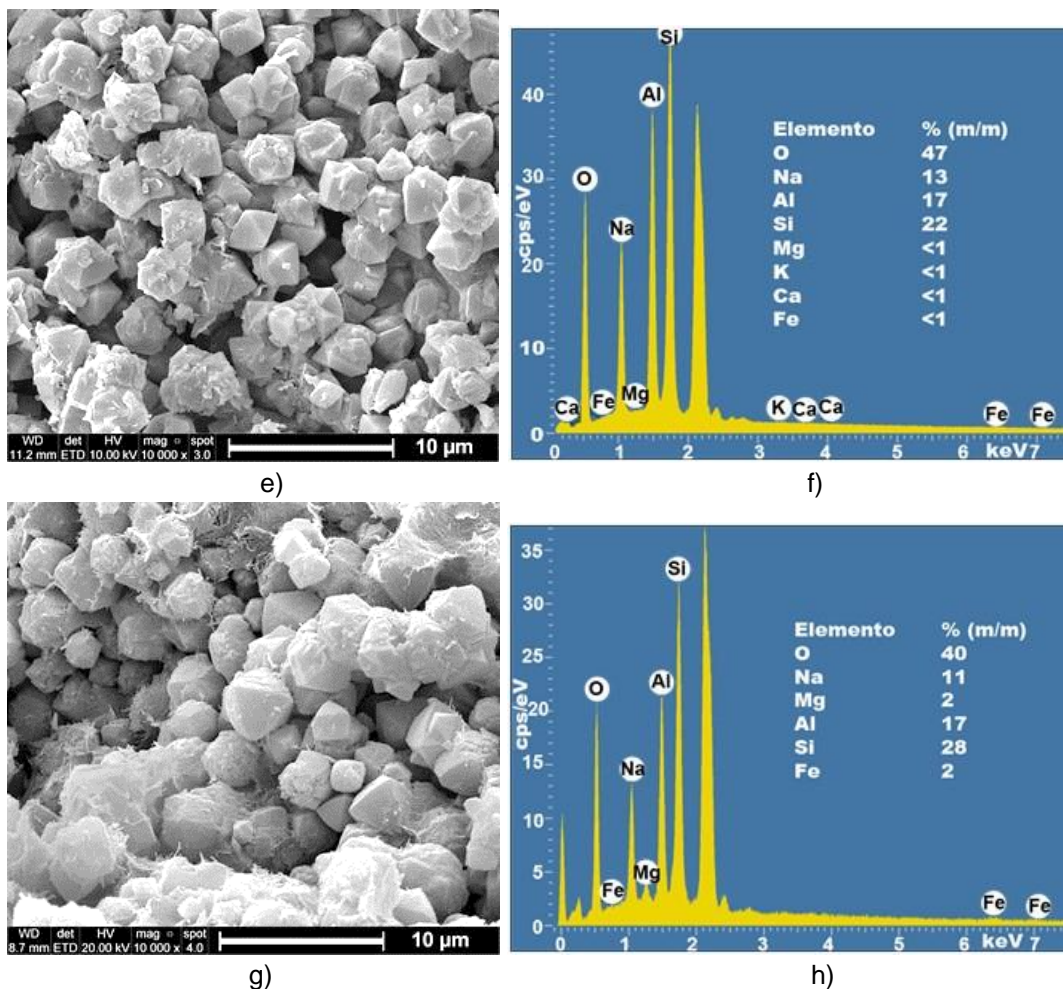


Figura 5.14. Imagens de MEV-FEG e EDS. Em a), e) e f) *Pellets* (1) preparados em laboratório, b), g) e h) *Pellets* comerciais e c) e d) Zeólita 13X comercial em pó.

Com os difratogramas apresentados na Figura 5.15 nota-se que as amostras de *pellets* preparados a partir da zeólita 13X em triplicata têm os picos de difração concordantes com as fases da zeólita 13X comercial, conforme ficha JCPDS #38-237, indicando que sua estrutura não foi modificada durante o processo de peletização em nenhuma das amostras. As linhas de difração intensas e estreitas indicam um elevado grau de cristalinidade (Cullity, 1956). Não foram observados novos picos de difração indicando que não houve formação de novas fases cristalinas. Akhtar e Bergstrom (2011) verificaram que é possível preservar o caráter cristalino da zeólita 13X até um tratamento a 800 °C, com aquecimento gradual, o que foi feito neste trabalho a 600 °C.

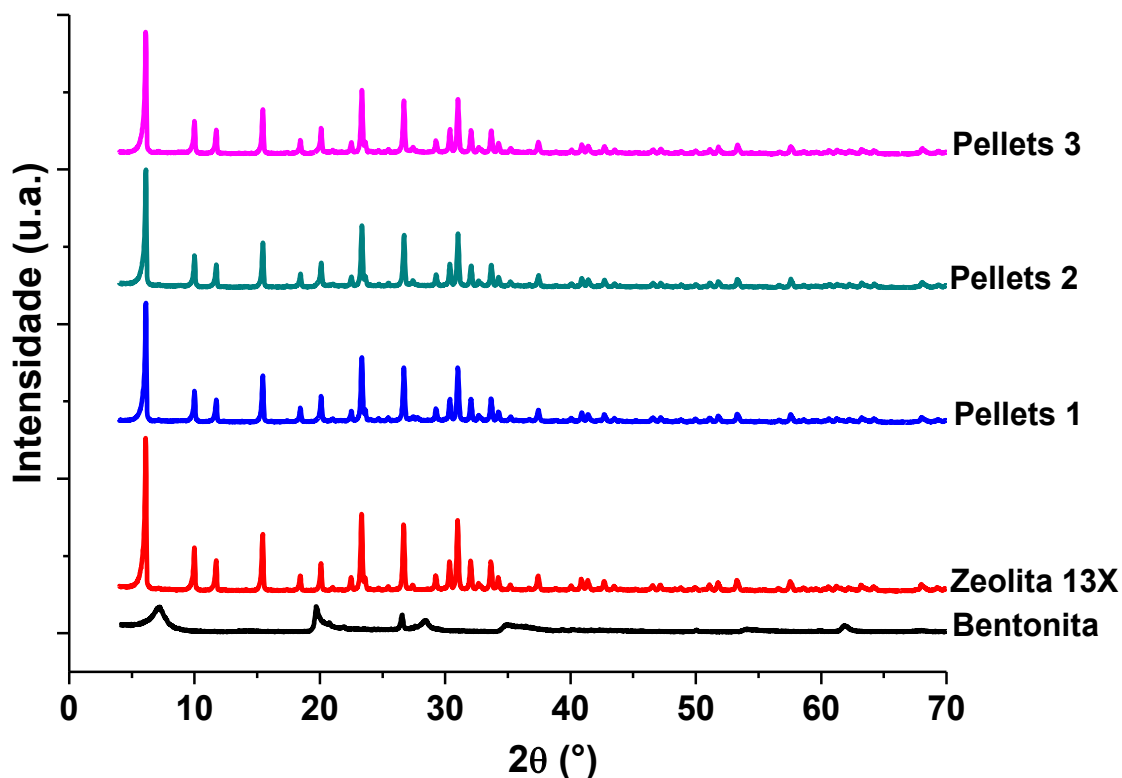


Figura 5.15. Difratograma de amostras da bentonita, zeólita 13X e *pellets* preparados a partir da zeólita 13X.

Os resultados da análise de Fluorescência de Raios X (FRX) apresentados na Tabela 5.5 confirmam a composição da zeólita 13X formada basicamente por Si, Al e Na. Sendo considerada uma zeólita com baixo teor de Si por apresentar uma razão Si/Al de 1,89, valor mais elevado do que o indicado pelo fornecedor (1,25), mas dentro do esperado para esse tipo de zeólita conforme classificação (≤ 2) apresentada por Jha e Singh (2016).

Verifica-se com os dados de FRX a influência da bentonita na composição dos *pellets* preparados em laboratório, uma vez que, foram alteradas as concentrações dos elementos presentes na zeólita 13X, e até mesmo o aparecimento de novos elementos que não constavam em nenhuma das amostras, o que pode ser devido à utilização do PVA (VETEC), que contém cinzas (máx. 0,4%) como contaminantes, na preparação dos *pellets*.

Tabela 5.5. Composição química dos *pellets* preparados a partir da zeólita 13X e bentonita por FRX.

Analito	Bentonita	Zeólita 13X	<i>Pellets 1</i>	<i>Pellets 2</i>	<i>Pellets 3</i>
	C (mg kg ⁻¹)				
Na	17.003	159.959	139.031	139.016	133.007
Mg	16.258	1.025	-	-	1.242
Al	14.7942	171.599	157.934	158.754	158.723
Si	281.026	229.632	231.137	233.661	237.213
P	292	192	-	-	-
K	3.528	764	855	805	780
Ca	10.442	386	1.286	1.329	1.244
Ti	1.067	300	-	210	-
Fe	29.068	532	4.162	4.721	3.994
Mn	1.425	612	62	16	62
S	-	-	2.727	709	401
Mg	-	-	929	-	-
Cl	-	-	1.120	760	740
Ba	-	-	985	-	636
Cu	-	-	88	72	88
Ir	-	-	36	31	36
Sr	-	-	34	51	51
Zn	-	-	32	32	32

continuação

Analito	Bentonita	Zeólita 13X	Pellets 1	Pellets 2	Pellets 3
	C (mg kg ⁻¹)				
Ga	-	-	7	11	11
Y	-	-	-	-	8

5.4.2. Adsorção de Umidade, CO₂ e CH₄ em Zeólitas

Conforme a Figura 5.16 (a-b) a capacidade de adsorção de umidade varia conforme o tipo de zeólita, mas também se verifica diferenças quanto a adsorção nos *pellets* e na zeólita em pó. A capacidade de adsorção de umidade nos *pellets* diminui quando comparado com a zeólita em pó indicando que a bentonita não adsorve umidade de forma significativa. Tanto nas amostras em *pellets* como em pó a adsorção acontece de forma mais acentuada após, decorridos 50 min com uma saturação após 30 h, a adsorção de água na camada externa ocorre na fase inicial e ainda a limitações com relação a transferência de umidade no interior das zeólitas num intervalo de tempo maior, a difusão de moléculas de água através dos poros da zeólita tem um papel cada vez mais importante (Fakin et al., 2013).

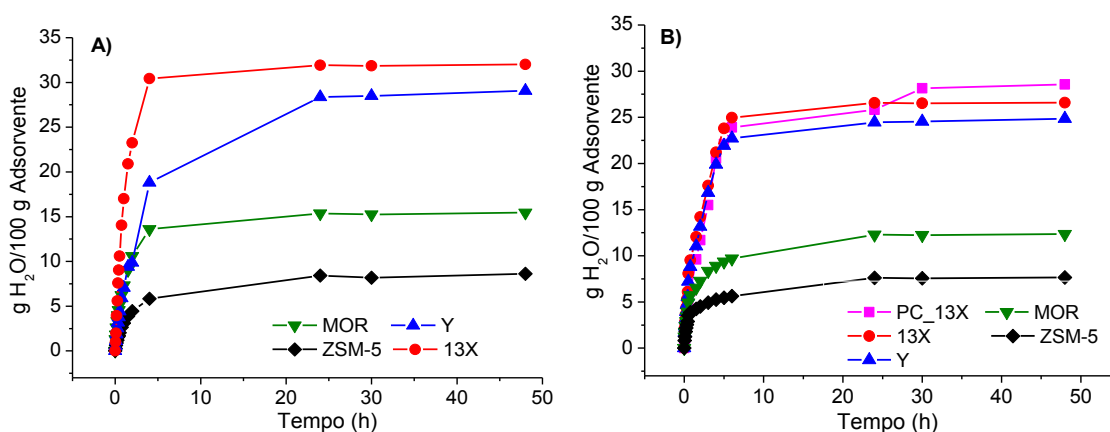


Figura 5.16. Adsorção de umidade em zeólita. Em a) zeólitas em pó e b) zeólitas em *pellets*.

A adsorção de umidade depende do tamanho dos *pellets*, tipo e concentração do ligante, ocorrendo geralmente redução nas propriedades físicas e químicas na adsorção quando comparado com o material original em pó (Fakin et al., 2013).

Assim como Tsutsuni; Kawai e Yanagihara (1994) foi verificado que a capacidade de adsorção de umidade em zeólitas depende significativamente da proporção Si/Al, independente nesse caso se forem estas sódicas ou protônicas. A razão Si/Al dentro da estrutura, irá alterar a polaridade, razões baixas, indicam níveis elevados de substituição de Al, e tendem a levar a uma zeólita hidrofílica devido ao aumento da carga negativa sobre a estrutura. Quando isso acontece, os íons metálicos carregados positivamente vão ser adsorvidos nos poros, e assim, tanto a estrutura negativa quanto os cátions positivos vão atrair as moléculas polares de água. No entanto, a influência da polaridade na adsorção é pequena em comparação com a influência do tamanho de poro (Mortimer; Taylor, 2002).

Assim como Thommes; Mitchell e Peres-Ramires (2012) foi verificado que a maior adsorção de umidade ocorre nas zeólitas com maior tamanho de poro, conforme classificação apresentada por Mortimer e Taylor (2002).

As características de adsorção também se devem a interação específica das moléculas polares da água em cátions na superfície do poro da zeólita, sendo assim a hidroflicidade das zeólitas é dependente da quantidade de íons Na^+ na estrutura (Tsutsuni; Kawai; Yanagihara, 1994). Esse fato foi evidenciado quando comparadas as adsorções nas zeólitas Y (10,4% m/m) e 13X (13,6% m/m), que apresentou maior adsorção de umidade. Essa umidade pode ser removida de forma reversível, geralmente pela aplicação gradual de calor, o que deixa intacta a estrutura cristalina permeada pelos microporos (Van Bekkum et al., 2001).

Conforme apresentado na Figura 5.17 (a-b) a capacidade de adsorção de CO_2 varia conforme o tipo de zeólita. Verifica-se uma tendência de aumento na capacidade de adsorção de CO_2 nos *pellets* com a redução da razão Si/Al nas zeólitas (item 4.6.1). Esse fato também foi observado por Hefti et al. (2015) quando compararam a zeólita 13X com a zeólita ZSM-5. McEwen; Hayman e Yazaydin (2013) também constataram que a Zeólita 13X tem capacidades de adsorção

elevada para CO₂ em comparação com outras zeólitas e o carvão ativado. Esses autores também não verificaram diferença significativa entre a adsorção de CO₂ a partir de misturas e gases puros, o que significa que a adsorção de CO₂ não é significativamente afetada pela presença de CH₄ e N₂.

À variação na razão Si/Al leva a uma alteração na quantidade de sítios ácidos nas zeólitas, pois, a geração desses sítios está relacionada ao desbalanceamento de cargas gerado pela substituição isomórfica de ânions de cargas diferentes. Isto é, quanto maior o número de átomos de Al, menos desbalanceada estará a rede e menor será a força dos sítios ácidos (Moreno; Rjagopal, 2009). O CO₂ apresenta características ácidas e tende a apresentar afinidade por adsorventes com características básicas (Oliveira et al., 2014).

Na fisiossorção de CO₂ em zeólitas, o tamanho e o volume dos poros são importantes (Songolzadeh; Maryam; Soleimani, 2012). A temperatura do processo de adsorção também é outro fator importante, devido à natureza exotérmica da adsorção. Isso significa que a adsorção de CO₂ em adsorventes tende a diminuir com o aumento da temperatura. Uma quimiossorção do CO₂ também pode ocorrer nos locais de alta energia devido a presença de cátions metálicos. A quimiossorção é forte e não é facilmente reversível, a menos que o adsorvente seja regenerado completamente por aquecimento (Cheung, 2014).

Yu et al. (2013) destacam que a adsorção de CO₂ é consistente em zeólitas com maior tamanho de poros, maior área superficial e maior quantidade de cátions alcalinos. Verificou-se uma tendência no aumento da quantidade de CO₂ adsorvido sobre os *pellets* das zeólitas com maiores tamanhos de poros conforme classificação apresentada por Mortimer e Taylor (2002) e com a maior área superficial conforme resultados das análises de adsorção física de nitrogênio pelo método de BET.

Tamnanloo; Fatemi e Golmakani (2014), também observaram uma elevada capacidade de adsorção do CO₂ em zeólitas comparado com o CH₄. O CO₂ apresenta um menor diâmetro, o que facilita sua difusão a poros menores, uma maior polarizabilidade, podendo aumentar, portanto, as forças de atração com a superfície do adsorvente (Rios et al., 2011).

Verificou-se uma baixa adsorção do CH₄, em todos os *pellets* analisados, esse fato correlacionado com a elevada adsorção de CO₂ nos *pellets* tanto comerciais (PC_13X) quanto preparados a partir da zeólita 13X demonstra uma elevada seletividade desta zeólita para o CO₂ em misturas contendo CH₄, o que indica a adequação desse adsorvente para a separação de CO₂ nessas misturas. Conforme Tamnanloo; Fatemi e Golmakani (2014), na mistura de gás, o CO₂ entra nos poros da zeólita e ocupa os locais de adsorção restringindo a adsorção do CH₄ mesmo a pressões mais elevadas.

O teste de regeneração *in situ* indicou que a zeólita 13X reproduziu os resultados tanto nos *pellets* comerciais como nos preparados em laboratório, indicando que esta não sofreu degradação.

A adsorção preferencial de CO₂ pode ser relacionada ao elevado momento de quadrupolo de CO₂ ($4,30 \times 10^{26}$ esu cm²), quando comparado com outros gases, tais como o N₂ ($1,52 \times 10^{26}$ esu cm²) e CH₄ (que não tem nenhum momento de quadrupolo). O momento de quadrupolo de CO₂ aumenta a interação com os gradientes de campo elétrico da estrutura da zeólita. Esse tipo de interação é significativamente maior entre CO₂ e zeólitas do que para outros gases mais inertes (Cheung, 2014). Já a adsorção de CH₄, ocorre apenas devido a forças de van der Waals e, portanto, é mais fracamente adsorvido (Rios et al., 2011). Esse fato foi observado na Figura 5.17 (c-d) onde o metano praticamente não ficou adsorvido nas zeólitas avaliadas.

A tendência das zeólitas de serem altamente hidrofílicas é um obstáculo desse material para sua utilização como adsorvente uma vez que os sítios para adsorção de CO₂ podem ser também ocupados pelas moléculas de água, conforme observado por Brandani e Ruthven (2004).

Esse comportamento hidrofílico pode comprometer a capacidade de adsorção dos contaminantes na atuação da zeólita como filtro, mas por outro lado esse comportamento se torna importante no que se refere a capacidade da zeólita reter a umidade e impedir o contato dessa com o sensor, pois, conforme Batzill (2006), a presença da umidade na superfície do óxido pode afetar as propriedades de

resposta do dispositivo, podendo este também ser sensível a umidade. O que induz a utilização de um sistema de ativação eficiente para eliminação dos interferentes.

