

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

**DESENVOLVIMENTO DE NANOSSENSORES PARA  
DETECÇÃO DE GASES POLUENTES EMITIDOS NO  
DISTRITO FEDERAL**

**Autor: Eduardo Conceição de Araújo**  
**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla**

**Brasília, DF**

**2014**



**EDUARDO CONCEIÇÃO DE ARAÚJO**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOSSENSORES PARA DETECÇÃO DE GASES  
POLUENTES EMITIDOS NO DISTRITO FEDERAL**

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.

Orientadora: Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla

**Brasília, DF**

**2014**

## CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Conceição de Araújo, Eduardo.

Desenvolvimento de Nanosensores para Detecção de Gases  
Poluentes Emitidos no Distrito Federal/ Eduardo Conceição de  
Araújo. Brasília: UnB, 2014.33 p.; 29,7 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Maria del Pilar Hidalgo  
Falla.

1. Sensor de gás. 2. Óxido de estanho3. Nanopartículas.
4. Método Pechini.

Professora Orientadora: Prof<sup>ra</sup>. Dra. Hidalgo Falla, Maria del Pilar.

CDU Classificação



**DESENVOLVIMENTO DE NANOSENSORES PARA DETECÇÃO DE GASES  
POLUENTES EMITIDOS NO DISTRITO FEDERAL**

**Eduardo Conceição de Araújo**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 18/11/2014 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla, UnB/FGA**

Orientadora

---

**Prof. Dr. Rodrigo Andres Miranda Cerda, UnB/FGA**

Co-orientador

---

**Prof. Dr. Guilherme Caribé Carvalho, UnB/FT**

Membro Convidado

---

**Prof. Dr. José Antonio Huomani Coaquira, UnB/FIS**

Membro Convidado

Brasília, DF

2014

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a minha família pelo apoio durante dias corridos de muito trabalho e estudo. Agradeço ao meu pai Hugo Clemente de Araújo, à minha mãe Maria Hosana Conceição, aos meus irmãos Luíza Conceição de Araújo, Cleber Clemente de Araújo e Jane Araújo. Agradeço a eles pelo que sou. Agradeço profundamente à minha professora orientadora Maria del Pilar Hidalgo Falla, que durante quatro anos me guiou em inúmeras pesquisas, estudos, trabalhos e contribuiu enormemente para a minha formação. Também agradeço ao professor co-orientador Rodrigo Andres Miranda Cerda pelo apoio ao projeto e a atenção em me receber sempre e ao professor Henrique Estanislau Maldonado Peres – Dpto. De Engenharia de Sistemas Eletrônicos – USP. Obrigado Deus!

Eduardo Conceição de Araújo.

## RESUMO

No Distrito Federal, os veículos automotores e a decomposição de matérias orgânicas em aterros sanitários e estações de tratamento de esgoto representam importantes agentes na contribuição do aumento da poluição atmosférica. O desenvolvimento de técnicas e de instrumentos para avaliação e detecção dos gases torna-se de grande importância para órgãos fiscalizadores e para a saúde da população. Neste projeto, utiliza-se o Método Pechini para a síntese de nanopós de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) para a preparação de nanosensores capazes de adsorver os gases como por exemplo, o metano (presente no biogás coletado) e o vapor de etanol (EtOH) que através da diferença na sua condutância, apontar a presença dos gases. Para o aumento da eficiência dos nanosensores, nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  são dopadas com diferentes proporções de Pr, Tb, Cr e Co. Os nanopós obtidos são submetidos às análises estruturais por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra Violeta e Visível (UV/VIS), a fim de apresentar a influência dos aditivos na formação das nanopartículas. Para a análise da caracterização elétrica, foi construído um acessório para conexão com o equipamento e passagem do fluxo de gases. A caracterização elétrica dos nanosensores proporcionou a demonstração da seletividade, tempo de resposta e eficiência na resposta dos nanosensores.

**Palavras-chave:** sensor de gás, óxido de estanho, nanopartículas, etanol, metano.

## ABSTRACT

In the Federal District, the automobile and the decomposition of organic landfills and sewage treatment plants are related to the increase of the air pollution. In this context, development of techniques and tools for assessment and detection of gases become important for regulatory authorities and population's health. In this project, the Pechini Method is used for the synthesis of nanopowders based on tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) to formulate nanosensors capable of absorbing methane (present at the biogas collected) and ethanol steam (EtOH steam) on its surface and as a result of such absorbing as to change its conductance. To increase the efficiency of the nanosensors,  $\text{SnO}_2$  nanoparticles are doped with different proportions of Pr, Tb, Cr and Co. The nanopowders obtained are subjected to structural analysis by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Ultra Violet – Visible Spectroscopy (UV/ VIS), to present the influence of the additives on the formation of nanoparticles. For the electrical characterization, an accessory was built and connected with the equipment and with a gas stream passage. The electrical characterization of nanosensors provided the selectivity, response time and the efficiency in response of the nanosensors.

**Keywords:** gas sensor, tin oxide, nanoparticles, ethanol, methane.

## Sumário

Agradecimentos .....	5
Resumo .....	6
Abstract .....	7
1. Introdução .....	14
1.1. Motivação do Estudo .....	14
1.2. Objetivos .....	15
1.3. Revisão da Metodologia Experimental .....	Erro! Indicador não definido.
1.4. Estrutura do Trabalho .....	16
2. Revisão Bibliográfica .....	17
2.1. Gases Polluentes .....	17
2.1.1. Emissões de Veículos Automotores – Legislação .....	18
2.2. Nanosensores .....	19
3. Metodologia Experimental .....	19
3.1. Precursores Poliméricos – Método Pechini .....	19
3.1.1. Obtenção dos Precursores Poliméricos .....	20
3.1.2. Tratamentos Térmicos: Formação dos Nanopós .....	21
3.1.3. Óxidos Produzidos pelo Método Pechini .....	23
3.1.3.1. Óxido de Estanho (SnO <sub>2</sub> ) .....	24
3.1.4. Agentes Dopantes (Terras raras e Semicondutores) .....	25
3.2. Instrumentação – Caracterizações Estruturais e Elétricas .....	25
3.3. Deposição de Nanopartículas em Substratos de Vidro E Alumina .....	27
3.4. Coleta dos Gases de Escape .....	28
3.5. Sistema de Detecção com Nanosensores – Caracterização Elétrica .....	28
4. Procedimentos Experimentais .....	30
4.1. Materiais Utilizados .....	30
4.2. Síntese dos Nanopós .....	32
4.2.1. Caracterização Estrutural .....	34
4.3. Formulação dos Nanosensores .....	35
4.4. Sistema para Detecção dos Gases .....	37
4.4.1. Princípio de Funcionamento .....	39
4.4.2. Coleta dos Gases .....	41
4.4.3. Resposta do Nanosensor .....	43
5. Resultados e Discussão .....	45
5.2. Propriedades Sensoriais .....	58
5.2.1. Efeito da Temperatura na Operação .....	58



<b>5.2.2.</b>	<b>Efeito da Concentração – Caracterização Elétrica .....</b>	<b>58</b>
<b>5.2.3.</b>	<b>Mecanismo Sensorial.....</b>	<b>62</b>
<b>5.2.4.</b>	<b>Estabilidade e Repetitividade.....</b>	<b>63</b>
<b>5.3.</b>	<b>Nanosensores X Sensores Comerciais Atuais .....</b>	<b>63</b>
<b>6.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>65</b>
<b>7.</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>66</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da síntese de citrato (FONTE: Autoria própria). .....	20
Figura 2. Reação de Polimerização pelo Método Pechini (FONTE: Autoria própria). .....	21
Figura 3. Representação do ciclo de tratamento térmico utilizado (FONTE: Falla, 2004). .....	22
Figura 4. Fluxograma da Síntese de Nanopartículas pelo Método Pechini (FONTE: Falla, 2004). .....	23
Figura 5. Célula unitária de SnO <sub>2</sub> - os círculos maiores representam os átomos de oxigênio enquanto os menores representam os átomos de estanho (FONTE: Falla, 2004). .....	24
Figura 6. Litografia das trilhas interdigitadas para os substratos (FONTE: Falla, 2004). .....	27
Figura 7. Bolsa para coleta de gases (FONTE: labservices.com). .....	28
Figura 8. Sistema de ensaio convencional para caracterização elétrica do SnO <sub>2</sub> como sensor de gases - entrada e saída de gases do sistema. (FONTE: Falla, 2004). .....	29
Figura 9. Esquema para a formulação dos nanosensores. Ao centro, nanosensores impregnados com nanopós com diferentes concentrações de aditivos (consultar Tabela 1). .....	36
Figura 10. A) Substrato de vidro com quatro pares de contato interdigitados a ouro. (FONTE: FALLA, 2004). B) Perfil em corte de uma trilha de um substrato, com destaque para as camadas de Ni-Cr 0,5mm e Au fina (FONTE: autoria própria). .....	37
Figura 11. Câmara para testes com nanosensores aberta. Detalhe para as conexões. Pares de fios foram utilizados para cada proporção de aditivo (8 trilhas interdigitadas). .....	38
Figura 12. Esquema de conexão do sistema para testes em nanosensores e o Equipamento de Caracterização Elétrica Agilent B1500A™. As análises foram realizadas para pares de trilhas individuais. .....	38
Figura 13. Esquema do teste em nanosensores promovido no LSI-POLI - Laboratório de Sistemas Integrados da Escola Politécnica da USP. (FONTE: FALLA, 2010). .....	40
Figura 14. Esquema do teste em nanosensores promovido no Laboratório NTEC – FGA – UnB - Gama (FONTE: Autoria própria). FAZER EM AUTOCAD .....	40
Figura 15. A) Detalhe da válvula para saída de água do sistema de canalização do biogás. B) Coleta de biogás por “gas bag”. C) Adaptação para encaixe da sacola para coleta na saída da válvula. D) Tanques para digestão anaeróbica do esgoto – captação, canalização e queima do gás produzido... ..	42
Figura 16. Bolsa para coleta de gases de 5L SKC™ utilizada para a coleta do biogás – ETE Paranoá. ...	43
Figura 17. Medição por Multímetro. ....	44
Figura 18. Medição por Equipamento de Caracterização Elétrica Agilent B1500A™ - NTEC. ....	44
<b>Figura 19.</b> Difratoograma de Raios-X dos nanopós à base de SnO <sub>2</sub> -Co (a) 0%, (b) 0,5%, (c) 2%, (d) 10%. .....	45
<b>Figura 20.</b> Difratoograma de Raios-X dos nanopós à base de SnO <sub>2</sub> -Cr (a) 0%, (b) 0,5%, (c) 2%, (d) 10%. .....	45
Figura 21. Espectro UV/VIS para SnO <sub>2</sub> -Tb. ....	47
Figura 22. Espectro UV/VIS para SnO <sub>2</sub> -Cr. ....	48
Figura 23. Espectro UV/VIS para SnO <sub>2</sub> -Co. ....	49
Figura 24. Espectro UV/VIS para SnO <sub>2</sub> -Pr. ....	50
Figura 25. Energia “gap” para o SnO <sub>2</sub> . ....	51
Figura 26. Energia “gap” para o SnO <sub>2</sub> dopado com Co. ....	51
Figura 27. Energia “gap” para o SnO <sub>2</sub> dopado com Cr. ....	52

