

Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA  
Engenharia de Energia

## **Estudo de dióxido de estanho nanoestruturado aplicado em nanosensores de gás**

**Autor: Priscila Cândida Duarte Gonçalves**  
**Orientador: Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla**

Brasília, DF  
2015



Priscila Cândida Duarte Gonçalves

## **Estudo de dióxido de estanho nanoestruturado aplicado em nanosensores de gás**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Universidade de Brasília - UnB

Faculdade UnB Gama - FGA

Orientador: Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Mauricio Muñoz Arboleda

Brasília, DF

2015

---

Priscila Cândida Duarte Gonçalves

Estudo de dióxido de estanho nanoestuturado aplicado em nanosensores de gás/ Priscila Cândida Duarte Gonçalves. – Brasília, DF, 2015-71 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA , 2015.

1. Nanosensores. 2. Dióxido de Estanho. I. Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla. II. Universidade de Brasília. III. Faculdade UnB Gama. IV. Estudo de dióxido de estanho nanoestuturado aplicado em nanosensores de gás

CDU

---

Priscila Cândida Duarte Gonçalves

## **Estudo de dióxido de estanho nanoestruado aplicado em nanosensores de gás**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Trabalho aprovado. Brasília, DF, 10 de dezembro de 2015:

---

**Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo  
Falla**  
Orientador

---

**Prof. Dr. Daniel Mauricio Muñoz  
Arboleda**  
Co-orientador

---

**Dr. Márcio Talhavini - DPF, DF**  
Convidado

---

**Prof. Dr. Rodrigo Muñoz Meneses -  
UnB, FGA**  
Convidado

Brasília, DF  
2015

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e pela graça de possuir saúde.

Agradeço especialmente a minha família. Aos meus pais, Angélica e Antônio Augusto, os quais mesmo distantes, oferecem o apoio necessário para minha formação e incentivo constante no prosseguimento dos meus estudos. E, além disso, por serem sempre meu porto seguro. Às minhas irmãs, Sara e Amaralina, pelo convívio diário que mesmo com constantes desentendimentos se mostra repleto de amor. Agradeço-lhes também pela trocas de computador e diversos outros favores que contribuíram para a confecção desse trabalho

Aos bons amigos que a vida me deu com quem eu posso sempre contar. Agradeço pelos momentos de distração, pelas conversas, conselhos e revisões desse trabalho.

Aos meus colegas de curso pela compreensão, e cooperação durante a realização deste trabalho. Em especial à Luiza e ao Eduardo pelas constantes ajudas para conclusão desse trabalho e ao André Luiz da Silva pelas caracterizações, revisões, ajudas e por sempre se mostrar prestativo.

Agradeço especialmente à Professora Maria del Pilar, pela orientação, competência, caráter, ensinamentos transmitidos e oportunidades concedidas ao longo dos últimos 3 anos de projeto.

Ao professor Daniel Muñoz pela atenção, orientação, estimulando o melhoramento do trabalho escrito, demonstrando paciência e interesse quando lhe procurei.

Aos professores Dr. Henrique Peres, da Escola Politécnica da USP e ao Dr. Márcio Talhavini, laboratório de criminalística da Polícia Federal, pela disponibilidade e prestabilidade em sempre ajudar nas caracterizações e apoio durante a realização do trabalho.

E por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

# Resumo

Sensores de gases têm grande influência em muitas áreas importantes, como o monitoramento ambiental, segurança social e pública. O monitoramento de gases e a detecção de sua composição, têm recebido especial atenção. O dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), dopado ou não com elementos de transição, vem sendo preparado por diferentes técnicas e empregado em células solares, dispositivos óptico-eletrônicos, displays de cristal líquido, catalisadores e sensores de gases. Neste trabalho nanosensores de  $\text{SnO}_2$ , dopados com Pr e Tb (terras raras), foram eletricamente testados na presença dos gases GNV, GLP e  $\text{CO}_2$ . Para tanto, nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e dopados com sais de Pr e Tb nas concentrações de 3, 5 e 10 mol%. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e área superficial específica analisada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Diante dos resultados foi possível verificar que o uso das terras raras como dopantes aumentou a superfície de contato do  $\text{SnO}_2$ , fazendo as partículas diminuírem de 34 nm para 8 nm com o aumento da concentração dos dopantes. Os gases utilizados foram coletados e submetidos a FTIR. Por fim, as nanopartículas foram depositadas sobre substrato de alumina usando o método *painting coating* e em sequência caracterizadas eletricamente, pelo equipamento B1500A *Semiconductor Device Analyzer* da Agilent, com medições das curvas IxV, para determinar o tipo de sensor e Rxt para verificar o comportamento resistivo dos sensores à temperatura ambiente na presença dos gases de teste. Melhoras significativas nas propriedades dos sensores foram observadas nas amostras dopadas. Podem-se destacar melhorias nas propriedades de seletividade, sensibilidade, tempo de resposta e de recuperação para os testes de variação de condutância realizados com os gases de interesse. Contudo, as mudanças não foram significativas para que os sensores possam operar à temperatura ambiente já que a condutividade foi baixa e a resistência elevada.

**Palavras-chaves:** Nanosensores, Nanopartículas, Dióxido de Estanho, Pechini, Gás.

# Abstract

Gas sensors have great influence in many important areas, such as, environmental monitoring, social and public security. The gases monitoring and the detection of its composition have received a special attention. The tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ), doped or not with transition elements has been prepared by different methods and employed in solar cells, optical-electronic devices, liquid crystal displays, catalysts and gas sensors. In this work, nanoparticles  $\text{SnO}_2$ , doped with Pr or Tb (rare earth) were electrically tested for gases CNG, LPG and  $\text{CO}_2$ . For this, nanoparticles of  $\text{SnO}_2$  were synthesized by Pechini method and doped with salts of Pr or Tb at concentrations of 3, 5 e 10 mol%. The synthesized samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and specific surface area analyzed by Brunauer, Emmett e Teller (BET) method. From the results it was possible to verify that the use of rare earths as doping increased the contact surface of  $\text{SnO}_2$ , causing the particles to decrease from 34 nm to 8 nm with increasing doped concentration. The used gases were collected and analyzed by FTIR. Finally, the nanoparticles were deposited on alumina substrate using the method *painting coating* and in sequence electrically characterized by the equipment B1500A *Semiconductor Device Analyzer* of Agilent to curve measurements IxV, to determine the type of sensor and Rxt to check the resistive behavior of the sensors at room temperature in the presence of the test gases. Significant improvements were observed on sensors made with doped samples. It may be noted improvements on selectivity and sensitivity properties, response and recovery time for conductance variation tests with the gases of interest. However, the changes were not significant so that the sensors could operate at room temperature, as the conductivity was low and the resistance high.

**Key-words:** Nanosensor, tin oxide, nanoparticles, Pechini, Gas.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática das etapas do sensoriamento de gases. Fonte: ERANNA (2012) com modificações. . . . .	21
Figura 2 – Tipos de sensores de óxidos de metal. Fonte: ERANNA (2012) com modificações. . . . .	22
Figura 3 – (a) Litografia das trilhas interdigitadas para os substratos. (b) Perfil em corte de um substrato. Fonte: FALLA (2004). . . . .	23
Figura 4 – Célula unitária do SnO <sub>2</sub> . Os círculos maiores representam os átomos de oxigênio enquanto os menores representam os de estanho. Fonte: FALLA (2004). . . . .	25
Figura 5 – Reações envolvidas na síntese do precursor polimérico. Fonte: MACIEL <i>et al</i> (2003). . . . .	28
Figura 6 – Ciclo do tratamento térmico para síntese de nanopartículas. Fonte: FALLA (2004). . . . .	28
Figura 7 – Fluxograma da Síntese de Nanopartículas pelo Método Pechini. Fonte: FALLA (2004). . . . .	29
Figura 8 – Solução aquosa de citrato de estanho. Fonte: Própria (2015). . . . .	33
Figura 9 – Processo de lavagem e filtragem do Citrato de SnO <sub>2</sub> . Fonte: Própria (2015). . . . .	33
Figura 10 – Teste com nitrato de prata (a) amostra com alta concentração de cloro (b) amostra com menor concentração de cloro. Fonte: Própria (2015). . . . .	34
Figura 11 – Amostra de citrato de estanho (a) filtrado (b) seco e desagregado. Fonte: Própria (2015). . . . .	34
Figura 12 – Precursor polimérico, SnO <sub>2</sub> não dopado. Fonte: Própria (2015). . . . .	35
Figura 13 – Cloreto de Praseodímio e Nitrato de Térbio. Fonte: Própria (2015). . . . .	36
Figura 14 – Amostras de SnO <sub>2</sub> tratadas termicamente. Fonte: Própria (2015). . . . .	36
Figura 15 – Bolsa para coleta de gases da RESTEK. Fonte: Própria (2015). . . . .	37
Figura 16 – Posto de abastecimento GNV. Fonte: Própria (2015). . . . .	38
Figura 17 – Deposição de material no substrato usando um pincel. Fonte: Própria (2015). . . . .	39
Figura 18 – Substratos sobre cadinhos para tratamento térmico. Fonte: Própria (2015). . . . .	39
Figura 19 – Nanosensores prontos. (a) Nanosensor de SnO <sub>2</sub> dopado com Pr. (b) Nanosensor de SnO <sub>2</sub> dopado com Tb. (c) Nanosensor de SnO <sub>2</sub> puro. Fonte: Própria (2015). . . . .	40
Figura 20 – Difratorômetro D8 DISCOVER. Fonte: Própria (2015). . . . .	41
Figura 21 – Espectrômetro da Thermo Scientific. Fonte: Própria (2015). . . . .	42



Figura 22 – Camara de gases usada no espectrômetro da Thermo Scientific <sup>TM</sup> . Fonte: Própria (2015). . . . .	42
Figura 23 – (a) Dispositivo Raman GEMINI. (b) Caracterização sendo realizada com o uso do equipamento GEMINI. Fonte: Própria (2015). . . . .	43
Figura 24 – Equipamento utilizado para análise da área superficial específica. Fonte: <a href="http://www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=1534">www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=1534</a> . . . . .	44
Figura 25 – B1500A - <i>Semiconductor Device Analyzer</i> . Fonte: Própria (2015). . . . .	44
Figura 26 – Acessório B1500A opt A5F. Fonte: Própria (2015). . . . .	45
Figura 27 – Dispositivo para injeção de gases. Fonte: Própria (2015). . . . .	45
Figura 28 – Esquema do sistema de injeção de gases. Fonte: Falla (2010). . . . .	46
Figura 29 – Camara de ensaio de gases. Fonte: Própria (2015). . . . .	46
Figura 30 – Esquema dos contactores eletrônicos. Fonte: Própria (2015). . . . .	47
Figura 31 – Difratoograma de raios X de SnO <sub>2</sub> puro. Fonte: Própria (2015). . . . .	48
Figura 32 – Difratoograma de raio X dos pós a base de Sn <sub>2</sub> contendo: (a) Pr a con- centrações de 3, 5 e 10%; (b) Tb a concentrações de 3, 5 e 10%. Fonte: Própria (2015). . . . .	49
Figura 33 – Espectro de FTIR para SnO <sub>2</sub> puro. Fonte: Própria (2015). . . . .	50
Figura 34 – Espectro de FTIR para SnO <sub>2</sub> dopado com: (a) Pr a concentrações de 3, 5 e 10%; (b) Tb a concentrações de 3, 5 e 10%. Fonte: Própria (2015). . . . .	51
Figura 35 – Espectro de FTIR para GNV. Fonte: Própria (2015). . . . .	52
Figura 36 – Espectro de FTIR para GLP. Fonte: Própria (2015). . . . .	52
Figura 37 – Espectro de FTIR para CO <sub>2</sub> . Fonte: Própria (2015). . . . .	53
Figura 38 – Espectro Raman para SnO <sub>2</sub> dopado com Tb a concentrações de 3, 5 e 10%. Fonte: Própria (2015). . . . .	54
Figura 39 – Espectro Raman para SnO <sub>2</sub> puro e dopado com Pr a concentrações de 3, 5 e 10%. Fonte: Própria (2015). . . . .	54
Figura 40 – Cuvas I x V do SnO <sub>2</sub> para as seguintes concentrações de dopantes: (a) 3% de Pr; (b) 3% de Tb (c) 5% de Pr (d) 5% de Tb (e) 10% de Pr (f) 10% de Tb. Fonte: Própria (2015). . . . .	56
Figura 41 – Cuva I x V do SnO <sub>2</sub> puro, antes da realização dos testes com gases. Fonte: Própria (2015). . . . .	57
Figura 42 – Teste variação de resistência com GNV em SnO <sub>2</sub> puro. Fonte: Própria (2015). . . . .	58
Figura 43 – Teste variação de resistencia com GNV em SnO <sub>2</sub> dopado com Pr. Fonte: Própria (2015). . . . .	59
Figura 44 – Teste variação de resistência com GNV em SnO <sub>2</sub> dopado com Tb. Fonte: Própria (2015). . . . .	59
Figura 45 – Teste variação de resistencia com GLP em SnO <sub>2</sub> puro. Fonte: Própria (2015). . . . .	61

Figura 46 – Teste variação de resistencia com GLP em SnO <sub>2</sub> dopado com Pr. Fonte: Própria (2015). . . . .	61
Figura 47 – Teste variação de resistencia com GLP em SnO <sub>2</sub> dopado com Tb. Fonte: Própria (2015). . . . .	62
Figura 48 – Teste variação de resistencia com CO <sub>2</sub> em SnO <sub>2</sub> puro. Fonte: Própria (2015). . . . .	63
Figura 49 – Teste variação de resistencia com CO <sub>2</sub> em SnO <sub>2</sub> dopado com Pr. Fonte: Própria (2015). . . . .	63
Figura 50 – Teste variação de resistencia com CO <sub>2</sub> em SnO <sub>2</sub> dopado com Tb. Fonte: Própria (2015). . . . .	64

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Amostras sintetizadas. Fonte: Própria (2015). . . . .	37
Tabela 2 – Principais grupos funcionais do espectro de FTIR para SnO <sub>2</sub> . Fonte: Própria (2015). . . . .	51
Tabela 3 – Principais grupos funcionais do espectro de FTIR para SnO <sub>2</sub> dopado. Fonte: Própria (2015). . . . .	52
Tabela 4 – Tamanho médio e de área superficial específica das amostras de SnO <sub>2</sub> . Fonte: Própria (2015). . . . .	55
Tabela 5 – Características de uma das injeções de GNV nos nanosensores. Fonte: Própria (2015). . . . .	60
Tabela 6 – Características de uma das injeções de GLP nos nanosensores. Fonte: Própria (2015). . . . .	62
Tabela 7 – Características de uma das injeções de CO <sub>2</sub> nos nanosensores. Fonte: Própria (2015). . . . .	65

# Lista de abreviaturas e siglas

NTEC	Laboratório de Nanotecnologia da FGA
FGA	Faculdade UnB Gama
NEMS	Nano Electro Mechanical Systems
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
DRX	Difração de Raios-X
$S_{BET}$	Área Superficial Específica pelo método BET
BET	Método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller
LED	Diodo Emissor de Luz
TR	Terra Rara
EPI	Equipamento de Proteção Individual
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GNV	Gás Natural Veicular
ANP	Agência Nacional de Petróleo e Gás

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	Descrição do Problema	14
1.2	Justificativa	15
1.3	Objetivos	17
1.4	Organização do Trabalho	18
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>19</b>
2.1	Sensores de Gás	19
2.1.1	Sensibilidade e Seletividade	23
2.1.2	Temperatura de Operação	23
2.1.3	Tempos de Resposta e de Recuperação	24
2.2	Dióxido de Estanho	24
2.3	Terras Raras	25
2.4	Materiais Nanoestruturados	26
2.5	Método dos Precursores Poliméricos - Método Pechini	27
2.6	Caracterização	30
2.7	Conclusões do Capítulo	30
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>32</b>
3.1	Reagentes Utilizados	32
3.2	Síntese do SnO <sub>2</sub>	32
3.2.1	Citrato de Estanho	33
3.2.2	Precursor polimérico	34
3.2.3	Dopagem com Terras Raras	35
3.2.4	Tratamento Térmico	36
3.3	Materiais Sintetizados	36
3.4	Coleta de Gases	37
3.4.1	Gás Natural Veicular	37
3.4.2	Gás Liquefeito de Petróleo	38
3.4.3	Gás CO <sub>2</sub>	38
3.5	Preparação dos Nanosensores	39
3.6	Caracterização Estrutural	40
3.6.1	Difração de Raios X	40
3.6.2	Espectroscopia Infravermelho	41
3.6.2.1	Amostras Sólidas	42
3.6.2.2	Amostras Gasosas	42

3.6.3	Espectroscopia Raman . . . . .	43
3.6.4	Área superficial . . . . .	43
<b>3.7</b>	<b>Caracterização Elétrica . . . . .</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS . . . . .</b>	<b>48</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização Estrutural . . . . .</b>	<b>48</b>
4.1.1	Difração de Raios-X (DRX) . . . . .	48
4.1.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) . . .	50
4.1.2.1	Amostras Sólidas . . . . .	50
4.1.2.2	Amostras Gasosas . . . . .	52
4.1.3	Espectroscopia Raman . . . . .	53
4.1.4	Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ) . . . . .	54
<b>4.2</b>	<b>Caracterização Elétrica . . . . .</b>	<b>55</b>
4.2.1	<i>Sweep</i> - Curva Corrente x Tensão (I x V) . . . . .	55
4.2.2	<i>Sampling</i> - Curva Resistência x Tempo . . . . .	57
4.2.2.1	GNV . . . . .	58
4.2.2.2	GLP . . . . .	60
4.2.2.3	CO <sub>2</sub> . . . . .	62
<b>4.3</b>	<b>Conclusões do Capítulo . . . . .</b>	<b>65</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>68</b>

# 1 Introdução

O presente trabalho é uma monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília. O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Nanotecnologia (N-TEC) da Universidade de Brasília, campus Gama, em parceria com o Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e com o Laboratório de Criminalística do Departamento de Polícia Federal DF (DPF-DF).

Este capítulo apresenta uma síntese da abrangência do trabalho, mostrando a importância do tema proposto no intuito de expor ao leitor a descrição do problema, a justificativa da temática abordada, os objetivos gerais e específicos e, por fim, uma descrição da organização deste trabalho.

## 1.1 Descrição do Problema

O meio ambiente muda, continuamente, devido a causas naturais, como os terremotos, as inundações e as fortes tempestades. O homem tem pouco ou nenhum controle sobre essas mudanças, porém, sua ação tem interferido sobre elas. Devido ao aumento da população e do consumo de forma geral, as emissões de poluentes atingiram altos níveis, causando diversos problemas ambientais, dentre eles a poluição de rios, chuvas ácidas, aquecimento global, acidentes ambientais e poluição urbana do ar.

Nas últimas décadas, o desenvolvimento industrial e, assim, a alta demanda por energia, tem sido responsável pelo aumento dos níveis de poluição ambiental. Junto à grande quantidade de veículos movidos a combustíveis fósseis, a indústria, durante a combustão de derivados de petróleo e carvão, lança no ar compostos ambientalmente poluentes como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, entre outros elementos nocivos à saúde.

O ar é elemento essencial para a sobrevivência humana. Os gases emitidos na obtenção de energia não são apenas poluentes ambientais, mas também são tóxicos para diversas formas de vida. Entre os gases tóxicos pode-se citar o propano ( $C_3H_8$ ) e o butano ( $C_4H_{10}$ ) presentes no gás liquefeito de petróleo (GLP), popularmente conhecido como gás de cozinha. E ainda alguns hidrocarbonetos leves que, associados ao metano ( $CH_4$ ) e etano ( $C_2H_6$ ) formam o gás natural veicular GNV. Esses são gases que além de tóxicos são inflamáveis (SANTOS, 2002).

Nos últimos anos, o uso do gás natural veicular (GNV), que era visto como produto de segunda categoria entre os combustíveis fósseis, aumentou, conseqüentemente, gerando uma maior oferta e demanda. Isso pelo fato de ele ter se mostrado uma fonte

energética limpa e versátil que pode substituir a eletricidade nas residências e estabelecimentos comerciais, o óleo combustível no setor industrial, a gasolina e o diesel no setor de transportes, e o carvão para a geração termelétrica com elevada eficiência e menores impactos, devido a menor emissão de poluentes no processo de combustão. Além disso, o GNV favorece maior durabilidade aos equipamentos que o utilizam (PRAÇA, 2003).

Diante deste cenário, é visível a necessidade de controlar, de mensurar e de caracterizar a presença de gases tóxicos e poluentes no ar. O uso de sensores para detectar vazamentos tanto no transporte quanto em instalações, e também para o controle e o monitoramento de emissões industriais de maneira mais prática, rápida e precisa, tem se tornado indispensável (JIMÉNEZ-CADENA *et al*, 2007).

## 1.2 Justificativa

O controle de emissões industriais e veiculares, a segurança e o monitoramento ambientais têm se tornado cada vez mais necessários. Isso tem aumentado o interesse na detecção de gases e na determinação de sua composição. Dessa forma, os sensores de gases têm diversas aplicações e grande demanda, seja para o controle e mitigação da poluição ambiental e das emissões industriais, ou até mesmo para a proteção e a segurança onde há riscos de vazamentos de gases inflamáveis e/ou tóxicos, entre outras aplicações (JIMÉNEZ-CADENA *et al*, 2007).

Os primeiros sensores, os catalíticos de combustão, surgiram por volta de 1920. Hoje é possível encontrar no mercado diferentes modelos de sensores como os de condutividade térmica, catalíticos, infravermelho, eletroquímicos e semicondutores, sendo esse último um modelo bastante estudado pela microeletrônica, mostrando-se como uma solução promissora para o melhoramento dos dispositivos. Segundo Maciel *et al* (2003), o fenômeno de barreira eletrônica, que consiste na absorção de substâncias pela superfície de óxidos, foi descoberto em 1952. Logo em seguida, o efeito da transferência de carga entre absorvato e o óxido semicondutor foi estudado. Apenas uma década depois esses óxidos semicondutores foram usados como sensores de gases.