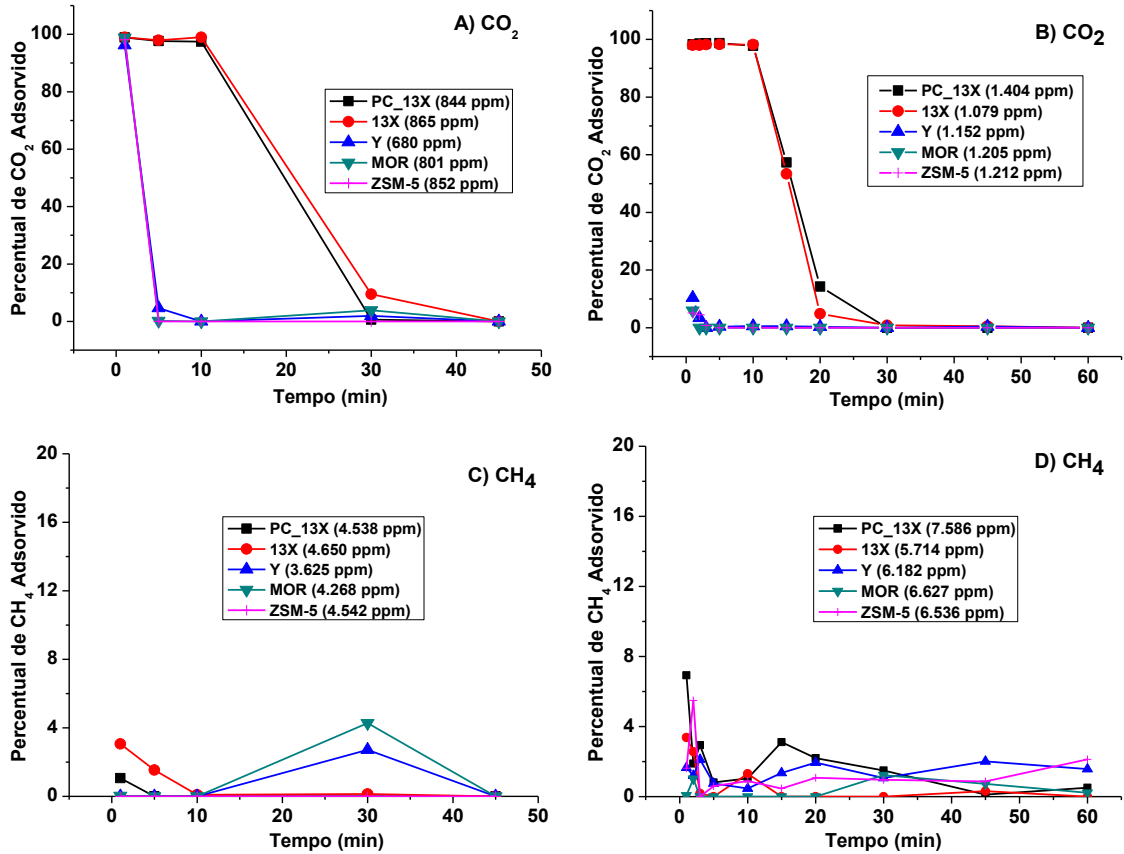


Figura 5.17. Adsorção de gás em *pellets* de zeólitas comerciais. Em a) *Pellets* ativados em mufla e in situ para CO₂, b) *Pellets* regenerados in situ para CO₂, c) *Pellets* ativados em mufla e in situ para CH₄ e d) *Pellets* regenerados in situ para CH₄.

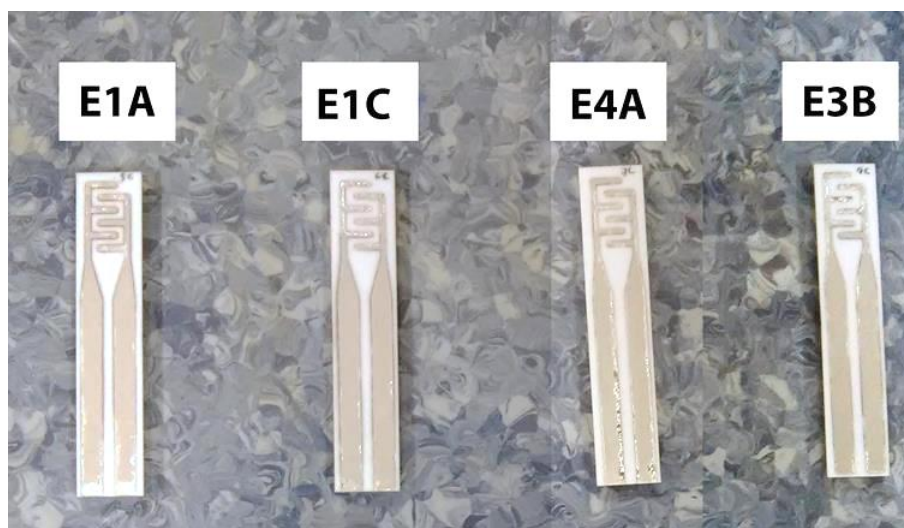
Os testes de adsorção do CO₂ nos *pellets* de zeólita apontam para avaliar a zeólita 13X como um filtro para sensor de CH₄, uma vez que esse não foi adsorvido no sistema testado, possibilitando assim aumentar a seletividade e por fim a sensibilidade do sistema sensor.

5.5. Montagem e Testes de Sensibilidade do Sensor

A montagem do sensor foi realizada em duas etapas. Primeiramente com a deposição dos eletrodos e do aquecedor de Platina, na sequência, foi realizada a deposição do óxido de estanho e em um dos sensores a deposição da zeólita 13X.

5.5.1. Deposição dos Eletrodos de Platina

A Figura 5.18 (a-b) apresenta os resultados da deposição dos eletrodos e do aquecedor de platina sob os substratos de alumina utilizando as máscaras de aço inoxidável.



a)



b)

Figura 5.18. Deposição com platina sobre substrato de alumina. Em a) Sensores somente com eletrodo e b) Sensores com eletrodo e aquecedor.

As coberturas, do eletrodo (ER1C) e do aquecedor (ER4A) de platina sobre o substrato de alumina foram analisadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) (Figura 5.19a-d), onde podemos observar uma cobertura completa com exceção do local onde estavam localizadas as máscaras. Com a análise de EDS (Figura 5.19e-f) podemos observar a presença da Platina onde foram depositados os eletrodos e a ausência da mesma na região que ficou coberta pela máscara.

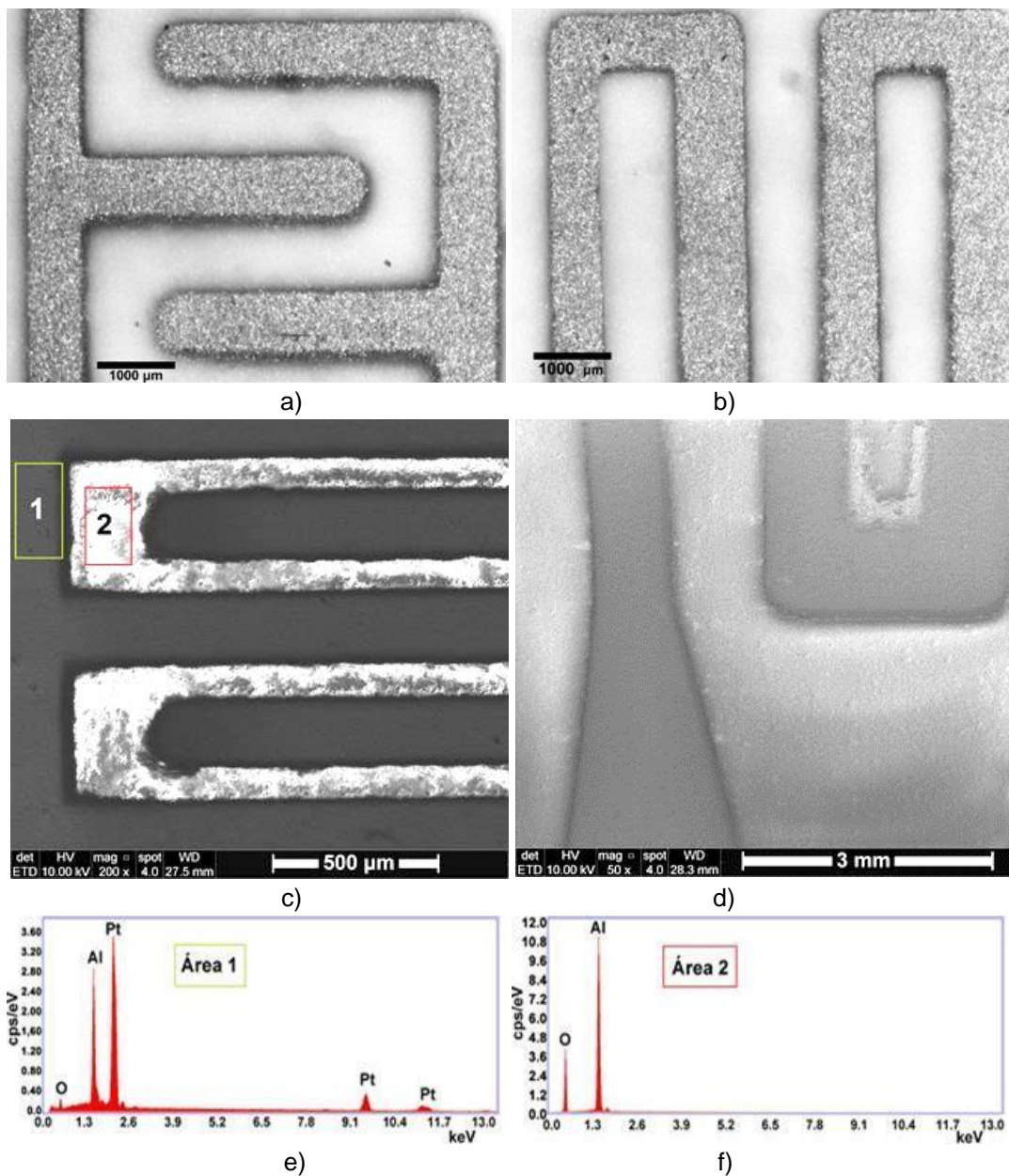


Figura 5.19. Imagens da análise de superfície do sensor. Em a) e b) Imagens de microscopia óptica do eletrodo (ER1C) e aquecedor (ER4A), c) e d) Imagens de MEV-FEG do eletrodo (ER1C) e aquecedor (ER4A) e e) e f) Espectros de EDS na região depositada e não depositada do eletrodo.

5.5.2. Deposição do Óxido de Estanho e da Zeólita 13X

Com o método de deposição empregado se obteve filmes de SnO_2 como apresentado na Figura 5.20 (a-b), com características apresentadas na Tabela 5.6 sendo os sensores E1C, ER1C, E4A e ER4A os que apresentaram maior espessura, sendo estes confeccionados com os óxidos de maior tamanho de partícula.

Os valores de espessura obtidos neste trabalho estão acima dos valores encontrados por Bakrania et al. (2009) onde obtiveram pelo mesmo método de deposição uma camada de 25 μm aproximadamente.

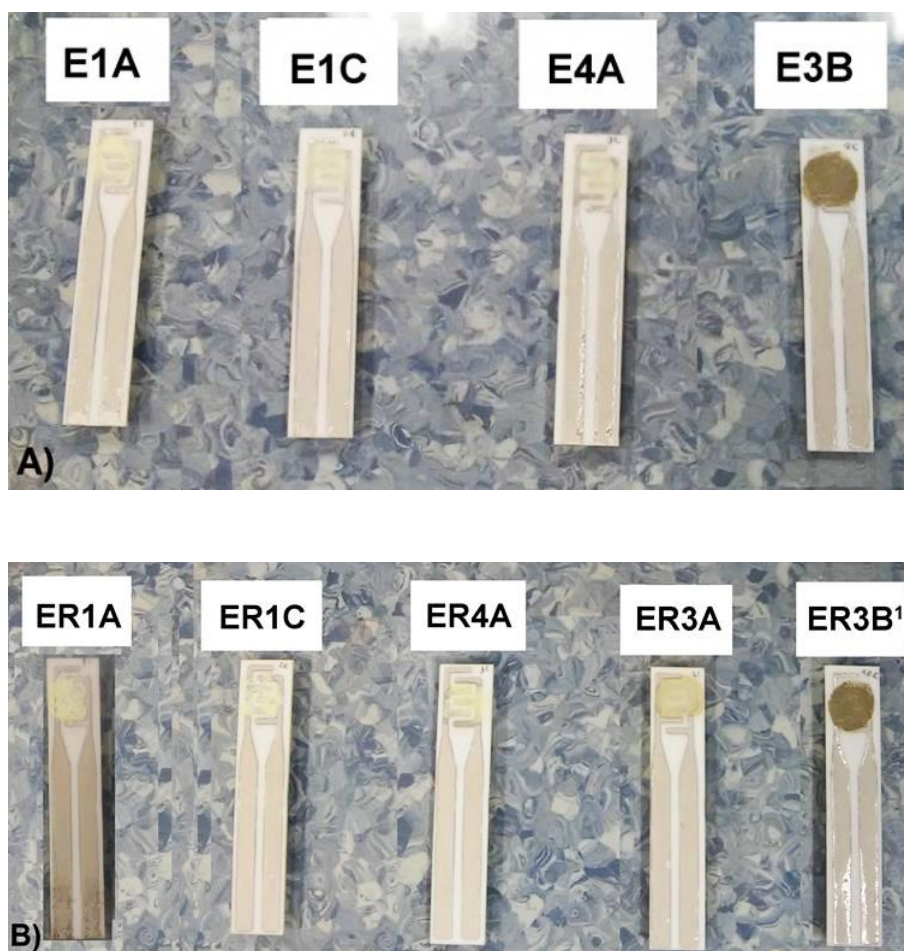


Figura 5.20. Imagens dos sensores depositados com platina e camada de SnO_2 . Em a) Sensores sem aquecedor e b) Sensores com eletrodo e aquecedor.

Tabela 5.6. Dados da deposição do SnO₂ no substrato de alumina.

Amostra	Temperatura	Espessura	Espessura
	Calcinação	Substrato	Filme SnO ₂
	(°C)	(mm)	(µm)
E1A	400	0,520	73
E1C	600	0,512	138
E3B	400	0,515	52
E4A	600	0,515	116
ER1A	400	0,520	87
ER1C	600	0,521	145
ER3A	400	0,512	79
ER3B ¹	400	0,515	44
ER3B ²	400	0,515	75
ER4A	600	0,514	142

Com as imagens de microscopia óptica (Figura 5.21a-e) verifica-se uma boa dispersão do filme de SnO₂ sobre os eletrodos de Pt. Verifica-se com as imagens de MEV-FEG da deposição (Figura 5.22a-e) que as amostras com menor tamanho de partículas (Tabela 5.1) tiveram uma melhor dispersão, uma formação mais acentuada de agregados se observa nas amostras com maior tamanho de partícula o mesmo foi observado por Vilaseca et al. (2007).

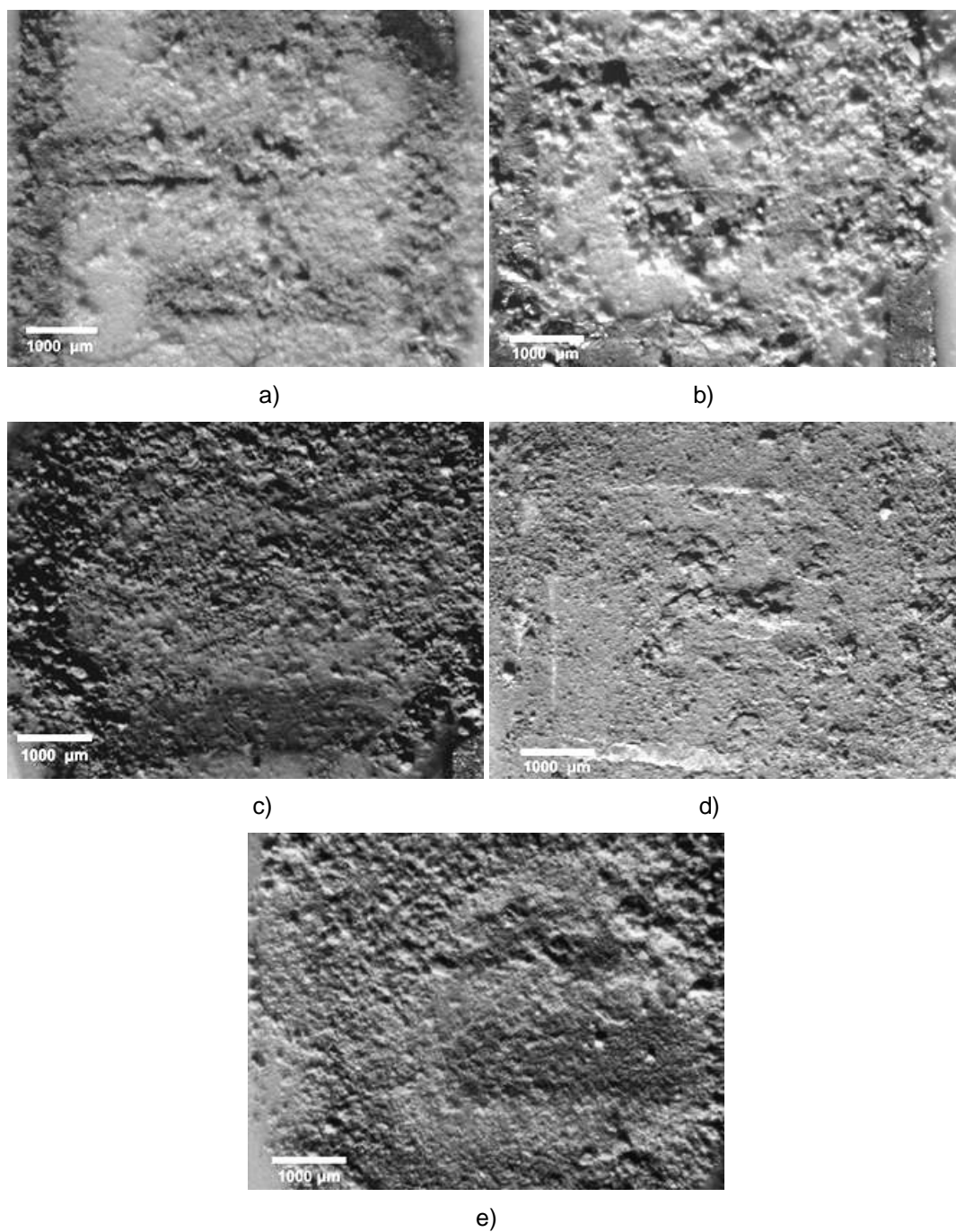


Figura 5.21. Imagens das deposições de SnO₂ por microscopia óptica com aumento de 10x. Em a) ER4A, b) ER1C, c) ER3A, d) ER3B¹ e d) ER1A