Figura 28. Energia “gap” para o SnO <sub>2</sub> dopado com Tb.....	52
Figura 29. Espectro de IR para SnO <sub>2</sub> dopado com Tb 1, 2 e 4%.....	54
Figura 30. Espectro de IR para SnO <sub>2</sub> dopado com Pr 1, 2 e 4%.....	55
Figura 31. Espectro de IR para SnO <sub>2</sub> dopado com Co 0,8, 2 e 4%.....	56
Figura 32. Espectro de IR para o biogás. ....	57
Figura 33. Espectro de IR para o metano (NIST, 1964). ....	57
Figura 34. Curva traçada por equipamento de caracterização elétrica para SnO <sub>2</sub> -Tb na presença de EtOH. ....	59
Figura 35. Curva traçada por equipamento de caracterização elétrica para SnO <sub>2</sub> -Pr na presença de EtOH. ....	59
Figura 36. Curva traçada por equipamento de caracterização elétrica para SnO <sub>2</sub> -Co na presença de biogás. ....	60
Figura 37. Curva traçada por captação de dados com multímetro para SnO <sub>2</sub> -Co na presença de biogás. ....	60
Figura 38. Curva padrão para a resposta (S%) do nanosensor de Cr 2% - SnO <sub>2</sub> a 27°C para o biogás a partir dos dados captados com multímetro.....	61
Figura 39. Bolsas de 1 L Restek™ com amostras de biogás nas proporções de 200, 400, 600 e 800 ppm. ....	61
Figura 40. Sensores de detecção de gás à prova de explosão. (FONTE: detcon.com).....	63

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Análises instrumentais e descrição.....	26
Tabela 2. Composição e nomenclatura das amostras de SnO <sub>2</sub> .....	33
Tabela 3. Nanopós analisados e energia “gap” .....	46
Tabela 4. Dados comparativos para nanosensores a base de SnO <sub>2</sub> e sensores comerciais DETCON...	64

## LISTA DE ABREVIACÕES

CC – corrente contínua

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRX – Difração de Raios-X

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FGA – Faculdade UnB-Gama

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

I/M - Programa de Inspeção e Manutenção de Veículos em Uso

MP – material particulado

NEMS - nano electrical mechanical systems

NS – nanosensores

NTEC – Laboratório de Nanotecnologia – UnB-Gama

OMS – óxido metálico semicondutor

PCPV - Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso

PCVC – poluentes climáticos de vida curta

PTS – partículas totais em suspensão

PROCONVE/PROMOT - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

PRONAR - Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar

TR – terra rara

USP – Universidade de São Paulo

UV/ VIS – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra Violeta e Visível

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

O problema da poluição atmosférica que há muitos anos é conhecido, tem-se agravado de tal modo a preocupar as autoridades. Existem inúmeros centros de investigação especializados no assunto e voltados para o estudo das emissões (Cunha, 1965).

As emissões atmosféricas são geralmente consideradas como as substâncias adicionadas ao ar por atividades humanas e que têm efeito adverso sobre o meio ambiente. Esses poluentes existem na forma de gases, partículas pequenas de sólidos (particulados), ou gotículas de líquido dispersas em um gás (chamadas aerossóis). Os poluentes emitidos em maior quantidade pelas atividades humanas são o monóxido de carbono, os óxidos de enxofre, material particulado, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio. A cada ano, mais de 180 milhões de toneladas desses poluentes são emitidas nos Estados Unidos. As fontes estacionárias, como usinas elétricas e indústrias, são os maiores poluidores. Para a maioria dos países em desenvolvimento, o crescimento industrial é prioridade. A poluição e seu efeito sobre o meio ambiente são ignorados, ocasionando altas concentrações de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  na atmosfera (Hinrichs, 2010).

A crescente preocupação mundial em relação à degradação do meio ambiente tem estimulado o aumento do interesse em técnicas para a detecção e monitoramento de potenciais gases poluentes tóxicos, tais como o  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CH}_4$ , dentre outros. A detecção destes gases tóxicos no meio ambiente requer sensores versáteis, com alta sensibilidade e com rapidez nas respostas e na posterior recuperação dos sensores para novas detecções.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais 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 o aumento da sensibilidade em relação aos gases, por exemplo, através do aumento da superfície específica de adsorção, redução da temperatura de trabalho e diminuição do tempo de resposta dos dispositivos aos quais fazem parte (Carreño, 2002).

Conjuntos de sensores de gases químicos têm grande potencial para diversas aplicações incluindo detecção de emissões químicas de alto risco, processamento de alimentos e a detecção de incêndios. Apesar da grande variedade de sensores presentes no mercado, surge um recente interesse nestes conjuntos de sensores devido a sua maior sensibilidade e seletividade de gases inflamáveis, combustíveis e poluentes (gases/odores).

Pesquisas científicas utilizam diversas técnicas para a formulação dos nanosensores, dentre elas o Método Pechini. Os sensores em forma de película a base de  $\text{SnO}_2$  estão sendo amplamente estudados devido ao pequeno tamanho de grão, alta sensibilidade e baixo consumo de energia, destacando-se perante os demais óxidos ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc.) que também apresentam certo nível de condutividade quando expostos a diferentes concentrações de gases químicos tóxicos (KUMAR, 2014).

O controle da poluição do ar no Brasil é baseado nos programas PRONAR (Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – Resoluções nº 5/89 e nº 3/90 CONAMA), PROCONVE/PROMOT (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – Resoluções Nº 18/86 e Nº 250/93 CONAMA), PCPV (Plano de Controle da Poluição por Veículos em Uso – Resoluções Nº 226/09 e Nº 426/10 CONAMA) e o I/M (Programa de Inspeção e Manutenção de Veículos em Uso – Resolução Nº 418/09). Os programas dispõem de normativas para o controle de emissões poluentes e padrões de qualidade do ar. Também estabelecem os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas (no caso, a ETE Paranoá, em estudo no projeto).

O presente trabalho aborda o uso de informações provenientes de sensores para a detecção de compostos químicos formadores dos gases poluentes. As respostas examinadas nestes estudos são oriundas de análises condutométricas de nanosensores desenvolvidas no Laboratório de Nanotecnologia da FGA (NTEC - Galpão) fazendo-se uso de um filme fino de OMS (óxido de metal semiconductor) de  $\text{SnO}_2$ . São utilizados íons de terras raras (Pr, Tb, Cr e Co) com o intuito de aprimorar o sistema. A formação dos nanosensores tem como base substratos de alumina e vidro com circuitos interdigitados de Au previamente impressos.

## 1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver nanosensores para a detecção de gases químicos utilizando-se como base o óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), em aspecto de filme fino, dopado com Pr, Tb, Cr e Co para maior seletividade e eficiência na resposta. São realizados testes a fim de se obterem resultados a respeito do comportamento destes nanosensores na presença do vapor de etanol e biogás (este último coletado na ETE Paranoá, presença de 70% de  $\text{CH}_4$ ).

A seguir, são listados os objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas a base de SnO<sub>2</sub> utilizando o Método Pechini;
- Dopar as nanopartículas com agentes Pr, Tb, Cr e Co;
- Analisar a resposta do nanosensor para diferentes proporções de agentes dopantes;
- Elaborar um sistema para a detecção dos gases;
- Realizar análise em DRX, FT-IR, UV/Vis para a caracterização morfológica de gases e nanopartículas;
- Realizar análises de condutividade com nanosensores;
- Traçar uma curva-padrão para as análises de nanosensores a base de SnO<sub>2</sub> na presença de gás de poluente.

### 1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

Para a organização da segunda parte do projeto, o texto foi dividido em capítulos. Após a introdução do contexto, abrangendo a motivação do trabalho, os objetivos gerais e específicos e a estrutura do trabalho (Capítulo 1 – Introdução), o Capítulo 2 remete à revisão bibliográfica, com ênfase nos gases poluentes veiculares (problema) e nos nanosensores de gases (solução para detecção). O Capítulo 3 apresenta a metodologia a ser utilizada: o Método Pechini para a obtenção do material nanoparticulado e as análises instrumentais. O Capítulo 4 descreve o experimento, abordando a construção de um sistema para a detecção dos gases poluentes, o detalhamento dos procedimentos experimentais e análises instrumentais. No Capítulo 5 são relatados os resultados das análises e sua discussão. Também apresenta uma comparação das características dos atuais microsensores comerciais e os nanosensores formulados. Por último, o Capítulo 6 descreve as conclusões finais sobre o assunto e o caminho para o qual o estudo dos nanosensores converge. As referências bibliográficas são citadas após o último capítulo.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. GASES POLLUENTES**

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2011), a poluição atmosférica pode ser definida como qualquer forma de matéria ou energia com intensidade, concentração, tempo ou características que possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e à qualidade de vida da comunidade.