De acordo com Conté-de Jesús *et al* (2003), os sensores de gás semicondutores são dispositivos que operam através da absorção de substâncias gasosas na superfície de um óxido semicondutor, geralmente aquecida entre 200° e 500°C, depositado sobre um fino filme de material condutor. O óxido sofre uma oxidação catalítica que altera sua resistência elétrica e o potencial de superfície, apontando uma variação na concentração de gás na atmosfera. Portanto, os sensores semicondutores, quando expostos às espécies de gases, são aptos a mensurá-los e quantificá-los.

Um bom dispositivo sensor de gás deve apresentar curto tempo de resposta e alta sensibilidade de forma, na qual a interação entre o material e o gás seja suficientemente



fraca para que não ocorram mudanças na composição do elemento nanoestruturado após a dessorção do gás. Outro critério importante, mas difícil de ser satisfeito, é a seletividade elevada, de forma que o material nanoestruturado apresente respostas para um número mínimo de gases, além de estabilidade e reprodutibilidade (CARREÑO *et al*, 2002), (ERANNA, 2012).

Eranna *et al* (2012) afirma que os semicondutores são sensores de simples fabricação, de baixo custo, compactos, duráveis e que podem oferecer excelentes respostas a baixas concentrações de gás, porém, precisam de frequentes calibrações, pois a sensibilidade destes está intimamente ligada às interações na superfície. Assim, os semicondutores são extremamente sensíveis e rápidos na detecção e, de modo geral, a recuperação após a exposição ao gás é rápida, mas difícil de ser repetida. Os sensores semicondutores estão longe de serem entendidos de forma satisfatória, já que são pouco seletivos para um determinado gás, além disso, há a necessidade de aquecer a superfície em virtude da umidade, das impurezas e da condutividade do óxido. Materiais nanoestruturados e dopantes têm se mostrado uma boa solução para melhorar essas propriedades, devido a maior proporção de área superficial e a modificações na concentração do portador de carga em comparação a materiais de maior granulação.

Jiménez-Cadena *et al* (2007) aponta melhoras significativas nos sensores usando materiais nanoestruturados. Eles apresentam, como uma de suas principais características, elevada área superficial e pequeno volume dos cristais. Assim, a retenção de gases, no material sólido do sensor, quando comparada a materiais de cristais micrométricos, é maior devido à elevada superfície de contato. Esse fato contribui para o desenvolvimento de dispositivos mais sensíveis devido à interação, entre os materiais e os gases, ser alta.

Com o intuito de prestar um melhor serviço, o desenvolvimento de insumos em escala nanométrica tem sido impulsionado nas áreas da ciência, dos materiais e da química. Metais de transição vêm sendo alvo de estudos detalhados, visando ao melhoramento da sensibilidade em relação aos gases, por exemplo, através do aumento da superfície específica de adsorção, da redução da temperatura de trabalho e da diminuição do tempo de resposta dos dispositivos dos quais fazem parte (CARREÑO *et al*, 2002). Gasparetti (2007) aponta os óxidos ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como materiais de sucesso na aplicação de sensores. Sendo o óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de estanho SnO<sub>2</sub>, puro ou dopado, utilizados como elementos sensíveis a gases.

Para obtenção de SnO<sub>2</sub>, os métodos mais empregados são coprecipitação de sais solúveis, precipitação homogênea, sol-gel, condensação de fase gasosa, “spray-pirolise”, microemulsão, micro-ondas, precursor polimérico, oxidação de estanho metálico e rotas hidrotérmicas. Os métodos sol-gel e coprecipitação são bastante usados por apresentarem bons resultados e fácil implementação. Para a obtenção de material dopado, o método Pechini, dos precursores poliméricos, é o mais indicado (Maciel, *et al*, 2003).

A dopagem aumenta, de forma controlada, a condutividade do semicondutor sob temperaturas ideais de operação. Os dopantes são elementos condutores, como os óxidos dementais, dentre eles os óxidos dos elementos da família das terras raras (FALLA, 2004) e os nanotubos de carbono, usados em pequenas proporções em meio ao material semicondutor. Os elementos dopantes auxiliam na melhora dos dispositivos sensores que têm sido estudados com algum sucesso na detecção de gases como  $C_4H_10$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_3$  e também na detecção de vapores orgânicos (BANERJEE 2011), (JIMÉNEZ-CADENA *et al*, 2007).

Dessa forma, o problema a ser resolvido será o aprimoramento dos nanosensores de gás, como a melhora da seletividade, a sensibilidade e o tempo de resposta. Busca-se, então, neste trabalho sintetizar e diminuir as nanopartículas de dióxido de estanho ( $SnO_2$ ), sintetizadas pelo método Pechini no Laboratório de Nanotecnologia da FGA (NTEC), usando terras raras Praseodímio/Pr e Térbio/Tb como dopantes. Serão apresentados os resultados obtidos pela caracterização estrutural das nanopartículas de  $SnO_2$  por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman e Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ).

O modelo de sensoriamento estudado pode apresentar uma vasta área de aplicação, possibilitando a detecção de diversos gases. Neste trabalho, os nanosensores foram testados com os gases GNV, GLP e  $CO_2$ . É importante também realizar a caracterização desses gases, para isso eles foram avaliados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

### 1.3 Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver nanosensores de gás à base de nanopartículas de dióxido de estanho, dopado com Pr e Tb, a fim de analisar o desempenho desses compostos ao detectar, em temperatura ambiente, gás natural veicular, gás liquefeito de petróleo e dióxido de carbono..

Para cumprir o objetivo principal deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram considerados:

- Sintetizar nanopartículas à base de  $SnO_2$ , utilizando o Método Pechini, para serem depositadas sobre os substratos de alumina;
- Dopar as nanopartículas com íons de terras raras, Pr e Tb, nas concentrações de 3,5 e 10% com a finalidade de ter um maior espaço amostral para cada terra rara;
- Caracterização estrutural das amostras sólidas, fazendo uso das seguintes técnicas: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para obser-

var a pureza da amostra, Difração de Raios-x (DRX), Espectroscopia Raman e Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ) para mensurar a área de contato;

- Coletar os diferentes gases para teste do nanosensor;
- Caracterizar as amostras gasosas, fazendo uso da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para observar a composição dos gases usados no teste do nanosensor;
- Desenvolvimento dos nanosensores, que se caracteriza por depositar as nanopartículas no substrato de alumina usando a técnica painting coating;
- Realizar a análise de condutividade elétrica dos nanosensores; primeiro medindo a variação da corrente em função da tensão, em seguida, a variação da resistência na presença dos gases de teste, utilizando um equipamento de caracterização elétrica da Agilent.

## 1.4 Organização do Trabalho

Este documento está estruturado de forma a facilitar o entendimento do leitor sobre o tema abordado. O conteúdo está organizado em 5 capítulos. O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica sobre os sensores de gás, os materiais nanoestruturados, as nanopartículas de dióxido de estanho e seu método de obtenção, e sobre as terras raras. O capítulo 3 traz, inicialmente, a parte experimental, o desenvolvimento do método de obtenção das nanopartículas, as condições de análise estrutural, a coleta dos gases, o desenvolvimento dos nanosensores e sua análise de condutividade elétrica. No capítulo 4, são apresentados resultados parciais e as respectivas análises realizadas; o final desse capítulo destina-se à discussão dos resultados. E, por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões deste trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros.

## 2 Fundamentação Teórica

Este capítulo relata uma abordagem inicial sobre materiais nanoestruturados, em especial o dióxido de estanho, o uso de terras raras, como dopantes nesses óxidos, e a técnica de obtenção desse composto pelo método químico adotado. Ele descreve, também, o princípio de funcionamento dos nanosensores, entre outros aspectos relevantes.

### 2.1 Sensores de Gás

Setores industriais, comerciais, de segurança, de fiscalização e de monitoramento ambiental, entre outros, são os que atraem maior interesse no uso e melhoramento dos sensores químicos de gás. Segundo Yamazoe e Shimano (2007), os materiais mais utilizados para esse tipo de sensor são os semicondutores, condutores iônicos e fibras óticas.

De acordo com Durán *et al* (2006), dispositivos sensores podem ser definidos como nanosensores, atendendo a uma das três categorias:

- Uso de materiais nanoestruturados: micro (tamanhos < 2nm); meso (tamanhos < 100nm); macro (tamanhos > 100nm);
- Uso de nanopartículas: materiais esféricos de tamanho nanométrico para detecções;
- Nanoinstrumentos/Nanosistemas: *cantilever* (ponteiras), NEMS (*nano electro mechanical systems*).

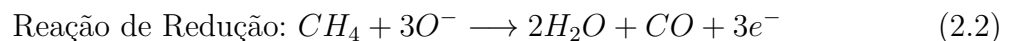
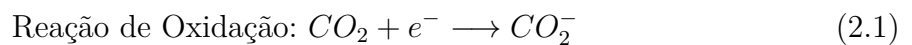
Segundo Yamazoe e Shimano (2007), diversos tipos de materiais podem ser aplicados na superfície do sensor. Com capacidade para operar em ambiente hostil, apresentando elevada sensibilidade, confiabilidade e durabilidade, os óxidos de metais possuem conhecido comportamento sensor. Eles são bastante pesquisados devido às boas respostas na detecção e no monitoramento; mesmo com poucas quantidades de gases, nanopartículas de dióxido de estanho foram depositadas em substratos, classificando o dispositivo sensor como nanosensor.

Os sensores de gases, com óxidos semicondutores, são baseados no princípio de que as suas propriedades elétricas alteram-se na presença de diferentes ambientes gasosos. Verificou-se que a adsorção de espécies atômicas e moleculares, em superfícies inorgânicas semicondutoras, pode afetar as propriedades de condutividade elétrica na superfície. Uma vez que a sensibilidade química na superfície de materiais tornou-se conhecida para a detecção de gases, o comportamento da superfície tornou-se um ponto de foco para muitos pesquisadores (MACIEL *et al*, 2003).

Na superfície do sensor, o óxido de metal faz com que o gás se dissocie em íons ou complexos carregados, o que resulta na transferência de elétrons. As propriedades doadoras-receptoras de elétrons do gás de ensaio, o coeficiente de adsorção, as reações de superfície e a posterior dessorção dos gases são as principais características que determinam o desempenho dos sensores de gás de óxidos semicondutores (ERANNA, 2012).

A interação entre o gás e o material nanoparticulado ocorre principalmente na superfície, portanto, a quantidade de átomos que residem nos limites de grão (em inglês *Grain Boundaries* GBs) e a interface do sensor são fatores críticos para controlar as propriedades do dispositivo. O mecanismo de detecção fundamental dos sensores acontece no processo de interação entre as moléculas do gás, a ser detectado, e os complexos de superfície, tais como as espécies químicas reativas  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $H^+$  e  $OH^-$ . Os sinais de resposta elétrica desses sensores podem ser descritos pela resistência e pela capacitância (ERANNA, 2012).

Eranna (2012) afirma que o mecanismo de detecção é regulado pelo fato de que, nos óxidos, os locais vazios de oxigênio proporcionam superfícies elétrica e quimicamente ativas, de forma que o gás de ensaio induz reações de oxidação e/ou redução. A oxidação acontece quando há adsorção de moléculas de aceitação de carga, tais como o  $NO_2$  e  $O_2$ , que preenchem os espaços vazios da estrutura cristalina do óxido, levando a uma redução da condutividade e ao aumento da resistência. Já a reação de redução acontece em situações nas quais as moléculas de gás, tais como o  $CO$  e  $H_2$ , podem reagir com o oxigênio ambiente adsorvido na superfície e, conseqüentemente, libertar os elétrons capturados de volta para o circuito, o que resulta num aumento da condutância e na diminuição da resistência. Os exemplos de reações que podem ocorrer na superfície do sensor são apresentados a seguir, equações 2.1 e 2.2.



Todos os grãos policristalinos são ligados uns aos outros através de GBs, limites de grão, que, com elevadas regiões ôhmicas, formam uma barreira de energia, chamada Schottky. A Figura 1 mostra a representação esquemática das reações que acontecem durante a detecção de moléculas gasosas (ERANNA, 2012).

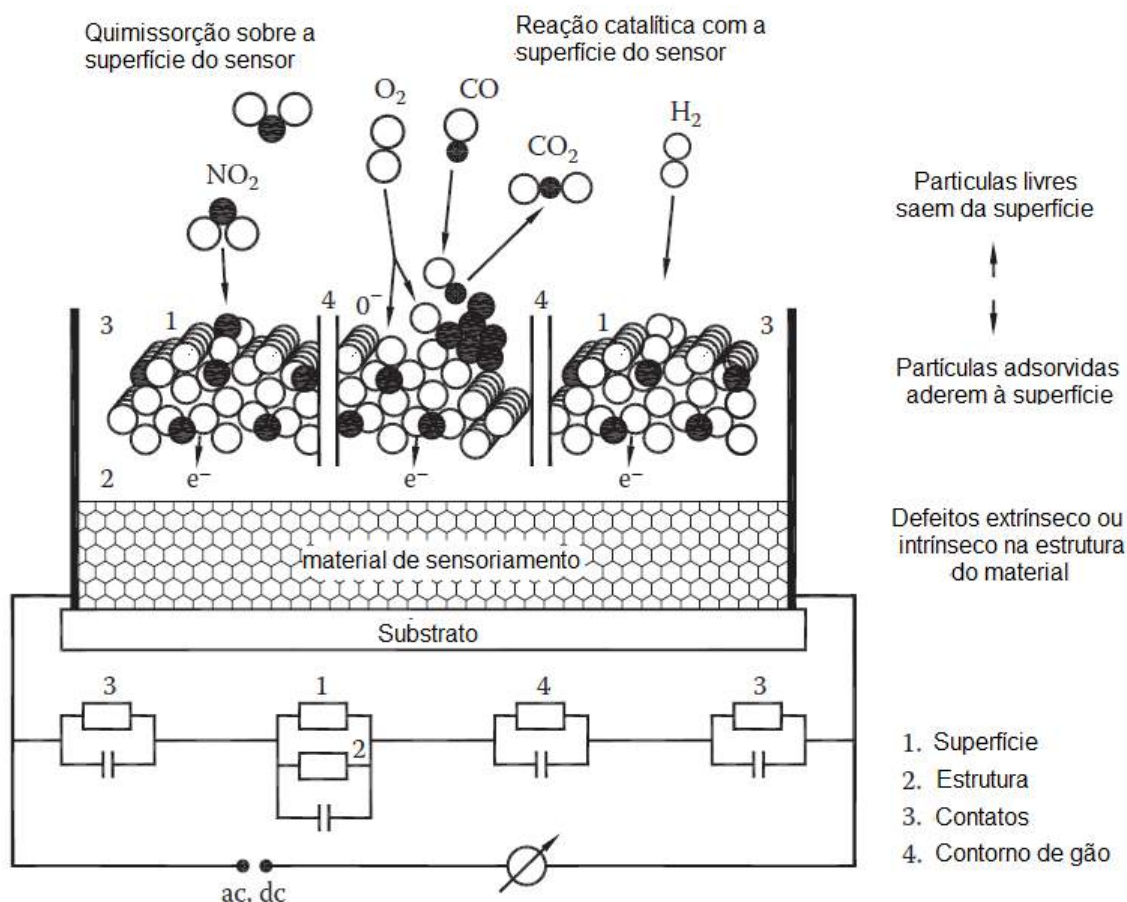


Figura 1 – Representação esquemática das etapas do sensoriamento de gases. Fonte: ERANNA (2012) com modificações.

Óxido semicondutores, depositados como filmes finos, são os dispositivos mais promissores entre os sensores químicos em estado sólido devido às suas pequenas dimensões, ao baixo custo, à operação on-line, à alta compatibilidade, com o processamento de microeletrônica, e à capacidade de detectar níveis muito baixos, bem como de alta concentração de gases. Vale ressaltar que tais características são apresentadas quando os dispositivos são operados a temperaturas ideais ou sob efeito catalítico (ERANNA, 2012).

Segundo Eranna (2012), a reação catalítica e o processo de detecção de gás, em um óxido de metal, são análogos entre si, pois ambos os processos envolvem a adsorção em superfície e as reações químicas com o ambiente gasoso. Dessa forma, tem havido um certo número de abordagens desenvolvidas para aumentar a superfície de contato, incluindo o uso de impurezas de dopagem e a modelagem da temperatura de síntese.

Falla (2004) afirma que as terras raras são usadas como dopantes em diversos óxidos de metais, assim como no SnO<sub>2</sub>, para diminuição dos tamanhos das partículas e, conseqüentemente, o aumento de área superficial. Tal evento promove melhorias nas características dos sensores que passam a apresentar menor tempo de resposta, de temperatura de operação e maior sensibilidade..

Os sensores de óxidos metálicos apresentam sinal de resposta após interação com as moléculas do gás de teste, podendo ser classificados de acordo com suas características elétricas, verificadas na curva de corrente x tensão (curva I x V), que apresenta variação da corrente em função da variação de tensão. A Figura 2 mostra os tipos de sensores e seus arranjos de circuito, normalmente dois contatos ôhmicos são usadas em sensores de condutância. A Figura 2a mostra o sensor do tipo resistor com propriedades ôhmicas, que apresenta curvas I x V lineares. O segundo tipo de dispositivo, apresentado na Figura 2b, é um sensor do tipo diodo, que mostra curvas I x V não lineares. Apresentado na Figura 2c, o terceiro tipo de dispositivo é um sensor capacitor à base de óxido metálico semiconductor (MOS) e de material isolante semiconductor (MIS), no qual as alterações na pressão parcial conduzem a um desvio de tensão da banda como determinado pela transição entre o acúmulo de carga e depleção no semiconductor perto da região da superfície (ERANNA, 2012).

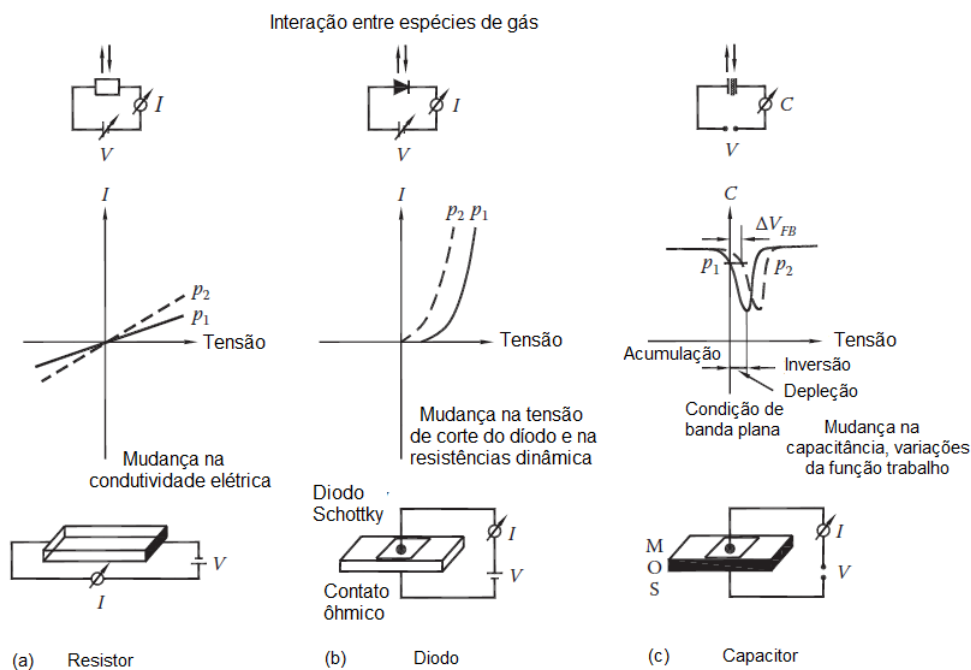


Figura 2 – Tipos de sensores de óxidos de metal. Fonte: ERANNA (2012) com modificações.

A maneira mais fácil de traduzir o sensor de gás é, simplesmente, medir a resistência DC do elemento sensor. Para isso, o transdutor tem que fornecer, pelo menos, dois contatos elétricos sobre o elemento sensor para medir alterações de condutância. O transdutor mais simples é um substrato isolante com contatos elétricos. Mesmo não sendo o foco deste trabalho, seria interessante possuir um sistema de aquecimento para manter o elemento a uma temperatura de operação apropriada com um aquecedor, preferencialmente, na parte de trás do elemento de detecção (ERANNA, 2012).

Os sensores de gases podem ser constituídos de substratos de alumina ou vidro

com uma camada de eletrodos de ouro (Au). Os substratos manufacturados usados neste trabalho são compostos pela base de alumina ou vidro, de um filme fino de uma liga metálica Ni-Cr, sobreposta por uma película de Au fotografada em trilhas interdigitadas de 0,5mm (Figura 3) (FALLA, 2004).

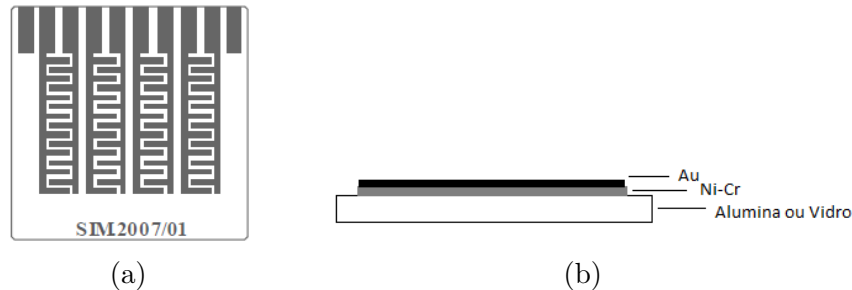


Figura 3 – (a) Litografia das trilhas interdigitadas para os substratos. (b) Perfil em corte de um substrato. Fonte: FALLA (2004).