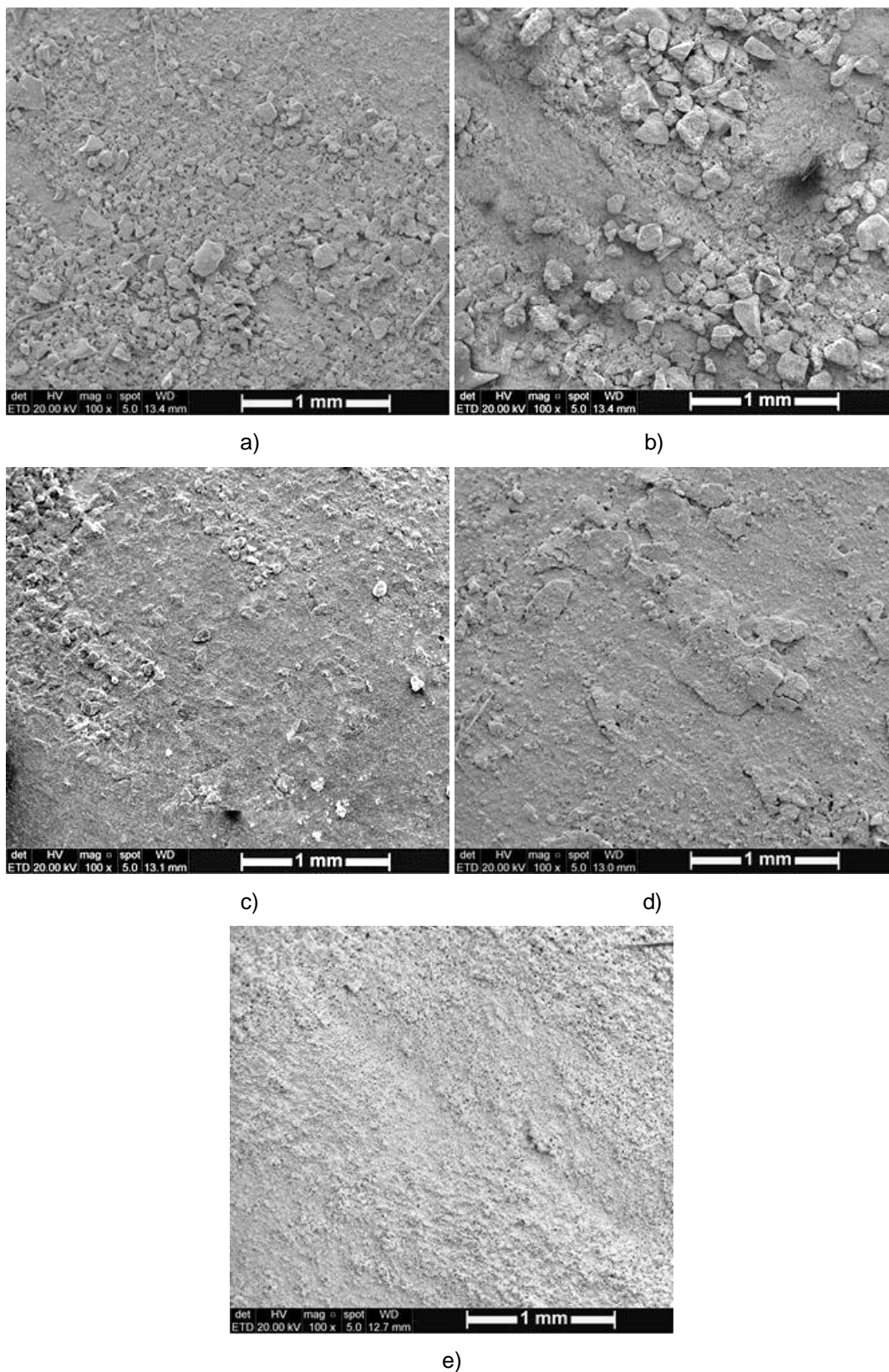
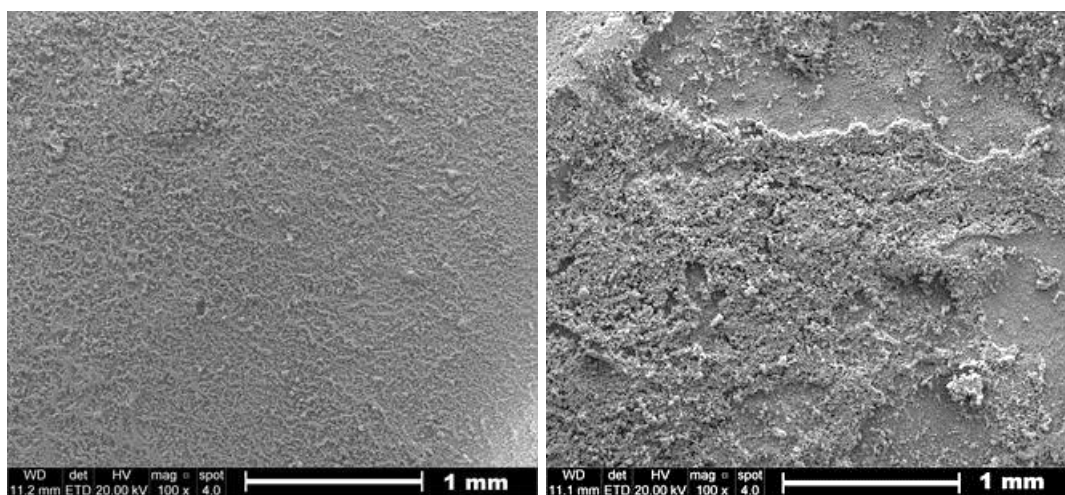


Figura 5.22. Imagens das deposições de SnO₂ por MEV-FEG com aumento de 100x. Em a) ER4A, b) ER1C, c) ER3A, d) ER3B¹ e e) ER1A

Na Figura 5.23 (a-h), são apresentadas as imagens das análises de MEV-FEG da zeólita 13X depositada no substrato de alumina com características apresentadas na Tabela 5.7, onde se observa que as amostras A_1 e A_5 dispersas em água foram as que apresentaram melhor diâmetro de cobertura sem espalhamento.

Tabela 5.7. Dados de teste da deposição da zeólita 13X.

Amostra	Composição	Solvente	Massa (g)	Diâmetro gota (mm)	Espessura filme (μm)
	% (m/V)				
P_1	1	1,2-propanodiol	0,1055	Disperso	66
P_5	5	1,2-propanodiol	0,5443	13	282
P_10	10	1,2-propanodiol	1,1510	12	729
P_20	20	1,2-propanodiol	2,5877	12	852
A_1	1	H ₂ O	0,1020	70	70
A_5	5	H ₂ O	0,5260	70	512
E_1	1	Etanol	0,0797	Disperso	36
E_5	5	Etanol	0,4159	Disperso	140



a)

b)

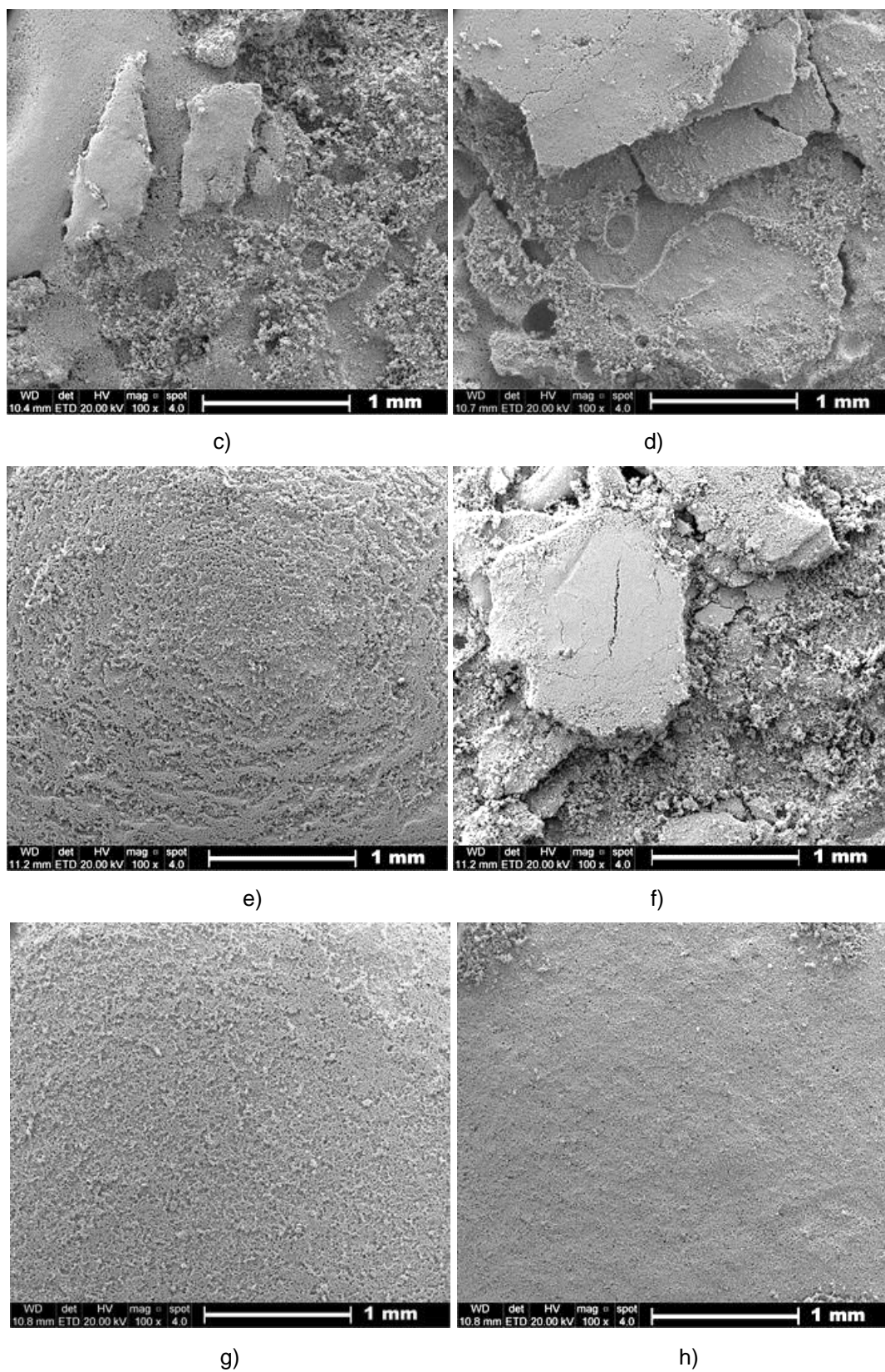


Figura 5.23. Imagens de MEV-FEG de filmes de zeólita 13X depositado em substrato de alumina. Em a) P_1, b) P_5, c) P_10, d) P_20, e) A_1, f) A_5, g) E_1 e h) E_5.

As amostras acima de 1% (m/V) de zeólitas apresentaram muitas falhas na deposição. Sendo assim a amostra composta de 1% (m/V) de zeólita em água (A_1) foi a que apresentou melhor dispersão e diâmetro de gota, e essa foi escolhida para deposição no sensor.

A Figura 5.24 (a-c) apresenta as imagens referentes a deposição da zeólita 13X (1%, m/V) utilizando água como solvente no sensor ER1A, onde se observa a presença da zeólita e uma dispersão homogênea sobre o óxido, o mesmo foi observado por Urbiztondo et al. (2011).

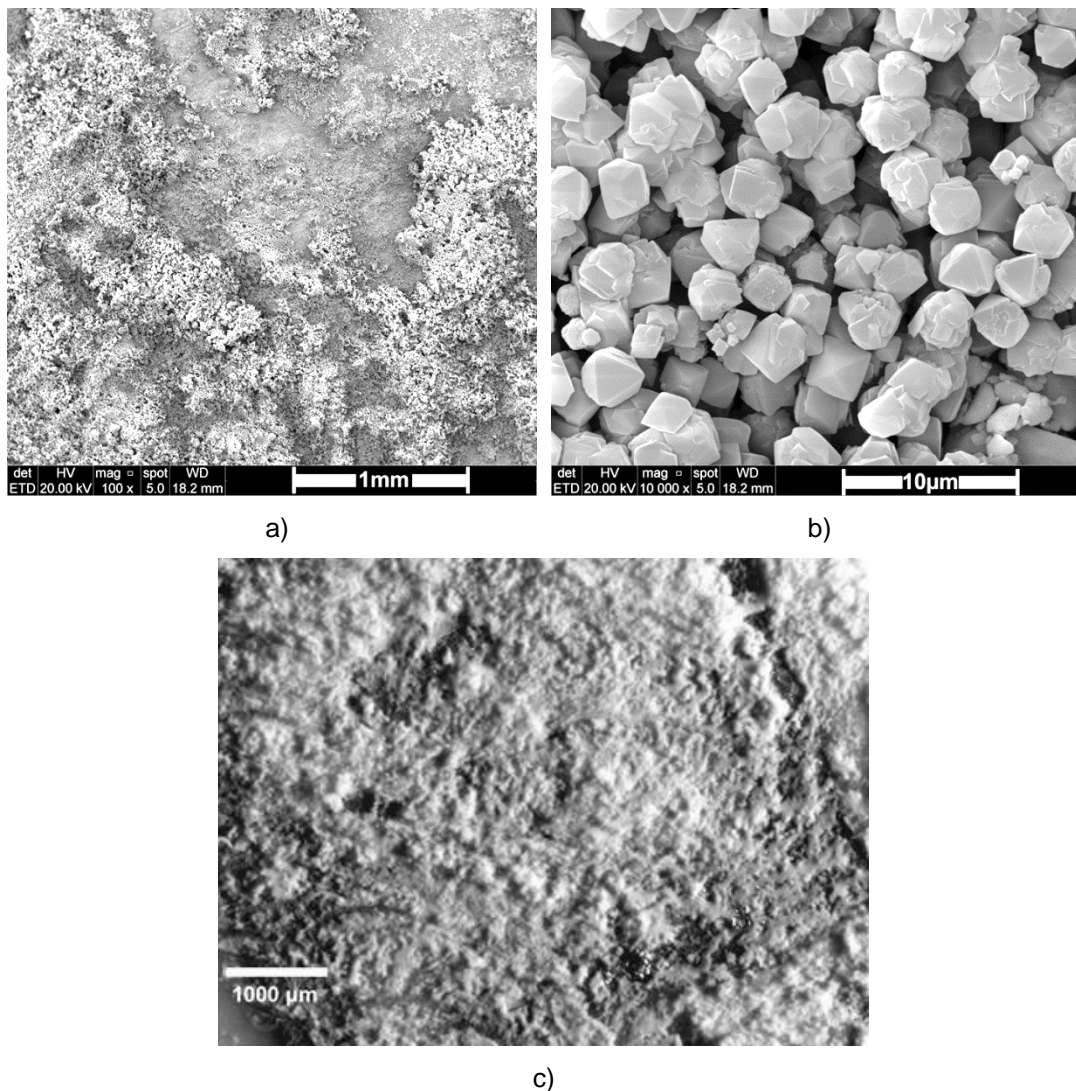


Figura 5.24. Imagens da deposição do filme de zeólita 13X no sensor ER1A. Em a) e b) MEV-FEG e c) Microscopia Óptica com aumento de 10x.

5.5.3. Testes de Sensibilidade do Sensor

Para a maioria dos testes realizados com os sensores foi escolhido um intervalo de concentrações mais elevada devido ao local indicado para a aplicação do sensor, em minas de carvão, com o intuito de monitorar o metano em níveis próximos, mas abaixo do seu intervalo de explosividade (5-15%) em função da segurança no decorrer das análises. Os sensores foram avaliados quanto à detecção do metano também a baixas concentrações desse gás. Em todos os testes a concentração do gás a qual o sensor foi exposto foi monitorada por cromatografia a gás.

As Figuras 5.25 (a-b) e 5.26 (a-b) apresentam as curvas de resposta medida em função da resistência elétrica (ohm) do sensor para diferentes concentrações de metano (~4.500-38.000 ppm) onde as medidas foram realizadas aplicando uma tensão de 0,1 V e 10 V a temperatura ambiente (20 °C). É bastante interessante notar que mesmo em temperatura ambiente os sensores (E1A, E4A, ER1A e ER4A) apresentaram uma resposta quando expostos ao CH₄, em ambos os testes e para todos os sensores, nessa temperatura. O comportamento da resistência elétrica de base (R_a) tanto antes como após a exposição ao gás não se mostrou estável principalmente no teste a 0,1 V o que prejudicaria a utilização desses dispositivos a temperatura ambiente. As demais curvas de resposta para os sensores à temperatura ambiente (20 °C) são apresentadas no apêndice 8.

Haridas e Gupta (2013) obtiveram elevadas respostas para CH₄ a baixa concentração (200 ppm) e temperatura ambiente utilizando um processo de exposição da superfície do filme de SnO₂ dopado com Pd a radiação UV onde essa melhora a taxa de reação na superfície do óxido.

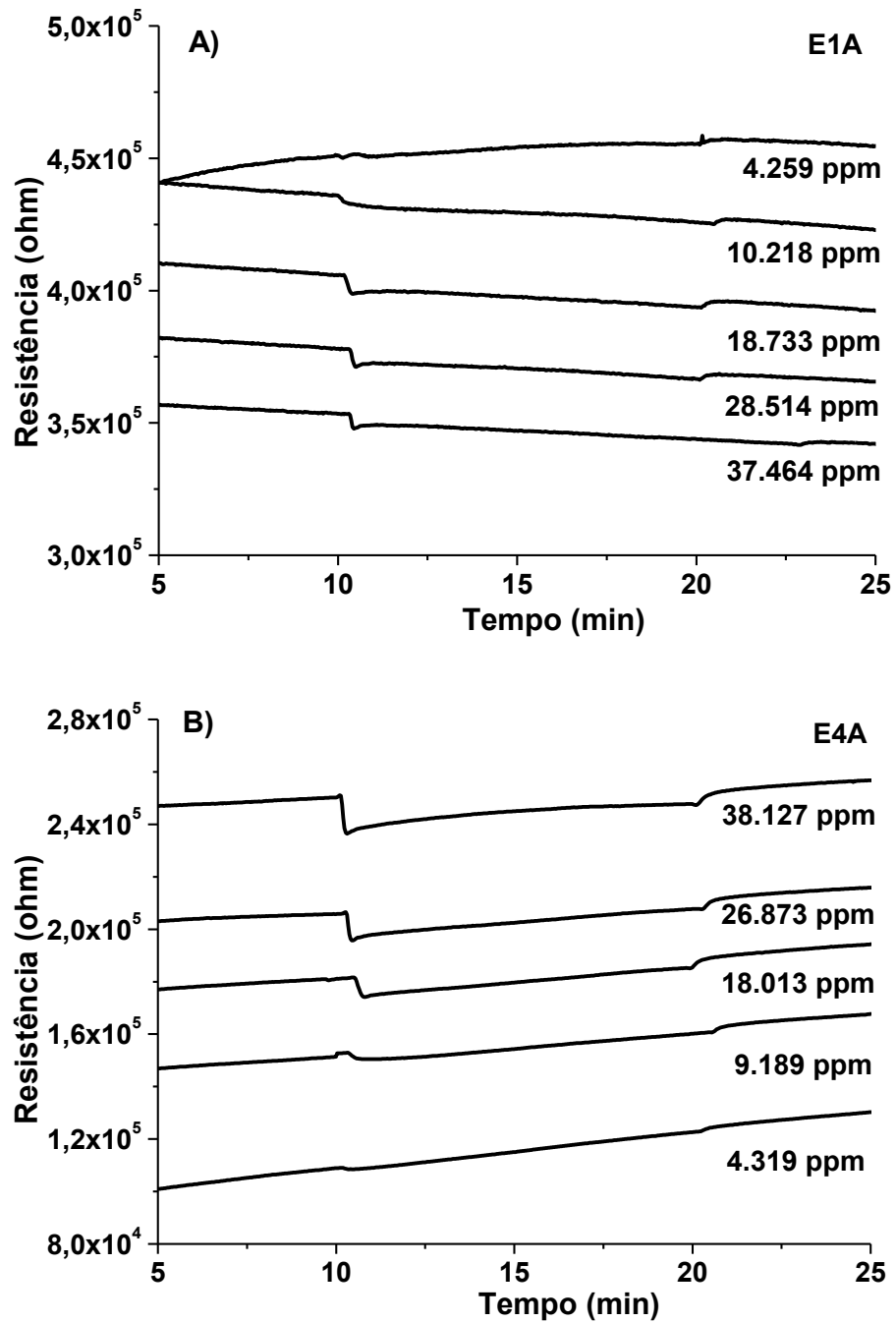


Figura 5.25. Curva de resposta para diferentes sensores de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄ no ar sintético a 0,1 V e 20 °C. Em a) E1A e b) E4A.