Os poluentes atmosféricos provenientes, tanto de fonte fixa quanto de fonte móvel, podem ser classificados em aldeídos (RCHO), óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), hidrocarbonetos (HC), material particulado (MP), óxidos de carbono (CO e  $\text{CO}_2$ ) e poluentes climáticos de vida curta (PCVC).

#### **Aldeídos (RCHO)**

Os aldeídos são compostos químicos resultantes da oxidação parcial de álcoois ou de reações fotoquímicas na atmosfera, envolvendo hidrocarbonetos. São emitidos principalmente por veículos que utilizam etanol.

#### **Óxidos de Enxofre ( $\text{SO}_x$ )**

Em suas variações  $\text{SO}_2$  e SO, os óxidos de enxofre são gases tóxicos e incolores, podendo ser emitidos por fontes naturais ou antropogênicas. Têm maior concentração em áreas urbanas. No ambiente, podem reagir com a água na atmosfera, constituindo a formação de chuva ácida.

#### **Óxidos de Nitrogênio ( $\text{NO}_x$ )**

Em suas variações  $\text{NO}_2$  e NO, são gases poluentes de ação altamente oxidante. Devido às suas propriedades oxidantes são responsáveis pela formação do ozônio troposférico. Além de efeitos sobre a saúde humana, apresentam também efeitos sobre as mudanças climáticas globais. São, também, causadores de chuvas ácidas.

### **Material Particulado (MP)**

É uma mistura complexa de sólidos com diâmetro reduzido, cujos componentes apresentam características físicas e químicas diversas. As principais fontes são a queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa vegetal, dentre outras. Os MPs incidem diretamente na baixa da qualidade da saúde humana.

### **Óxidos de Carbono (CO<sub>2</sub> e CO)**

São gases inodoros e incolores. São emitidos nos processos de queimas completa (CO<sub>2</sub>) ou incompleta (CO). A maior parte das emissões em áreas urbanas são decorrentes dos veículos automotores.

### **Poluentes Climáticos de Vida Curta (PCVC)**

São poluentes que têm vida relativamente curta na atmosfera (de alguns dias à algumas décadas), apresentam efeitos nocivos à saúde, ao ambiente e também agravam o efeito estufa. Os principais PCVC são o carbono negro, o metano e os hidrofluorcarbonetos (HFC). As suas principais fontes são a queima de biomassa vegetal, motores a diesel, criação de animais, dentre outras.

#### **2.1.1. Emissões de Veículos Automotores – Legislação**

O controle da emissão de poluentes do ar por fontes móveis, constituídas por veículos automotores, iniciou-se no Brasil em 1986, quando o CONAMA instituiu, por meio da Resolução nº18, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, tendo como principais objetivos (Manual PROCONVE, 2011):

- A redução dos níveis de emissão de poluentes por veículos, a promoção do desenvolvimento tecnológico nacional em métodos e equipamentos para ensaios e medições das emissões de poluentes;
- A criação de programas de inspeção e manutenção para veículos;
- A promoção da conscientização da população;

- O estabelecimento de condições de avaliação dos resultados alcançados;
- A promoção da melhoria das características técnicas dos combustíveis.

Considerando que a Resolução CONAMA nº342/2003 define novas diretrizes básicas e padrões de emissão de gases poluentes em ciclomotores, motocicletas e veículos novos, é de grande importância o desenvolvimento de técnicas e instrumentos para inspeções e testes veiculares.

## 2.2. NANOSSENSORES

Técnicas inovadoras no desenvolvimento de sensores químicos e biológicos têm permitido avanços importantes em pesquisas. Uma das principais é a formação de sensores de escala nanométrica.

Existem três categorias de nanosensores (NS): (Durán, 2006)

- Matérias nanoestruturadas, por exemplo, a sílica porosa; micro (tamanhos < 2 nm); meso (tamanhos > 100 nm); macro (tamanhos >1000 nm);
- Nanopartículas/nanosondas: materiais esféricos de tamanho nano;
- Nanoinstrumentos/Nanosistemas: cantilever (ponteiros), NEMS (nano electrical mechanical systems).

Para o projeto, sintetiza-se nanopartículas a fim de aplica-las no sensoriamento de gases poluentes. Para tal, os materiais foram preparados para constituírem filmes finos em substratos de vidro e alumina, com elétrodos interdigitados. (FALLA, 2004)

## 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

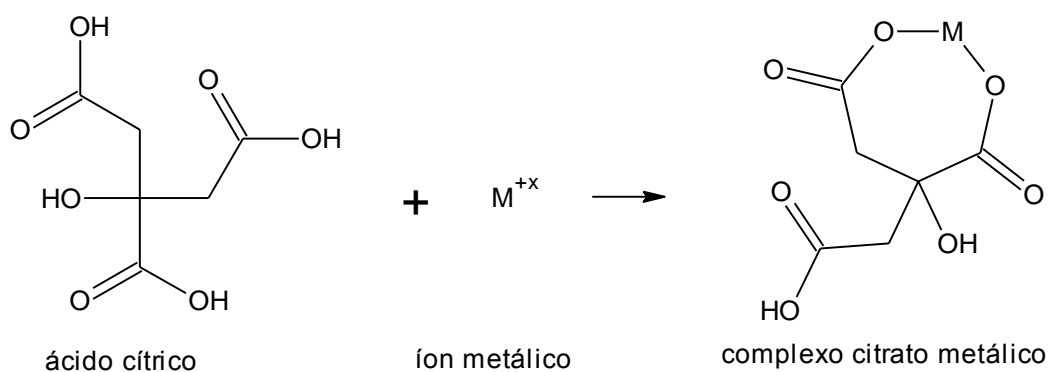
### 3.1. PRECURSORES POLIMÉRICOS – MÉTODO PECHINI

O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, possui grande importância no que se diz respeito à síntese de partículas em escala nanométrica. Atualmente, encontra-se cada vez mais difundida no meio das pesquisas

acadêmicas devido a utilização de baixas temperaturas (demanda pouca energia), baixo risco de contaminação e à vasta gama de aplicações, embora possa haver alto custo de reagentes e formações de pós aglomerados. O método resulta na obtenção de nanopartículas a partir da reação de esterificação. Desse modo, poliésteres são formados através da combinação de um ácido policarboxílico (complexo citrato metálico) com um poliálcool (etilenoglicol).

### 3.1.1. Obtenção dos Precursores Poliméricos

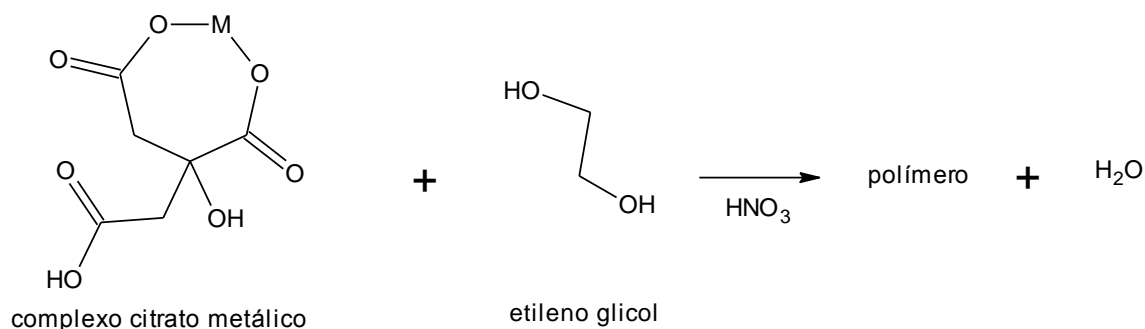
A metodologia consiste na dissolução de um metal (na forma de um nitrato, por exemplo) em um béquer com aproximadamente 500 ml de água deionizada, sob constante agitação mecânica e temperatura entre 60 e 70°C até a sua completa dissolução. Em seguida, adiciona-se um composto ácido (cítrico, por exemplo) para a formação de um citrato metálico, e um poliálcool (como o etilenoglicol), considerando a razão molecular de 3:1. A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, até atingir 85 a 110°C, Figura 1 (Farou, 2011).



**Figura 1.** Esquema da síntese de citrato.

O ácido cítrico e o citrato metálico produzidos são misturados com etilenoglicol líquido sob agitação constante a 70°C. A relação estequiométrica entre o ácido cítrico, o citrato metálico e o etilenoglicol é de 47,7:20,6:31,7 (razões moleculares determinadas por Pechini (1967) para a síntese de titanatos e niobatos). A solubilização dos sais na solução ácida pode ser acelerada pela adição de 8 ml de uma solução concentrada de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). A temperatura da mistura é elevada a 100°C a fim de que ocorra a reação de polimerização, e

total eliminação do dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) presente na mistura. Após a adição do ácido nítrico, convém introduzir pequenos volumes de água destilada para o controle da temperatura da solução até que se forme o precursor polimérico, Figura 2.

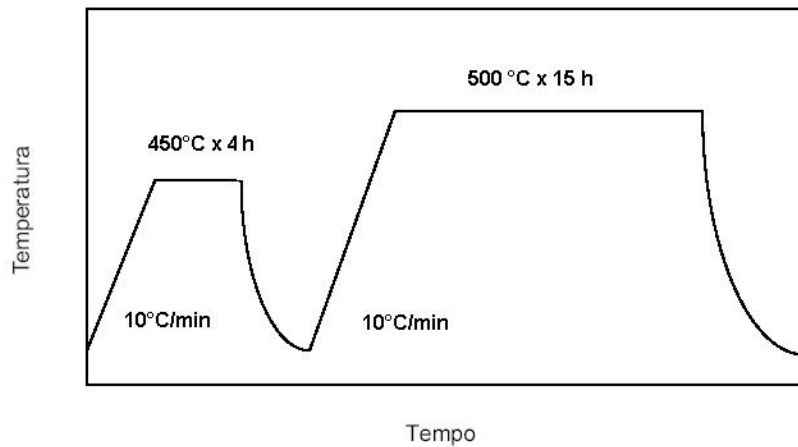


**Figura 2.** Reação de Polimerização pelo Método Pechini.

Em temperaturas próximas de 100°C (1 atm), a água evapora, produzindo uma mistura pastosa (precursor polimérico).