### 2.1.1 Sensibilidade e Seletividade

De acordo com Eranna (2012), a sensibilidade ( $S$ ) é definida como a razão de variação da resistência entre o gás de ensaio e o de referência, pelo valor da resistência do gás de referência.

$$S = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R_g}{R_0} \quad (2.3)$$

Onde:

- $R_0$ : Resistência do sensor sob presença do gás de referência;
- $R_g$ : Resistência do sensor sob presença do gás de ensaio.

Os valores de  $R$  podem ser obtidos nos testes de variação da resistência em função do tempo. Eranna (2012) ainda afirma que a sensibilidade do sensor depende diretamente da concentração do gás, sendo assim, à medida que a concentração de gás aumenta, a sensibilidade também se eleva. Quanto ao  $\text{SnO}_2$ , devido a suas boas propriedades para elementos sensores, ele se mostra sensível a diversos tipos de gases, apresentando, então, baixa seletividade já que ocorre variação da resistência para qualquer gás. Dessa forma, as terras raras são usadas também na intenção de diminuir a sensibilidade para qualquer tipo de gás, tornando o nanosensor mais seletivo.

### 2.1.2 Temperatura de Operação

Eranna (2012) afirma que a sensibilidade depende também da temperatura de operação do elemento sensor. A maioria dos sensores de óxido de metal operam a uma temperatura acima da temperatura ambiente, atingindo valores elevados. Sendo assim,



torna-se necessário conhecer os níveis de temperatura corretos para maior eficiência do elemento sensor escolhido, já que os valores são específicos para cada material.

O dióxido de estanho apresenta melhor tempo de desempenho e maior sensibilidade entre 200 e 500°C. Com o intuito de diminuir os custos de operação e de melhorar a seletividade dos dispositivos sensores, a temperatura ambiente foi definida como temperatura de operação. Dessa forma, as terras raras foram usadas como dopantes para melhorar as propriedades do sensor, já que seu uso faz com que o material apresente área de superfície elevada e partículas pequenas (CHIKHALE *et al*, 2012).

### 2.1.3 Tempos de Resposta e de Recuperação

Reagir de forma rápida e com precisão às mudanças nos valores de concentração de gás são características de grande valor para um sensor, já que muitos dispositivos exibem um tempo de resposta lento. Sabe-se que existe uma proporção inversa entre a área superficial e o tempo de resposta, sendo que a adsorção é controlada pela superfície e pela temperatura ideal de operação do sensor, devido à sua condutância (ERANNA, 2012).

Neste trabalho, o tempo de resposta foi definido como o tempo que leva para que um sensor atinja 80% de leitura da escala completa, depois de ser exposto a uma alta concentração do gás de teste. Portanto, espera-se um tempo de resposta mais curto para um material de detecção com partículas de dimensões nanométricas (ERANNA, 2012).

## 2.2 Dióxido de Estanho

Óxidos são compostos formados por oxigênio, que é o elemento mais eletronegativo, e por algum outro elemento. Assim, eles podem adotar uma diversidade de geometrias estruturais, apresentando uma vasta aplicação tecnológica, desde circuitos de microeletrônica, de dispositivos ópticos a sensores.

Maciel *et al* (2003) observa que, em 1952, P. B. Weisz publicou um trabalho envolvendo o fenômeno de barreira eletrônica em óxidos durante a adsorção de espécies na sua superfícies. Logo em seguida, ele publicou o estudo do efeito de transferência de carga entre o adsorbato e o sólido na quimissorção. Mas, somente uma década depois, em 1962, é que os óxidos semicondutores foram aplicados como sensores de gases.

Tendo em vista que neste trabalho se utiliza nanopartículas do dióxido de estanho, suas principais características serão descritas a seguir.

O dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) é um óxido anfótero, semicondutor de estrutura tetragonal (MACIEL *et al*, 2003). Sua célula unitária, é formada por seis átomos: dois de estanho e quatro de oxigênio (Figura 4). Segundo Falla (2004),

Cada átomo de estanho está ao centro de seis átomos de oxigênio localizados aproximadamente nos cantos de um octaedro regular, e todo átomo de oxigênio é circunvizinhado por três átomos de estanho que estão aproximadamente aos cantos de um triângulo equilátero.

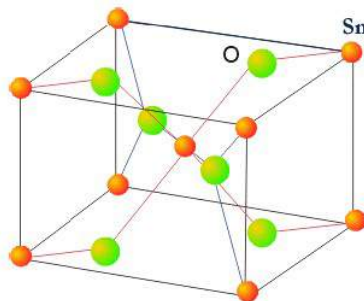


Figura 4 – Célula unitária do  $\text{SnO}_2$ . Os círculos maiores representam os átomos de oxigênio enquanto os menores representam os de estanho. Fonte: FALLA (2004).

O  $\text{SnO}_2$  apresenta algumas propriedades características, tais como a alta transparência na região do comprimento de ondas visíveis, alta estabilidade térmica, mecânica e química e alta condutividade elétrica. Falla (2004) ainda ressalta que essa última é presente devido a alguns defeitos pontuais e a impurezas nos átomos do cristal, que agem como centro doadores ou receptores, alterando a condutividade do material. Esses defeitos ou impurezas atuam como portadores de carga elétrica, e para diminuir a tensão e o potencial eletrostático, eles migram para a superfície das nanopartículas. Dessa forma, facilitam a condução iônica e elétrica.

Devido às propriedades citadas anteriormente, o  $\text{SnO}_2$  vem sendo estudado e empregado em diversas tecnologias, entre elas no desenvolvimento de células solares, nos dispositivos óptico-eletrônicos, nos displays de cristal líquido, nos catalisadores e nos sensores de gases. Por ser um bom elemento sensor e apresentar características particulares, seu uso em nanosensores de gás tem se mostrado a principal de suas aplicações (MACIEL *et al*, 2003).

O emprego de  $\text{SnO}_2$  em nanosensores, que operam à temperatura ambiente, só é possível devido à possibilidade de controlar o tamanho das partículas seja com o uso de dopantes ou de diferentes métodos de obtenção ou tratamentos térmicos (MACIEL *et al*, 2003). O uso de terras raras como agentes dopantes altera o tamanho da partícula de  $\text{SnO}_2$ . Assim, o sensor poderá apresentar diferentes medidas de sensibilidade, de condutância, de tempo de resposta e possíveis melhoras na recuperação do composto (ARAÚJO, 2014).

## 2.3 Terras Raras

As terras raras compreendem um grupo de 17 elementos químicos metálicos, que pertencem à família dos lantanídeos (lantânio, La,  $Z = 57$  ao lutécio, Lu,  $Z = 71$ ), entre

os quais se incluem o ítrio (Y, Z = 39) e o escândio (Sc, Z = 21).

Atualmente, devido a suas propriedades físico-químicas e a sua abundância no território mundial, as terras raras são utilizadas em diversos tipos de aplicações, sendo amplamente usadas em ímãs permanentes, circuitos eletroeletrônicos, catalisadores de gases de escapamento, equipamentos de laser, telefones celulares, corantes em vidros e cerâmicas, lentes de alta refração, ligas metálicas etc. (ROCIO *et al*, 2012).

As terras raras apresentam propriedades semelhantes (consequência da sua configuração eletrônica) e únicas, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. Segundo Rocio *et al* (2012):

*A aplicação desses elementos está voltada à produção de catalisadores, ímãs permanentes, ligas metálicas, polidores, fosforescentes, corantes, cerâmicas [...]. As técnicas de separação modernas incluem a troca catiônica, a cristalização fracionada e a extração líquido-líquido. Nas etapas de exploração e transformação são obtidos, sucessivamente, os seguintes produtos contendo elementos de TR: (i) mineral portador; (ii) concentrados químicos; (iii) óxidos em elevados graus de pureza; e (iv) metais e ligas metálicas.*

Apesar de sua denominação sugestiva, os íons terras-raras não são raros e estão amplamente distribuídos em toda a crosta terrestre. O elemento terra-rara mais abundante é o Cério, mais até que o Estanho, que é usado neste trabalho. Os íons de terras-raras ocorrem como constituintes de mais de cem diferentes minerais e como traços em muitos outros (QUIRINO, 2007).

Segundo Maciel *et al* (2003), a adição de terras raras, como dopantes no SnO<sub>2</sub>, tem mostrado bons resultados nas propriedades do material, como a diminuição do tamanho das partículas. Nos nanosensores, as terras raras auxiliam nas mudanças morfológicas do óxido de estanho, visando à obtenção de sensores mais seletivos e eficientes.

Dando continuidade ao trabalho de Araújo (2014), o Praseodímio (Pr, Z=59) e o Térbio (Tb, Z=65) foram usados em concentrações diferentes para o teste de outros gases. Para a dopagem das nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, usadas nos nanosensores, foram utilizados Nitratos e Cloretos de terras raras, pois são materiais de fácil sintetização, sendo que na distribuição eletrônica das terras raras, as camadas externas são totalmente preenchidas, formando íons (QUIRINO, 2007).

## 2.4 Materiais Nanoestruturados

Normalmente definidos no intervalo entre 1 e 100nm, os materiais em escala nanométrica são de elevado interesse e podem apresentar importantes aplicações, como nas áreas tecnológica, industrial e médica. Por isso, é possível encontrar na literatura como o tamanho da partícula desses materiais afeta propriedades magnéticas, ópticas, ponto de fusão, calor específico e reatividade de superfície (MACIEL *et al*, 2003).

Maciel *et al* (2003) ainda cita que novas tecnologias como a conversão de energia, o armazenamento de dados em altíssima densidade, os diodos emissores de luz (LED) e os pigmentos especiais podem ser desenvolvidos a partir de pesquisas na área de nanopartículas.

O significativo tamanho da área superficial e as pequenas dimensões das partículas vêm atraindo cada vez mais as atenções aos materiais nanoestruturados. O elevado interesse na pesquisa desses materiais se deve à possibilidade de controlar as propriedades dos materiais através do controle do tamanho das partículas (LI, 1998)..

Nanopartículas inorgânicas, como as metálicas, apresentam alta proporção de área superficial/volume e favorecem o uso de materiais nanoestruturados em sensores. Essa propriedade eleva a absorção de gases nos sensores e pode aumentar a sensibilidade do dispositivo, porque, assim, a interação entre os gases e a zona de detecção é maior. Nanopartículas metálicas alteram as suas propriedades elétricas (por exemplo, condutividade ou impedância) quando recebem o estímulo da camada de detecção, após a interação com moléculas de gás com íons presentes nas nanopartículas (JIMÉNEZ-CADENA *et al*, 2007).

## 2.5 Método dos Precursores Poliméricos - Método Pechini

Desenvolvido por Maggio Pechini, em 1967, o método dos precursores poliméricos é uma técnica de obtenção de materiais nanoestruturados, cada vez mais difundida por apresentar uma ampla possibilidade de aplicação. Embora possa haver aglomeração de pós e alto custo dos reagentes, em laboratórios, é um dos métodos mais confiáveis para síntese de materiais em escala nanométrica. Isto se deve à sua baixa demanda por energia, ao uso de equipamentos simples e, principalmente, ao baixo risco de contaminação (FAROU, 2011).

Segundo Maciel *et al* (2003), o método consiste na síntese de material nanoestruturado, a partir da pirólise de uma resina metálica, comumente chamada de precursor polimérico. A obtenção da resina tem sua origem na mistura de ácido cítrico e algum citrato metálico, misturados com etileno glicol líquido, em uma proporção estequiométrica de 47,7: 20,6 : 31,7 respectivamente (razões moleculares determinadas por Pechini (1967) para a síntese de titanatos e niobatos). Os reagentes, diluídos em água, são misturados sob agitação constante a 70°C (FALLA,2004).

De acordo com Falla (2004), o citrato de estanho pode ser produzido a partir da formação de quelatos entre os cátions metálicos (na forma de nitratos) com ácido carboxílico (ácido cítrico). Os íons metálicos são dissolvidos em meio aquoso, sob constante agitação mecânica e temperatura entre 60 e 70°C, até sua completa dissolução. Logo após, é adicionado o ácido carboxílico, que deve ser agitado até a formação de um precipitado,

o citrato metálico, que deve passar por um processo de secagem.

Quanto à síntese da resina, a solubilização dos sais na solução ácida pode ser acelerada pela adição de até 8 ml de uma solução concentrada de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). A temperatura da mistura é elevada a  $100^\circ\text{C}$ , a fim de que ocorra a reação de polimerização e a total eliminação do dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) presente na mistura. Após a adição do ácido nítrico, convém introduzir pequenos volumes de água destilada para o controle da temperatura da solução. A reação de poliesterificação resulta em uma mistura pastosa que nada mais é do que o precursor polimérico (FALLA, 2004).

As reações químicas envolvidas, para obtenção do precursor polimérico, são demonstradas na Figura 5.

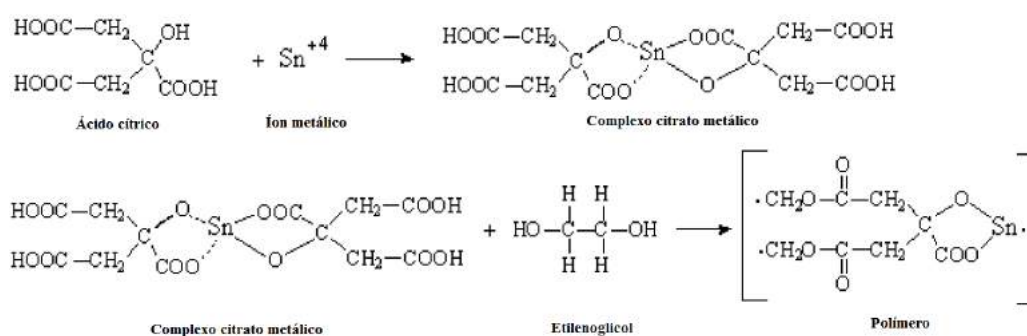


Figura 5 – Reações envolvidas na síntese do precursor polimérico. Fonte: MACIEL *et al* (2003).

Após esse estágio, o precursor polimérico passa por um processo de tratamento térmico (Figura 6).

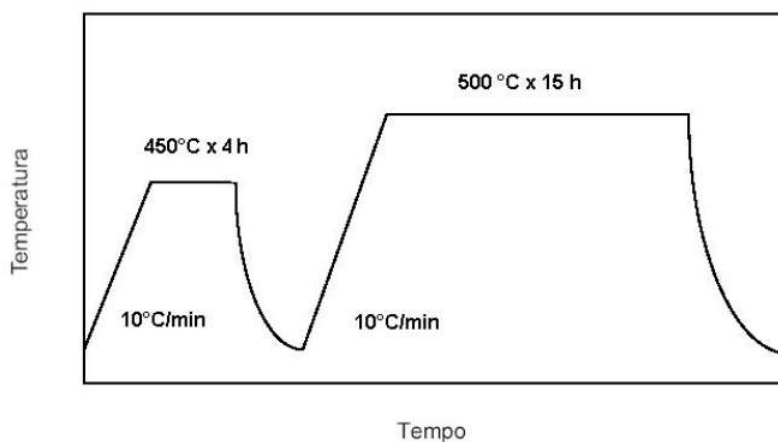


Figura 6 – Ciclo do tratamento térmico para síntese de nanopartículas. Fonte: FALLA (2004).

Na primeira etapa, à temperatura de aproximadamente 450°C, por 4 horas, a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, o polímero passa por uma pirólise e por uma conseqüente eliminação do material orgânico na forma de CO<sub>2</sub> e água. Durante esse processo, nota-se a formação de uma espuma denominada “*puff*”, que, de acordo com Araújo (2014), se forma devido ao aprisionamento de gases como CO e CO<sub>2</sub>. Na segunda etapa, após o material obtido ser desaglomerado em um almofariz, ele é calcinado sob temperaturas mais elevadas para a eliminação de resíduos orgânicos, umidade e possíveis agentes contaminantes.

Para a realização desse processo, a mufla pode ser aquecida a diferentes temperaturas entre 500 e 800°C, durante 15 horas, a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O resfriamento deve ser realizado dentro da mufla, de forma gradual, até atingir a temperatura próxima a do ambiente. O procedimento completo do método Pechini pode ser resumido, de acordo com Falla (2004), tal como apresentado na Figura 7.

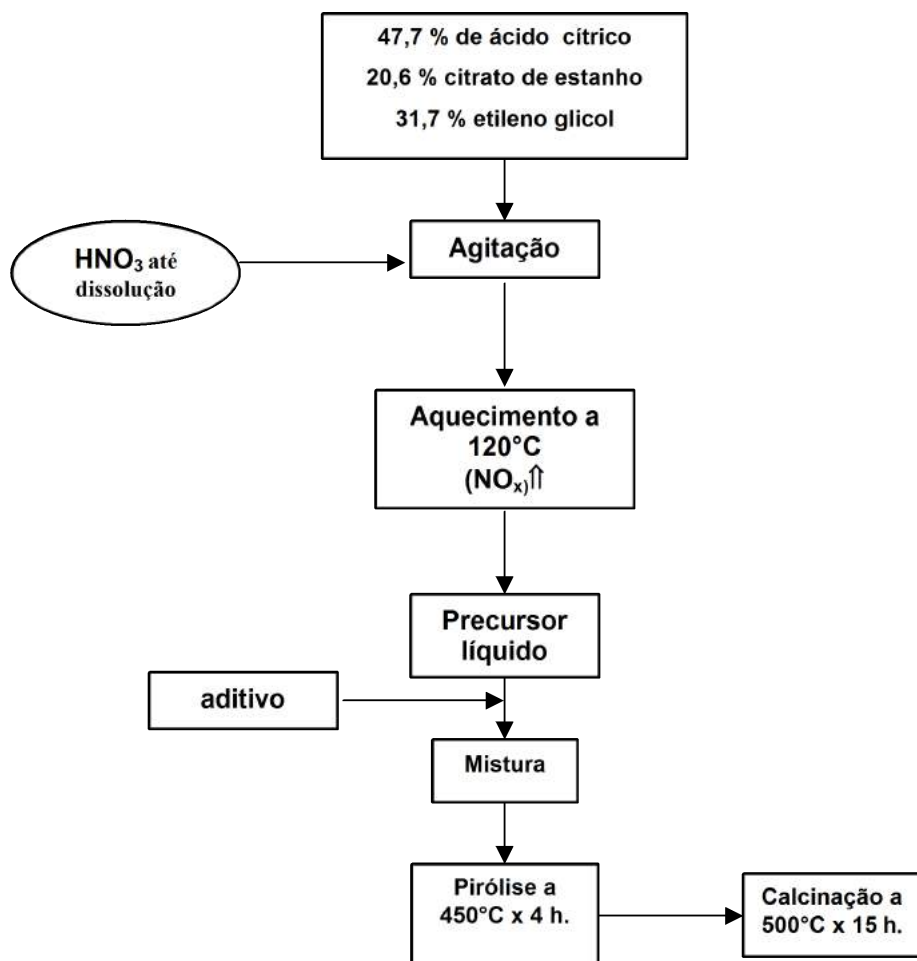


Figura 7 – Fluxograma da Síntese de Nanopartículas pelo Método Pechini. Fonte: FALLA (2004).

## 2.6 Caracterização

As técnicas de caracterização estrutural são de extrema importância, pois fornecem as informações necessárias para uma análise aprofundada do material estudado. As técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), de Espectroscopia Raman e de Difração de Raio X costumam ser empregadas na caracterização do SnO<sub>2</sub> dopado com terras raras.

Além disso, os gases utilizados nos testes dos nanosensores podem ser analisados a partir da caracterização de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Já os dispositivos nanosensores, à base de SnO<sub>2</sub> dopado com terras raras, em temperatura ambiente, devem ser analisados por dispositivos de caracterização elétrica que permitam a medição de elevadas resistências

Os métodos de caracterização adotados e descrição das análises são citados a seguir

- Difração de Raio X: Identificação da cristalografia e arranjos dos átomos, fases cristalinas são detectadas;
- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR): Determinação da estrutura e grupos funcionais presentes no material;
- Espectroscopia Raman: Determinação das propriedades estruturais, informações vibracionais e cristalográficas presentes no material;
- Área superficial específica: Determinação da área superficial específica utilizando o método BET;
- Caracterização Elétrica : Caracterização do semicondutor (Curvas  $i \times v$ ) e análise da condutância do material (Curvas  $r \times t$ ).

## 2.7 Conclusões do Capítulo

O dióxido de estanho é muito utilizado na área de sensoriamento de gás, não só por se apresentar como um bom elemento sensor, mas também pela possibilidade de modificar o tamanho de sua partícula, já que se encontra na forma de material nanoestruturado. As terras raras, quando usadas junto ao dióxido de estanho, podem diminuir o tamanho da estrutura cristalina e aumentar a superfície de contato do material. Mudanças essas que possibilitam a obtenção de sensores com melhor sensibilidade e tempos de operação (JIMÉNEZ-CADENA *et al*, 2007).

Este capítulo possibilitou o entendimento do princípio de funcionamento dos nanosensores e do que são as nanopartículas, suas características e aplicações. A compreensão sobre tais materiais possibilita um melhor entendimento não só do assunto abordado neste

capítulo, mas também dos resultados de caracterização estrutural, que serão apresentados nos capítulos seguintes.



## 3 Procedimentos Experimentais

Para a síntese das nanopartículas de dióxido de estanho foi adotado o Método Pechini, nesse capítulo todo o procedimento realizado foi documentado assim como todos os reagentes utilizados. Para a dopagem das amostras, com as terras raras, foram usados diferentes íons metálicos em concentrações que variam de 3, 5 e 10 mol% todos percentuais sintetizados assim como os aditivos utilizados também são apresentados nesse capítulo.