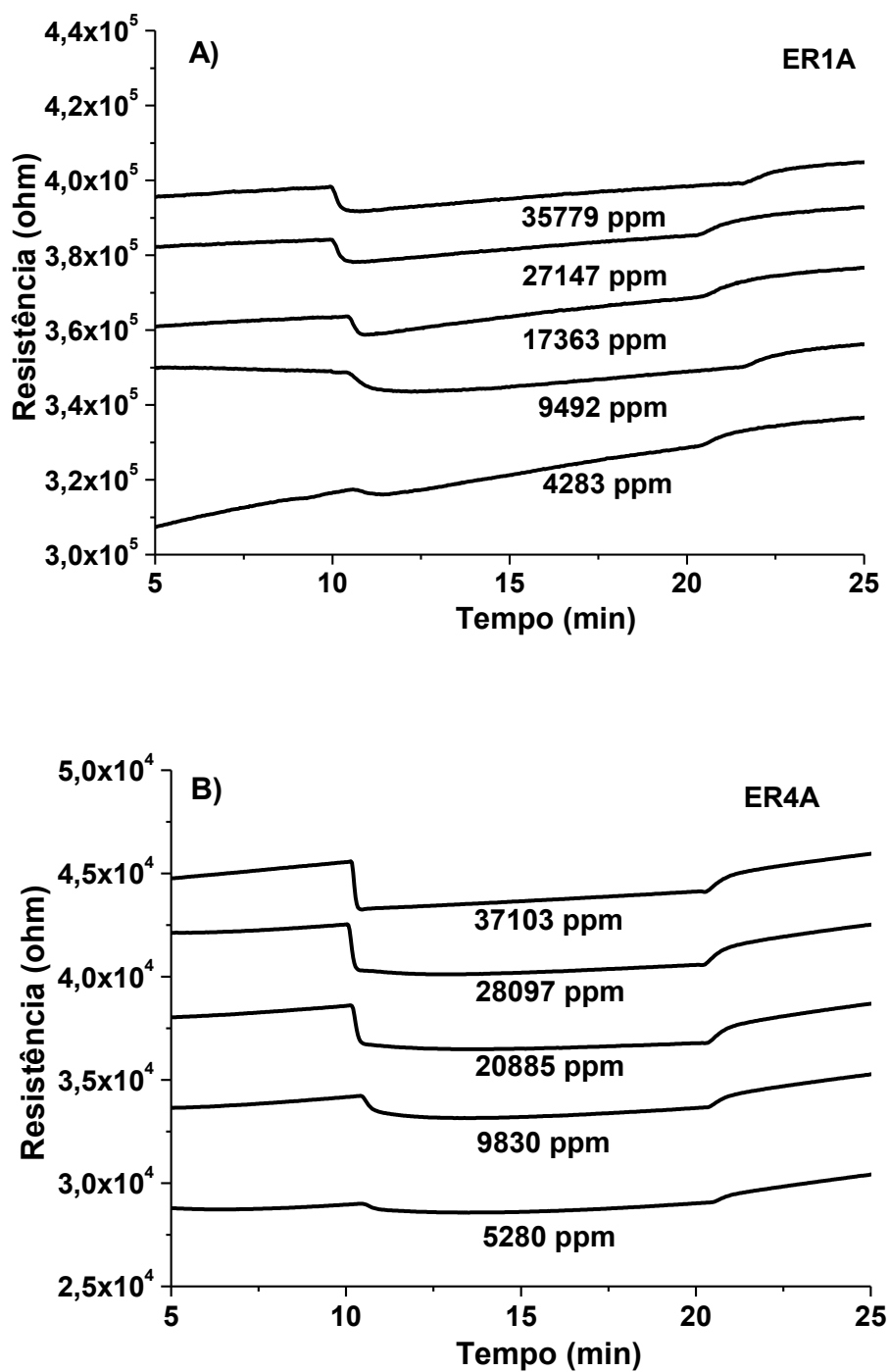


Figura 5.26. Curva de resposta para diferentes sensores de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄ no ar sintético a 10 V e 20 °C. Em a) ER1A e b) ER4A.

A concentração avaliada em um dos pontos (~20.000 ppm de CH₄) durante a exposição do sensor ER4A ao metano à temperatura ambiente (20 °C) mostrou que a concentração do gás se mantém constante durante todo o tempo do teste (Apêndice 9).

As Figuras 5.27 (a-b) e 5.28 (a-c) apresentam as curvas de resposta medida em função da resistência elétrica (ohm) do sensor para diferentes concentrações de metano (~4.500-36.000 ppm) onde as medidas foram realizadas aplicando uma tensão de 10 V a temperatura de 65 °C e 80 °C. Verifica-se um aumento significativo na resposta em todos os dispositivos quando comparados aos resultados à temperatura ambiente (20 °C), apresentando sinal de detecção do CH₄ em todas as concentrações avaliadas.

Verifica-se observando a área da curva de resposta que essa aumenta à medida que a concentração do CH₄ aumenta, esse fato ficou mais evidente quando a temperatura de operação foi alterada para 80 °C, além disso, verifica-se que o sensor ER1A apresenta uma melhor estabilidade da linha de base (R_a) quando o CH₄ é suprimido, num ensaio consecutivo com diferentes concentrações indicando conforme Haridas e Gupta (2013) uma maior estabilidade, o sensor ER3A também apresentou esse comportamento com um pouco mais de ruído de sinal, mesmo este sendo testado a 65 °C. Essa característica conforme Nasresfahani et al. (2017) reflete a interação reversível entre os materiais de detecção e o gás analisado.

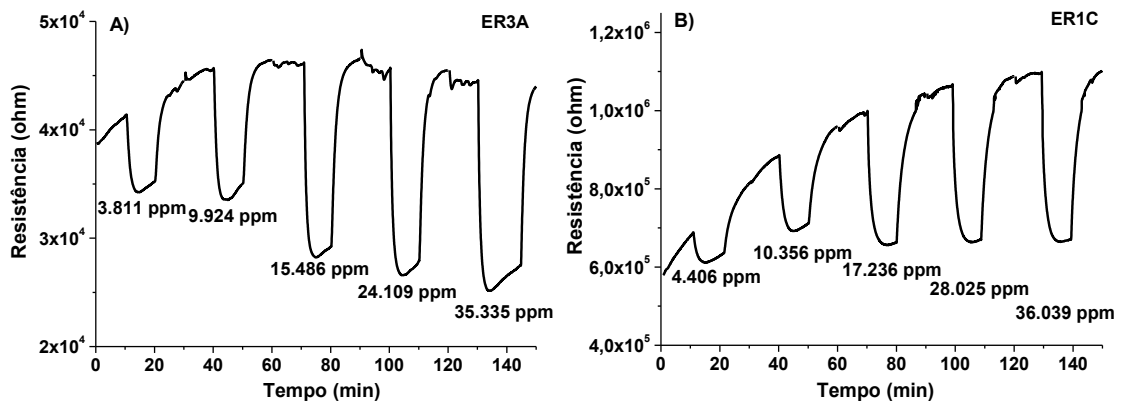


Figura 5.27. Curva de resposta para diferentes sensores de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄ no ar sintético a 10 V e 65 °C. Em a) ER3A e b) ER1C.

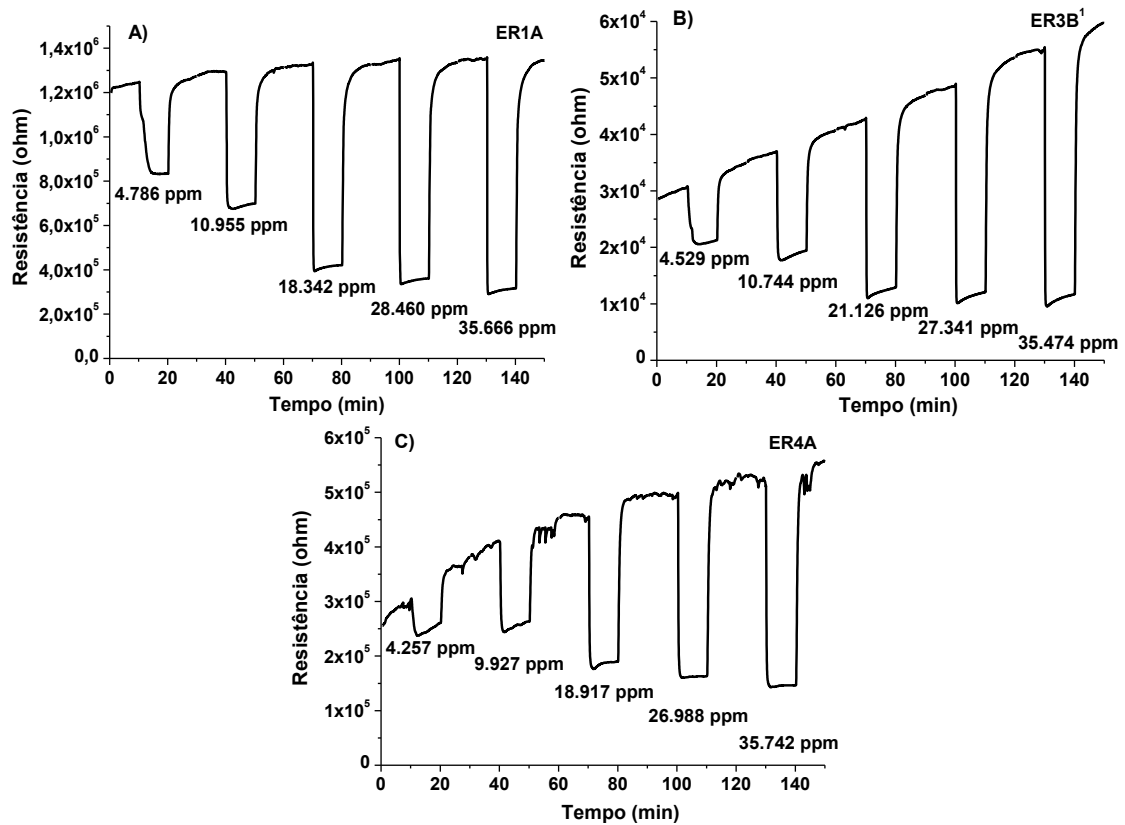


Figura 5.28. Curva de resposta para diferentes sensores de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄ no ar sintético a 10 V e 80 °C. Em a) ER1A, b) ER3B¹ e c) ER4A.

As respostas significativas dos sensores testados indicam que as amostras do SnO₂ sintetizadas neste trabalho possuem grau de pureza e valor de *band gap* que possibilitam a sua aplicação para confecção de sensores de gás de estado sólido para detecção de metano. Sendo o óxido (S1A) com menor intervalo de *band gap* (3,5 eV) o que apresentou melhor desempenho, segundo Herring et al. (2013) intervalos de *band gap* maiores necessitam de mais energia para excitar elétrons da banda de valência para banda de condução.

A Figura 5.29 (a-c) apresenta a variação da sensibilidade dos sensores para diferentes concentrações de metano (~4.500-38.000 ppm), temperatura de operação e tensão aplicada. Os sensores testados a temperatura ambiente (20 °C) apresentaram valores de sensibilidades pouco significativos para os testes com 0,1 V e 10 V obtendo-se valores máximos de 6,6% para o sensor E1C e 5,7% para o sensor ER4A, indicando que não ocorreu uma interferência significativa da tensão nos testes realizados.

Para os testes com aumento da temperatura observou-se uma sensibilidade relativamente elevada para a estrutura do sensor SnO₂ principalmente para o ER3A (65 °C) valores superiores a 16% e ER3B¹ (80 °C) valores superiores a 32% para as menores concentrações.

Labiosa et al. (2012) também verificaram a influência significativa na temperatura de operação com a sensibilidade do sensor, onde um maior valor foi observado para o sistema avaliado a 300 °C, em temperaturas mais elevadas já se observaram uma redução da sensibilidade.

Esse aumento significativo na sensibilidade com o aumento da temperatura dos ensaios está relacionado conforme Wang et al. (2010) ao favorecimento da cinética das reações na superfície do óxido em temperaturas mais elevadas.

Uma elevada sensibilidade foi verificada no sensor ER1A quando avaliado em 80 °C, esse sensor foi confeccionado com o SnO₂ de menor tamanho de partículas (S1A, 8 nm). Segundo Wang et al. (2010) as pequenas partículas geram uma influência superficial na mobilidade do portador de carga livre, nesse caso a sensibilidade dos sensores de gás de óxido metálico podem ser aumentadas significativamente.

O resultado mais expressivo quanto a sensibilidade foi observado para o sensor ER3B¹ que além de contar com pequeno tamanho de partículas (S3B, 13 nm) esse foi dopado com Pd. Conforme Wang et al. (2010) os metais nobres são catalisadores de oxidação de alta eficiência e esta capacidade pode ser utilizada para melhorar as reações nas superfícies do sensor de gás, onde o Pd catalisa ativamente a dissociação do oxigênio molecular. Conforme Kim et al. (1997) a atividade catalítica do Pd para a reação de oxidação do metano é superior a do óxido de estanho, promovendo um aumento na sensibilidade do sensor dopado com Pd para o CH₄.

Nasresfahani et al. (2017) também avaliaram sensores de SnO₂ nesse caso dopados com óxido de grafeno e Pd em temperatura ambiente onde os sensores demonstraram excelente reversibilidade e estabilidade para a detecção de CH₄,

onde para concentrações de 4.000 e 12.000 ppm apresentaram sensibilidades de ~5% e ~9% respectivamente.

Min e Choi (2005) verificaram uma resposta mais significativa (R_a/R_g) do sensor de SnO_2 ao CH_4 (2,3) quando foi aplicado um filme de platina (45 Å de espessura) sobre o óxido operando a temperatura de 400 °C, quando comparado ao mesmo sensor sem o filme de Pt (1,8). Resposta essa próxima à encontrada neste trabalho para os sensores ER1A e ER3B (1,5) com temperatura de operação inferior (80 °C) para a mesma concentração de CH_4 (5.000 ppm) conforme apresentado na Figura 5.29d.

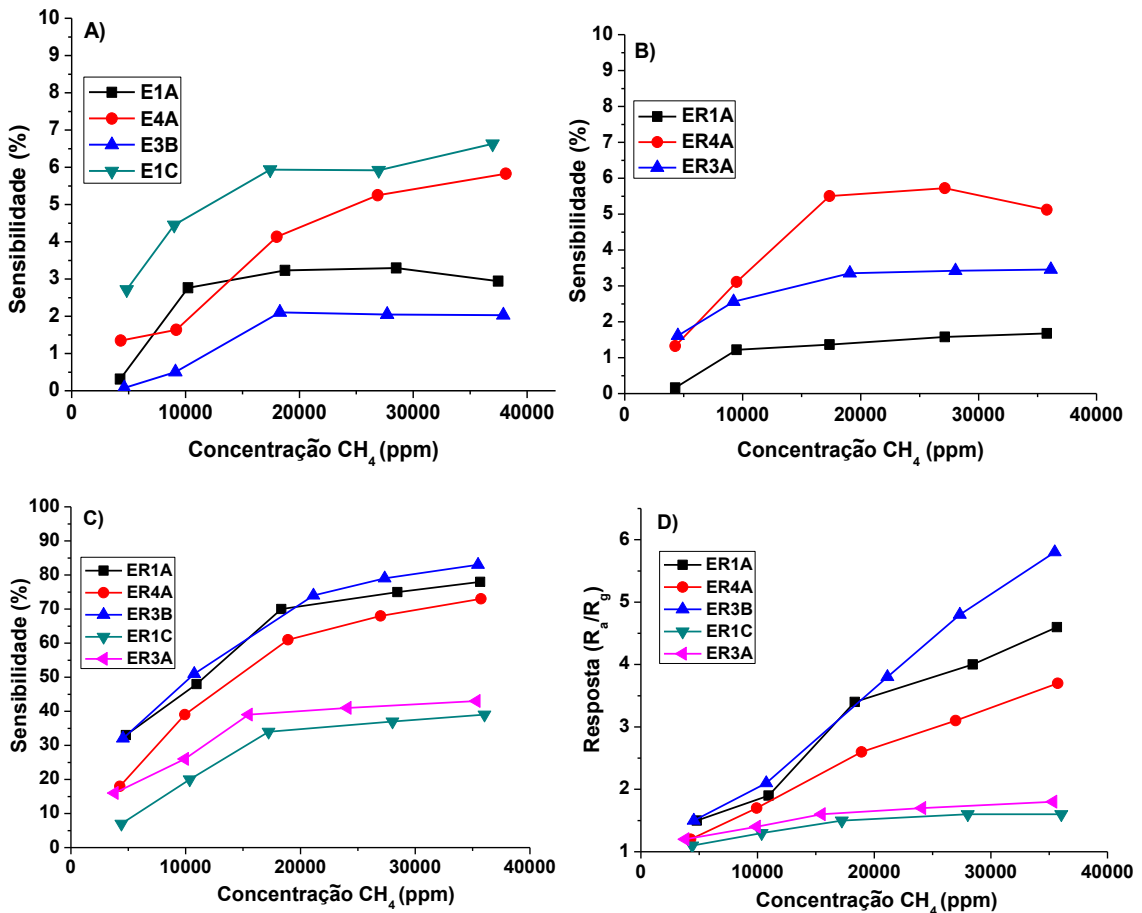


Figura 5.29. Sensibilidade e resposta do sensor de nanopartículas de SnO_2 a diferentes concentrações de CH_4 . Em a) Sensibilidade a 20 °C e 0,1 V, b) Sensibilidade a 20 °C e 10 V, c) Sensibilidade a 80 e 65 °C e 10 V e d) Resposta a 65 e 80 °C e 10 V.

Assim como Nasresfahani et al. (2017), se verifica também uma tendência a saturação do sensor para concentrações mais elevadas de CH₄, principalmente nos testes realizados em temperaturas mais baixas, sendo observadas menores variações da sensibilidade com aumento da concentração do CH₄.

O sensor ER3B² com aumento de espessura da camada de SnO₂ foi avaliado em diferentes temperaturas de operação com a mesma concentração do CH₄ (~4.700 ppm), a variação da resposta e da sensibilidade são apresentadas na Figura 5.30 (a-b). Verifica-se novamente uma mudança significativa na resposta do sensor com relação à temperatura de operação. Houve um aumento significativo da sensibilidade que passou de 0,03% a 20 °C para 86,2% a 90 °C onde nesse caso se observou a reprodutibilidade do resultado num segundo ensaio a 90 °C que apresentou 87,2% de sensibilidade.

O aumento da espessura do filme de SnO₂ nesse caso mostrou um aumento na sensibilidade do sensor ER3B² (73% - 4.827 ppm) quando comparado com o mesmo sensor (ER3B¹) analisado em 80 °C no ensaio anterior (32% - 4.529 ppm), parte desse aumento também pode ser atribuído ao aumento na concentração de 298 ppm entre os dois testes. Vuong et al. (2014) também verificaram uma melhora na sensibilidade para 200 ppm de CH₄ quando esse foi testado em sensores com maior espessura do filme de SnO₂ (200 nm ~40% - 300 nm ~65%) utilizando óxido de níquel como catalisador.

A espessura da camada do óxido é um parâmetro que pode influenciar a sensibilidade de um dispositivo sensor, onde filmes mais espessos tendem a ser mais sensíveis, esse comportamento pode ser explicado pelo processo de difusão do gás através da camada de detecção, maior em filmes mais finos, enquanto apenas a superfície exterior para uma camada de filme mais espesso pode ser afetada por meio de reações de detecção de gás (Becker et al., 2001).

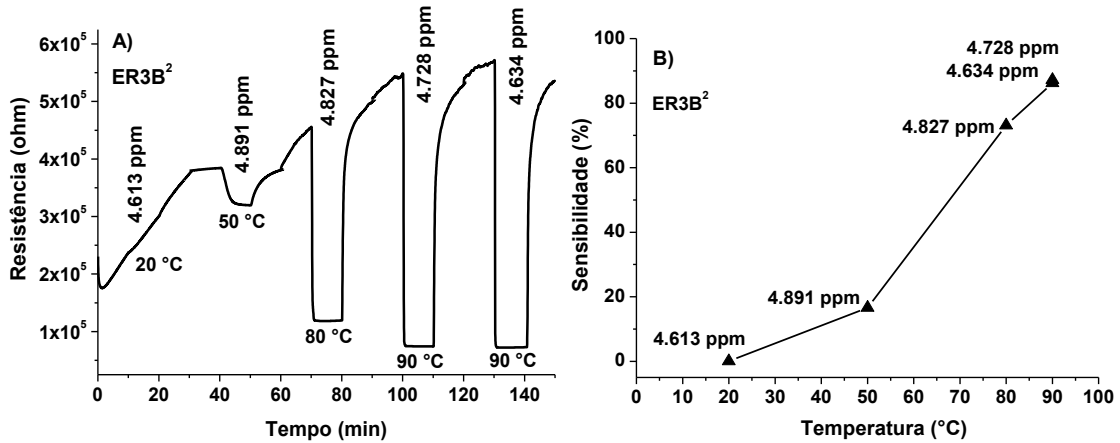


Figura 5.30. Comportamento do sensor ER3B² de nanopartículas de SnO₂ a diferentes temperaturas. Em a) Curva de resposta e b) Sensibilidade.