### 3.1.2. Tratamentos Térmicos: Formação dos Nanopós

O composto precursor polimérico é então levado à mufla para tratamentos térmicos (pirólise e calcinação) a fim de se obter pós em escala nanométrica livres de água e traços orgânicos. Na primeira fase (pirólise) o precursor polimérico é aquecido até 400°C numa taxa de 10°C por minuto e a temperatura mantida em 400°C por 4 horas sob atmosfera ambiente. Durante a pirólise, nota-se a formação de uma espuma, denominada “puff”, formada devido ao aprisionamento de gases como o CO e o CO<sub>2</sub>. A espuma é moída em um moinho de pedra lisa e o material levado a posterior calcinação (temperaturas mais elevadas). A Figura 3 mostra as curvas de aquecimento sugeridas por Falla, 2004 para a pirólise e a calcinação das amostras.

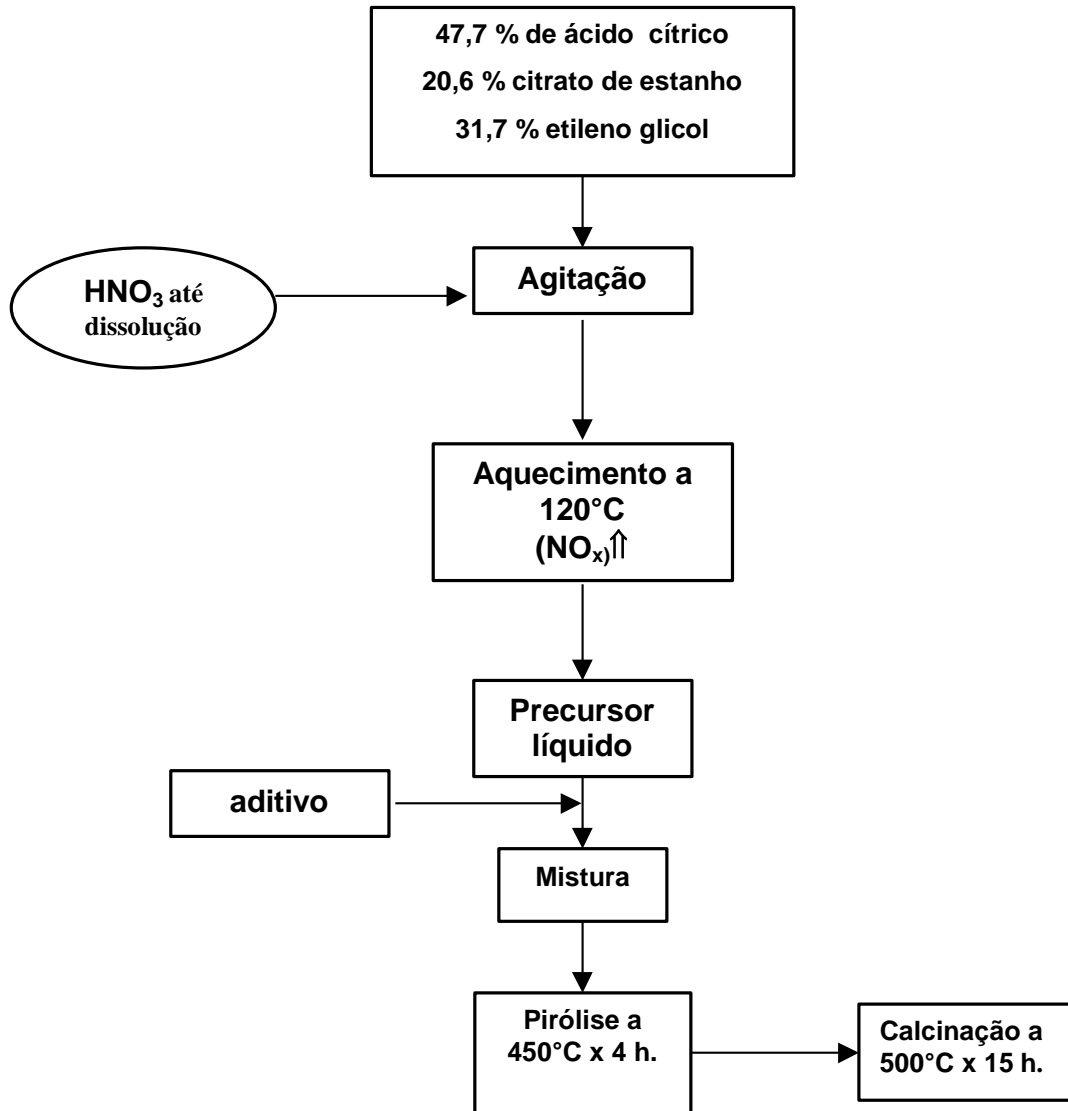


**Figura 3.** Representação do ciclo de tratamento térmico utilizado (FONTE: Falla, 2004).

No processo de calcinação, as amostras são aquecidas às temperaturas de 500 ou 800°C a uma taxa de elevação de 10°C por minuto, durante 15 horas. Tal processo garante a eliminação de traços orgânicos, umidade e possíveis agentes contaminantes.

Por último, o resfriamento das amostras de nanopós é realizado de modo automático pela mufla utilizada após o término do programa desejado, variando a uma taxa de resfriamento de 8 a 5°C por minuto.

O esquema completo do Método Pechini para a obtenção de nanopós é demonstrado na Figura 4.



**Figura 4.** Fluxograma da Síntese de Nanopartículas pelo Método Pechini (FONTE: Falla, 2004).

### 3.1.3. Óxidos Produzidos pelo Método Pechini

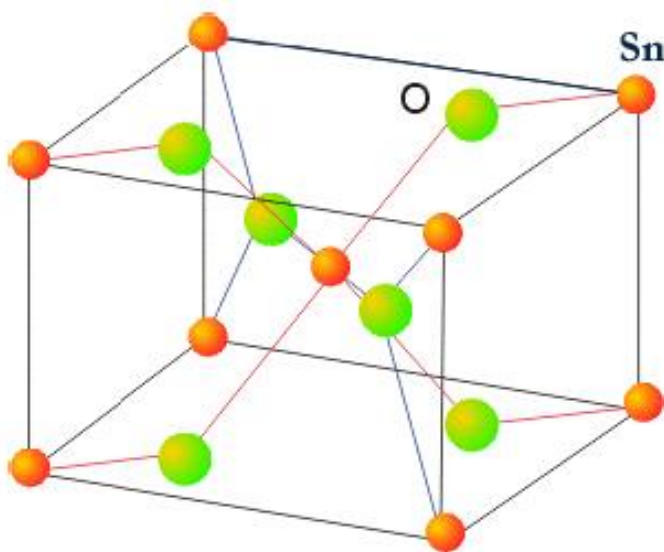
As partículas nanométricas de SnO<sub>2</sub> resultantes do Método Pechini empregado no presente trabalho constitui a base para as resinas a serem utilizadas na impregnação dos circuitos impressos em alumina.

### 3.1.3.1. Óxido de Estanho ( $\text{SnO}_2$ )

O óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) é um semiconductor extensamente usado na área de sensoriamento e discriminação de gases. Metais nobres como o Pt, Pd e Ni são utilizados como dopantes do  $\text{SnO}_2$  a fim de aumentar a sensibilidade, a resposta e o tempo de recuperação do composto. Moléculas de gás oxigênio adsorvidas na superfície do filme de  $\text{SnO}_2$  modificam a sua condutividade. Essas moléculas também reagem com gases redutores expostos no meio e resultam no aumento da condutância. Outros óxidos como o ZnO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , também podem ser aplicados para a detecção de gases e/ou odores.

Para um filme, a estabilidade estrutural, a porosidade e uma grande razão superfície-volume são fatores a serem considerados para a aplicação do composto na detecção de gases. O fato de haver uma redução do tamanho dos grãos de um material, aumenta a sua sensibilidade (Yadava, 2009).

O óxido de estanho (dióxido de estanho –  $\text{SnO}_2$ ) cristaliza-se numa estrutura semelhante ao rutilo ( $\text{TiO}_2$ ). Sua unidade de célula conta com seis átomos: dois de estanho e quatro de oxigênio (Figura 5). 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 (Falla, 2004).



**Figura 5.** Célula unitária de  $\text{SnO}_2$  - os círculos maiores representam os átomos de oxigênio enquanto os menores representam os átomos de estanho (FONTE: Falla, 2004).



É, geralmente, um semicondutor com uma banda proibida larga (transição direta, com energia de aproximadamente 3,7 eV). A condução elétrica do SnO<sub>2</sub>, na sua forma natural ocorre devido a existência de defeitos pontuais provenientes de átomos do próprio material (vacâncias) ou de outros átomos, que agem como centros doadores ou receptores de elétrons. A utilização do SnO<sub>2</sub> em diferentes aplicações exige principalmente o conhecimento de seus métodos de preparação, bem como de suas propriedades óticas e elétricas na forma de monocristal, policristal e filme fino, este último utilizado no presente trabalho (Falla, 2004).

#### 3.1.4. Agentes Dopantes (Terras raras e Semicondutores)

As Terras Raras (TRs) são metais da família dos Lantanídeos (elementos químicos com número atômico entre 57 e 71) e ainda o escândio ( $Z = 21$ ) e o ítrio ( $Z = 39$ ). Estes elementos estão contidos principalmente nos minerais bastnasita e monazita, dentre outros. Apesar de serem denominados de “Terras Raras”, são encontrados abundantemente no Brasil.

Atualmente, as Terras Raras são amplamente utilizadas em diversos tipos de aplicação, assim como materiais luminescentes, ímãs permanentes, processamento de petróleo, lasers cirúrgicos e outros (Frej, 2010).