Além da síntese das amostras de teste este capítulo disserta sobre a preparação dos nanosensores e de como as nanopartículas foram depositadas e fixadas no dispositivo base do nanosensor, dispositivo chamado no texto de substrato. Este capítulo aborda também os procedimentos para coleta dos gases utilizados e ainda os tipos e os equipamentos das caracterizações elétricas e estruturais realizadas nos nanosensores, nas amostras de SnO<sub>2</sub> e nos gases.

### 3.1 Reagentes Utilizados

- Água destilada;
- Ácido Cítrico (HOC(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H);
- Dicloreto de Estanho (SnCl<sub>2</sub>);
- Hidróxido de Amônio (NH<sub>3</sub>);
- Nitrato de Prata (AgNO<sub>3</sub>);
- Etileno glicol (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH);
- Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>);
- Cloreto de Praseodímio Pr(Cl)<sub>3</sub>.6(H<sub>2</sub>O);
- Nitrato de Térbio Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6(H<sub>2</sub>O);
- Fitas para medição de pH.

### 3.2 Síntese do SnO<sub>2</sub>

O processo de síntese de nanopartículas de dióxido de estanho e dióxido de estanho dopado com terras raras foi dividido em quatro etapas: sínteses do citrato de estanho, do precursor polimérico, dopagem das amostras e tratamento térmico.

### 3.2.1 Citrato de Estanho

De acordo com FALLA (2004) o citrato de estanho foi escolhido como precursor catiônico uma vez que o ânion correspondente pode ser facilmente pirolisado e eliminado durante a calcinação. O citrato de estanho foi preparado segundo a referência de Gouvêa *et al* (1995), sob a modificação da patente de Besso (1965). Partiu-se de uma solução aquosa, em temperatura ambiente, contendo ácido cítrico na concentração de 0,25mol/L e cloreto de estanho com concentração de 0,5mol/L, em que, aproximadamente, 50cm<sup>3</sup> de hidróxido de amônio foram adicionados por gotejamento até que a solução apresentasse um pH de valor 3 para que citrato de estanho possa precipitar e ser separadp da solução aquosa. Nessa fase foram usadas fitas de medição de pH para controle do uso de hidróxido de amônio. Após o controle de pH e a agitação, o citrato de estanho precipitou-se, Figura 8.



Figura 8 – Solução aquosa de citrato de estanho. Fonte: Própria (2015).

Em seguida, o pó de citrato de estanho foi filtrado e lavado abundantemente (3L de água destilada por 100g de sólido), Figura 9, para retirar o excesso de cloro. A filtração foi realizada com o auxílio de uma bomba de sucção.



Figura 9 – Processo de lavagem e filtração do Citrato de SnO<sub>2</sub>. Fonte: Própria (2015).

A presença de cloro desfavorece as propriedades do dióxido de estanho e para

detectar a quantidade de cloro ainda presente na amostra foram utilizadas gotas de Nitrato de Prata em amostras da água de lavagem, Figura 10.



Figura 10 – Teste com nitrato de prata (a) amostra com alta concentração de cloro (b) amostra com menor concentração de cloro. Fonte: Própria (2015).

O citrato de estanho, já filtrado e devidamente lavado, foi então levado a estufa a temperatura de 60°C, durante 24 h e depois desagregado por moagem, Figura 11.



Figura 11 – Amostra de citrato de estanho (a) filtrado (b) seco e desagregado. Fonte: Própria (2015).

### 3.2.2 Precursor polimérico

A resina polimérica foi preparada seguindo o Método Pechini e as etapas realizadas são apresentadas a seguir. Partindo da quantidade de citrato de estanho produzido, de acordo com o item anterior, os reagentes foram pesados ,segundo a proporção de 20,6% de citrato de estanho, 31,7% de etileno glicol e 47,7% de ácido cítrico. O etileno glicol foi aquecido a 70°C e lentamente, o ácido cítrico foi adicionado sob agitação. Após obter uma mistura homogênea, o citrato de estanho foi adicionado, elevou-se a temperatura a 100°C e também a agitação. Em seguida, com uso devido de EPIs, adicionou-se vagarosamente a solução concentrada de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$ , com função de catalisador, para auxiliar na dissolução do citrato de estanho. O uso de  $\text{HNO}_3$  gera uma reação exotérmica, controlada

com o uso de água, que a tais temperaturas acaba por evaporar. A introdução do ácido nítrico na reação gera vapores de gás  $\text{NO}_2$  que, segundo FALLA (2004), são emissões gasosas associadas à oxidação de estanho (II) em estanho (IV) pelo ácido nítrico. O ácido nítrico foi introduzido cuidadosamente até o final da reação de polimerização, quando se obteve o precursor polimérico, uma resina homogênea, viscosa, amarelada e transparente, Figura 12. Esta resina dará origem ao material nanoestruturado após passar por um tratamento térmico para remoção de toda parte orgânica.



Figura 12 – Precursor polimérico,  $\text{SnO}_2$  não dopado. Fonte: Própria (2015).

### 3.2.3 Dopagem com Terras Raras

Para preparação das amostras dopadas com os íons metálicos, deve-se determinar o rendimento de  $\text{SnO}_2$ . O rendimento é determinado pelo método gravimétrico de perda de peso, após o tratamento térmico da resina (precursor polimérico), em que uma amostra da resina é pesada, tratada termicamente e pesada novamente. O rendimento de  $\text{SnO}_2$  é, desta forma, determinado pela diferença de peso, que possibilita determinar a quantidades de  $\text{SnO}_2$ , em número de mols, presente em uma determinada quantidade de resina.

Foi calculado então o rendimento da resina e a massa molar do  $\text{SnO}_2$  com isso foi possível determinar a concentração molar para descobrir o número de mols de  $\text{SnO}_2$  presente em 10g de resina. Definidas as concentrações de terras raras, foram calculadas as quantidades molares em relação ao  $\text{SnO}_2$ . Com o número de mols determinados para cada concentração, foi calculada a massa molar do cloreto de praseodímio  $\text{Pr}(\text{Cl})_3$  e do nitrato de térbio  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ , Figura 13. Junto a esses valores, e definidos os números de mol para cada concentração desejada, foram calculadas as quantidades dos sais a serem introduzidos à resina. Realizada a pesagem do sal e da resina, eles foram misturados e em seguida levados à mufla para tratamento térmico seguindo as instruções de FALLA (2004).



Figura 13 – Cloreto de Praseodímio e Nitrato de Térbio. Fonte: Própria (2015).

### 3.2.4 Tratamento Térmico

Nessa etapa, seguindo as orientações de FALLA (2004), tanto as amostras de  $\text{SnO}_2$  puro quanto as dopadas passam pelo mesmo processo, no qual, em um cadinho apropriado, foram submetidas à pirólise sob temperatura de  $450^\circ\text{C}$  por 4 horas. Após esse processo, as amostras, Figura 14, foram moídas em um almofariz de ágata e levadas à calcinação por 15 horas à temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .



Figura 14 – Amostras de  $\text{SnO}_2$  tratadas termicamente. Fonte: Própria (2015).

## 3.3 Materiais Sintetizados

Após todos os processos executados e já expostos nesse capítulo, obteve-se um grande número de amostras com variadas concentrações de diferentes dopantes. Um detalhamento da concentração das amostras sintetizadas é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Amostras sintetizadas. Fonte: Própria (2015).

Amostra	Composição
SnO <sub>2</sub>	100 mol % SnO <sub>2</sub>
SnO <sub>2</sub> Pr(3%)	97 mol % SnO <sub>2</sub> + 3 mol % Pr
SnO <sub>2</sub> Pr(5%)	95 mol % SnO <sub>2</sub> + 5 mol% Pr
SnO <sub>2</sub> Pr(10%)	90 mol % SnO <sub>2</sub> + 10 mol % Pr
SnO <sub>2</sub> Tb(3%)	97 mol % SnO <sub>2</sub> + 3 mol % Tb
SnO <sub>2</sub> Tb(5%)	95 mol % SnO <sub>2</sub> + 5 mol % Tb
SnO <sub>2</sub> Tb(10%)	90 mol % SnO <sub>2</sub> + 10 mol % Tb

### 3.4 Coleta de Gases

Todos os gases usados e analisados no experimento foram coletados e armazenados em bolsas próprias para armazenamento de gás, Figura 15, à temperatura ambiente.



Figura 15 – Bolsa para coleta de gases da RESTEK. Fonte: Própria (2015).

#### 3.4.1 Gás Natural Veicular

A coleta do GNV foi realizada, no mês de novembro de 2015, no Posto de Combustíveis Guarapari que doou as amostras, o posto fica localizado na Candangolândia-DF. Os gases para análise foram coletados diretamente da bomba de abastecimento de GNV, sob controle da pressão na saída Figura 16. Devido à falta de gasodutos até o Distrito Fe-

deral, o GNV chega ao posto de combustíveis em caminhões apropriados para o transporte do gás no estado líquido sob alta pressão e baixa temperatura. Esse gás ainda liquefeito é armazenado em local apropriado e o procedimento de descarregamento é longo, gera perdas e riscos.



Figura 16 – Posto de abastecimento GNV. Fonte: Própria (2015).

Um dos combustíveis gasosos mais utilizados no Brasil, o gás Natural, possui parâmetros de qualidade definidos pela ANP. As concentrações limites de alguns compostos para esse parâmetro, nas regiões Centro-Oeste, Sul e Sudeste, são: 12%mol de Etano, 6%mol de Propano, 3%mol de Butanos, 3%mol de CO<sub>2</sub> e pelo menos 85%mol de Metano

### 3.4.2 Gás Liquefeito de Petróleo

Comumente utilizado em ambientes domésticos e por isto é também chamado de "gás de cozinha", o GLP foi coletado para a análise, em bolsas especiais, diretamente do botijão. Segundo Dantas (2010) à temperatura ambiente e submetido à pressão na faixa de 3 a 15 kgf/cm<sup>2</sup>, o GLP se apresenta na forma líquida.

A mistura de gases liquefeitos, por muito tempo considerado como resíduo de produção, é recuperada no processamento do gás natural e no refino do petróleo. Na prática, a composição do GLP é uma mistura de hidrocarbonetos contendo predominantemente, em percentuais variáveis, propano e butano (e podendo conter ainda propeno e/ou buteno). Se houver uma proporção de propano maior do que a de butano, tem-se um GLP mais “rico”, com maior pressão e menor peso. Se ocorrer o inverso, tem-se um GLP mais “pobre”, com maior peso e menor pressão.

### 3.4.3 Gás CO<sub>2</sub>

O gás para análise foi coletado de extintor de incêndio certificado. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) de grau comercial, deve ser livre de água e com pureza mínima de 99,5% na fase vapor (IMETRO, 2004).

### 3.5 Preparação dos Nanosensores

Para a preparação dos nanosensores, foram utilizadas placas de alumina ou de vidro, de dimensão 25mm x 25mm x 2mm, Figura 3a, com película de uma liga metálica Ni-Cr, sobrepostas por quatro pares de trilhas de ouro interdigitalizadas para a realização do sensoriamento. Essas placas são chamadas de substratos e a metodologia utilizada para confecção encontra-se descrita por FALLA (2004).

Os materiais foram aplicados sob a utilização do método *painting coating*. Inicialmente, utilizando-se como referência a técnica descrita por FALLA (2004), uma solução de 30mg de material misturado a uma gota, aproximadamente 0,05ml, de etilenoglicol é aplicada cuidadosamente nas trilhas de interesse com a ajuda de um pincel fino, Figura 17.



Figura 17 – Deposição de material no substrato usando um pincel. Fonte: Própria (2015).

Para fixação do material, o substrato foi levado ao forno, em temperatura de 450°C, por 2 hora à uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, de forma que o solvente se degrade, Figura 18.



Figura 18 – Substratos sobre cadinhos para tratamento térmico. Fonte: Própria (2015).



Para ser caracterizado eletricamente, foram confeccionados três sensores em substratos de vidro, utilizando três trilhas, em dois deles, para deposição de 3, 5 e 10 % de Pr e de 3, 5 e 10 % de Tb, Figura 19a e 19b. Em outro sensor, apenas uma trilha com SnO<sub>2</sub> puro foi utilizada, Figura 19c

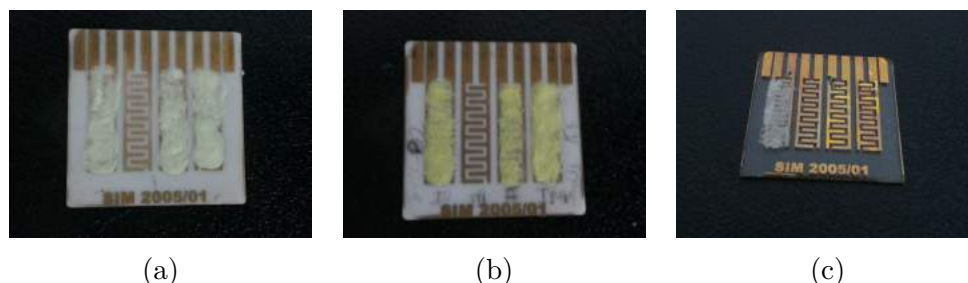


Figura 19 – Nanosensores prontos. (a) Nanosensor de SnO<sub>2</sub> dopado com Pr. (b) Nanosensor de SnO<sub>2</sub> dopado com Tb. (c) Nanosensor de SnO<sub>2</sub> puro. Fonte: Própria (2015).

## 3.6 Caracterização Estrutural

As amostras de SnO<sub>2</sub> foram submetidas à caracterizações estruturais de Difração de Raio X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e Isotermas de Adsorção-Dessorção. E os Gases foram submetidos à caracterizações estruturais por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

### 3.6.1 Difração de Raios X

Segundo Kahn, uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalino é a difratometria de raio X. Consiste basicamente, no funcionamento de um equipamento chamado difratômetro, do qual uma fonte raios X irradia a superfície da amostra e os raios difratados em determinado ângulo  $2\theta$ , convergem para a fenda de recepção.

A principal aplicação da difração de raios X refere-se a identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Um difratograma consiste de um registro da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração ( $2\theta$ ). Como o comprimento de onda da radiação-X é conhecido, é possível, por intermédio da lei de Bragg, determinar os valores dos  $d$ 's para cada pico ou banda de difração. Nos trabalhos de determinação qualitativa de fases cristalinas, a prática comum é gerar um espectro com ângulo ( $2\theta$ ) variando de  $2^\circ$  a  $110^\circ$  ou menos, sendo as intensidades registradas em porcentagem da relação entre a raia mais intensa (100%) com os demais picos da fase. A interpretação de espectros de amostras de boa cristalinidade e monofásicas, ou de misturas simples, é muito fácil, e geralmente os próprios motores de busca dos softwares de interpretação de espectros de difração mais modernos identificam corretamente as fases presentes. À medida que coexistam na amostra diversos minerais diferentes, a complexidade das estruturas aumenta, ou que seja necessário

identificar minerais presentes em pequena quantidade, a intervenção do operador se torna mais importante (WOOD,1998).

O material obtido, na forma de pó, foi caracterizado cristalograficamente por DRX, em um difratômetro fabricado pela BRUKER modelo D8 DISCOVER, Figura 20 do Laboratório de Criminalística do Departamento de Polícia Federal de Brasília (DPF-DF). Equipamento com passo de varredura de  $0,02s^{-1}$  numa região de  $2\theta$  de  $0^\circ$  a  $100^\circ$  pra acompanhar a formação da fase. Utilizando fonte de radiação  $CuK \lambda = 1,5518 \text{ \AA}$ . As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.



Figura 20 – Difratômetro D8 DISCOVER. Fonte: Própria (2015).

Para estimar o tamanho médio do cristalito ( $D$ ) das amostras caracterizadas, pode ser também utilizada a equação de Scherrer, Equação 3.1 (CHIKHALE, 2014).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Onde:

- $\lambda$  = comprimento de onda;
- $\beta$  = largura do pico;
- $\theta$  = ângulo de difração de Bragg.

### 3.6.2 Espectroscopia Infravermelho

A radiação de infravermelho refere-se à parte do espectro eletromagnético entre as regiões visível e microondas. A região de maior uso prático para moléculas orgânicas se limita entre o número de ondas de  $4000$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$ . O equipamento de infravermelho registra a absorbância ou transmitância versus número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ) ou comprimento de onda (em  $\mu\text{m}$ ) (SILVERSTEIN, 1991).

Para as análises de espectroscopia por FTIR, foi utilizado o espectrômetro de modelo Nicolet<sup>TM</sup> iS<sup>TM</sup> 10 FT-IR da marca Thermo Scientific<sup>TM</sup>, do Laboratório N-TEC (UNB-Gama), Figura 21 . Foram utilizados os acessórios do aparelho para análises de amostras sólidas e gasosas.



Figura 21 – Espectrômetro da Thermo Scientific. Fonte: Própria (2015).

#### 3.6.2.1 Amostras Sólidas

Os materiais de análise foram fixados, nas porta amostras, para a análise no acessório DRIFT (*Difuse Reflectancia Infrared*) do equipamento.

#### 3.6.2.2 Amostras Gasosas

Os gases coletados, conforme descrito anteriormente, foram caracterizados estruturalmente. Utilizou-se uma câmara de gases, acessório desenvolvido no Laboratório de Nanosensores (LAB. N-TEC) da UnB-Gama, Figura 22.



Figura 22 – Câmara de gases usada no espectrômetro da Thermo Scientific<sup>TM</sup>. Fonte: Própria (2015).

### 3.6.3 Espectroscopia Raman

Aplicada a análises qualitativas e quantitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos, o espalhamento Raman resulta de alterações vibracionais quantizadas que estão associadas com a absorção no infravermelho. Desta forma, a diferença de comprimento de onda entre a radiação visível incidente e a espalhada corresponde a comprimentos de onda na região do infravermelho médio. Pode-se dizer que o espectro do espalhamento Raman se assemelha ao espectro na região do infravermelho (SKOOG et al, 2002).

As análises foram realizadas em um equipamento portátil do Laboratório de Criminalística do Departamento de Polícia Federal de Brasília (DPF-DF), o GEMINI Analyzer fabricado pela Thermo Scientific<sup>TM</sup>, Figura 23a. Essa técnica foi realizada a fim de verificar as informações vibracionais e cristalográficas do SnO<sub>2</sub> e principalmente das amostras dopadas com terras raras, assim como elementos relacionados às suas ligações e interações. Os espectros foram coletados na região de -100 a 2750 cm<sup>-1</sup> com laser, Figura 23b, as medidas foram realizadas para todas as amostras de SnO<sub>2</sub>.

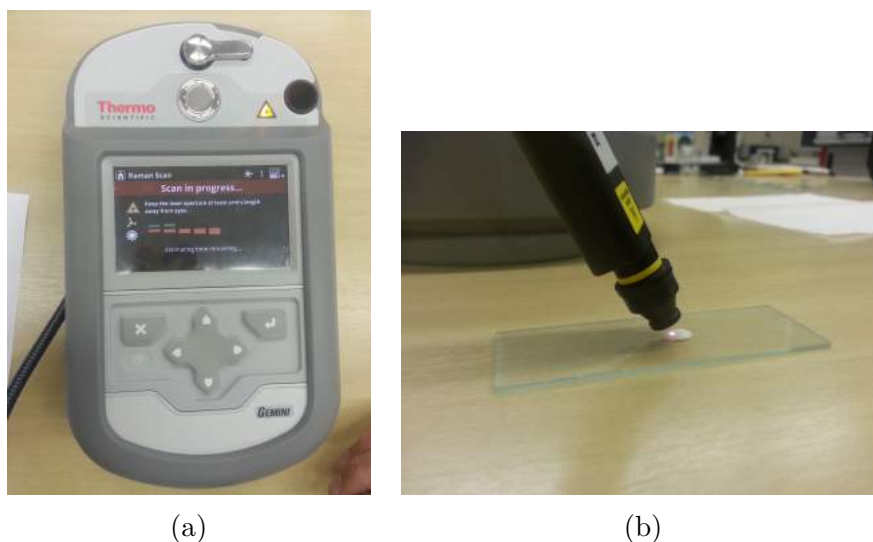


Figura 23 – (a) Dispositivo Raman GEMINI. (b) Caracterização sendo realizada com o uso do equipamento GEMINI. Fonte: Própria (2015).

### 3.6.4 Área superficial

Medições de área superficial foram realizadas utilizando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), com adsorção de gás nitrogênio a temperatura ambiente. O equipamento utilizado, Figura 24, foi o Gemini VII - *Surface Area Analyser*, fabricado pela Micromeritics, da Universidade da Califórnia, Davis – EUA.



Figura 24 – Equipamento utilizado para análise da área superficial específica. Fonte: [www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=1534](http://www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=1534) .

### 3.7 Caracterização Elétrica

As caracterizações elétricas foram realizadas, no do Laboratório N-TEC da UNB-Gama, utilizando o equipamento B1500A - *Semiconductor Device Analyzer* da Agilent, Figura 25. Muito sensível, o equipamento pode ser utilizado na caracterização elétrica de quatro principais tipos de dispositivos semicondutores: resistores, diodos, transistores e capacitores. O equipamento possui quatro canais de monitoramento (SMUs – *Source Monitor Units*), que podem ser usados simultaneamente conectando cada um à uma das trilhas do sensor, onde houver material depositado, e um canal comum (GNDU - *Ground Unit*). Os canais de monitoramento (SMUs) possuem três modos básicos de operação: fonte de voltagem, fonte de tensão ou comum.



Figura 25 – B1500A -*Semiconductor Device Analyzer*. Fonte: Própria (2015).

Para a realização da caracterização, foi montado um sistema de injeção de gases, uma câmara de ensaios onde o sensor é colocado para análise, e um sistema de ligação que faz o contato entre câmara de ensaios e o equipamento de caracterização por um acessório da Agilent o B1500A Opt A5F, Figura 26.



Figura 26 – Acessório B1500A opt A5F. Fonte: Própria (2015).