Testes também foram realizados para avaliar a resposta do sensor ER3B² em menores concentrações de CH₄ (179-2.559 ppm) a 90 °C, a variação da resistência elétrica e da sensibilidade (S%) são apresentadas na Figura 5.31 (a-b). Como pode ser visto, o sensor de SnO₂ apresentou uma resposta mensurável sem a presença de ruído significativo no sinal a 179 ppm de CH₄ e continua a responder de forma mais significativa nas demais concentrações avaliadas, apresentando uma sensibilidade que variou de 15-81%.

Labiosa et al. (2012) obtiveram valores mensuráveis na resistência elétrica do sensor a uma temperatura de 100 °C para concentrações de CH₄ que variaram de 125-2500 ppm (1,6-4,8%).

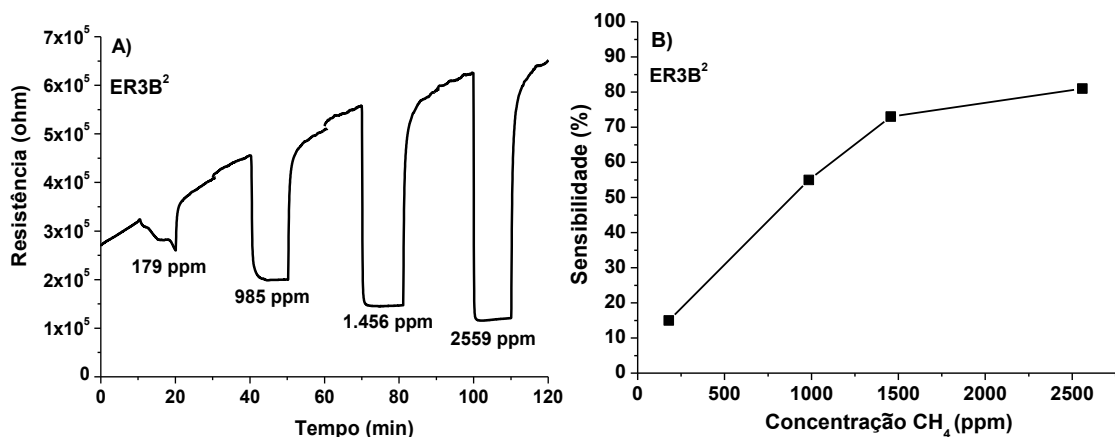


Figura 5.31. Comportamento do sensor ER3B² de nanopartículas de SnO₂ para menores concentrações de CH₄ a 90 °C. Em a) Curva de resposta e b) Sensibilidade.

O sensor E4A foi avaliado também a 300 °C com aquecimento externo, a variação da resistência elétrica e da sensibilidade (S%) do sensor para diferentes concentrações de CH₄ (4.469-33.086 ppm) são apresentadas na Figura 5.32 (a-b). Foi possível verificar nesse caso uma resposta com variação da resistência elétrica para todas as concentrações avaliadas. O sistema apresentou uma linearidade na sensibilidade até a concentração de 16.924 ppm, após houve uma redução significativa. Mesmo para as menores concentrações a sensibilidade se mostrou inferior ao mesmo sensor quando aquecido a 80 °C através do aquecedor de Pt.

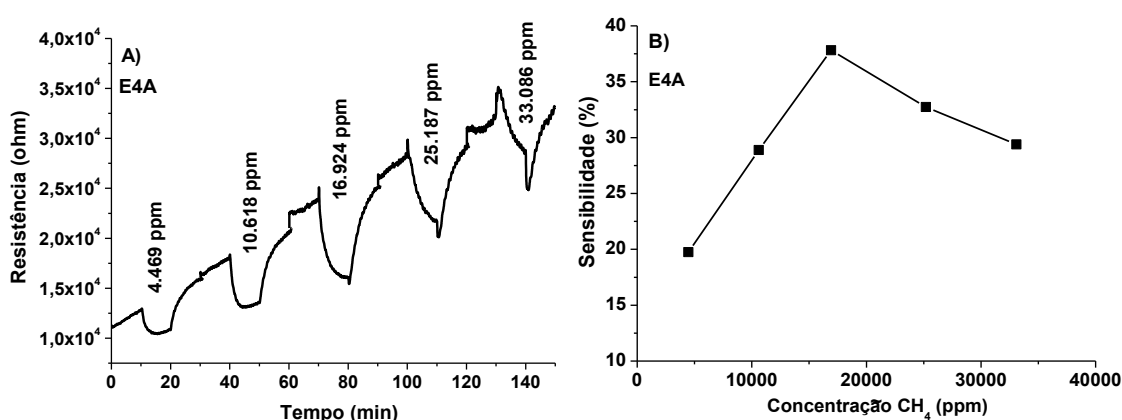


Figura 5.32. Comportamento do sensor E4A de nanopartículas de SnO₂ para 300 °C com aquecimento externo. Em a) Curva de resposta e b) Sensibilidade.

El-Maghraby; Qurashi e Yamazaki (2013) observaram utilizando também um sistema de aquecimento externo um ganho na sensibilidade do sensor de SnO₂ para H₂ até a temperatura de 100 °C, na temperatura de 300 °C verificaram comportamento semelhante ao apresentado a 50 °C.

Um dos principais desafios para o desenvolvimento de sensores de gás de óxido de metal é o tempo de resposta elevado. A Figura 5.33 apresenta o gráfico do tempo de resposta e recuperação com relação à concentração do sensor ER3B² avaliado a 90 °C em menores concentrações de CH₄ (179-2.559 ppm), assim como Labiosa et al. (2012) verifica-se que, o tempo de resposta diminui à medida que a concentração aumenta, o oposto foi verificado para o tempo de recuperação. Os valores para o tempo de resposta se encontram entre 257-25 s, Labiosa et al. (2012) relatam tempos de 168-120 s de resposta para o sensor de SnO₂ para concentrações de 125-2.500 ppm a 100 °C.

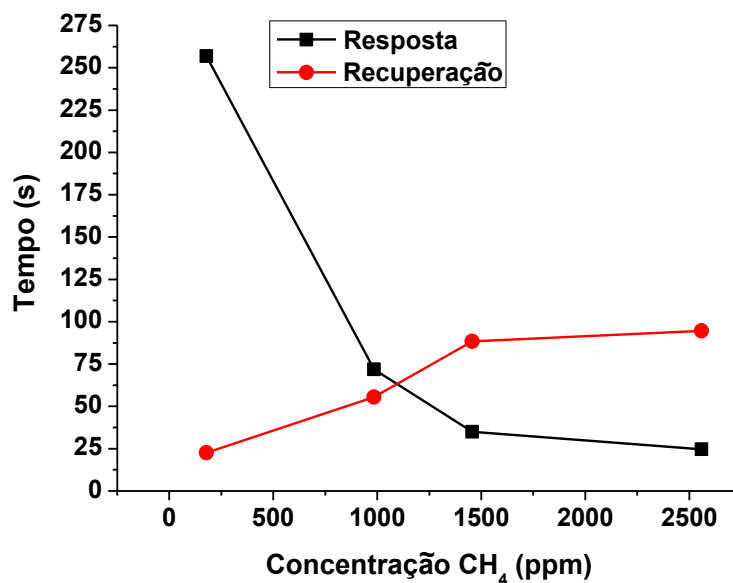


Figura 5.33. Tempo de resposta e recuperação para o sensor ER3B² em menores concentrações a 90 °C.

Na Tabela 5.8 são apresentados os valores da sensibilidade, tempo de resposta e recuperação dos sensores para ~20.000 ppm de CH₄ em diferentes temperaturas de operação. Assim como Labiosa et al. (2012) verificou-se um maior tempo de resposta para os sensores testados em menores temperaturas. Os valores para o tempo de resposta dos sensores avaliados a 80 °C estão abaixo dos apresentados por Nikmanesh et al. (2013) 65 s para o SnO₂ não dopado e 34 s para o óxido dopado com Carboneto de Tungstênio. Valores mais elevados são reportados por Nasresfahani et al. (2017), 300-420 s para sensores de SnO₂ dopados com Pd, para detecção de CH₄ a temperatura ambiente esses aparecem mais elevados dos que os avaliados inclusive a 65 °C neste trabalho.

Tabela 5.8. Desempenho dos diferentes sensores para concentração de ~20.000 ppm de CH₄.

Sensor	Concentração	Sensibilidade	Tempo de Resposta	Tempo de Recuperação	Temperatura de operação
Código	(ppm)	(%)	(s)	(s)	(°C)
ER1C	17.236	34	111	95	65
ER3A	15.486	39	76	88	65
ER1A	18.342	70	14	55	80
ER3B ¹	21.126	74	16	70	80
ER4A	18.917	61	29	47	80

No presente trabalho, verificou-se que todos os sensores avaliados a 80 °C apresentaram um tempo de reposta menor que 30 s para esta concentração de CH₄. As estruturas de sensores relatadas na literatura baseadas em semicondutores de óxido mostraram resposta relativamente maior que 10 s e recuperação maior que 40 s para detecção de CH₄ (Nikmanesh et al., 2013).

Nikmanesh et al. (2013), indicam que sensores dopados e nanoestruturados podem ter efeitos sobre a sensibilidade, tempo de resposta e recuperação, neste trabalho se verifica que os sensores de menor tamanho de partículas (ER1A) e dopado com Pd (ER3B¹) apresentaram menor tempo de resposta e de recuperação quando expostos a ~20.000 ppm de CH₄.

Uma boa seletividade para o CO₂ é uma vantagem importante do sensor proposto, uma vez que, esse gás está presente no ar das minas de carvão como encontrado neste trabalho uma média de 1.283 ppm desse gás, esse se apresenta como o maior interferente em termos de concentração ao CH₄ encontrado nesses ambientes.

Conforme Wang et al. (2016) o CO₂ se comporta como um gás redutor fraco quando em contato com um sensor tipo-n (SnO₂) e que sua detecção tem um ganho para concentrações entre 5.000-10.000 ppm em temperaturas mais elevadas (240 °C).

Na Figura 5.34a é apresentada a variação da resposta do CO₂ (2.050 ppm) e CH₄ (20.109 ppm) ao sensor ER1C, onde foi observada uma redução da resistência elétrica para ambos os gases indicando um comportamento para sensores tipo-n na presença de um gás redutor. Fica nesse caso evidenciado que o sensor ER1C apresenta uma sensibilidade para o CO₂ o que pode vir a interferir numa análise de CH₄. A sensibilidade observada para o CO₂ (9%) também foi observada por Xiong et al. (2017) para um sensor de SnO₂ não dopado.

O mesmo sensor foi testado novamente nas mesmas condições, mas com a disposição de um filtro de *pellets* de zeólita 13X antes do dispositivo, conforme

podemos verificar na Figura 5.34b, quando o teste foi realizado somente com CO₂ a resistência elétrica não apresentou o mesmo comportamento referido anteriormente.

Quando o teste foi realizado com a mistura gasosa (CO₂ + CH₄) a redução da resistência elétrica ao contato com o CH₄ novamente foi observada indicando que os *pellets* de zeólita 13X não interferem no sinal para esse gás. Como nesse teste foi realizado um monitoramento da concentração antes e após o contato com os *pellets*, verifica-se valores muito próximos do CH₄ (17.197 - 17.195 ppm) indicando que este não fica adsorvido, comportamento oposto foi verificado para o CO₂ onde o gás praticamente fica totalmente adsorvido (1.699 - 17 ppm).

Esse fato indica que não há interferência do CO₂ no sinal do metano no sensor. Sendo assim o sensor se torna mais seletivo e capaz de detectar o CH₄ mesmo na presença de uma quantidade relativa de CO₂ (1.669 ppm).

Quando foi realizado ensaio no sensor com a camada de zeólita 13X depositada se verificou um aumento considerável de ruído na resposta do sensor (Figura 5.34c), que pode ser explicado conforme Vilaseca et al. (2003) como resultado do aumento da resistência à difusão dos gases causado pela fina camada de zeólita dispersa sobre o sensor, dificultando o acesso do metano à região sensora. Fato esse que dificultaria a utilização da zeólita depositada sobre a superfície do sensor para detecção do CH₄.

Esse comportamento também pode estar relacionado com o tipo de deposição empregada, Vilaseca et al. (2008) observaram uma perda mínima na resposta do sensor com filmes de zeólita utilizando a técnica de *microdropping* para deposição do filme.

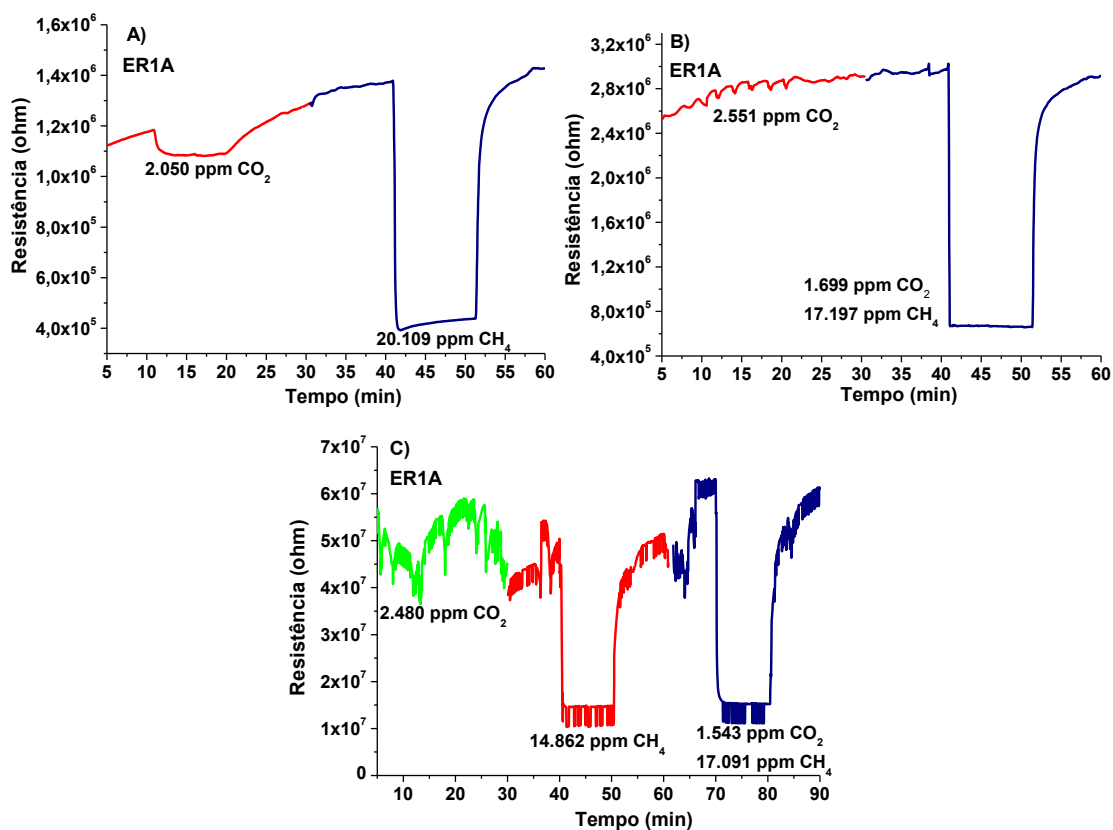


Figura 5.34. Curva de resposta do sensor ER1A de nanopartículas de SnO₂. Em a) CO₂ e CH₄, b) CO₂ e CH₄ com *pellets* preparados a partir da zeólita 13X e c) CO₂ e CH₄ com a zeólita 13X depositada.

5.5.4. Considerações Finais

Neste trabalho foram desenvolvidos sensores com nanopartículas de SnO₂, dopado com paládio, com filtro de zeólitas 13X para detecção do metano presente no ar das minas de carvão. As nanopartículas de SnO₂ foram obtidas por diferentes rotas de síntese e diferentes temperaturas de calcinação, o que permitiu num mesmo trabalho avaliar a resposta ao metano em sensores de estado sólido com diferentes tamanhos de partículas. Entre os métodos de síntese testados aqueles que apresentaram melhores resultados quanto à resposta do sensor ao CH₄ foi o descrito por Sergent et al. (2002) onde o SnO₂ apresentou o menor tamanho de partículas (S1A) e o descrito por Nandan et al. (2013) dopado com paládio (S3B).

Máscaras metálicas foram confeccionadas o que permitiu a fabricação eficiente dos circuitos de platina sobre os substratos de alumina por *sputtering* num formato semelhante ao utilizado por Barsan e Weimar (2003), com um tempo de

deposição próximo ao utilizado por Resnik et al. (2009), tanto na parte superior para os eletrodos quanto na parte inferior para o aquecedor.

Com relação aos sensores de estado sólido a deposição do SnO₂ por *drop coating* raramente relatada na literatura principalmente para detecção de CH₄ mostrou que as nanopartículas de SnO₂ apresentam sensibilidade para detectar o CH₄ a partir da temperatura ambiente aumentando até 80 °C. Os resultados mostraram que os diferentes sensores testados apresentaram reversibilidade e estabilidade adequadas para a detecção de metano.

Resultados promissores de adsorção de CO₂ na zeólita 13X, apontaram o potencial desse material para aplicação única como filtro de CO₂, no formato de *pellets*. A utilização das zeólitas como filtro contribuiu para melhorar a seletividade dos sensores testados, quando os *pellets* foram dispostos antes do dispositivo.

O fato que os sensores desenvolvidos mostraram uma sensibilidade em temperaturas entre 20 e 80 °C, torna-se de grande importância, pois, na maioria dos trabalhos encontrados na literatura (Vuong et al., 2014; Nikmanesh et al., 2013) observam-se respostas significativas em temperaturas mais elevadas (120-450 °C), mas em monitoramento em tempo real esse é um fator complicador, pois, é muito difícil monitorar a composição de gases na presença de espécies explosivas, como no caso do gás metano encontrado em minas de carvão, uma vez que temperaturas elevadas podem desencadear uma ignição do metano e de outros gases inflamáveis.

Assim, para evitar riscos operacionais e danos ao sistema experimental utilizado para testar a mudança da resistência elétrica nos sensores desenvolvidos, optou-se pelo aquecimento até 90 °C. Além disso, observa-se em pesquisas recentes (Nasresfahani, et al., 2017) a tendência de diminuir a temperatura utilizada para aquecer o sensor para a detecção de gases. A utilização de partículas nanométricas, dopantes e materiais específicos para a seletividade como encapsulamento da parte ativa do sensor são as alternativas ainda estudadas (Nikmanesh et al., 2013; Graunke; Schmitt; Wöllenstein, 2016).

Cabe relatar ainda, que alguns testes não realizados neste trabalho foram colocados no item sugestão para trabalhos futuros. Entre eles, a sensibilidade dos sensores frente à umidade (teores elevados de água são muito comuns na atmosfera das minas de carvão). Também, não foram realizados testes que indiquem a espessura ótima da camada de zeólitas para a seletividade do metano frente ao CO₂.

Em resumo, a pesquisa realizada neste trabalho indica que os sensores ER1A e ER3B desenvolvidos são os mais promissores para serem utilizados na detecção de metano presente no ar ambiente de minas de carvão.