No campo dos nanosensores, os íons TRs encontrados na natureza podem auxiliar no aumento da seletividade e eficiência dos mesmos, representando os principais agentes dopantes.

### 3.2. INSTRUMENTAÇÃO – CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS

As amostras resultantes do método dos precursores poliméricos podem ser submetidas a diversas análises para a verificação da estrutura cristalina formada e da superfície nanométrica. O método desenvolvido por Magigo Pechini é hoje uma das mais confiáveis técnicas utilizadas para a produção de materiais em escala nanométrica em laboratório (Farou, 2011).

As análises de misturas complexas apresentam dificuldades até para as mais modernas técnicas analíticas e, portanto, a habilidade de discriminar misturas similares permanece problemática. A metodologia mais comum para tais misturas é uma caracterização completa de cada componente presente. Para isso, geralmente utiliza-se a cromatografia gasosa com

simples ou múltipla espectroscopia de massas. Apesar de serem as técnicas mais populares, apresentam ainda algum erro para misturas complexas similares. Mesmo para técnicas de separação de misturas de alto desempenho, o número de componentes que pode ser identificado continua pequeno em relação a componentes que possuem um número extremamente grande de misturas complexas (Suslick, 2010).

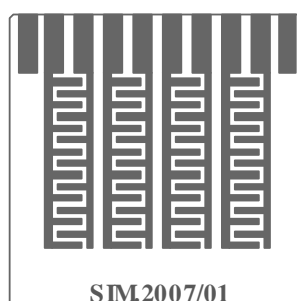
Para o projeto, utilizam-se das técnicas de caracterização morfológica por meio da Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra Violeta e Visível (UV/VIS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Medição da Área Específica ( $S_{BET}$ ). Para a caracterização elétrica utiliza-se o Dispositivo de Análise para Semicondutor. A Tabela 1 lista as técnicas instrumentais e a descrição das análises. Os veículos de caracterização são utilizados para amostras de SnO<sub>2</sub> puro e SnO<sub>2</sub> dopado com TRs em diferentes concentrações.

Tabela 1. Análises instrumentais e descrição.

<b>Análise Instrumental</b>	<b>Descrição</b>
<b>Difração de Raios-X (DRX)</b>	Penetração de raios-X no material; identificação da cristalografia e arranjos dos átomos; fases cristalinas são detectadas; análise estrutural do material
<b>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b>	Ligações químicas são determinadas por radiação eletromagnética; permite a visualização da presença de grupos funcionais no material em análise; comprimentos de onda de 2500 a 15000 nm
<b>Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra Violeta (UV/VIS)</b>	Ligações químicas são determinadas por radiação eletromagnética; permite a visualização da presença de grupos funcionais no material em análise; comprimentos de onda de 200 a 650 nm
<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	Análise da superfície do material; tamanho e característica de grãos; capaz de fornecer análises microestruturais e microanálises químicas
<b>Medição da Área Específica (<math>S_{BET}</math>)</b>	Análise da área da superfície específica do material
<b>Dispositivo de Análise para Semicondutor</b>	Caracterização elétrica; análise da condutância do material

### 3.3. DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM SUBSTRATOS DE VIDRO E ALUMINA

Para a constituição dos filmes de SnO<sub>2</sub> com sensores de gases, é realizada a deposição dos compostos (SnO<sub>2</sub> com agentes dopantes) em substratos de vidro e alumina de tamanhos 25mm x 25mm. Os substratos manufacturados são compostos pela base (de alumina ou vidro), um filme fino de uma liga metálica Ni-Cr sobreposta de uma película de Au. A película de Au é fotogravada em trilhas interdigitadas de 0,5mm, Figura 6 (Falla, 2004).



**Figura 6.** Litografia das trilhas interdigitadas para os substratos (FONTE: Falla, 2004).

A deposição dos compostos de SnO<sub>2</sub> é feita através da aplicação direta de uma certa quantidade da amostra na trilha de interesse. É necessário que se tampe as demais trilhas com uma fita, por exemplo, para o caso de amostras diferentes serem utilizadas num mesmo substrato. O substrato então é posto em um recipiente específico e levado à centrifugação a fim de se obter uma boa dispersão e fixação da mistura no substrato. Tal método é chamado de spinning. No final do processo, o substrato impregnado de SnO<sub>2</sub> é levado à calcinação ( $T = 450^{\circ}\text{C}$ ) durante aproximadamente 2 horas. Em seguida, atribui-se um fluxo constante de ar seco na superfície do nanosensor, e novamente leva-se a placa para calcinação. Outra técnica também empregada é a “painting coating”. Nesse caso, finas camadas de resinas (SnO<sub>2</sub>) são pinceladas diretamente na superfície do substrato. O processo de calcinação também é realizado neste último caso (Falla, 2004).

### 3.4. COLETA DOS GASES DE ESCAPE

Os gases de escape veiculares são coletados em bolsas especiais e, em seguida, levados para análises instrumentais. A fim de se obter padrões para cada gás poluente, são analisados os gases simples, e os dados coletados para comparação com os resultados provenientes do sistema de detecção.

A bolsa de coleta dos gases (ou gas bag) é ilustrada na Figura 7.

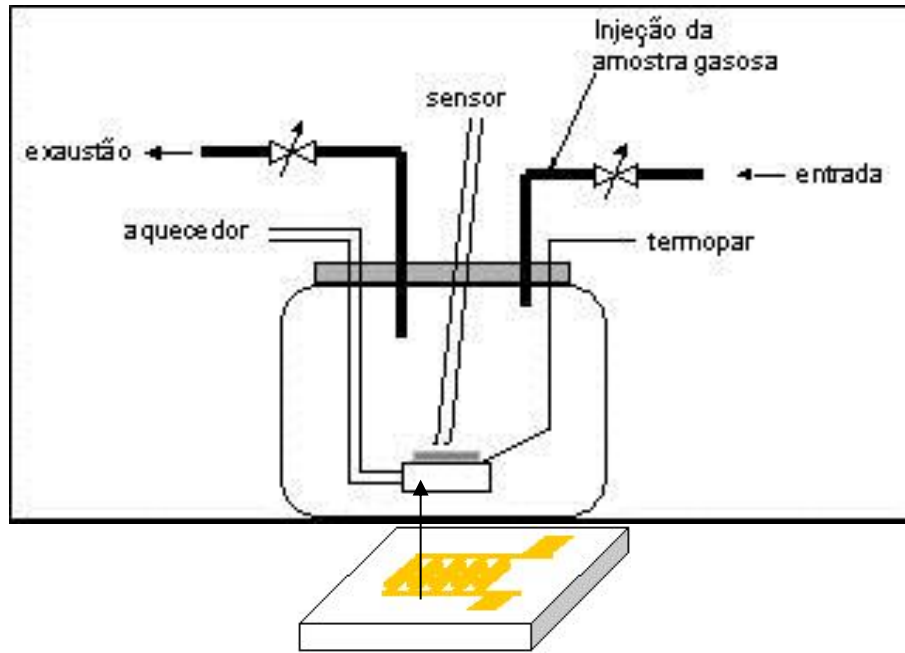


**Figura 7.** Bolsa para coleta de gases (FONTE: labservices.com).

### 3.5. SISTEMA DE DETECÇÃO COM NANOSSENSORES – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A partir dos nanossensores de SnO<sub>2</sub> formados com as devidas proporções de agentes dopantes (TRs em diferentes concentrações), foi realizado um estudo de caracterização elétrica a fim de alcançar uma maior seletividade, sensibilidade e eficiência para os nanossensores.

Com o comportamento elétrico do SnO<sub>2</sub> previamente caracterizado, é realizado então a análise do comportamento dos nanossensores com a presença de gases de escape. Para tanto, é necessário o uso de acessórios para captação do sistema para os diferentes equipamentos de análise tais como o FTIR e o Equipamento de Caracterização elétrica (Figura 8).



**Figura 8.** Sistema de ensaio convencional para caracterização elétrica do SnO<sub>2</sub> como sensor de gases - entrada e saída de gases do sistema. (FONTE: Falla, 2004)

O sistema convencional consiste em uma câmara de pequeno volume de gás de ensaio, contendo o nanosensor. A variação da resistência elétrica, dada pela Equação 1, é monitorada através do equipamento de caracterização elétrica. Um termopar é utilizado para aquecimento do nanosensor e diminuir o tempo de resposta (medida que demanda custos energéticos e que é diminuída a partir da dopagem dos nanosensores com TRs). Ar seco é injetado a fim de limpar o nanosensor de possíveis partículas adsorvidas, em seguida o gás a ser analisado é injetado. No fim de cada análise, ar seco é novamente injetado para a limpeza superficial do sistema (Falla, 2004).

$$\frac{\Delta R}{R_o} = \frac{R_F - R_o}{R_o} \quad (1)$$

Sendo que,

$\frac{\Delta R}{R_o}$  = resistência específica;

$R_o$  = resistência inicial;

$R_F$  = resistência final.

## 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

A seguir, os materiais, equipamentos e instalações utilizados para o procedimento de obtenção, caracterização e testes com os nanosensores.

#### Síntese dos Nanopós

Reagentes:

- Solução de etilenoglicol (20,6%) e ácido cítrico (47,7%) – quantidade de 50 mL para a formulação e análises de cada composto nanométrico ( $\eta = 12\%$ );
- Solução de  $\text{HNO}_3$  – quantidade suficiente para a solução em 50 mL da solução anteriormente citada;
- Agentes dopantes (para o projeto, Praseodímio - Pr (1; 2,5; 5 e 10%), Térbio - Tb (1, 2,5; 5 e 10%), Cromo - Cr (0,5; 2; e 4%) e Cobalto - Co (0,8; 2 e 4%) – quantidades dos agentes para aproximadamente 5g de resina polimérica;
- Moinho para desaglomeração de espumas.

Vidraria e equipamentos:

- Beckers de tamanhos variados para a preparação do líquido precursor polimérico e separação dos reagentes;
- Bastão de vidro;
- Espátula;
- Chapa de aquecimento com agitação magnética;
- Barra magnética para agitação;
- Termômetro;
- Pipeta dosadora;
- Mufla programada.