O sistema de injeção de gases e a câmara de ensaio foram desenvolvidos no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP em parceria com o Laboratório de Nanosensores (LAB. N-TEC) da UnB-Gama. O sistema de injeção de gases é composto por tubos de entrada dos gases (referência e trabalho), válvulas agulha para regulagem dos fluxos, rotâmetros para leitura dos fluxos, válvulas solenoides e suas chaves elétricas, luzes LEDs indicadores, conexões e tubos de saída Figura 27.



Figura 27 – Dispositivo para injeção de gases. Fonte: Própria (2015).

O sistema, que é mostrado com maior detalhe na Figura 28, foi utilizado para o controle dos gases injetados na câmara de ensaios, sendo possível chavear o ambiente entre um gás de referência e um gás de trabalho, ou mesmo, ajustar uma proporção de injeção entre ambos os gases simultaneamente.

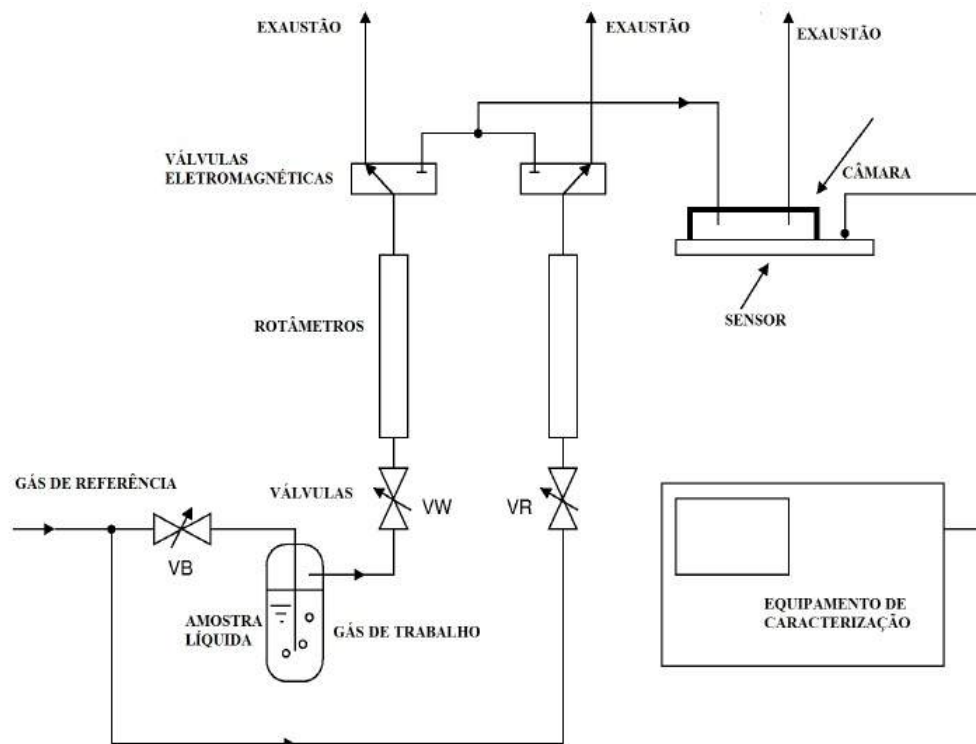


Figura 28 – Esquema do sistema de injeção de gases. Fonte: Falla (2010).

A câmara de ensaios, Figura 29, é composta por um suporte para o substrato, conectores elétricos e uma pequena câmara de gás com dois orifícios, um para a entrada e outro para saída dos gases. Foi desenvolvida especialmente para caracterização elétrica, à temperatura ambiente, dos nanossensores desenvolvidos por Falla (2004).

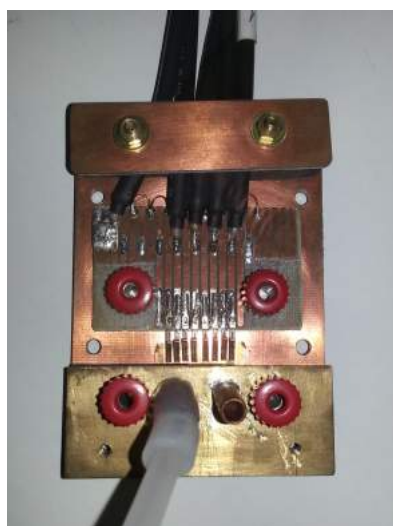


Figura 29 – Câmara de ensaio de gases. Fonte: Própria (2015).

O sensor para análise é colocado na câmara de ensaio e conectado ao equipamento por meio de cabos triaxiais que fazem o contato eletrônico entre o sensor e o equipamento conforme a Figura 30.

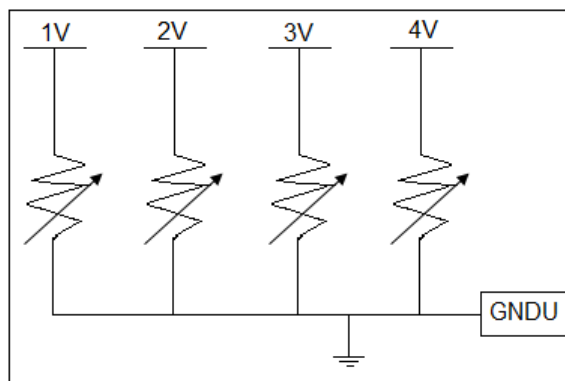


Figura 30 – Esquema dos contactores eletrônicos. Fonte: Própria (2015).

Com auxílio da câmara de ensaio foram realizados testes preliminares, para verificar o comportamento dos nanosensores, na presença do gás de referência, nitrogênio. Para isso utilizou-se o Modo *Sweep* do equipamento utilizando os SMUs e o GNDU identificando assim o tipo do sensor. Para avaliação da corrente em função da tensão em cada SMU foi aplicada tensão de 0 a 10V DC que é aplicada a passos de 100mV por segundo, totalizando 110 medidas.

Na avaliação de caracterização elétrica, com a injeção de gases de teste, utilizou-se o modo *Sampling* do equipamento. Foram utilizados três SMUs, um para cada trilha com material depositado e o GNU, desse modo foi possível medir a variação da resistência ( $\Omega$ ) do sensor em relação ao tempo(s).

Para o monitoramento do sensor no modo *Sampling*, foram injetados os gases: GNV, GLP e CO<sub>2</sub>. Cada injeção durou 15s, mantendo um volume de aplicação de 5cm<sup>-3</sup>, sendo que, entre as injeções, o gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi utilizado para limpeza do sistema.

Esta técnica de caracterização permite avaliar, em temperatura ambiente, o comportamento elétrico de diversos materiais. A partir da variação da resistência elétrica do material na presença de diferentes gases.



## 4 Resultados

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural obtidos por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia RAMAN e de Isotermas de adsorção para determinar a Área Superficial específica ( $S_{BET}$ ) dos gases e das amostras de estanho.

E também os resultados da caracterização elétrica dos nanosensores de gás. Quanto ao tipo de sensor e quanto ao seu comportamento na presença dos gases de teste.

### 4.1 Caracterização Estrutural

#### 4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi realizada nas amostras de  $\text{SnO}_2$ , para observar a presença dos picos do óxido de estanho e dos dopantes, que estão presentes nas amostras. O resultado desta análise de DRX é mostrado nas figuras seguintes.

Quando comparados aos PDF's de referência pode-se constatar nos difratogramas a cristalografia e arranjos dos átomos onde fases cristalinas são detectadas. Desta forma, é gerada uma análise estrutural das amostras.

O difratograma obtido da amostra de  $\text{SnO}_2$  puro, Figura 31, quando comparado ao PDF 41 - 1445 apresenta a fase cassiterita (teragonal), indicando a formação de cristal característico do  $\text{SnO}_2$ .

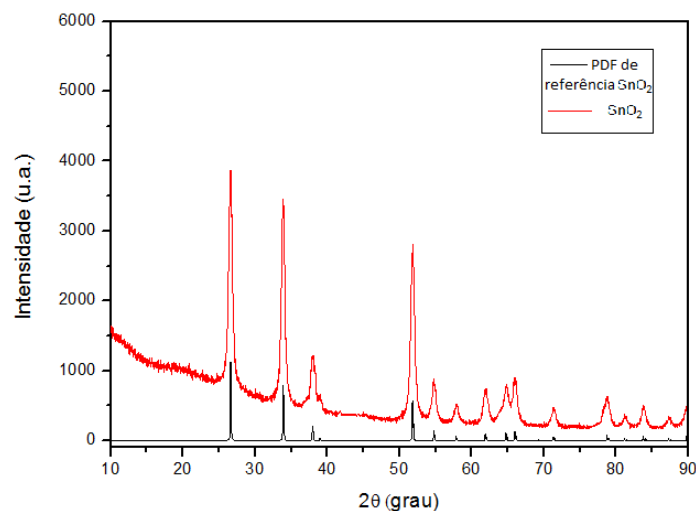
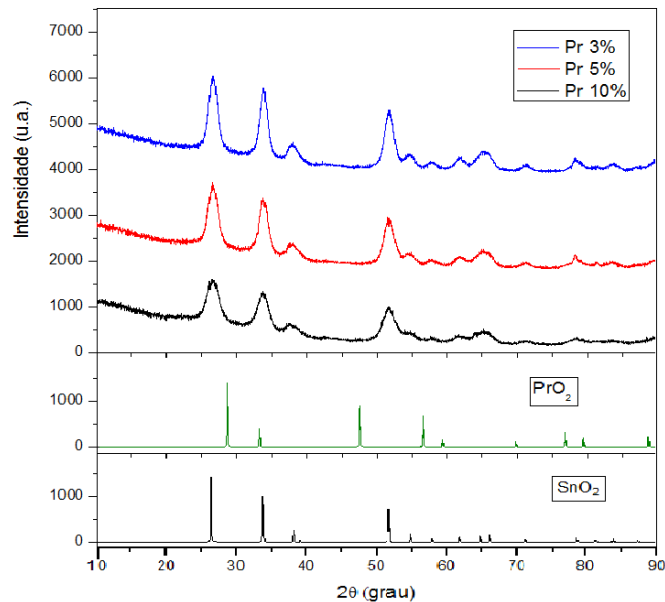


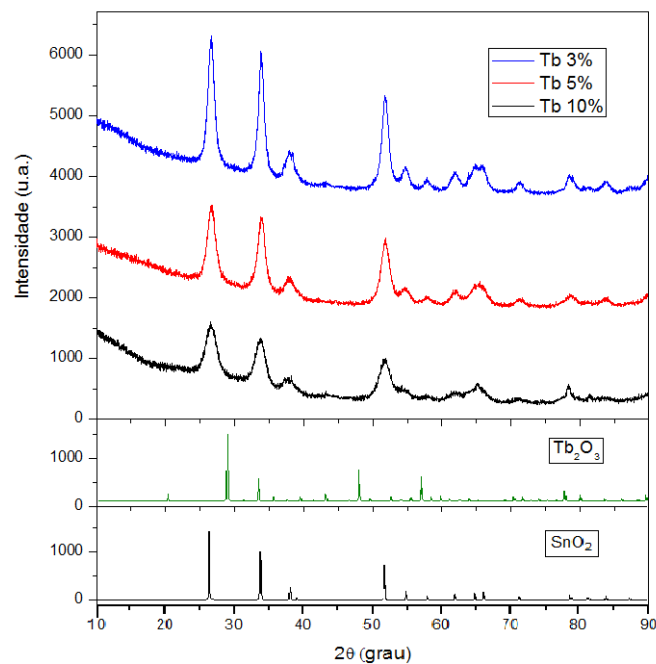
Figura 31 – Difratograma de raios X de  $\text{SnO}_2$  puro. Fonte: Própria (2015).

Os difratogramas das amostras dopadas com terras raras, Figura 32, também apre-

sentam apenas uma fase, a cassiterita (tetragonal), o que indica que não houve nenhum tipo de segregação nas amostras. Por conta do baixo teor de dopantes nas amostras, os PDF's dos óxidos  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , não foram detectados por meio desta análise, devido sua sensibilidade.



(a)



(b)

Figura 32 – Difratoograma de raio X dos pós a base de  $\text{Sn}_2$  contendo: (a) Pr a concentrações de 3, 5 e 10%; (b) Tb a concentrações de 3, 5 e 10%. Fonte: Própria (2015).

Por outro lado, em uma análise comparativa entre difratogramas obtidos pelas amostras com dopagem de terras raras, Pr e Tb, e o difratograma da figura 31 onde o

$\text{SnO}_2$  se encontra puro, é possível perceber que os aditivos não influenciam na estrutura do dióxido de estanho. Uma vez que as nanopartículas dopadas apresentam estruturas bastantes parecidas onde é identificada somente uma fase, correspondente à estrutura tetragonal do  $\text{SnO}_2$ , nomeada cassiterita.

Outra observação que vale ser ressaltada é feita à partir da equação de Scherrer, Equação 3.1, que conforme a concentração de aditivos aumenta, a intensidade dos picos,  $2\theta$  entre  $25^\circ$  e  $55^\circ$ , diminuem e a largura a meia altura do pico aumenta, indicando a diminuição do tamanho da partícula (FALLA, 2004).

### 4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O método de caracterização foi usado nas amostras de nanopartículas e do gases de interesse. Assim, os resultados são apresentados em dois tópicos, um para amostras sólidas e outro para amostras gasosas.

#### 4.1.2.1 Amostras Sólidas

Uma das principais dificuldades com as medições experimentais de FTIR é a necessidade de minimizar o efeito do vapor de água nos espectros. Essencialmente toda a radiação, entre aproximadamente  $4000$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $2000$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$ , é totalmente absorvida pelo vapor de água atmosférico. Assim, a informação analítica útil pode ser obtida a partir de espectros de FTIR apenas nas três janelas atmosféricas,  $700$ - $1300$ ,  $2000$ - $2150$ , e  $2500$ - $3000\text{ cm}^{-1}$ . Mesmo nessas janelas atmosféricas, no entanto, linhas de água podem ainda ser observadas no espectro. (ERANNA, 2012)

Para o espectro da amostra de  $\text{SnO}_2$  puro, Figura 33, os grupos funcionais identificados estão destacados na Tabela 2 (SILVERSTAIN, 2006).

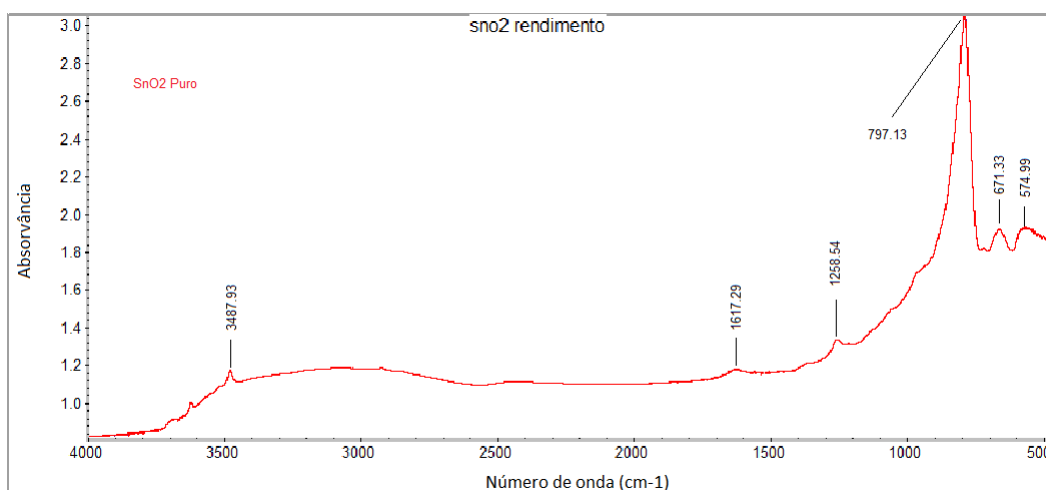


Figura 33 – Espectro de FTIR para  $\text{SnO}_2$  puro. Fonte: Própria (2015).

Tabela 2 – Principais grupos funcionais do espectro de FTIR para SnO<sub>2</sub>. Fonte: Própria (2015).

Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
3487	Hidroxila (OH)
797	Sn - O - Sn

As Figuras 34a e 34b mostram os espectros para as amostra de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Pr e Tb, respectivamente.

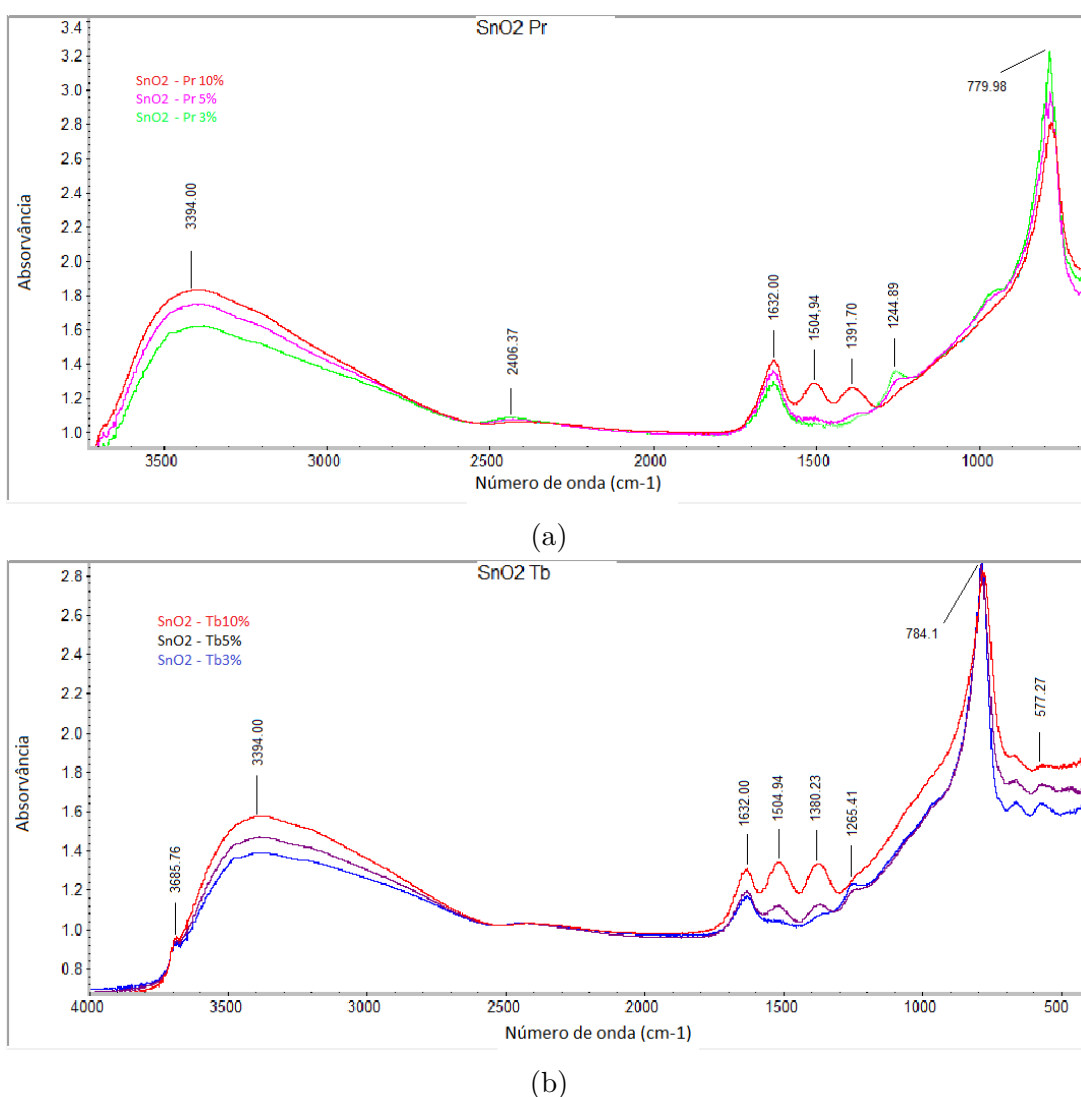


Figura 34 – Espectro de FTIR para SnO<sub>2</sub> dopado com: (a) Pr a concentrações de 3, 5 e 10%; (b) Tb a concentrações de 3, 5 e 10%. Fonte: Própria (2015).

Os grupos funcionais característicos do SnO<sub>2</sub> estão presentes no espectro. A Tabela 3 mostra os grupos funcionais correspondentes às bandas identificadas nos espectros (SILVERSTAIN, 2006).

Tabela 3 – Principais grupos funcionais do espectro de FTIR para SnO<sub>2</sub> dopado. Fonte: Própria (2015).

Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
3700	Hidroxila básica
3400	Hidroxila (OH)
1632	H <sub>2</sub> O adsorvida
700	Sn - O - Sn

#### 4.1.2.2 Amostras Gasosas

Foram analisados por FTIR três gases de interesse, GNV, GLP e CO<sub>2</sub> os espectros são apresentados nas Figuras 35, 36 e 37, respectivamente.

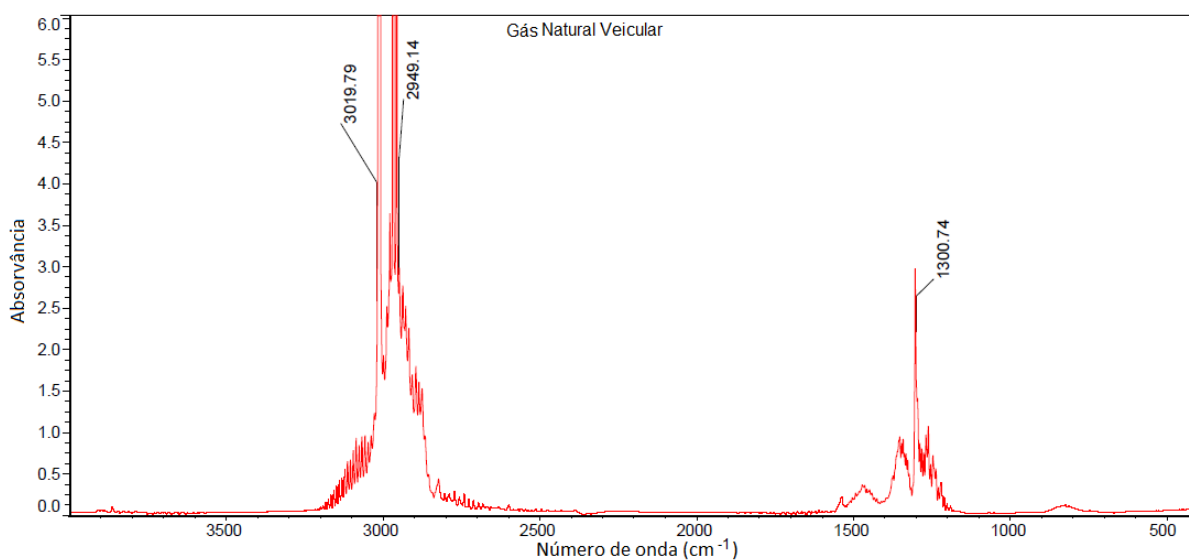


Figura 35 – Espectro de FTIR para GNV. Fonte: Própria (2015).