6. CONCLUSÕES

Com as técnicas de caracterização empregadas foi possível verificar que o SnO₂ nanoparticulado foi sintetizado com sucesso com estrutura tipo rutilo (tetragonal), onde não se verificou a presença de impurezas em nenhuma das sínteses realizadas. Verificou-se primeiramente nas análises de microscopia a presença de agregados de partículas posteriormente quando empregada técnica de alta resolução (MEV-FEG) as imagens mostraram partículas nanométricas com distribuição de tamanho uniforme.

A partir das análises de MET e DRX verificou-se que com a variação na temperatura de calcinação ocorreu uma variação na cristalinidade, no tamanho de cristalito e no tamanho de partículas do material. O aquecimento durante o processo não influenciou na síntese, no tamanho de partícula e de cristalito do SnO₂, indicando que a síntese pode ser realizada em temperatura ambiente.

Quando se comparou as metodologias de síntese a partir das análises de MET e DRX verificou-se que todas as sínteses realizadas em mesma temperatura de calcinação apresentaram tamanhos de partículas e cristalito semelhante, com uma pequena redução desses para as amostras sintetizadas via oxidação do Sn sólido. Valores semelhantes também foram observados para a amostra dopada quando comparada a mesma síntese não dopada.

Dentre as técnicas utilizadas, o DRX se mostrou eficiente na identificação da formação da estrutura desejada, o MEV-FEG foi indispensável na caracterização da morfologia das partículas nas diferentes temperaturas de calcinação e o MET se apresentou eficaz na determinação do tamanho de partícula, sendo essas as técnicas que melhor caracterizaram a síntese e a calcinação do SnO₂ em diferentes temperaturas. As técnicas de FTIR e MEV complementam as informações obtidas no

que se refere a identificação da estrutura e morfologia. Os valores de *band gap* para o SnO₂ nanoparticulado se apresentaram dentro do valor esperado indicando a possibilidade da aplicação desses na confecção de sensores para gás.

Com relação aos testes de armazenamento de gás nos frascos coletores verifica-se que os Vacutainers[®] (VC_R) não se mostraram eficientes para este fim nos testes realizados. Os frascos alternativos (FA_BR) são mais indicados que os frascos FA_S e FA_TS, para todos os compostos analisados, apresentando resultados similares aos frascos comerciais (EX_BR) indicando que a borracha butílica possa ser menos permeável aos gases analisados. Já os frascos FA_TS são indicados principalmente para armazenamento de CO e CH₄ em até 48 h podendo ocorrer difusão do gás através do septo.

Quanto a adsorção de gás em zeólitas, os *pellets* da zeólita 13X que possuem menor razão Si/Al e maior área superficial se mostraram eficientes para a adsorção do CO₂ nas concentrações analisadas, indicando uma possível aplicação desse material como filtro para esse gás em sensores para metano, uma vez que esse não foi adsorvido por esta zeólita de forma significativa. A adsorção de água se mostrou elevada nas zeólitas de maior área superficial, indicando que esta pode ser um interferente competitivo para a adsorção de CO₂.

O método de *sputtering* se mostrou eficiente para deposição dos eletrodos e do aquecedor de platina de forma uniforme conforme observado nas imagens de microscopia óptica e MEV-FEG possibilitando a aplicação desses na confecção dos sensores de estado sólido, assim como o método *drop coating* utilizado para deposição do óxido de estanho foi eficiente para confecção dos filmes conforme análises utilizando as mesmas técnicas, onde a espessura do filme variou conforme o tamanho de partícula obtido nas diferentes sínteses.

Com relação aos sensores de gás de estado sólido, foi verificada a redução da resistência elétrica em todos os testes realizados indicando o comportamento tipo-n do sensor de SnO₂ quando em contato com o metano. Nos testes iniciais sinais da redução da resistência elétrica foram observados nos sensores quando

expostos ao gás metano mesmo esse sendo avaliado a temperatura ambiente (20 °C), indicando uma sensibilidade do dispositivo para esse gás mesmo a baixa temperatura.

Quando os sensores foram expostos a temperaturas mais elevadas (65 °C) verificou-se um aumento significativo nas propriedades dos sensores, que foram melhoradas quando esse foi avaliado a 80 e 90 °C, atingindo uma elevada sensibilidade, detecção para baixas concentrações de metano, curtos tempos de resposta e recuperação e reprodutibilidade de sinal.

Verificou-se que os sensores ER1A, ER3B¹ e ER3B² apresentaram os melhores resultados no que se refere as propriedades do sensor. Onde o sensor ER1A apresentou uma maior estabilidade da linha de base do sensor, o mesmo se observou no sensor ER3A mesmo esse tendo sido avaliado em uma menor temperatura (65 °C). As excelentes propriedades desses sensores na detecção de CH₄ podem ser atribuídas à presença de Pd nos sensores ER3B¹ e ER3B² e do menor tamanho de partículas em ambos os dispositivos. O dopante Pd pode melhorar significativamente a sensibilidade ao CH₄ à baixa temperatura de trabalho, devido à sua elevada atividade catalítica, enquanto o menor tamanho das partículas de SnO₂ pode melhorar a sensibilidade devido a função do transdutor ser influenciada pela área da superfície em contato com o gás.

A melhoria na seletividade do sensor foi conseguida devido à aplicação de *pellets* da zeólita 13X como filtro para remoção do CO₂, o mesmo não foi observado quando a zeólita 13X foi avaliada como filme sobre o óxido de estanho. Os *pellets* da zeólita 13X propiciaram ao sensor poder detectar metano seletivamente mesmo na presença de CO₂, estando esse em concentração próxima a encontrada nas minas de carvão.

Sendo a redução da temperatura operacional para esse tipo de dispositivo uma tarefa imediata para detecção de metano, os resultados obtidos são promissores para a aplicação desse dispositivo para detecção de CH₄ em minas de carvão onde esse gás pode comprometer a segurança no ambiente de trabalho.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a seletividade do dispositivo para diferentes gases que possam vir a interferir no sinal desse dispositivo.

Investigar a influência da umidade na resposta dos sensores.

Testar a incorporação da zeólita 13X em matriz polimérica, para atuar como barreira para os gases interferentes.

Investigar a dopagem do óxido de estanho com a zeólita 13X como meio de impedir a interferência de contaminantes.

Avaliar a influência da concentração do paládio nas propriedades do sensor, como, reprodutibilidade, sensibilidade, tempos de resposta e recuperação e limite de detecção.

8. REFERÊNCIAS

AN, S. et al. Fabrication of WO_3 nanotube sensors and their gas sensing properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 1423-1429, 2014.

ANEEL. In: Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Carvão Mineral. 2008, Parte 3, cap. 9, p. 129-141. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf>. Acesso em: 16/03/2013.

AKHTAR, F.; Bergstron, L. Colloidal Processing and Thermal Treatment of Binderless Hierarchically Porous Zeolite 13X Monoliths for CO_2 Capture. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 1, p. 92-98, 2011.

ARSHAK, K. et al. A Review of Gas Sensors Employed in Electronic Nose Application. **Sensor Review**, v. 24, n. 2, p. 181-198, 2004.

AZAD, A. M. et al. Solid-State Gas Sensors – A Review. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 12, p. 3690-3704, 1992.

AZIZ, M.; Abbas, S. S.; Baharom, W. R. W. Size-controlled synthesis of SnO_2 nanoparticles by sol-gel method. **Materials Letters**, v. 91, p. 31-34, 2013.

BACELO, J. A maior tragédia de mineração do Brasil. Disponível em: <<http://dc.clicrbs.com.br/sc/noticias/noticia/2014/09/a-maior-tragedia-de-mineracao-do-brasil-4592334.html>>. Acesso em: 08/03/2017.

BAE, Y-S; Yazaydin, O; Snurr, R. Evaluation of the BET Method for a Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites that Contain Ultra-Micropores. **Langmuir**, v. 26, n. 8, p. 5475-5483, 2010.

BAERLOCHER, C. H.; Mccusker, L. B.; Olson, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 405 p.

BAKRANIA, S. D.; Wooldridge, M. S. The Effects of Two Thick Film Deposition Methods on Tin Dioxide Gas Sensor Performance. **Sensors**, v. 9, n. 9, p. 6853-6868, 2009.

BARSAN, N.; Weimar, U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 15, n. 20, p. R813-R839, 2003.

BASU, S.; Basu, P. K. Nanocrystalline metal oxides for methane sensors: role of noble metals. **Journal of Sensors**, v. 2009, p. 1-20, 2009.

BATZILL, M. Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂. **Sensors**, v. 6, n. 10, p. 1345-1366, 2006.

BATZILL, M.; Diebold, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2-4, p. 47-154, 2005.

BECKER, Th. et al. Gas sensing properties of thin- and thick-film tin oxide materials. **Sensors and Actuators B**, v. 77, n. 1, p. 55-61, 2001.

BERRY, I.; Brunet, J. Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO₂ sensors. **Sensors and Actuators B Chemical**, v. 129, p. 450-458, 2008.

BINIONS, R. et al. Discrimination Effects in Zeolite Modified Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors. **IEEE Sensors Journal**, v. 11, n. 5, p. 1145-1151, 2011.

BOCHENKOV, V. E.; Sergeev, G. B. Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures. **Metal Oxide Nanostructures and their Applications**, v. 3, p. 31-52, 2010.

BP Statistical Review of World Energy. 2016 in review. 2012, 48p. Disponível em: < <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>>. Acesso em: 30/01/2017.

BRAGA, A. A. C.; Morgon, N. H. Descriptions of crystalline structures of zeolites. **Quimica Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

BRANDANI, F.; Ruthven, D. M. The Effect of Water on the Adsorption of CO₂ and C₃H₈ on Type X Zeolites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 26, p. 8339-8344, 2004.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Resenha Energética Brasileira: Ano Base 2014. Brasília: EPE, 2015. 32p.

CARREÑO, N. L. V. et al. Carbon-coated SnO₂ nanobelts and nanoparticles by single catalytic step. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, n. 4, p. 955-963, 2009.

CHEUNG, O. **Narrow-Pore Zeolites and Zeolite-Like Adsorbents for CO₂ Separation**. Estocolmo. 2014. 94p. Stockholm University (Thesis), Suécia.

CHOOPUN, S.; Hongsith, N.; Wongrat, E. Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensor. In: Nanowires - Recent Advances. Rijeka, 2012, p. 3-24.

CHOU, J. **Hazardous Gás Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications**. McGraw-Hill, 2000, 258p.

CHOUDHARY, M.; Mishra, V. N.; Dwivedi, R. Solid-state reaction synthesized Pd-doped tin oxide thick film sensor for detection of H₂, CO, LPG and CH₄. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 24, n. 8, p. 2824-2832, 2013.

COMINI, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G. Electrical-Based Gas Sensing. **Solid State Gas Sensing**, p. 47-107, 2009.

CORDOS, E. et al. Methane and carbon monoxide gas detection system based on semiconductor sensor. In: **IEEE International Conference on Automation, Quality, Testing and Robotics**: 2006, Cluj-Napoca, Romania, p. 603-606.

CULLITY, B. D.; Stock, S. R. 3rd Edition. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Addison Wesley, 1956. 555 p.

DANG DUC, V. et al. Synthesis of SnO₂ micro-spheres, nano-rods and nano-flowers via simple hydrothermal route. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, v. 44, n. 2, p. 345-349, 2011.

DAS, S.; Jayaraman, V. SnO₂: A Comprehensive Review on Structures and Gas Sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112-255, 2014.

DENMAN, K. L. et al. **Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry**. Climate Change 2007. The physical science basis. Cambridge: Cambridge University Press.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Sumário Mineral. 2014. 152p. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 31/01/2017.

ECE. Cooperative Project on Methane Capture and Use: Best Practice Guidance for Effective Methane Drainage and Use in Coal Mines. Economic Commission for Europe: United Nations, 21, 2010. 10p.

EL-MAGHRABY, E. M.; Ahsanulhaq, Q.; Yamazaki, T. Synthesis of SnO₂ nanowires their structural and H₂ gas sensing properties. *Ceramics International*, v. 39, n. 7, p. 8475-8480, 2013.

EUROFINS AIR TOXICS. Guide to Air Sampling: Canisters and Bags. 2014. 23p.

FAGUNDES L.; Gomes C. Emissões de Gases de Efeito Estufa no Setor Energético: Emissões Fugitivas na Mineração e Beneficiamento do Carvão Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia, 2010. 81p.

FAKIN, T. et al. Water Adsorption Study on the Zeolite LTA Granules. In: **Proceedings of the 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites**: 2013, Sérvia, 4p.

FIGARO. General Information for TGS Sensors: Technical Information on Usage of TGS Sensors for Toxic and Explosive Gas Leak Detectors. 12 p., 2005. Disponível em: <[http://www.figarosensor.com/products/common\(1104\).pdf](http://www.figarosensor.com/products/common(1104).pdf)>. Acesso em: 17 nov. 2014.

FIGUEIREDO, M. J. P. Optimização de Sensores de Filme Fino Metálico para a Medição de Condutibilidade Térmica. Lisboa. 2010. 161p. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica). Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal.

FINE, G. F. et al. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. **Sensors**, v. 10, n. 6, p. 5469-5502, 2010.

FLORIANO, E. A.; Scalvi, L. V. A.; Sambrano, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 88-93, 2009.

GABER, A. et al. Influence of Calcination Temperature on the Structure and Porosity of Nanocrystalline SnO₂ Synthesized by a Conventional Precipitation method. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 1, p. 81-95, 2014.

GAYA, U. I. **Heterogenous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductors Solids**. New York: Springer Science & Business Media, 2014, 213 p.

GEORGIEV, D. et al. Synthetic Zeolites - Structure, Clasification, Current Trends in Zeolite Synthesis Review. In: **International Science conference**, 2009, Stara

Zagora, Bulgária.

GLATZEL, S.; Well, R. Evaluation of septum-capped vials for storage of gas samples during air transport. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, n. 1-3, p. 307-311, 2008.

GONG, J. W. et al. Environmental Influences on SMO Sensors' Performance. **Sensors & Transducers Magazine**, v. 54, p. 310-319, 2005.

GRAUNKE, T.; Schmitt, K.; Wöllenstein, J. Organic membranes for selectivity enhancement of metal oxide gas sensors. **Journal of Sensors**, v. 2016, p. 1-22, 2016.

GREGG, S. J.; Sing, K. S. W. 2nd Edition. **Adsorption, surface area, and porosity**. Londres: Academic Press INC, 1982. 303p.

HAMOON, H. Z. R. et al. Synthesis and characterization of Co-doped SnO₂/TiO₂ semiconductor nano crystallites via sol-gel method. **Journal of Nano-and Electronic Physics**, v. 3, n. 1, p. 59-66, 2011.

HARIDAS, D.; Gupta, V. Study of collective efforts of catalytic activity and photoactivation to enhance room temperature response of SnO₂ thin film sensor for methane. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 182, p. 741-746, 2013.

HE, Q. et al. Large scale synthesis of flower-like SnO₂ nanostructures via a facile hydrothermal route. **Materials Letters**, v. 113, p. 42-45, 2013.

HEDLEY, C. B.; Saggar, S.; Tate, K. R. Procedure for Fast Simultaneous Analysis of the Greenhouse Gases: Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide in Air Samples. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 11-12, p. 1501-1510, 2006.

HEFTI, M. et al., Adsorption Equilibrium of Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolites ZSM-5 and 13X. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 215-228, 2015.

HERRING, N. P. et al. In: **Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors**. New York, 2013, p. 245-286.

HERRMANN, J. M. et al. Oxygen gas sensing behavior of nanocrystalline tin oxide prepared by the gas phase condensation method. **Nanostructured Materials**, v. 8, n. 6, p. 675-686, 1997.

HSU, L. C. et al. Evaluation of commercial metal-oxide based NO₂ sensors. **Sensor Review**, v. 27, n. 2, p. 121-131, 2007.

HUGON, O. et al. Gas separation with a zeolite filter, application to the selectivity enhancement of chemical sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 67, n. 3, p. 235-243, 2000.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Key World Energy Statistics. 2016. 80p. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>>. Acesso em: 30/01/2017.

JAIN, K; Rashmi; Lakshmikumar, S. T. Preparation of Nanocrystalline Tin Oxide Powder for Gas Sensor Applications. **Journal of Surface Science and Technology**, v. 21, n. 3-4, p. 129-138, 2005.

JAZI, F. S. et al. The Relationship Between the Synthesis and Morphology of SnO₂-Ag₂O Nanocomposite. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 759-764, 2014.

JHA, B.; Singh, D. N. **Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions**. Springer Singapore. v. 78, 1 ed., 2016, 211 p.

KALKREUTH, W. et al. Petrology and Chemistry of Permian Coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v.68, p. 79–116, 2006.

KARACAN, C. O. et al. Coal mine methane: A review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction. **International Journal of Coal Geology**, v. 86, n. 2-3, p. 121-156, 2011.

KARAKURT, I.; Aydin, G.; Aydiner, K. Sources and mitigation of methane emissions by sectors: A critical review. **Renewable Energy**, v. 39, n. 1, p. 40-48, 2012.

KIM, J. C. et al. Tin oxide-based methane gas sensor promoted by alumina-supported Pd catalyst. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 45, n. 3, p. 271-277, 1997.

KISSELL, F. N. **Handbook of Methane Control in Mining**. Department of Health and Human Services, 2006. 184p.

KOGA, H. et al. Uniformly connected conductive networks on cellulose nanofiber paper for transparent paper electronics. **Npg Asia Materials**, v. 6, p. 1-8, 2014.

KRUGER, D.; Franklin, P. The Methane to Markets Partnership: Opportunities for coal mine methane utilization. In: **11th US/North American Mine Ventilation Symposium**: 2006, Penn State Univ, University Pk, PA. p. 3-8.

LABIOSA, A. B. et al. A novel methane sensor based on porous SnO₂ nanorods: room temperature to high temperature detection. **Nanotechnology**, v. 23, n. 45, p. 1-8, 2012.

LICZNERSKI B. Thick-film gas microsensors based on tin dioxide. **Bulletin of the Polish Academy of Sciences**, v. 52, n. 1, p. 37-42, 2004.

LIU, J. et al. Time-dependent oxygen vacancy distribution and gas sensing characteristics of tin oxide gas sensitive thin films. **Sensors and Actuators B-**

Chemical, v. 150, n. 1, p. 330-338, 2010.

LOPEZ, R.; Gomez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 61, n. 1, p. 1-7, 2012.

LU, F. et al. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 66, n. 1-3, p. 225-227, 2000.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 35 p. 1995.

MACHADO, A. S. **Quantificação do Teor de Char e Finos de Coque no Pó de Balão do Alto-Forno por Difração de Raios-X**. Porto Alegre. 2011. 120 p. Mestrado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

MACIEL, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R. Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanocristais e Nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.

MCEWEN, J.; Hayman, J. D.; Yazaydin, A. O. A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon. **Chemical Physics**, v. 412, p. 72–76, 2013.

MEI, L.; Chen, Y.; Ma, J. Gas sensing of SnO₂ nanocrystals revisited: developing ultra-sensitive sensors for detecting the H₂S leakage of biogas. **Scientific Reports**, v. 4, n. 6028, p. 1-8, 2014.

MENDES, P. G. et al. SnO₂ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 3, p. 1-13, 2012.

MILLER, D. R.; Akbar, S. A.; Morris, P. A. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 204, p. 250-272, 2014.

MIN, B-K; Choi, S- D. Undoped and 0.1 wt% Ca-doped Pt-catalyzed SnO₂ sensors for CH₄ detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 108, n. 1, p. 119-124, 2005.

Mine Safety and Health Administration, MSHA. 2001. Rules and Regulations U.S., Federal Register. v.66, n.13. 182 p.