## **Caracterização Estrutural**

- DRX: difratômetro XPERT – MPD;
- UV/VIS: espectrofotômetro modelo Evolution™ 220 – UV/VIS da marca Thermo Scientific™;
- FT-IR: espectrofotômetro de modelo Nicolet™iS™10 FT-IR da marca Thermo Scientific™;

## **Formulação dos Nanosensores**

- Substratos de vidro e alumina com contatos interdigitados a ouro com dimensões de 25 x 25 x 2mm – quantidade para o projeto: 6;
- Pincel de ponta fina (N° 0);
- Mufla programada.

## **Sistema para Detecção de Gases**

Construção da Câmara:

- Placa para impressão de circuito tamanho apropriado para o corte de duas chapas;
- Borracha com espessura suficiente para o posicionamento do nanosensor;
- Fios;
- “Borner”;
- Contatos elétricos.

Equipamentos

- Equipamento de Caracterização Elétrica para Semicondutores Hewlett Packard™ 4156<sup>a</sup> – LSI-POLI - Laboratório de Sistemas Integrados da Escola Politécnica da USP;
- Equipamento de Caracterização Elétrica Agilent B1500A™ - NTEC.
- Bomba de ar com sistema de dissecação (sílica gel + sulfato de sódio).

## Coleta dos Gases

- Bolsas especiais de 5L SKC™ (Biogás);
- Mangueira fina para a bolsa;
- 50 mL EtOH 95%;
- Tubo de vidro com saída lateral (para vapor de EtOH).

## 4.2. SÍNTESE DOS NANOPÓS

Os nanopós de SnO<sub>2</sub> foram preparados baseados no Método Pechini descrito a seguir:

- i. Os precursores catiônicos (SnO<sub>2</sub>) foram introduzidos numa solução de etilenoglicol (20,6%) e ácido cítrico (47,7%);
- ii. Adicionou-se HNO<sub>3</sub> concentrado no sistema sob constante agitação até a sua completa dissolução (durante a adição, notou-se o aparecimento de uma fase esbranquiçada e turva, a mistura foi agitada até o desaparecimento desta nova fase);
- iii. A mistura foi aquecida até a temperatura de 120°C durante 40 min. a fim de se obter a polimerização do ácido cítrico com o etileno glicol, resultando-se em uma cadeia polimérica com lacunas intersticiais propícias para a inclusão de íons de estanho presentes na mistura;
- iv. Adicionaram-se agentes dopantes Pd (1; 2,5; 5 e 10%), Tb (1, 2,5; 5 e 10%), Cr (0,5; 2; e 4%) e Co (0,8; 2 e 4%) em diferentes alíquotas da mistura do líquido precursor polimérico (a composição e a notação dos agentes dopantes em análise no presente estudo são dispostos na Tabela 2).
- v. As amostras de líquido precursor, dopadas e não dopada, foram submetidas à pirólise (temperatura de 450°C durante 4 horas), Figura 1. Durante a pirólise, notou-se a formação de uma espuma, denominada “puff”, formada devido ao aprisionamento de gases, como o CO e o CO<sub>2</sub>. Após a desaglomeração da espuma por moagem, o material foi levado à calcinação para a garantia de eliminação de compostos orgânicos presentes e a estabilização da distribuição energética de aditivos e do tamanho dos grãos (CASTRO, 2008).



**Tabela 2.** Composição e notação das amostras de SnO<sub>2</sub>.

<b>Amostra</b>	<b>Composição</b>
SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> não dopado
SnO <sub>2</sub> - Cr (0,5%)	99,5 mol% SnO <sub>2</sub> + 0,5 mol% Cr
SnO <sub>2</sub> - Cr (2%)	98 mol% SnO <sub>2</sub> + 2 mol% Cr
SnO <sub>2</sub> - Cr (4%)	96 mol% SnO <sub>2</sub> + 4 mol% Cr
SnO <sub>2</sub> - Co (0,8%)	99,2 mol% SnO <sub>2</sub> + 0,8 mol% Co
SnO <sub>2</sub> - Co (2%)	98 mol% SnO <sub>2</sub> + 2 mol% Co
SnO <sub>2</sub> - Co (4%)	92 mol% SnO <sub>2</sub> + 4 mol% Co
SnO <sub>2</sub> - Pr (1%)	99 mol% SnO <sub>2</sub> + 1 mol% Pr
SnO <sub>2</sub> - Pr (2,5%)	97,5 mol% SnO <sub>2</sub> + 2,5 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 (1%)	99 mol% SnO <sub>2</sub> + 1 mol% Tb
SnO <sub>2</sub> - Tb (2,5%)	97,5 mol% SnO <sub>2</sub> + 2,5 mol% Tb
SnO <sub>2</sub> - Tb (5%)	95mol% SnO <sub>2</sub> + 5 mol% Tb
SnO <sub>2</sub> - Tb (10%)	90 mol% SnO <sub>2</sub> + 10 mol% Tb

#### 4.2.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

No presente trabalho, foram realizadas análises instrumentais de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra Violeta e Visível (UV/VIS) a fim de caracterizar as estruturas das nanopartículas estudadas. Para a caracterização elétrica utilizou-se o Dispositivo para Análise de Semicondutor.

A análise por DRX foi realizada utilizando no difratômetro XPERT – MPD, com  $k = 0,9$  para valores de  $2\theta$  ( $20 - 80^\circ$ ), passo  $2\varphi$  ( $0,05^\circ$ ), tempo médio por passo de 5 s. O tamanho médio do cristalito ( $D$ ) para os nanopós de  $\text{SnO}_2$  dopados e não dopado foi estimado utilizando a equação de Scherrer, Equação 2 (CHIKHALE, 2014).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Onde:

$\lambda$  = comprimento de onda;

$\beta$  = comprimento do pico;

$\theta$  = ângulo de difração de Braggs.

O espectrofotômetro modelo Evolution™ 220 – UV/VIS da marca Thermo Scientific™ foi utilizado para as análises de espectros de absorção molecular UV e região visível, e técnica de refletância difusa, que permite a análise de amostras em pó. Os espectros foram registrados entre 200 a 1100 nm e, posteriormente, permitiram a determinação da banda óptica da energia gap. A relação entre a energia absorvida durante a transição eletrônica, a frequência ( $\nu$ ), o comprimento de onda ( $\lambda$ ) e o número de onda ( $\bar{\nu}$ ) da radiação que produz a transição é dada pela Equação 2 (energia “gap” para os materiais semicondutores) (PATIL, 2011).

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\bar{\nu}c \quad (3)$$

Onde:

$h$  = constante de Planck;

$c$  = velocidade da luz;

$\Delta E$  = energia absorvida (eV) na transição eletrônica numa molécula de um estado mínimo de energia para um estado de maior energia (estado excitado).

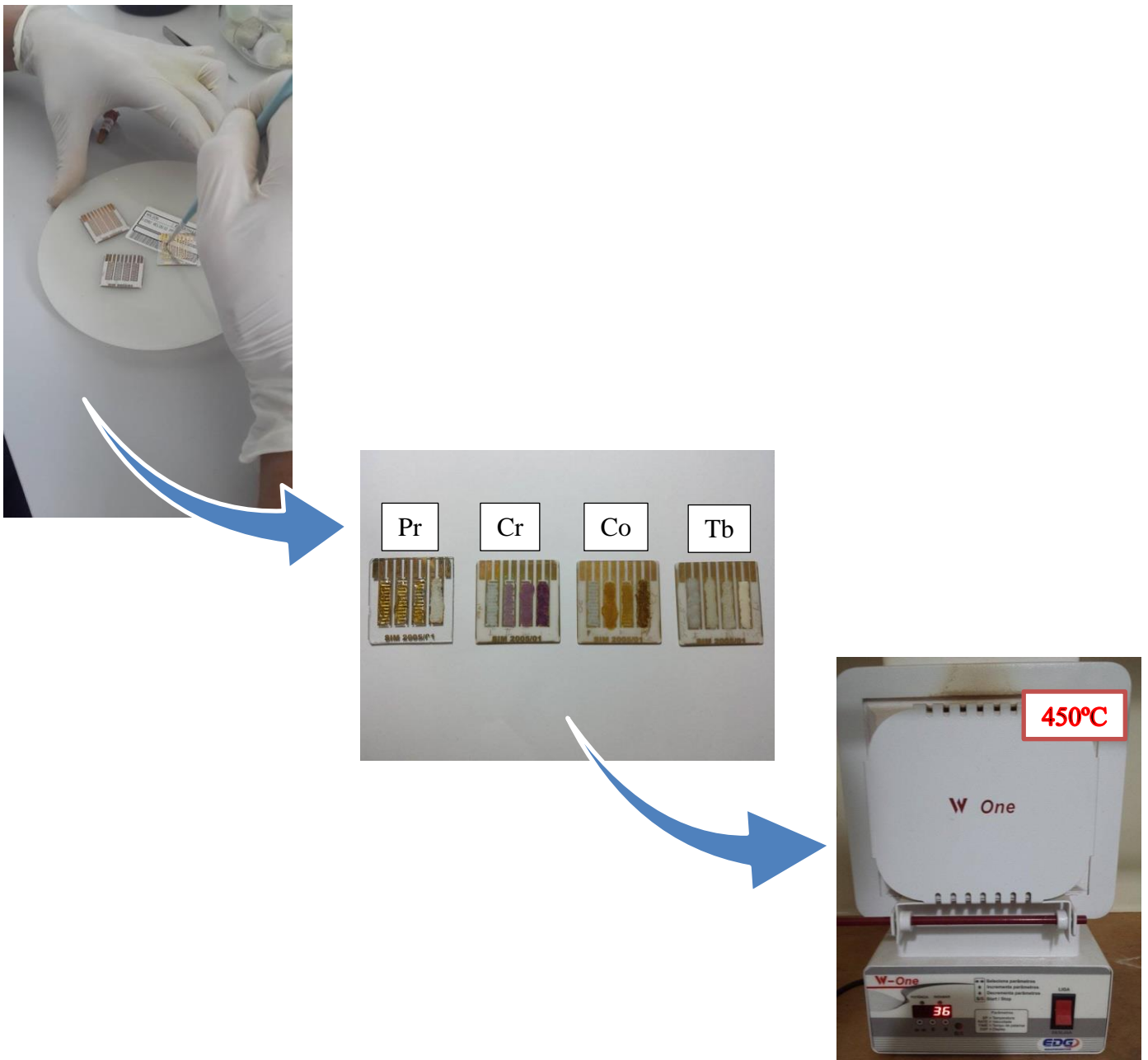
A energia absorvida depende da diferença de energia entre os estados de mínimo de energia e o estado de excitação da molécula (SILVERSTEIN, 1991).