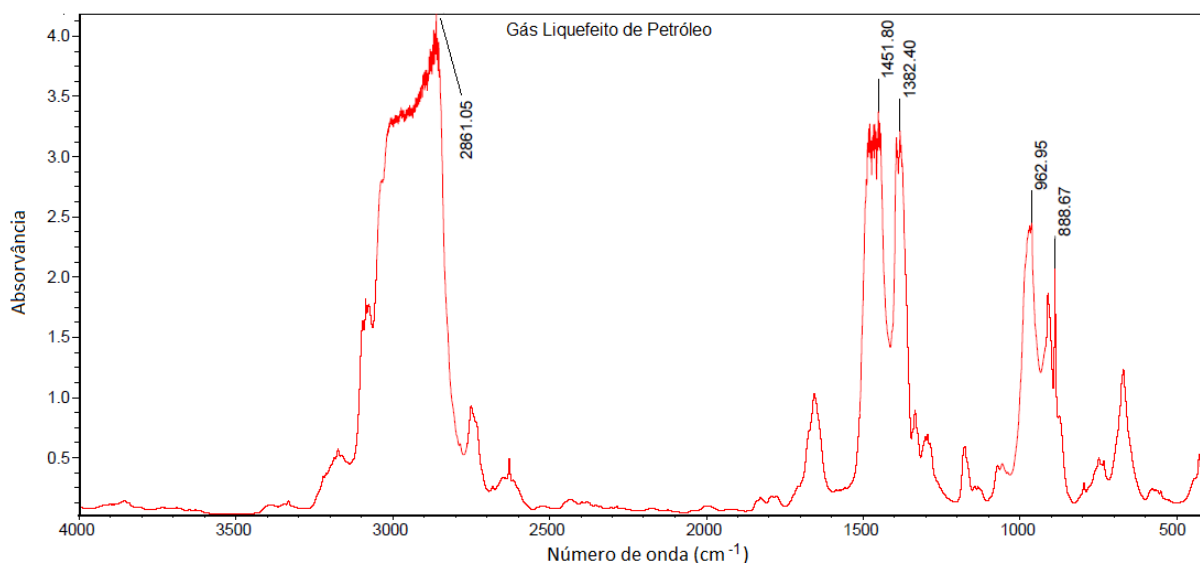


Figura 36 – Espectro de FTIR para GLP. Fonte: Própria (2015).

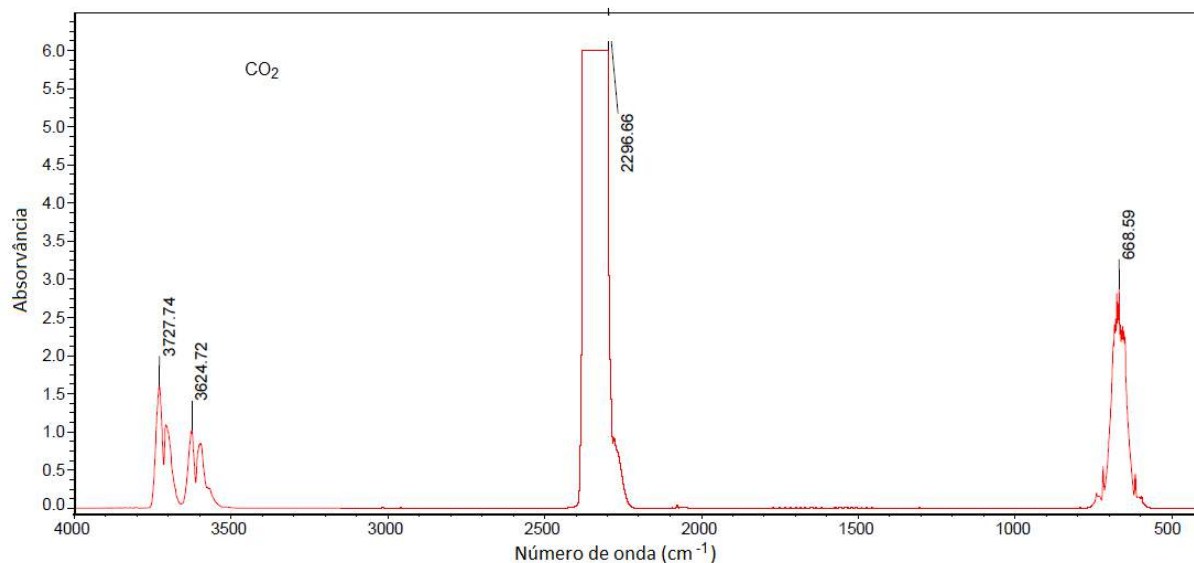


Figura 37 – Espectro de FTIR para CO<sub>2</sub>. Fonte: Própria (2015).

Segundo Colati (2011), o GNV é um gás constituído dos hidrocarbonetos metano (em maior concentração), etano, propano e butano. O gás apresenta um espectro, Figura 35, típico de hidrocarboneto saturado, observando-se a região de deformações C - H próximas de 3000 cm<sup>-1</sup> e a região de deformações angulares C-H próximas de 1300 cm<sup>-1</sup>.

Gás também constituído por hidrocarbonetos, entre eles, isobutano, propeno, buteno (em maior concentração), butano e propano. O GLP costuma apresentar bandas características na faixa de 2800 a 3200 cm<sup>-1</sup> correspondentes à deformação axial de C - H, em 1470 a 1430 cm<sup>-1</sup> correspondente à deformação angular de CH<sub>2</sub> e deformação angular correspondente a CH<sub>3</sub> próxima de 1380cm<sup>-1</sup>. Bandas podem ser identificadas no espectro da Figura 36 (SILVERSTAIN, 2006).

O espectro do CO<sub>2</sub> Figura 37 mostra absorções intensas em 2300- 2400 cm<sup>-1</sup>, referentes à deformação axial assimétrica, e em 669 cm<sup>-1</sup>, referentes à deformação angular do CO<sub>2</sub> (SILVERSTAIN, 2006).

### 4.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de SnO<sub>2</sub> puro e com adição de Tb e Pr são mostrados nas Figuras 38 e 39. Os modos vibracionais observados em 774 cm<sup>-1</sup> e em 632 cm<sup>-1</sup> são característico das contrações e expansões das ligações Sn - O (RANGEL, 2011).

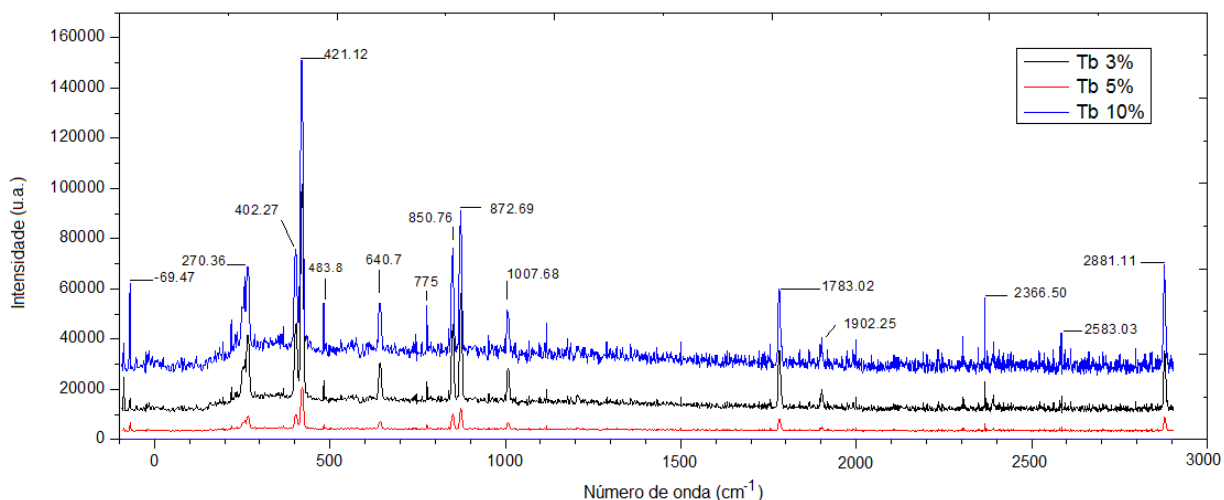


Figura 38 – Espectro Raman para  $\text{SnO}_2$  dopado com Tb a concentrações de 3, 5 e 10%.  
Fonte: Própria (2015).

O espectro da amostra de  $\text{SnO}_2$  puro se aproxima bastante do espectro da amostra dopada com 5% de Pr, Figura 39.

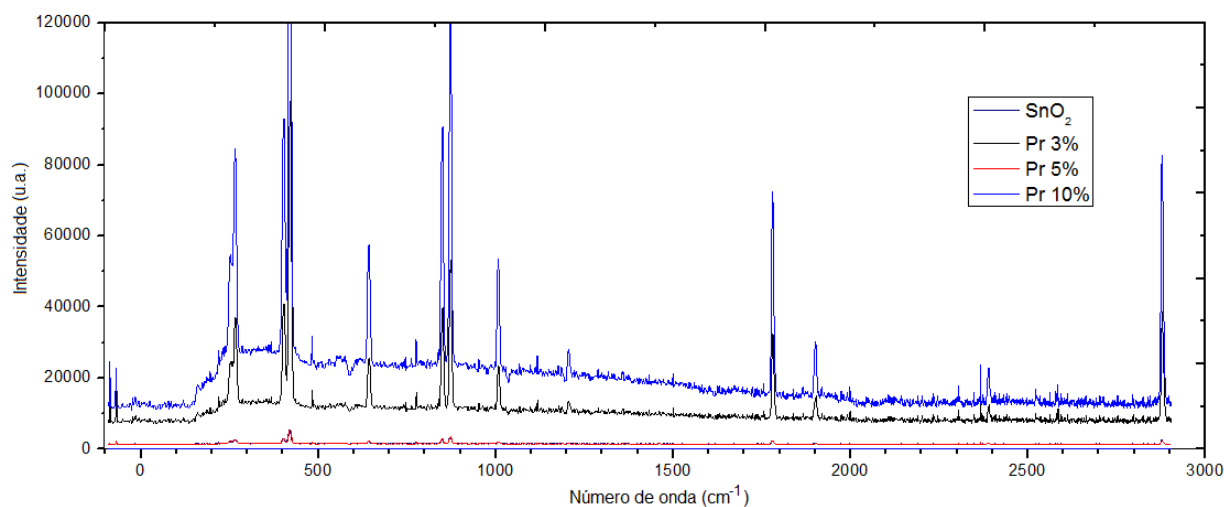


Figura 39 – Espectro Raman para  $\text{SnO}_2$  puro e dopado com Pr a concentrações de 3, 5 e 10%. Fonte: Própria (2015).

#### 4.1.4 Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ )

Para medição da área superficial das nanopartículas, foi realizado o método de Brunauer, Emmett e Teller, conhecido como BET, com absorção de gás nitrogênio.

O diâmetro médio de partículas,  $D_{BET}$ , foi calculado pela Equação 4.1 considerando-se uma aproximação esférica para as partículas e aglomerados, a partir das medidas de área superficial específica,  $S_{BET}$ , calculada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (4.1)$$

onde  $\rho$  é a densidade teórica de  $\text{SnO}_2$ : = 6,95 g/cm<sup>3</sup> (GOUVÊA, 1995).

Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Tamanho médio e de área superficial específica das amostras de  $\text{SnO}_2$ . Fonte: Própria (2015).

Amostras	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_{BET}$ (nm)
$\text{SnO}_2$	25.3323	34.07939
$\text{SnO}_2$ - Pr 3%	60.35947	14.3028
$\text{SnO}_2$ - Pr 5%	82.82133	10.42376
$\text{SnO}_2$ - Pr 10%	110.6383	7.802988
$\text{SnO}_2$ - Tb 3%	51.0879	16.89851
$\text{SnO}_2$ - Tb 5%	64.47353	13.39014
$\text{SnO}_2$ - Tb 10%	85.77987	10.06424

A partir da análise, como era esperado, conclui-se que o tamanho da partícula de  $\text{SnO}_2$  sofre uma redução quando dopado com Pr ou Tb. E que quanto maior a concentração de terra rara menor é o diâmetro médio da partícula. Os melhores resultados são das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Pr, que a concentrações de 10% da terra rara que diminui o tamanho do grão a 23% do seu tamanho "original".

## 4.2 Caracterização Elétrica

Compreender o papel das terras raras nas propriedades elétricas do  $\text{SnO}_2$  é um dos principais objetivos deste trabalho. Desta forma foram realizadas algumas caracterizações elétricas, expostas nesse capítulo em dois tópicos, um tópico da caracterização do tipo de sensor (teste *Sweep*) e outro para o comportamento dos nanosensores com diferentes gases de ensaio (teste *Sampling*).

### 4.2.1 *Sweep* - Curva Corrente x Tensão (I x V)

O teste de corrente x tensão é realizado para que se possa identificar se o sensor é do tipo resistor ou diodo. Nas análises apresentadas a seguir, Figuras 40 e 41, foi aplicado, em cada SMU, tensão DC de 10mV a cada passo, totalizando 101 passos e 10V de tensão. As análises foram realizadas à temperatura ambiente sob atmosfera de gás Nitrogenio  $\text{N}_2$ .



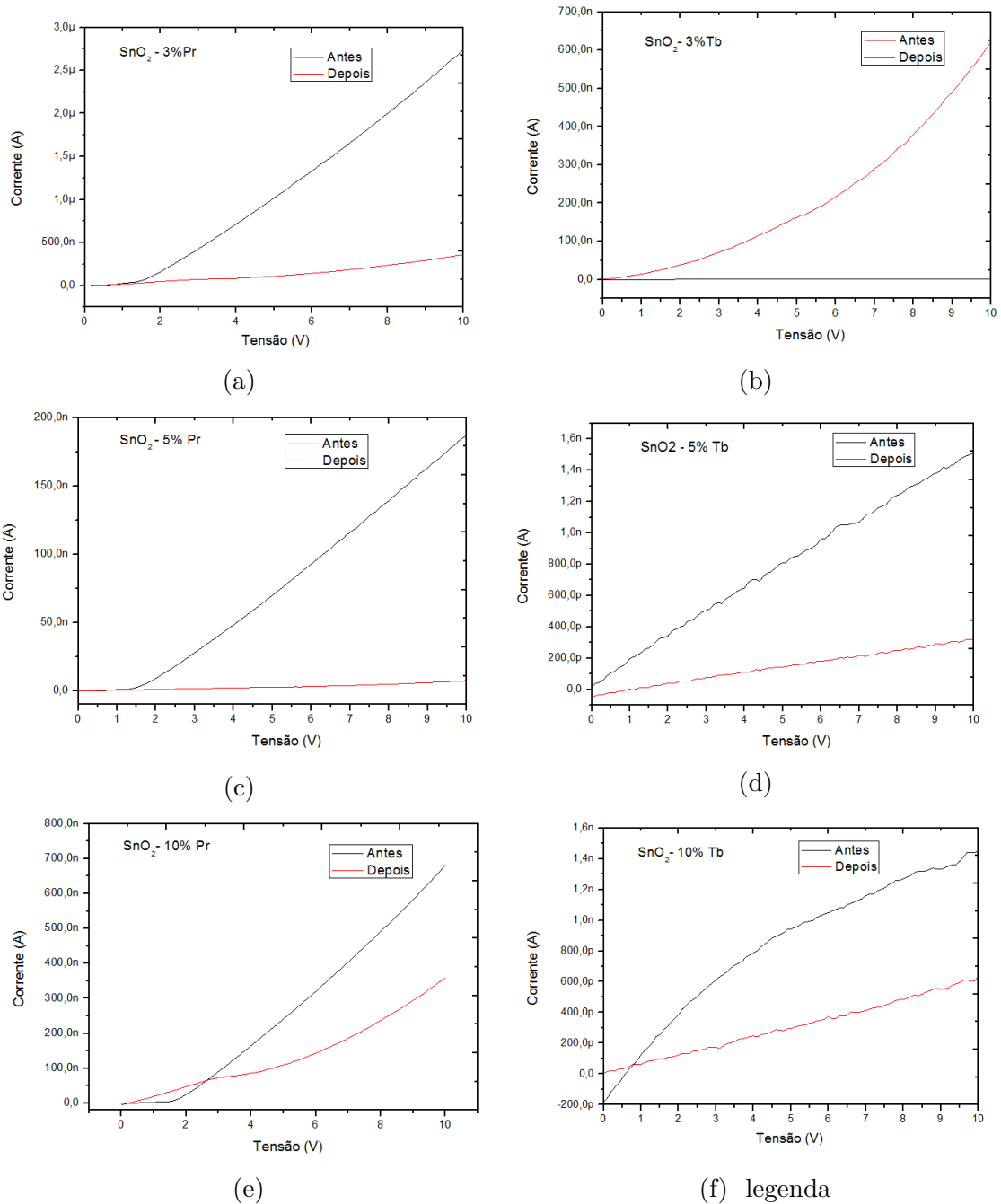


Figura 40 – Cuvas I x V do  $\text{SnO}_2$  para as seguintes concentrações de dopantes: (a) 3% de Pr; (b) 3% de Tb (c) 5% de Pr (d) 5% de Tb (e) 10% de Pr (f) 10% de Tb. Fonte: Própria (2015).

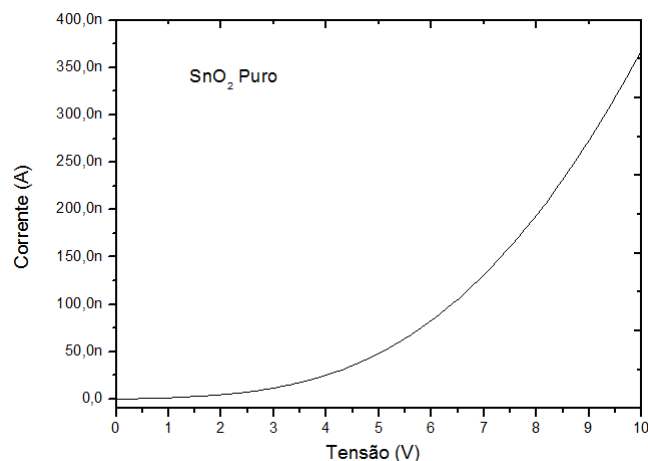


Figura 41 – Curva I x V do SnO<sub>2</sub> puro, antes da realização dos testes com gases. Fonte: Própria (2015).

As amostras dopadas, Figura 40 foram submetidas a duas medições, uma antes e outra depois dos testes com gases. As medições foram realizadas com o objetivo de observar o comportamento das amostras depositadas nos nanosensores.

Os sensores de óxido metálico, no caso, os nanosensores de SnO<sub>2</sub>, podem ser classificados de acordo com as suas características elétricas. Apresentando baixa condutância nas partes inferiores à esquerda dos gráfico e melhores resultados quando a curva se desloca para a direita à tensões mais elevadas, os sensores apresentados nas Figuras 40a, 40b, 40c, 40e e 40 apresentam o comportamento de um diodo, podendo assim, serem classificados como sensores diodo (ERANNA, 2012).

Já os sensores com amostras dopadas com Tb 5 e 10%, Figuras 40d e 40f, apresentam comportamento mais linear. Póximo de um comportamento ôhmico, são caracterizados como sensores resistivos (ERANNA, 2012).

Sensores de óxidos metálicos costumam se comportar como sensores resistores. Porém, a temperaturas entre 300° e 450° é que apresenta melhor condutância e maior estabilidade do óxido. Podendo ser a baixa estabilidade do material o motivo da saturação desse pela adsorção dos gases de trabalho, o que levou à diminuição da corrente medida e conseqüentemente o aumento da resistência do nanosensor (ERANNA, 2012).

#### 4.2.2 *Sampling* - Curva Resistência x Tempo

Os resultados obtidos nessa caracterização mostram a variação na resistência dos nanosensores na presença dos gases GNV, GLP E CO<sub>2</sub>. Os nanosensores preparados, Figura 19, foram testados sob tensão de 10V DC no equipamento de caracterização elétrica que é capaz de medir baixos valores de corrente. Esses baixos valores, medidos nos sensores, à temperatura ambiente, fazem com que a medição de elevadas resistências seja algo muito sutil e sensível, sendo necessário um período de estabilização do sensor.

Durante o período de estabilização, aproximadamente 500s, os nanosensores permaneceram em atmosfera de  $N_2$ . Após esse período, três injeções de gases foram realizadas por cerca de 15s, nos instantes próximos de 500, 700 e 900s, mantendo o volume de injeção em  $5\text{cm}^3$ .

A seguir são apresentados em três tópicos as curvas de resistência x tempo, uma para cada gás de interesse testado. Propriedades importantes citadas anteriormente no capítulo 2 foram analisadas e calculadas para uma de cada três injeções de gás e estão nas tabelas no final de cada tópico.