MORENO, E. L.; Rjagopal, K. Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido. **Quimica Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MORTIMER, M. Taylor, P. **The Molecular World: Chemical Kinetics and Mechanism**. Royal Society of Chemistry. 268p., 2002.

NAJE, A. N.; Norry, A. S.; Suhail, A. M. Preparation and Characterization of SnO₂ Nanoparticles. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, p. 7068-7072, 2013.

NANDAN, B. et al. Effect of Pd ion doping in the band gap of SnO₂ nanoparticles: structural and optical studies. **Journal of Nanoparticle Research**, v.15, n.10, 11 p., 2013.

NASRESFAHANI, Sh. et al. Methane gas sensing properties of Pd-doped SnO₂/reduced graphene oxide synthesized by a facile hydrothermal route. **Materials Research Bulletin**, v. 89, p. 161-169, 2017.

NIKMANESH, S. et al. Specific CH₄ gas sensor based on tungsten carbide/SnO₂ core-shell modified interdigitated electrode. In: **Electrical Engineering (ICEE), 21st Iranian Conference on**: Meched, Irã, 2013, p. 1-7.

NR15. 2014. Atividades e operações insalubres, MTE, Brasília. 82 p.

OLIVEIRA, T. G. et al. Adsorção de CO₂ em Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 610-617, 2014.

ORLANDI, M. O. et al. Nanofitas de óxido de estanho: controle do estado de oxidação pela atmosfera de síntese. **Cerâmica**, v. 50, n. 313, p. 58-61, 2004.

OROS, C. et al. Ultra-sensitive NO₂ sensor based on vertically aligned SnO₂ nanorods deposited by DC reactive magnetron sputtering with glancing angle deposition technique. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 223, p. 936-945, 2016.

OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley & Sons, Inc, v.6, 896 p. 2006. Disponível em: <<http://www.ebay.com/ctg/Kirk-Othmer-Encyclopedia-Chemical-Technology-Vol-6-Kirk-Othmer-2004-Hardcover-Revised-/30508082>>.

Acesso em: 19/04/2003.

PAPARGYRI, S. A. et al. Review on the production and synthesis of nanosized SnO₂. **From Nanopowders to Functional Materials**, v. 106, p. 57-62, 2005.

PAYRA, P. A.; Dutta, P. K. Zeolites: A Primer. In: **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 585 p. 2003.

PEVELER, W. J. et al. Detection of explosive markers using zeolite modified gas sensors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 7, p. 2613-2620, 2013.

RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J.; Peres, H. E. M. Sensores de Gás. In: **Sensores: Tecnologias e Aplicações**. São Paulo, 2004, v. 1, p. 267-316.

RANGEL, J. H. G. et al. Síntese e caracterização estrutural de SnO₂ dopado com Ni. **HOLOS**, v. 4, p. 112-127, 2011.

REIS, L. B. dos. Geração de energia Elétrica. 2ª ed. Barueri: Editora Manole LTDA. 2011. 462p.

RESNIK, D. et al. Characterization of integrated thin film Pt heater and temperature sensors on Si platform. **lecon: 2009 35th Annual Conference of IEEE Industrial Electronics**, Vols 1-6, p. 3813-3818, 2009.

RIOS, R. et al. Adsorção Binária de CO₂-CH₄ em Carbono Ativado. 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás 2011, 8p.

RONGSAYAMANONT, C.; Sopajaree, K. Modification of Synthetic Zeolite Pellets from Lignite Fly Ash A: The Pelletization. In: **World of Coal Ash (WOCA)**: Northern Kentucky, USA, 2007.

SAHNER, K. et al. Zeolites - Versatile materials for gas sensors. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 40, p. 2416-2423, 2008.

SENTHILKUMAR, V.; Vickraman, P.; Ravikumar, R. Synthesis of fluorine doped tin oxide nanoparticles by sol-gel technique and their characterization. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.53, n.2, p. 316-321, 2010.

SERGEANT, N. et al. Preparation and characterisation of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 84, n. 2-3, p. 176-188, 2002.

SESHAN K. **Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. Principles, Methods, Equipment and Applications**. Intel Corporation Santa Clara, California, 2002. 619p.

SHALAN, A. E. et al. An investigation on the properties of SnO₂ nanoparticles synthesized using two different methods. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 25, n. 1, p. 303-310, 2014

SHEN, Y. et al. Hydrogen sensors made of undoped and Pt-doped SnO₂ nanowires. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 21-25, 2009.

SHIN-ETSU. Characteristics properties of Silicone Rubber Compounds. Japão, 2005. Disponível em: <http://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/rubber_e.pdf>. Acesso em: 19/01/2015.

SKOOG D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, 1056 p.

SONGOLZADEH, M.; Ravanchi, M. T.; Soleimani, M. Carbon Dioxide Capture and Storage: A General Review on Adsorbents. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**, v. 6, p. 213-220, 2012.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Coal Analysis**. 2ª Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015, 367 p.

STOLF, R. G. **Obtenção de Filmes de SnO₂ com Técnicas de Baixo Custo para Aplicações em Sensores**. São Paulo. 2001. 95 p. Mestrado em Engenharia. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil.

SU, F.; Lu, C. CO₂ capture from gas stream by zeolite 13X using a dual-column temperature/vacuum swing adsorption. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 10, p. 9021-9027, 2012.

SUMAN, P. H. et al. Comparative gas sensor response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄ nanobelts to NO₂ and potential interferents. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 208, p. 122-127, 2015.

SUMAN, P. H. **Caracterização de Nanoestruturas de Óxido de Estanho Como Sensores de Gás**. Araraquara. 2012. 111 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Brasil.

SUMAN, P. H.; Orlandi, M. O. Influence of processing parameters on nanomaterials synthesis efficiency by a carbothermal reduction process. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 5, p. 2081-2088, 2011.

TAMNANLOO, J.; Fatemi, S.; Golmakani, A. Binary Equilibrium Adsorption Data and Comparison of Zeolites with Activated Carbon for Selective Adsorption of CO₂ from CH₄. **Adsorption Science e Technology**, v. 32, p. 707-716, 2014.

TAZIKEH, S. et al. Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles via the Co-precipitation method. **Materials Science-Poland**, v. 32, n. 1, p. 98-101, Jan 2014.

THOMMES, M.; Mitchell, S.; Peres-Ramires, J. Surface and Pore Structure Assessment of Hierarchical MFI Zeolites by Advanced Water and Argon Sorption Studies. The **Journal of Physical Chemistry**. v. 116, p. 18816-18823, 2012.

TRUNG, D. D. et al. Effective decoration of Pd nanoparticles on the surface of SnO₂ nanowires for enhancement of CO gas-sensing performance. **Journal of hazardous materials**, v. 265, p. 124-132, 2014.

TSUTSUNI, K.; Kawai, T.; Yanagihara, T. Adsorption Characteristics of Hydrophobic Zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v.83, p. 217-224, 1994.

U.N. United Nations. Best practice guidance for effective methane drainage and use in coal mines. Economic Commission for Europe Methane to Markets Partnership: ECE Energy Series, 31. 2010. 69p.

URBIZTONDO, M. et al. Zeolite-coated interdigital capacitors for humidity sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 157, p. 450-459, 2011.

U.S. Energy Information Administration (EIA). International Energy Outlook 2016. 290p. Disponível em: <[http://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf)>. Acesso em: 30/01/2017.

USEPA. Guidebook on Coalbed Methane Drainage for Underground Coal Mines. U.S. Environmental Protection Agency, 1999. 46p.

VAN BEKKUM, H. et al. **Studies in Surfaces Science and Catalysis**. Elsevier, 1085p., 2001.

VARSANI, P. et al. Zeolite-modified WO_3 gas sensors - Enhanced detection of NO_2 . **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 160, n. 1, p. 475-482, 2011.

VILASECA, M. et al. Development and application of micromachined Pd/ SnO_2 gas sensors with zeolite coatings. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 133, n. 2, p. 435-441, 2008.

VILASECA, M. et al. Gas detection with SnO_2 sensors modified by zeolite films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 124, n. 1, p. 99-110, 2007.

VILASECA, M. et al. Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors. **Catalysis today**, v. 82, n. 1, p. 179-185, 2003.

VUONG, N. M. et al. Ni_2O_3 -decorated SnO_2 particulate films for methane gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, p. 327-333, 2014.

WANG, X. et al. Synthesis of Mesoporous SnO_2 Spheres and Application in Gas Sensor, **European Journal of Inorganica Chemistry**, v. 2014, n. 1, p. 863-869, 2014.

WANG, C. et al. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. **Sensors**, v. 10, n. 3, p. 2088-2106, 2010.

WATSON, J.; Ihokura, K.; Coles, G. S. V. THE TIN DIOXIDE GAS SENSOR. **Measurement Science & Technology**, v. 4, n. 7, p. 711-719, 1993.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1-2, p. 175-188, Jun 2000.

WONGSAPROM, K.; Bornphotsawatkun, R.-A.; Swatsitang, E. Synthesis and characterization of tin oxide (SnO_2) nanocrystalline powders by a simple modified sol-

gel route. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 114, n. 2, p. 373-379, 2014.

XIONG, Y. et al. Effective CO₂ detection based on LaOCl-doped SnO₂ nanofibers: Insight into the role of oxygen in carrier gas. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 241, p. 725-734, 2017.

XU, X.; Wang, J.; Long, Y. Zeolite-based materials for gas sensors. **Sensors**, v. 6, n. 12, p. 1751-1764, 2006.

YAMAZOE, N.; Sakai, G.; Shimano, K. Oxide semiconductor gas sensors. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 7, n. 1, p. 63-75, 2003.

YANG, H. et al. Synthesis of vanadium-doped SnO₂ nanoparticles by chemical coprecipitation method. **Materials Letters**, v. 57, n. 20, p. 3124-3127, 2003.

YU, L. et al., Synthesis of binderless zeolite X microspheres and their CO₂ adsorption properties. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 188-195, 2013.

YAYA, A. et al. Layered Nanomaterials – A Review. **Global Institute for Research & Education**, v. 1, n. 2, p. 32-41, 2012.

ZHANG, M. et al. Response time and mechanism of Pd modified TiO₂ gas sensor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 17, p. 149-154, 2014.

ZHANG, J. et al. Reactive-Template Fabrication of Porous SnO₂ Nanotubes and Their Remarkable Gas-Sensing Performance. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 16, p. 7893-7898, 2013.

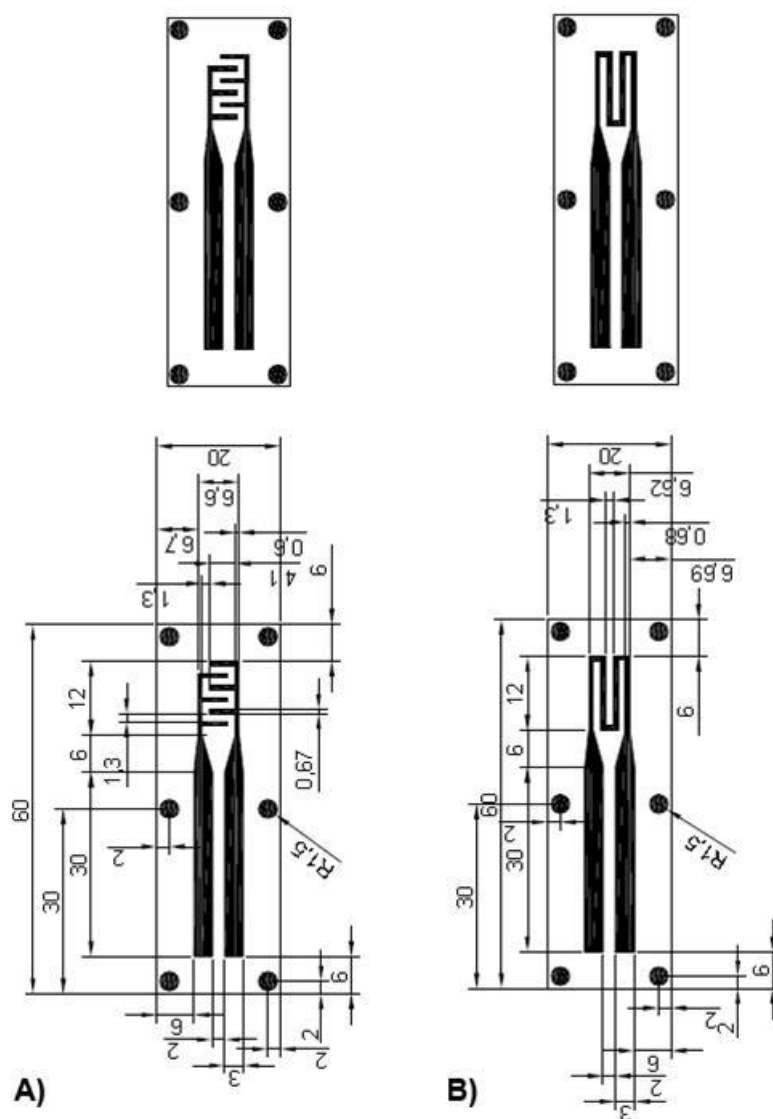
ZHANG, J.; Gao, L. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. **Journal of solid state chemistry**, v. 177, n. 4, p. 1425-1430, 2004.

ZHENG, Y.; LI, X.; Dutta, P. K. Exploitation of Unique Properties of Zeolites in the Development of Gas Sensors. **Sensors**, v. 12, n. 4, p. 5170-5194, 2012.

APÊNDICES

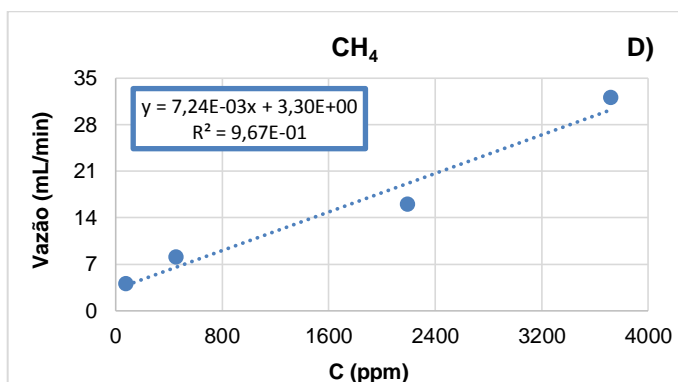
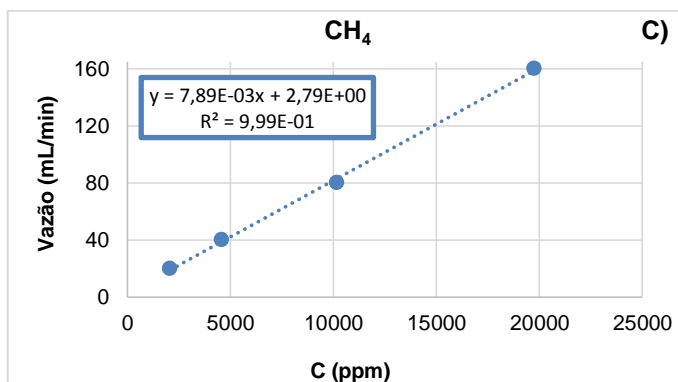
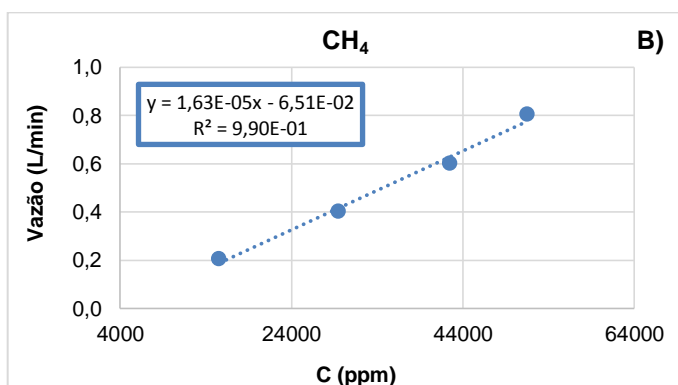
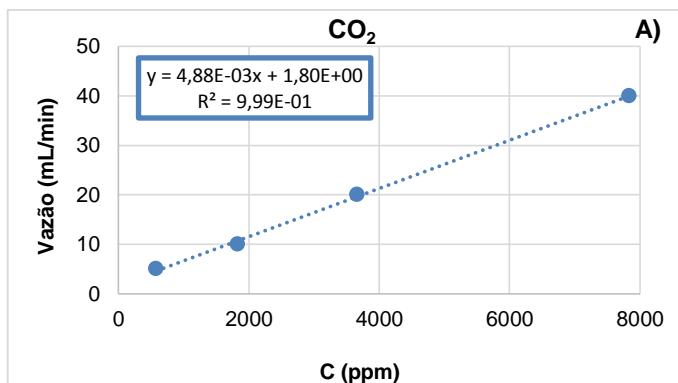
Apêndice 1

Projeto para confecção das máscaras para deposição por *sputtering*: Em a) Eletrodo e b) Aquecedor.



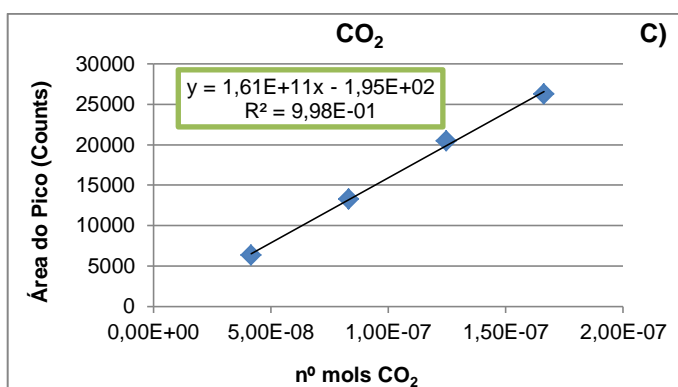
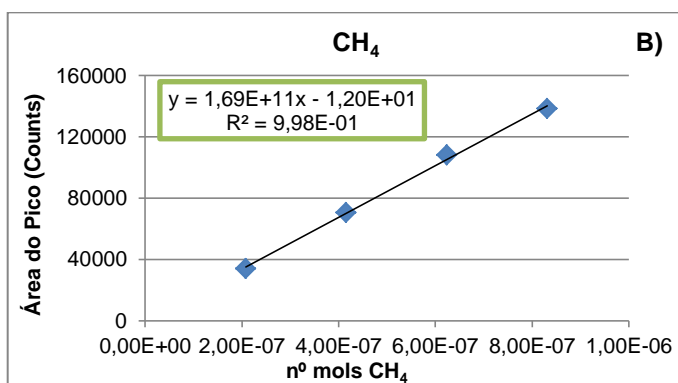
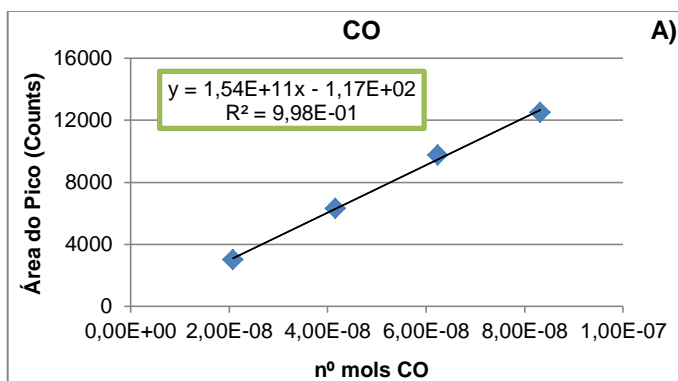
Apêndice 2

Curvas para calibração dos controladores de fluxo mássicos para os testes com o sensor utilizando as misturas gasosas padrão C e D. Em a) CO_2 (5-40 mL min^{-1}), b) CH_4 (0,2-0,8 L min^{-1}), c) CH_4 (20-160 mL min^{-1}) e d) CH_4 (4-32 mL min^{-1}).