As medições de espectroscopia por FT-IR das amostras sintetizadas foram registradas entre 4000 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , no espectrofotômetro de modelo Nicolet™ iS™10 FT-IR da marca Thermo Scientific™, a fim de determinar os grupos químicos presentes nas amostras (CHIKHALE, 2013).

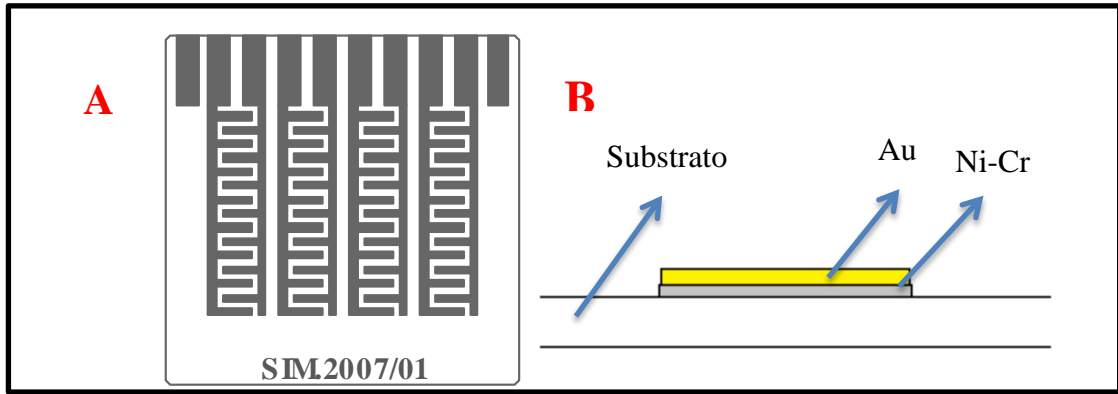
#### 4.3. FORMULAÇÃO DOS NANOSENSORES

Os nanosensores dopados foram produzidos de acordo com as seguintes etapas (Figura 9):

- i. Substratos de vidro e alumina com contatos interdigitados a ouro com dimensões de 25 x 25 x 2mm, foram produzidos na USP e levados ao Laboratório de Nanotecnologia – NTEC da FGA – UnB Gama, localizado no Galpão. Os contatos dos substratos de Au foram fotogravadas em um filme fino de uma liga metálica de Ni-Cr 0,5  $\mu\text{m}$ . A geometria foi desenvolvida a fim de maximizar a medição de sinais e aumentar a área superficial num mesmo substrato (Figura 10);
- ii. Foram impressos contatos elétricos para conexão com instrumentos externos (25,4mm de espaçamento);
- iii. O líquido precursor polimérico puro e dopado com as TRs e semicondutor metálico Cr foi depositado acima da área interdigitada, utilizando-se um pincel fino (“painting coating”);
- iv. Levou-se para um tratamento térmico a 450°C durante 2 horas o substrato impregnado com resina para a queima dos solventes (decomposição da resina) e a fixação do filme de óxido de estanho na superfície do substrato (CASTRO, 2008).



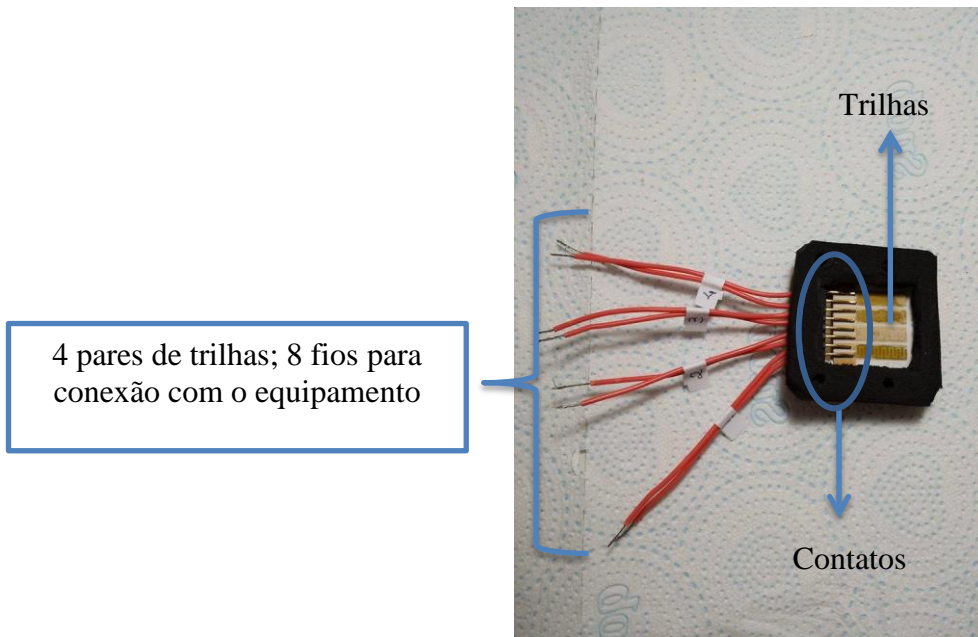
**Figura 9.** Esquema para a formulação dos nanosensores. Ao centro, nanosensores impregnados com nanopós com diferentes concentrações de aditivos (consultar Tabela 1).



**Figura 10.** A) Substrato de vidro com quatro pares de contato interdigitados a ouro. (FONTE: FALLA, 2004). B) Perfil em corte de uma trilha de um substrato, com destaque para as camadas de Ni-Cr 0,5mm e Au fina (FONTE: autoria própria).

#### 4.4. SISTEMA PARA DETECÇÃO DOS GASES

O sistema desenvolvido no Laboratório de Nanosensores NTEC - FGA para a realização de testes com os nanosensores constitui-se de duas placas para impressão de circuito em configuração paralela, com paredes de borracha entre si, formando uma pequena câmara. O tamanho pequeno da câmara atribui menor tempo de dispersão da concentração do gás e, conseqüentemente, uma maior resposta (S%) dos nanosensores. Foram realizados 2 furos na placa superior do sistema para a entrada e a saída dos gases. Foram fixados contatos elétricos para o perfeito posicionamento e conexão dos nanosensores dentro da câmara (Figura 11). Fios foram soldados nas conexões e, em seguida, conectados ao módulo de análise do Equipamento de Caracterização Elétrica Agilent B1500A™ por um “borner” (Figura 12). Os contatos foram isolados a fim de diminuir possíveis interferências na captação dos dados. A limpeza do sistema foi realizada com uma bomba de ar de baixa potência, com adaptação para um sistema de dissecação na mangueira.



**Figura 11.** Câmara para testes com nanosensores aberta. Detalhe para as conexões. Pares de fios foram utilizados para cada proporção de aditivo (8 trilhas interdigitadas).

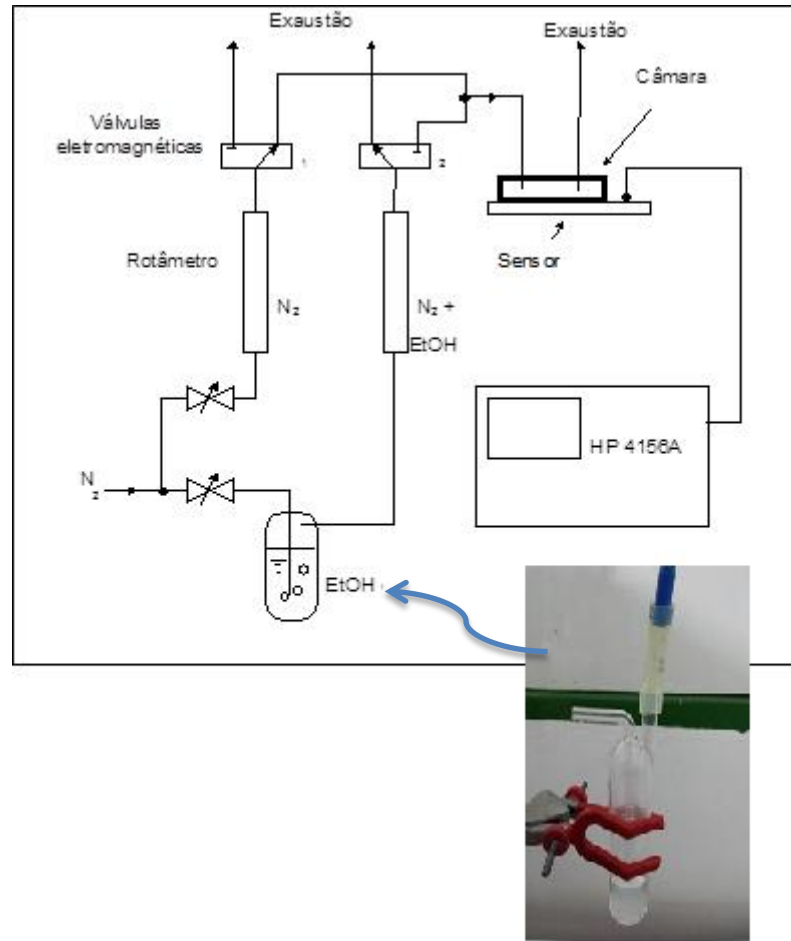


**Figura 12.** Esquema de conexão do sistema para testes em nanosensores e o Equipamento de Caracterização Elétrica Agilent B1500A™. As análises foram realizadas para pares de trilhas individuais.