#### 4.2.2.1 GNV

As curvas características da resistência em função do tempo, para os nanosensores na presença de Gás Natural Veicular, são apresentadas a seguir. Na Figura 42 o sensor com  $\text{SnO}_2$  puro apresentou uma diminuição da resistência na primeira injeção de gás e aumento desta nas injeções seguintes. Provavelmente, devido a contaminação do material durante a primeira injeção. Porém, as duas últimas medições apresentam comportamento bastante parecido, demonstrando um certo padrão para a detecção desse gás pela superfície de  $\text{SnO}_2$  puro.

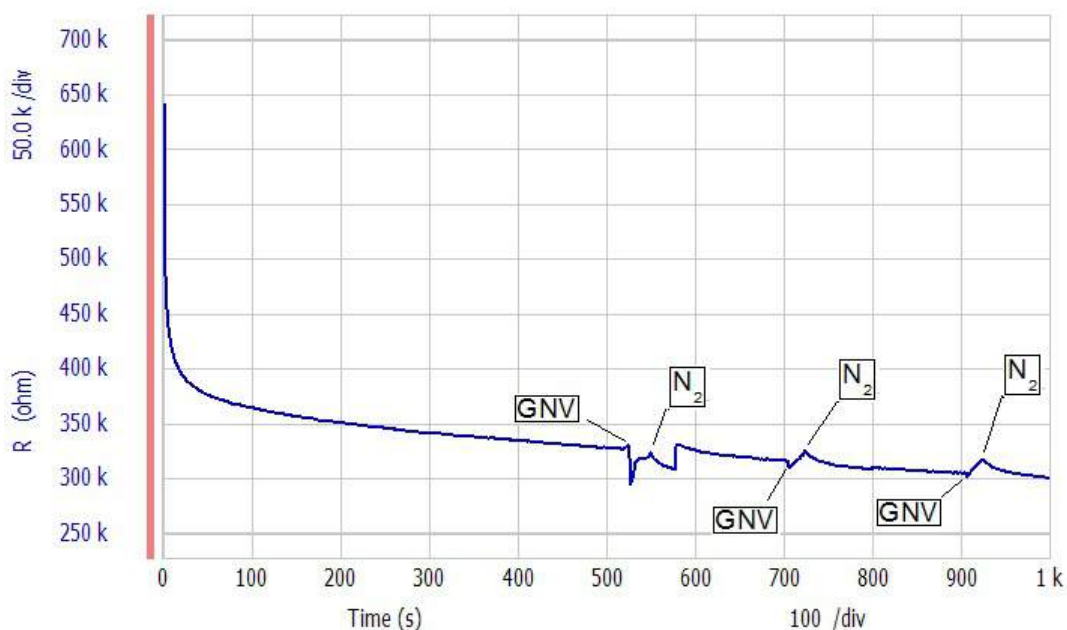


Figura 42 – Teste variação de resistência com GNV em  $\text{SnO}_2$  puro. Fonte: Própria (2015).

É possível observar, no gráfico do nanosensor contendo  $\text{SnO}_2$  dopado com Pr, Figura 43 e na Tabela 5, elevada variação de resistência, o que demonstra uma boa sensibilidade do material para o GNV. Outra característica que vale resaltar é o curto tempo de resposta, provavelmente devido a elevada área superficial do material. Porém, o tempo de recuperação do sensor é extremamente lento, quando comparado ao tempo de resposta.

Vale resaltar, que a escala de resistência da amostra dopada com 3% é a que está impressa do lado direito do gráfico na mesma cor da curva descrita.

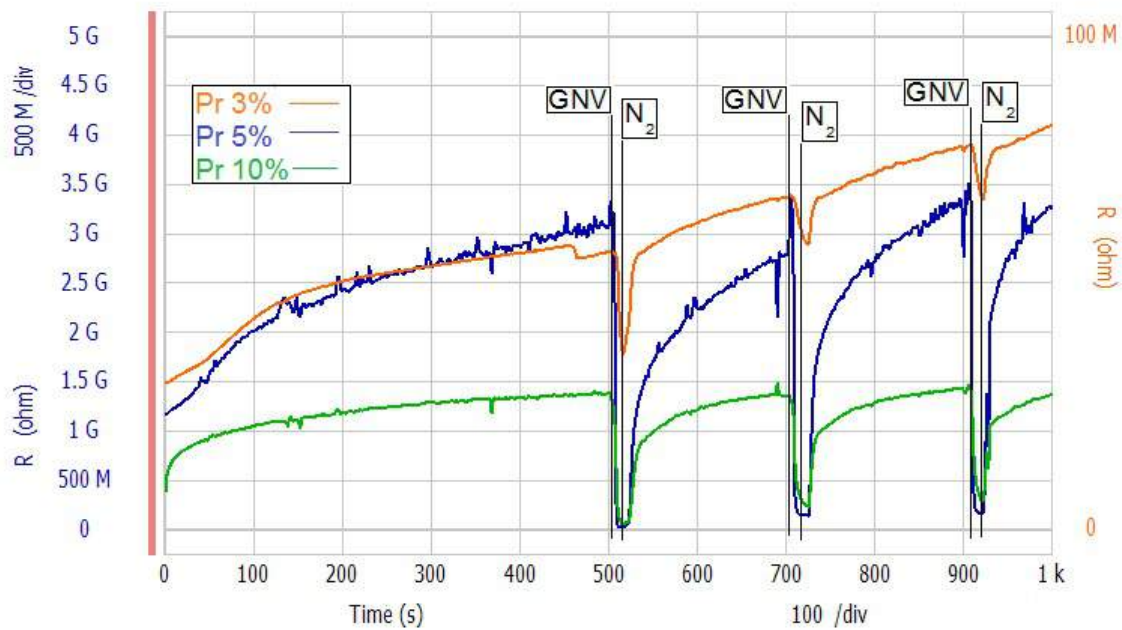


Figura 43 – Teste variação de resistência com GNV em SnO<sub>2</sub> dopado com Pr. Fonte: Própria (2015).

Na Figura 44, a escala das amostras dopadas com 3 e 10% de Tb, também está impressa do lado direito do gráfico. Tais ajustes foram feitos para uma melhor visualização do comportamento dos nanosensores.

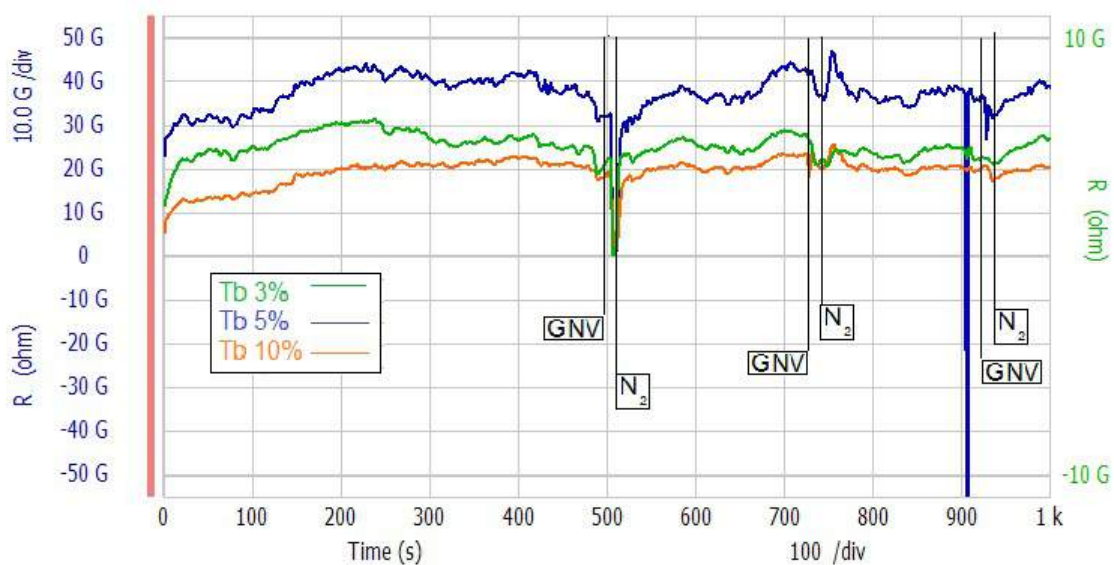


Figura 44 – Teste variação de resistência com GNV em SnO<sub>2</sub> dopado com Tb. Fonte: Própria (2015).

Todas as amostras apresentaram diminuição da resistência sob adsorção do gás. É possível verificar ainda que os óxidos dopados com 10% de Pr e Tb apresentam menores quantidades de ruídos com respostas mais estáveis e reproduzíveis. Porém, a presença dos dopantes de terras raras aumentou consideravelmente a resistividade do sensor.

Características sensoras de cada amostra para um dos picos de injeção foram analisadas e calculadas. Os resultados são mostrados na Tabela 5. Vale ressaltar que a sensibilidade ( $S$ ) do sensor foi obtida pela curva da resistência em função do tempo utilizando a Equação 4.2 (ERANNA, 2012).

$$S = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R_g}{R_0} \quad (4.2)$$

Onde:

- $R_0$ : Resistência do sensor sob presença do gás de referência;
- $R_g$ : Resistência do sensor sob presença do gás de ensaio.

Tabela 5 – Características de uma das injeções de GNV nos nanosensores. Fonte: Própria (2015).

Amostras	Injeção <sup>(a)</sup>	$\Delta t_{Resp.}(s)$	$\Delta t_{Rec.}(s)$	$R_0(\Omega)$	$R_g(\Omega)$	$\Delta R$	$S$
SnO <sub>2</sub>	2	12	23	318K	325K	7K	0.022
SnO <sub>2</sub> -Pr 3%	1	1.5	72	58.7 M	35 M	23.7 M	0.404
SnO <sub>2</sub> -Pr 5%	1	2	182	3 G	21 M	2.98 G	0.993
SnO <sub>2</sub> -Pr 10%	1	1.5	139	1.36 G	63.8 M	1.29 G	0.953
SnO <sub>2</sub> -Tb 3%	2	6	61	4.78 G	4.14 G	640 M	0.138
SnO <sub>2</sub> -Tb 5%	2	9	73	37.8 G	35.9 G	1.9 G	0.050
SnO <sub>2</sub> -Tb 10%	2	10	32	3.69 G	4.1 G	410 M	0.111

#### 4.2.2.2 GLP

As Figuras a seguir 45, 46 e 47 mostram as curvas da resistência em função do tempo para o SnO<sub>2</sub> puro e dopado com Pr e Tb, respectivamente, na presença do gás GLP. A resposta do nanosensor de SnO<sub>2</sub> puro mostra uma sensibilidade para o gás GLP e queda da resistência. Porém, apresenta uma constante queda na resistência, que pode indicar a necessidade de um maior período de estabilização, devido à temperatura de operação ou contaminação do material. Um comportamento repetitivo pode ser observado, indicando uma boa reprodutibilidade para o sensor.

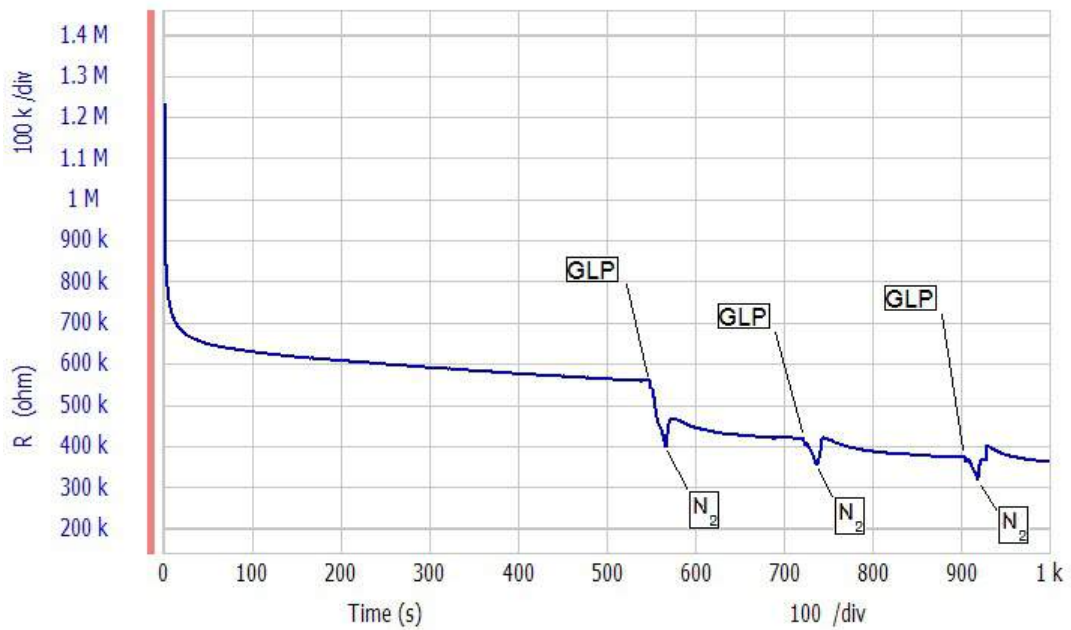


Figura 45 – Teste variação de resistencia com GLP em SnO<sub>2</sub> puro. Fonte: Própria (2015).

Como esperado, para amostras com maior área superficial, o SnO<sub>2</sub> dopado com Pr, Figura 46, apresenta menor tempo de resposta e maior variação de condutância que as amostras puras. Sendo que, a variação de condutância elétrica está relacionada às reações de óxido-redução que acontece na superfície do material quando uma elemento gasoso é adsorvido.

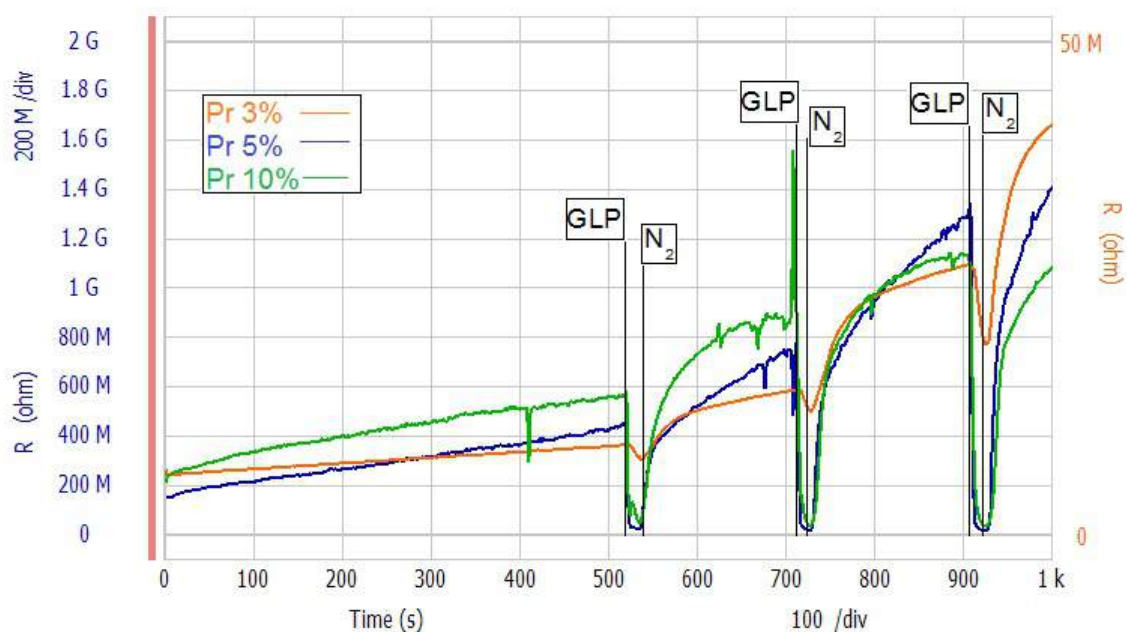


Figura 46 – Teste variação de resistencia com GLP em SnO<sub>2</sub> dopado com Pr. Fonte: Própria (2015).

Ao contrário dos gráficos apresentados anteriormente, o gráfico Rxt, da amostra de SnO<sub>2</sub> dopado com Tb, Figura 47, apresenta variação positiva de resistência, quando o GLP é inserido na câmara de ensaio. Além disso os valores da resistência deste dispositivo são muito elevados.

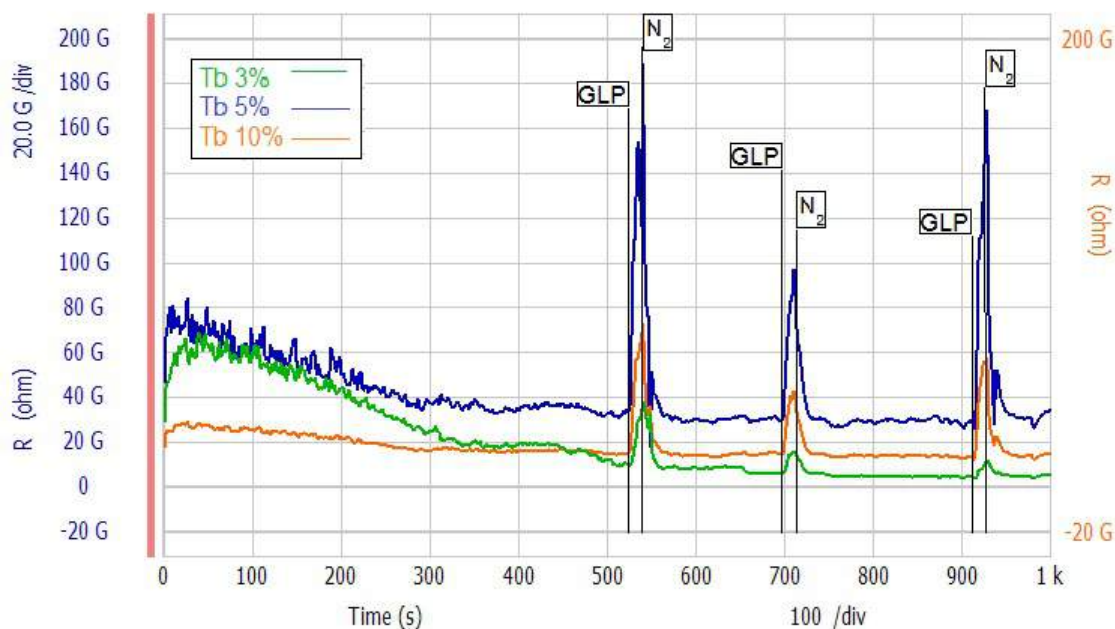


Figura 47 – Teste variação de resistencia com GLP em SnO<sub>2</sub> dopado com Tb. Fonte: Própria (2015).

Características sensoras de cada amostra para um dos picos de injeção foram analisadas e calculadas. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Características de uma das injeções de GLP nos nanosensores. Fonte: Própria (2015).

Amostras	Injeção <sup>(a)</sup>	$\Delta t_{Resp.}(s)$	$\Delta t_{Rec.}(s)$	$R_0(\Omega)$	$R_g(\Omega)$	$\Delta R$	S
SnO <sub>2</sub>	2	12	12	422 K	357 K	65 K	0.154
SnO <sub>2</sub> -Pr 3%	1	9	66	8.9 M	7.6 M	1.3 M	0.146
SnO <sub>2</sub> -Pr 5%	2	1	42	745 M	20 M	725 M	0.973
SnO <sub>2</sub> -Pr 10%	2	1	60	880 M	38 M	842 M	0.957
SnO <sub>2</sub> -Tb 3%	2	6	15	6.18 G	16.4 G	10.22 G	1.654
SnO <sub>2</sub> -Tb 5%	3	3	39	29.5 G	168 G	138.5 G	4.69
SnO <sub>2</sub> -Tb 10%	3	2	28	14 G	57.8 G	43.8 G	3.12

#### 4.2.2.3 CO<sub>2</sub>

A resposta do nanosensor de SnO<sub>2</sub> puro, Figura 48, mostram baixas variações positivas da resistência, indicando pequena sensibilidade para o gás de CO<sub>2</sub>. Um comporta-

mento repetitivo pode ser observado, indicando boa reprodutibilidade do comportamento sensor.

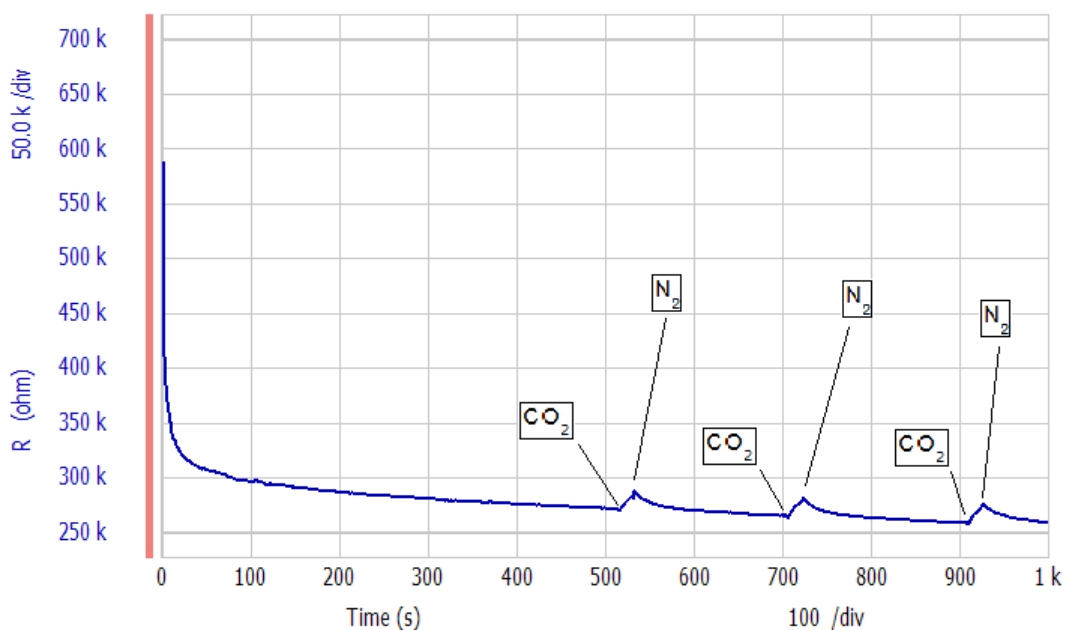


Figura 48 – Teste variação de resistencia com  $\text{CO}_2$  em  $\text{SnO}_2$  puro. Fonte: Própria (2015).