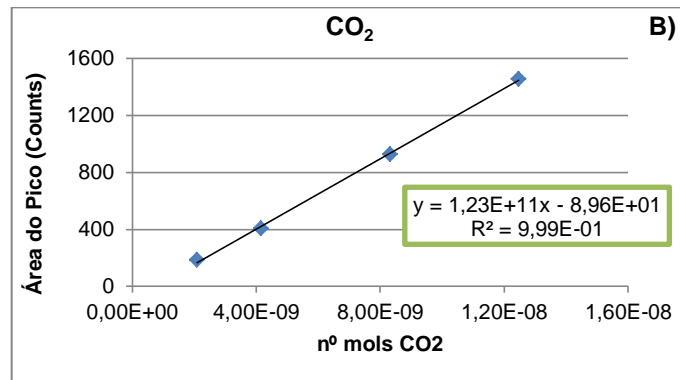
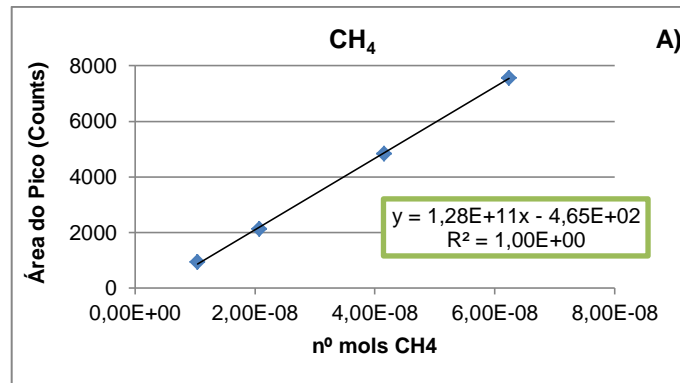


Apêndice 3

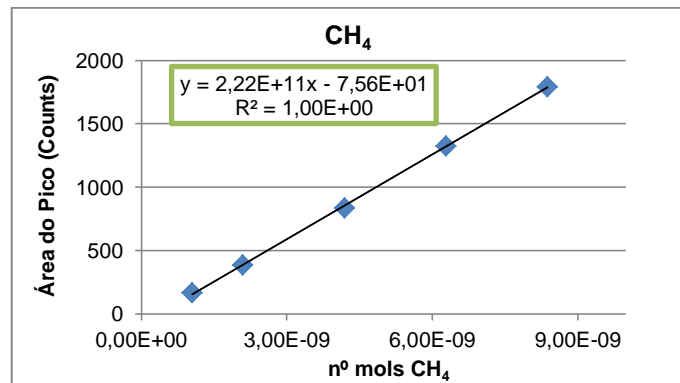
Curva de calibração da mistura gasosa padrão A concentrada. Em a) CO, b) CH₄ e c) CO₂.



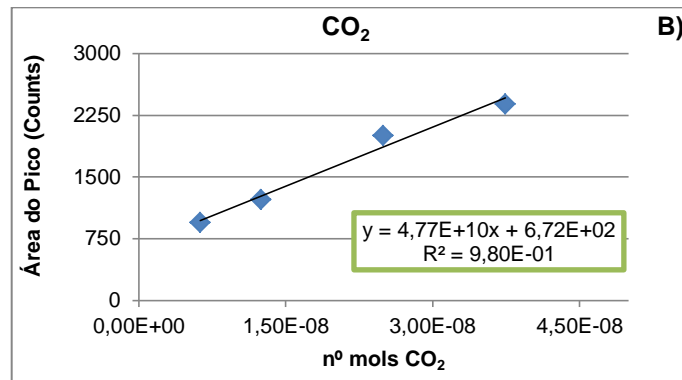
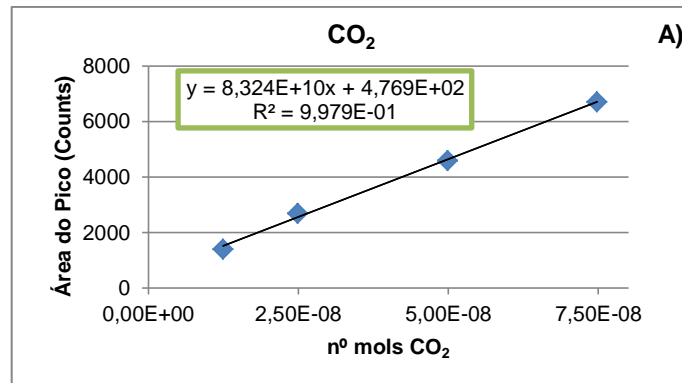
Curva de calibração da mistura gasosa padrão B diluído 10x. Em a) CH₄ e b) CO₂.



Curva de calibração da mistura gasosa padrão B concentrado para o CH₄.

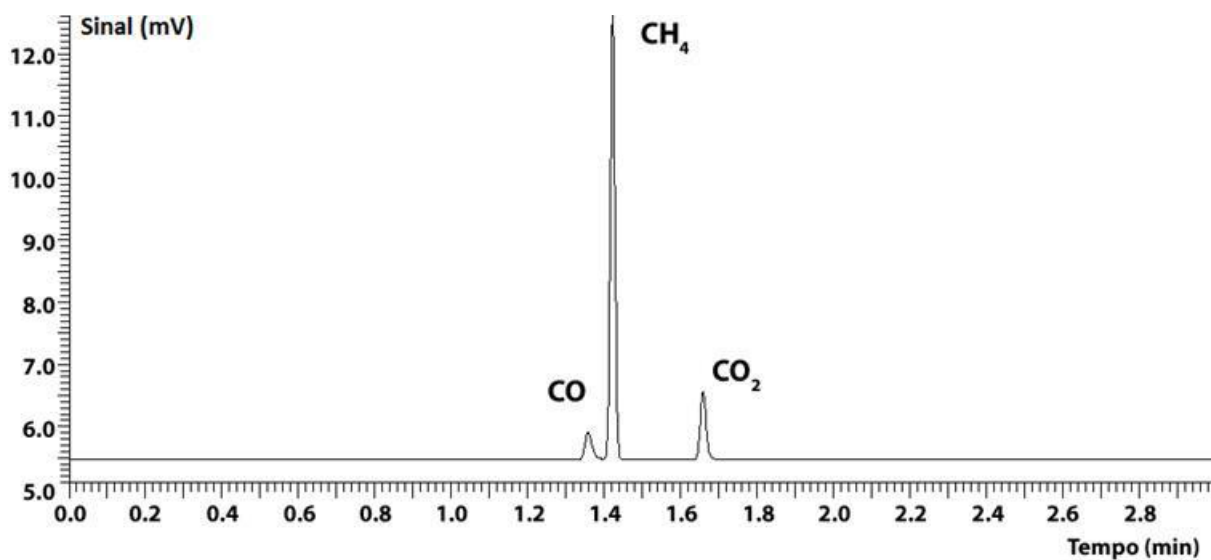


Curva de calibração da mistura gasosa padrão C para CO₂. Em a) 25x diluído e b) 50x diluído.

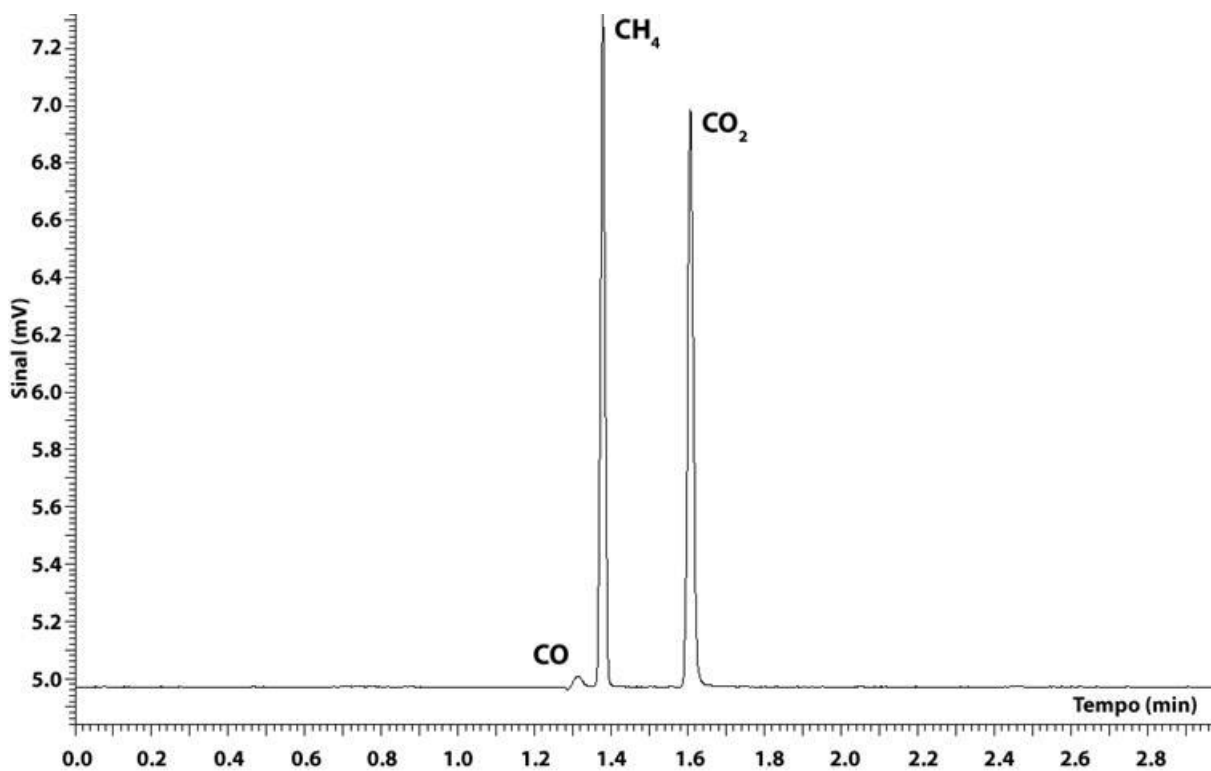


Apêndice 4

Cromatograma da mistura padrão A diluída 10X.



Cromatograma de amostra real de mina de carvão.



Apêndice 5

Concentração e recuperação do gás padrão utilizado nos testes de coleta e estocagem nos frascos coletores.

Frasco	Tempo	CO		CH ₄		CO ₂		CO	CH ₄	CO ₂
	(h)	C (ppm)	dp (%)	C (ppm)	dp (%)	C (ppm)	dp (%)	% Recuperação		
Reator	0	5.000		50.000		10.000				
VC_R	0,5	2.378	10	21.407	11	4.822	7	48	43	48
	24	57	9	0		676	1	1	0	7
	48	54	10	0		622	4	1	0	6
	120	64	15	0		619	4	1	0	6
FA_TS	0,5	5.229	3	48.893	3	10.035	3	105	98	100
	24	5.185	2	47.984	2	8.589	1	104	96	86
	48	5.000	3	45.885	4	7.575	7	100	92	76
	120	4.919	1	43.739	1	5.389	3	98	87	54
Reator	0	591	11	6.331	12	1.171	5			
FA_S	0,5	588	0	6.241	0	1.198	1	99	99	102
	24	564	1	5.560	2	1.013	2	95	88	86
	48	561	1	5.162	2	881	3	95	82	75
	120	517	3	3.921	7	649	2	87	62	55
Reator	0	633	7	6.809	8	1.266	9			
FA_BR	0,5	638	7	6.856	8	1.293	9	101	101	102
	24	651	4	6.836	4	1.301	4	103	100	103
	48	677	5	6.951	3	1.308	4	107	102	103
	96	659	8	6.832	7	1.287	7	104	100	102
	240	678	5	6.594	0	1.316	13	107	97	104

(continuação)

Frasco	Tempo	CO		CH ₄		CO ₂		CO	CH ₄	CO ₂
	(h)	C (ppm)	dp (%)	C (ppm)	dp (%)	C (ppm)	dp (%)	% Recuperação		
	0,5	664	1	7.174	2	1.334	2	105	105	105
	24	657	0	7.066	1	1.316	1	104	104	104
EX_BR	48	663	4	7.119	4	1.330	4	105	105	105
	96	643	3	6.914	3	1.276	4	102	102	101
	240	617	9	6.601	9	1.221	9	98	97	96

Apêndice 6

Concentração e recuperação do CO₂ de solo nos testes de coleta e estocagem nos frascos coletores.

Frasco	Tempo		CO ₂	
	(h)	C (ppm)	dp (%)	% Recuperação
Campânula	0	1.186	8	
	0,5	1.229	1	104
FA_S	24	990	3	84
	48	867	4	73
	120	662	3	56
Campânula	0	1.765	5	
	0,5	1.802	2	99
FA_BR	24	1.824	1	98
	48	1.720	2	97
	120	1.692	2	98

Apêndice 7

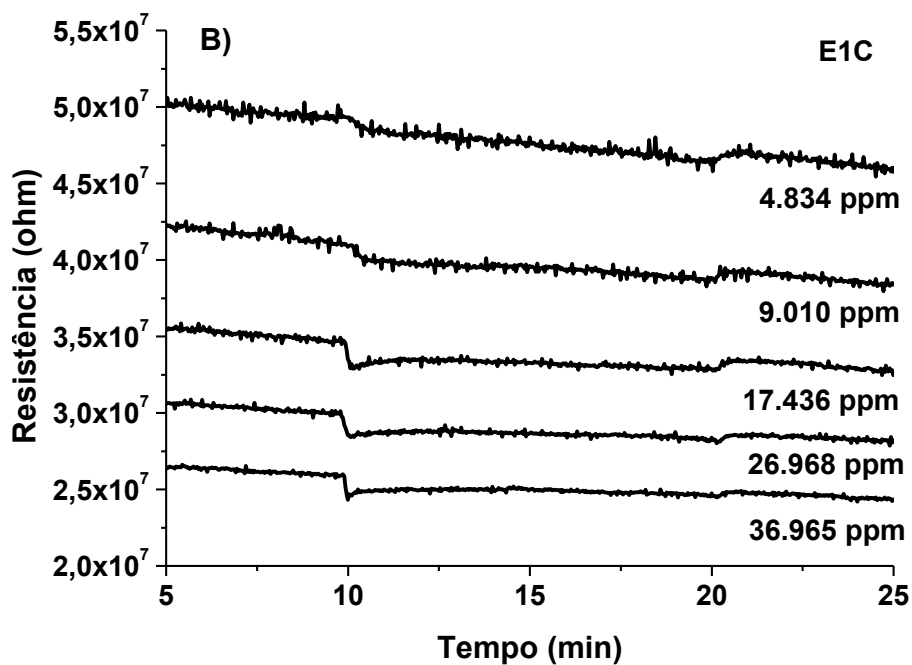
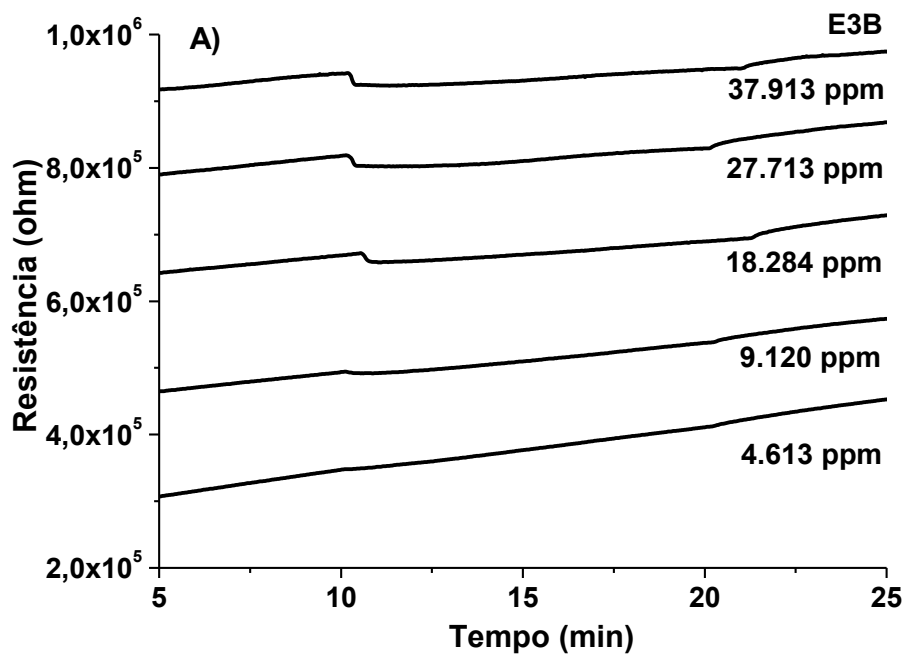
Descrição e estimativa de custos dos frascos coletores utilizados.

Código	Nome	Capacidade	Composição	Composição	Custo	Fornecedor
	Comercial	mL	Frasco	Septo	*R\$	
VC-R	Vacutainer®	4	Polímero	Borracha	88,00	Biocon
EX_BR	Exetainer®	12	Borosilicato	PTFE/Silicone e borracha butílica	1.206,00	LABCO, UK
FA_TS	Frasco Alternativo	12	Borosilicato	Silicone Φ 11 mm	173,00	Hach / Supelco
FA-S	Frasco Alternativo	12	Borosilicato	PTFE/Silicone Φ 11 mm	342,00	Hach / Supelco
FA-BR	Frasco Alternativo	12	Borosilicato	PTFE/Silicone Φ 13 mm e PTFE/borracha butílica Φ 13 mm	571,00	Hach / Supelco

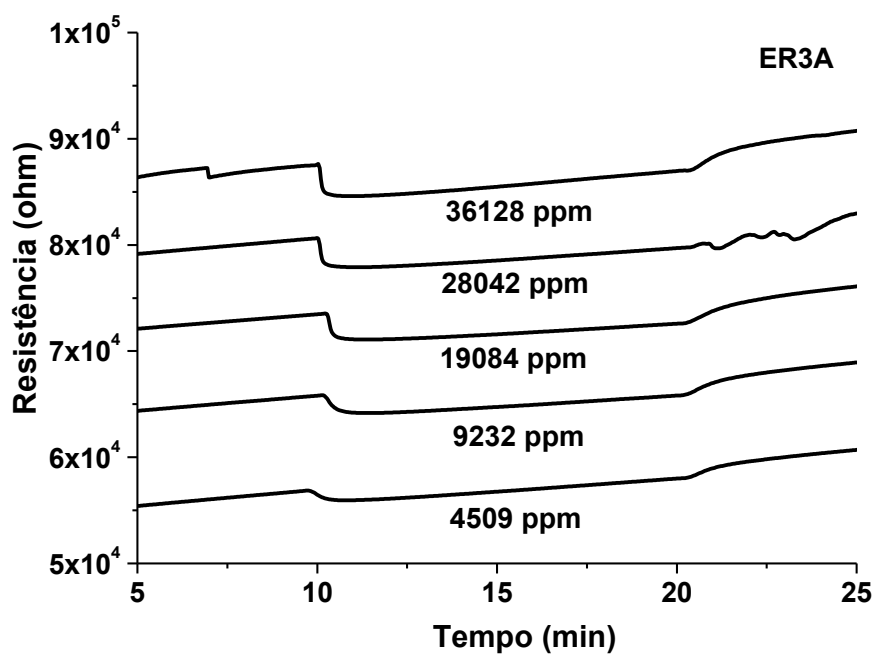
*Custo calculado para 100 unidades.

Apêndice 8

Curva de resposta para diferentes sensores de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄ no ar sintético a 0,1 V e 20 °C. Em a) E3B e b) E1C.



Curva de resposta para o sensor ER3A de nanopartículas de SnO₂ a diferentes concentrações de CH₄ no ar sintético a 0,1 V e 20 °C.



Apêndice 9

Monitoramento da concentração do sensor ER4A por cromatografia a gás durante os 10 min de exposição a ~20.000 ppm de CH₄.