No nanosensor contendo amostras dopadas com Pr, Figura 49, as amostras apresentam comportamento diferentes entre si. As amostras com 3 e 10% de dopante (laranja e verde), têm escala de referência ao lado direito do gráfico.

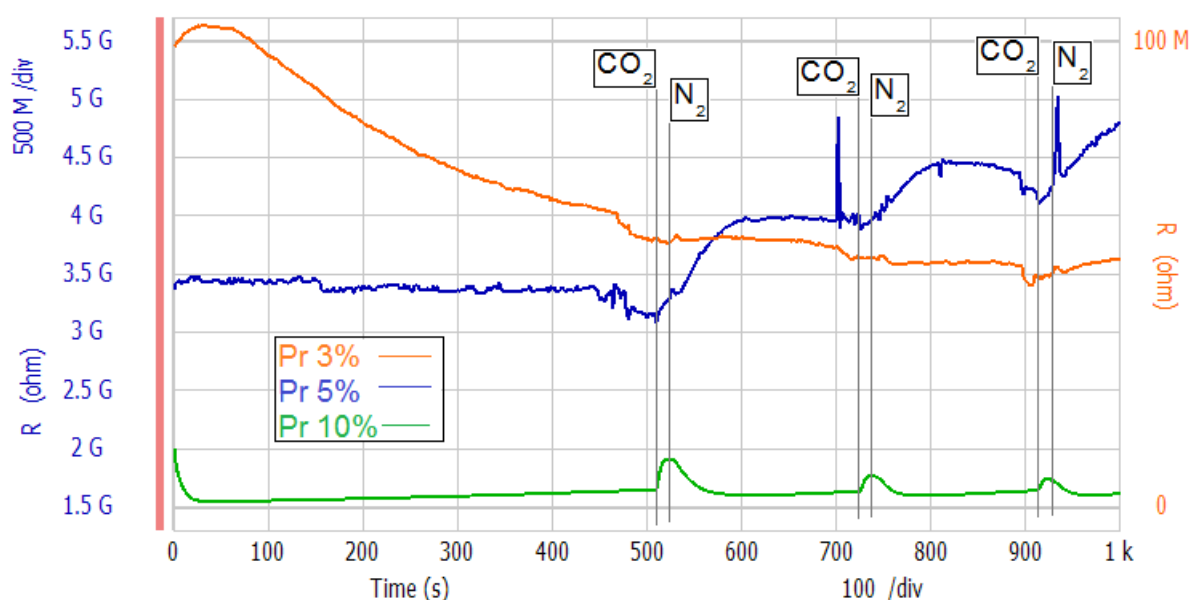


Figura 49 – Teste variação de resistencia com  $\text{CO}_2$  em  $\text{SnO}_2$  dopado com Pr. Fonte: Própria (2015).

A amostra contendo 3% de Pr apresenta baixa sensibilidade, quase que imperceptível, indicando pouca adsorção do gás na superfície. Concluiu-se que esse sensor não é



sensível na presença de  $\text{CO}_2$ .

As amostras com 5% de Pr apresentam maior resistência e boa estabilidade, antes da primeira injeção de  $\text{CO}_2$ , gás que aumentou a resistência do sensor durante os períodos de estabilização entre as injeções, indicando uma saturação de  $\text{CO}_2$  na superfície do nanosensor. Os picos e as quedas de resistência, identificados nos instantes próximos de 500, 700 e 900 segundos, indicam manobras realizadas, durante o teste, e foram capturadas devido as baixas correntes de operação do nanosensor.

Pode-se observar um comportamento mais estável, durante todo o período de teste, para a amostra dopada com 10% da terra rara. A amostra apresenta um tempo de resposta curto, boa sensibilidade para o  $\text{CO}_2$  e comportamento sensor reproduzível.

Nos nanosensores de Tb, Figura 50, observa-se comportamento estável, porém, ruidoso devido à baixa corrente de operação. A amostra contendo 3% de Tb apresenta sempre uma diminuição da resistência na presença de  $\text{CO}_2$ , ao contrário das amostras com 5 e 10% de Tb que apresentam picos de elevação e diminuição da resistência durante o teste, indicando reações de oxidação e redução no mesmo material. O material contendo 10% de Tb é o que apresenta maior estabilidade e menor resistência de operação. No geral, pode-se observar bons comportamentos sensores como baixo tempo de resposta e de recuperação.

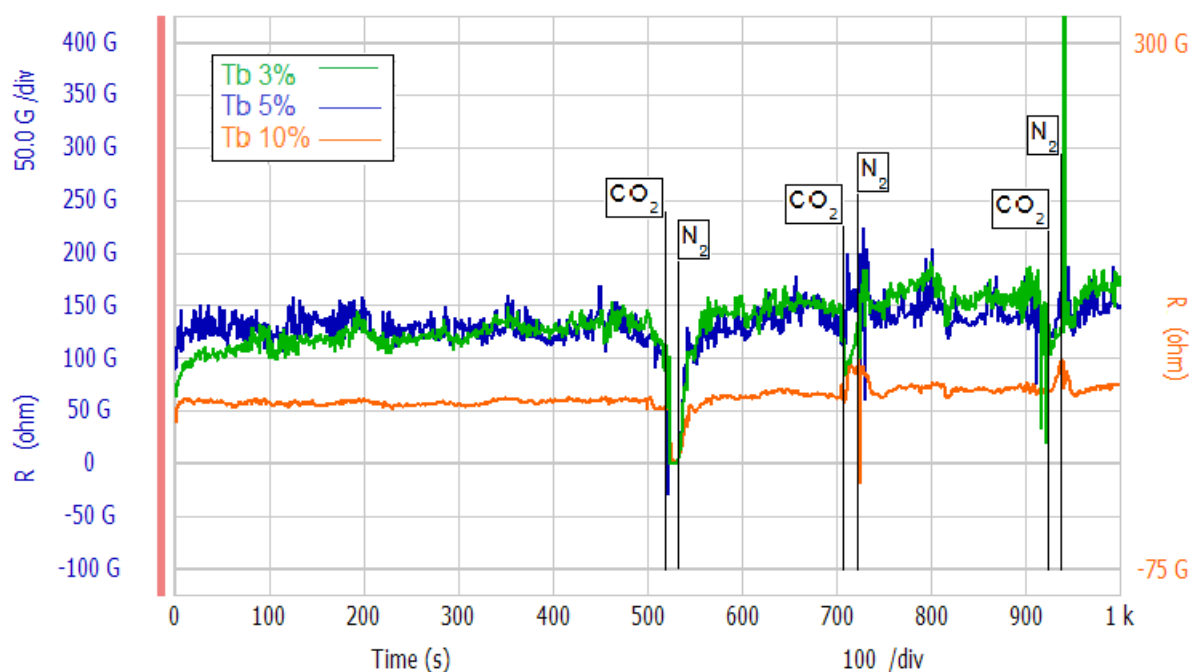


Figura 50 – Teste variação de resistencia com  $\text{CO}_2$  em  $\text{SnO}_2$  dopado com Tb. Fonte: Própria (2015).

Características sensoras de cada amostra, para um dos picos de injeção de  $\text{CO}_2$ , foram analisadas e calculadas. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Características de uma das injeções de CO<sub>2</sub> nos nanosensores. Fonte: Própria (2015).

Amostras	Injeção <sup>(a)</sup>	$\Delta t_{Resp.}(s)$	$\Delta t_{Rec.}(s)$	$R_0(\Omega)$	$R_g(\Omega)$	$\Delta R$	S
SnO <sub>2</sub>	1	9	68	273 K	288 K	15 K	0.055
SnO <sub>2</sub> -Pr 3%	3	15	25	52 M	49 M	3 M	0.058
SnO <sub>2</sub> -Pr 5%	1	15	13	3.3 G	3.9 G	600 M	0.181
SnO <sub>2</sub> -Pr 10%	1	4	49	3.7 M	10.7 M	7 M	1.891
SnO <sub>2</sub> -Tb 3%	1	2	10	134 G	9.26 M	133.9 G	0.999
SnO <sub>2</sub> -Tb 5%	1	2	8.6	116 G	620 M	115.4 G	0.997
SnO <sub>2</sub> -Tb 10%	1	1.5	11	45 G	1.9 G	43.1 G	0.957

### 4.3 Conclusões do Capítulo

A partir da caracterização estrutural das nanopartículas de dióxido de estanho, principalmente as do FTIR, é possível concluir que as amostras apresentam boa cristalização. Pelos valores  $S_{BET}$  e difratogramas de raio x, pode-se notar que o aumento da concentração de terras raras resulta na diminuição da partícula e aumento da superfície de contato. De acordo com Maciel *et al* (2003), essa estrutura resulta na diminuição do tempo de resposta quando a amostra de gás é aplicada ao sensor. O aumento da concentração de dopantes favorece a obtenção de partículas menores, ou seja, uma superfície de contato bem maior para o gás.

De acordo com Chikhale *et al* (2014) a dopagem do SnO<sub>2</sub> com Pr e Tb promove a ocupação de espaços nas partículas por impregnação na superfície, o que dificulta a adsorção do oxigênio na superfície do nanosensor. A diminuição da adsorção limita a condutância do material, tal evento pode ser observado quando comparadas as resistências dos nanosensores com material puro aos nanosensores com material dopado.

Os nanosensores dopados apresentaram menor tempo de resposta sob presença do gás de teste, maior variação de resistência e melhor sensibilidade quando comparados aos nanosensores com SnO<sub>2</sub> puro. O aumento da concentração de dopantes proporcionou aos nanosensores maior estabilidade e reprodutibilidade. Dessa forma, pode-se dizer que os nanosensores dopados com Pr poderiam ser candidatos potenciais para detecção de GNV, e os dopados com Tb, para a detecção de GLP e CO<sub>2</sub>, quando operados à temperatura ambiente se não fosse a elevada resistência que é de difícil detecção. Quando a resistência é muito elevada a corrente que passa por esse circuito é de difícil detecção. Sendo fundamental o uso de equipamentos especiais como o B1500A - *Semiconductor Device Analyzer* da Agilent capaz de medir correntes muito baixas.

## 5 Conclusão

O trabalho possibilitou, por revisão bibliográfica, um maior conhecimento na área de nanotecnologia como um todo, mas principalmente, na de nanosensores. Os procedimentos realizados no Laboratório de Nanosensores (LAB. N-TEC) da UnB-Gama, a partir do método dos precursores poliméricos, para a síntese de dióxido de estanho, assim como as terras raras usadas como dopantes, mostraram-se eficazes e confiáveis na obtenção de material nanoparticulado e homogêneo.

As caracterizações estruturais obtidas mostraram que as terras raras induziram a redução do tamanho das nanopartículas e conseqüentemente o aumento de sua área superficial, de maneira proporcional ao aumento da concentração de dopantes. Como mostram, por exemplo, as caracterizações realizadas no DRX e no  $S_{BET}$ , sendo possível observar que a estrutura cristalina tetragonal  $\text{SnO}_2$  não se alterou nas amostras dopadas e que o tamanho das nanopartículas sofreram redução.

A caracterização elétrica dos nanosensores à temperatura ambiente só foi possível devido ao uso de um equipamento que mede correntes muito baixas. Seu sistema de injeção e, principalmente, a câmara de ensaio, desenvolvidos no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP em parceria com o Laboratório de Nanosensores (LAB. N-TEC) da UnB-Gama, foram itens de extrema importância no uso do equipamento. Através deles, foi possível medir as variações das elevadas resistências. Apresentado, os sensores, melhoras nas respostas sensoriais, graças aos efeitos do uso das terra rara como dopante no  $\text{SnO}_2$  quando comparadas ao  $\text{SnO}_2$  puro.

Os nanosensores contendo 5 e 10% de Pr, apresentaram melhores resultados para sensibilidade e tempo de resposta na detecção de GNV, mas o tempo de recuperação e a resistência de operação foram bastante elevados. Os nanosensores dopados com Tb apresentaram excelente sensibilidade ao GLP, tempos de resposta e recuperação razoáveis e elevadas resistências. Quanto ao gás  $\text{CO}_2$  os melhores resultados foram para os nanosensores dopados com Td que apesar da alta resistência apresentaram boa sensibilidade e curtos tempos de resposta e recuperação. Outro nanomaterial que se destacou na detecção de  $\text{CO}_2$  foi o  $\text{SnO}_2$  dopado com 10% de Pr que apresentou valores bem diferentes das concentrações de 3 e 5%, a uma resistência moderada teve um curto tempo de resposta e elevada sensibilidade.

De forma geral o  $\text{SnO}_2$  nanoestruturado dopado com terras raras, testado à temperatura ambiente, apresentou melhoras de sensibilidade e nos tempos de respostas. O mesmo não se pode dizer do tempo de recuperação e da condutibilidade dos materiais. Portanto, a diminuição das partículas não foi suficiente para fazer esses dispositivos operar

sob temperatura ambiente. Quando a condutibilidade é baixa o material se torna resistivo, passando pouca corrente por ele. Medir baixas correntes é possível, mas pode não ser viável comercialmente e economicamente.

As terras raras se mostram eficientes na dopagem do SnO<sub>2</sub> para diminuir as nanopartículas e promissoras para detecção de gases. Neste trabalho o Pr mostrou melhoras na detecção de GNV e CO<sub>2</sub> e o Tb para detecção de GLP e também o CO<sub>2</sub> quando comparados ao SnO<sub>2</sub> puro. Para trabalhos futuros esses nanosensores podem ser testados à temperaturas de melhor condutividade elétrica para o SnO<sub>2</sub>, algo em torno de 200° a 500° C, segundo Jiménez-Cadena *et al* (2007), para uma melhor análise do efeito das terras raras na condutividade do material nanoestruturado.

O desempenho menos satisfatório de algumas terras raras na detecção de alguns gases, como foi o caso do Pr na detecção de CO<sub>2</sub>, pode ser um bom indicativo de seletividade do material para um outro gás. É interessante que o material usado no elemento sensor não apresente resposta para todo e qualquer gás.

A partir dos resultados satisfatório, esses materiais podem ser usados no desenvolvimento de protótipos, uma vez que apresentaram bons resultados. Indicam uma melhora considerável no tempo de reação dos dispositivos com material nanoestruturado dopado, os quais apresentam respostas quase que imediatas. É importante ressaltar que os dispositivos analisados nesse trabalho apresentam baixos custos de produção e operação, são portáteis, de fácil uso e podem trabalhar à temperatura ambiente. Diante das necessidades do monitoramento de industrial e ambiental e das vantagens aqui apresentadas, espera-se a criação de projetos visando à inserção dos nanosensores no mercado.

## Referências

- ARAÚJO, E.C. **Desenvolvimento de Nanosensores para Detecção de Gases Poluentes Emitidos no Distrito Federal**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2014.
- ARAÚJO, L.C. **Estudo de Materiais Nanoestruturados para Aplicação como Sensores de Gases**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2015.
- BANERJEE, S.; BUMAJDAD, A.; DEVI, P. S. **Nanoparticles of Antimony Doped Tin Dioxide as a Liquid Petroleum Gas Sensor: Effect of Size on Sensitivity**. *Nanotechnology* 22, 275506, 2011.
- CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; FILHO, P. N. L.; LONGO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINI, A.; PROBST, F. D...**Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Catalíticas e Magnéticas de Nanopartículas de Ni Dispersas em Matriz Mesoporosa de SiO<sub>2</sub>**, *Revista Química Nova*, Vol. 25, Nº 6, São Carlos – SP, 2002.
- CASTRO, R.H.; HIDALGO, P.; PEREZ, H.; RAMIREZ-FERNANDEZ, F.; GOUVÊA, D. **Relationship Between Surface Segregation and Rapid Propane Electrical Response in Cd-doped SnO<sub>2</sub> Nanomaterials**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, p. 263-269, 2008.
- CHIKHALE, L. P.; PATIL, J. Y.; RAJGURE, A. V.; SHAIKH, F. I.; MULLA, I. S.; SURYAVANSHI, S. S., **Structural, Morphological and Gas Sensing Properties of Undoped and Lanthanum Doped Nanocrystallite SnO<sub>2</sub>**. *Ceramics International* 40, 2179-2186, 2014.
- COLATI, Keroly Alaíde Pascoal et al. **Construção de uma célula de gás de baixo custo para análise no infravermelho**. *Quim. Nova*, v. 34, n. 5, p. 864-867, 2011.
- CONTÉS-DE JESÚS, E. C.; LI, J.; CABRERA, C. R. **Latest Advances in Modified/Functionalized Carbon Nanotube-Based Gas Sensors**. Cap. 15. INTECH BOOKS, 2003.
- DANTAS,H.V. **Triagem da qualidade de amostras de GNV e GLP usando espectrometria NIR e quimiometria**. Universidade Federal da Paraíba UFPB, João Pessoa - PB, 2010.

- DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C., **Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação**, Editora Artliber, São Paulo – SP, 2006.
- ERANNA, G.; **Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices**. Sensors and Nanotechnology Group, Central Electronics Engineering Research Institute Pilani, India; Ed. Taylor and Francis Group LLC, New York, 2012.
- FALLA, M. P. H., **Estudo Nanoestrutural de Pós à base de SnO<sub>2</sub> para a Construção de Sensores de Gases Seletivos ao SO<sub>2</sub>**, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2004.
- FAROU, M. H., **Método de Pechini para Preparação de Nanopartículas**, IX Semana de Estudos de Física, Departamento de Física Unicentro, Guarapuava – PR, 2011.
- GASPARETTI, A. C.; **Sensores de Gás de Dióxido de Estanho**. Integração, v. 48, p. 67-70, 2007.
- GOUVÊA, D.; **Efeito da Segregação do Manganês na Morfologia dos pós e na sinterização do SnO<sub>2</sub>**. Teses de Doutorado, São Carlos, 1995.
- JIMÉNEZ-CADENA, G.; RIU, J.; RIUS, F. X. **Gas Sensors Based on Nanostructured Materials**. Revista The Analyst, Vol. 132, p. 1083-1099, 2007.
- KAHN, H.; **Difração de Raios X**. PMI 2201.
- KUMAR, M.; KUMAR, A.; ABHYANKAR, A. C., **SnO<sub>2</sub> Based Sensors with Improved Sensitivity and Responde-Recovery Time**, Ceramics International 40, 8411-8418, 2014.
- LI, G. J.; KAWI, S. **High-Surface-Area SnO<sub>2</sub>: a Novel Semiconductor-Oxide Gas Sensor**, Mat. Let. 34, p.99-102, 1998.
- MACIEL, A. P.; LEITE, E. R.; LOGO, E., **Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanocristais e Nanofitas**, Química Nova 26, p.855-862, 2003.
- MACIEL, A. P.; PARO, F.; LEITE, E. R.; LOGO, E., **Dióxido de Estanho Nanoestruturado Como Sensor de NOx**. Cerâmica 49, p. 163-167, 2003.
- MAFFEIS, T. G. G.; OWEN, G. T.; PENNY, M. W.; STARKE, T. K. H.; CLARK, S. A.; FERKEL, H.; WILKS, S. P., **Nano-Crystalline SnO<sub>2</sub> Gas Sensor Response to O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> at Elevated Temperature Investigated by XPS**, Surface Science 520, 29-34, 2002.

- PECHINI, M. P., **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same Form a Capacitor**. U. S. Patent Nº 3.330.697, Estados Unidos da América, 1967.
- PRAÇA, E.R. **Distribuição de gás natural no Brasil: um enfoque crítico e de minimização de custos**. Dissertação de Mestrado, Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2003.
- RANGEL, José Hilton Gomes et al. **Síntese e caracterização estrutural de SnO<sub>2</sub> dopado com Ni**. HOLOS, v. 4, p. 112-127, 2011.
- ROCIO, M. A. R.; SILVA, M. M.; CARVALHO, P. S. L.; CARDOSO, J. G. **Terras-Raras: Situação Atual e Perspectivas**. BNDES Setorial 35, p.369-420, 2012.
- SANTOS, E. M. **Gás natural – Estratégias Para uma Energia Nova no Brasil**. Editora Annablume. 1a ed. Rio de Janeiro-RJ, 2002.
- SANTOS, E. M.; FAGÁ, M. T. W.; BARUFI, C. B.; POULALLION, P. L. **Gás Natural: a Construção de uma Nova Civilização**, Estudos Avançados 21 (59), 2007.
- SEIYAMA, T.; KATO, A.; FUJISHI, K.; NAGATANI, M.. Anal Chem. 34, p.1502, 1962.
- Silverstein, R. M.: Webster, F. X.: Kiemle, D. J.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7a ed., LTC: Rio de Janeiro, 2006.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5ª Edição, Editora John Wiley e Sons, Singapura, 1991.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Edição, Editora Bookman, Porto Alegre – RS, 2002.
- WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; LOGO, E.; VARELA, J. A. **Desenvolvimento de Sensores Para Gás à Base de SnO<sub>2</sub> Nanoestruturado: Influência da Microestrutura no Desempenho do Sensor**. Cerâmica 46, p. 156-159, 2000.
- WEISZ, P. B. J. . Chem. Phys 20, p. 1483, 1952.
- WEISZ, P. B. J. . Chem. Phys 21, p. 1531, 1962.
- WOOD, G E.; **Métodos instrumentais de análise química**. Vol 1 São Paulo: Edgard Blucher 1998.

---

YAMAZOE, N.; SHIMANOE, K. **Overview of Gas Sensor Technology in Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors**. Ed. Nova Science Publishers Inc, New York; Cap 1, pp.1-32, 2007.