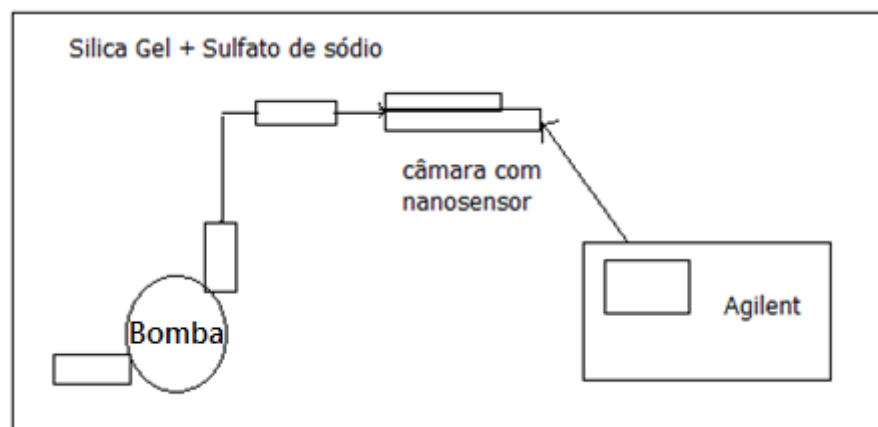
#### 4.4.1. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

Os testes preliminares dos nanosensores desenvolvidos foram realizados parte no Laboratório de Microeletrônica e Sistemas Integrados da USP (Universidade de São Paulo), parte no Laboratório de Nanotecnologia – NTEC – FGA. A Figura 13 mostra o esquema utilizado no LSI-POLI - Laboratório de Sistemas Integrados da Escola Politécnica da USP. Os nanosensores foram analisados com o Equipamento de Caracterização Elétrica para Semicondutores Hewlett Packard™ 4156A. Uma corrente de polarização de 10  $\mu$ A e uma tensão de 20-25V DC foram aplicadas para as medições no equipamento. Gás nitrogênio foi utilizado como gás de arraste para o vapor de EtOH (fluxo de 0,1 L/min.) à temperatura ambiente ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ), e válvulas solenóides realizaram o controle para injeção e saída dos gases no sistema. A limpeza do sistema foi realizada a cada 30s de fluxo de vapor de EtOH, atribuindo condição estável para as análises consecutivas (TIMM, 2010).

Para as medições no Laboratório de Nanotecnologia –NTEC, o sistema (descrito no tópico 2.4) foi submetido a uma corrente de polarização de 100 nA e uma tensão de 40V DC, de acordo com os parâmetros do Equipamento de Caracterização Elétrica Agilent B1500A™. Ar seco proveniente de uma bomba com sistema dissecador (sílica gel + sulfato de sódio) é utilizado como gás de arraste para o biogás (CAESB), Figura 14. Também foi utilizado um multímetro para as medições da resposta (S) dos nanosensores, a fim de obter uma curva-padrão.



**Figura 13.** Esquema do teste em nanosensores promovido no LSI-POLI - Laboratório de Sistemas Integrados da Escola Politécnica da USP. (FONTE: FALLA, 2010).



**Figura 14.** Esquema do teste em nanosensores promovido no Laboratório NTEC – FGA – UnB - Gama (FONTE: Autoria própria). FAZER EM AUTOCAD



#### 4.4.2. COLETA DOS GASES

Foi agendada uma visita na Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia de Águas e Esgotos de Brasília (ETE Paranoá – CAESB) para a coleta do gás proveniente da biogaseificação de uma das etapas do tratamento de esgoto, etapa que ocorre na presença de microorganismos que digerem a matéria orgânica e geram o biogás (composição de 70% CH<sub>4</sub> e grande parte restante de CO<sub>2</sub>), que em seguida é captado e canalizado para a queima do mesmo, Figura 15. O gás gerado foi coletado em bolsas especiais de 5L SKC™ e, em seguida, levados para ser submetido a análises instrumentais. A bolsa de coleta dos gases (ou “gas bag”) é mostrada na Figura 16.

Para a análise do vapor de etanol, foi utilizado um tubo de vidro com saída lateral, conectada a um cilindro de N<sub>2</sub> – utilizado como gás de arraste para o vapor de EtOH – e ao sistema para sensoriamento do vapor. Tal procedimento descrito foi realizado no LSI-POLI - Laboratório de Sistemas Integrados da Escola Politécnica da USP.



**Figura 15.** A) Detalhe da válvula para saída de água do sistema de canalização do biogás.

B) Coleta de biogás por “gas bag”. C) Adaptação para encaixe da sacola para coleta na saída da válvula. D) Tanques para digestão anaeróbica do esgoto – captação, canalização e queima do gás produzido.



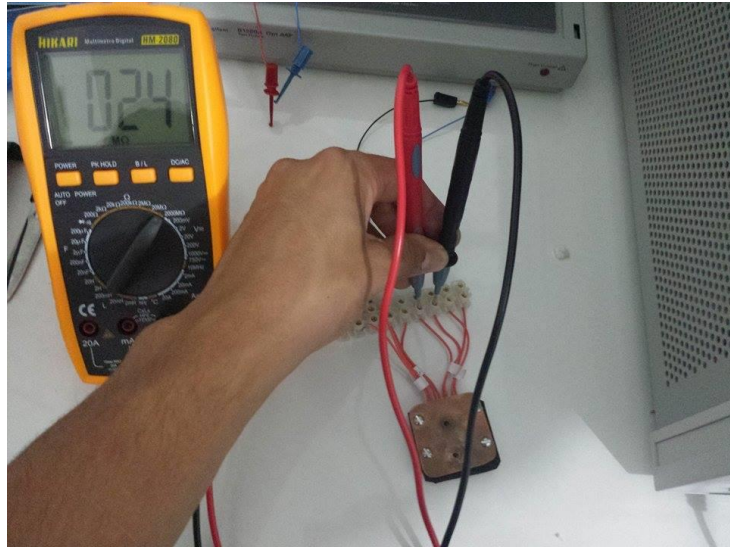
**Figura 16.** Bolsa para coleta de gases de 5L SKC™ utilizada para a coleta do biogás – ETE Paranoá.

#### 4.4.3. RESPOSTA DO NANOSENSOR

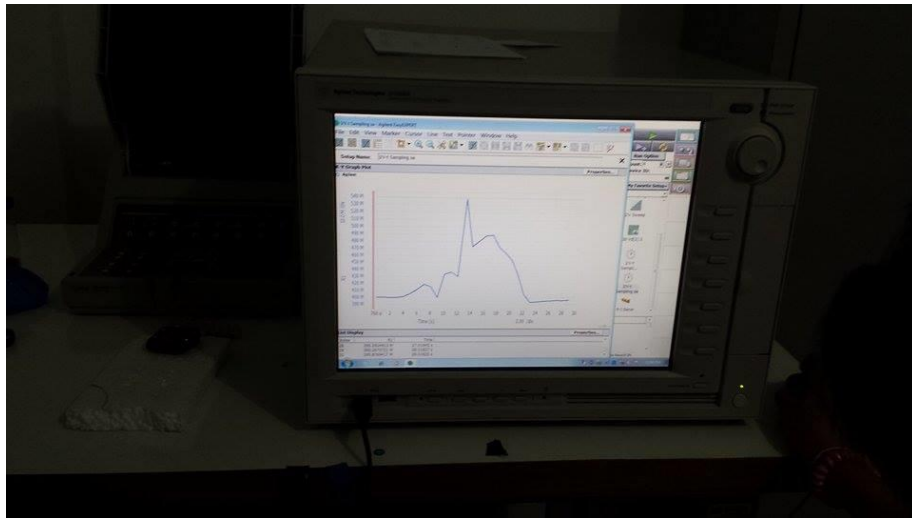
A resposta dos nanosensores ( $S$ ) para a redução dos gases foi calculada de acordo com a Equação 1 (CHIKHALE, 2014).

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_F - R_0}{R_0}$$

Onde,  $R_0$  e  $R_F$  são, respectivamente, a resistência do nanosensor na presença de um fluxo contínuo de ar seco (NTEC) ou  $N_2$  (USP), e a resistência do nanosensor na presença do biogás ou vapor de EtOH em teste, em ohms, e  $\frac{\Delta R}{R_0}$  é a resistência específica (grandeza adimensional). As Figuras 17 e 18 mostram a forma de obtenção dos valores das resistências dos nanosensores por multímetro e equipamento de caracterização elétrica.



**Figura 17.** Medição por Multímetro.



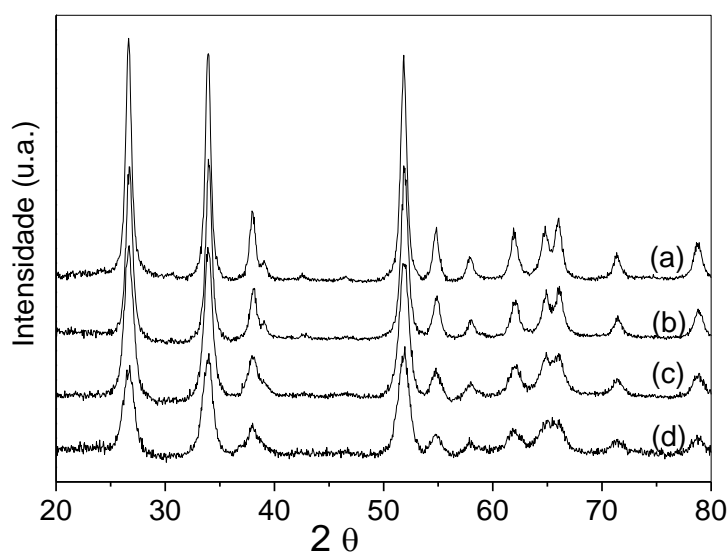
**Figura 18.** Medição por Equipamento de Caracterização Elétrica Agilent B1500A™ - NTEC.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

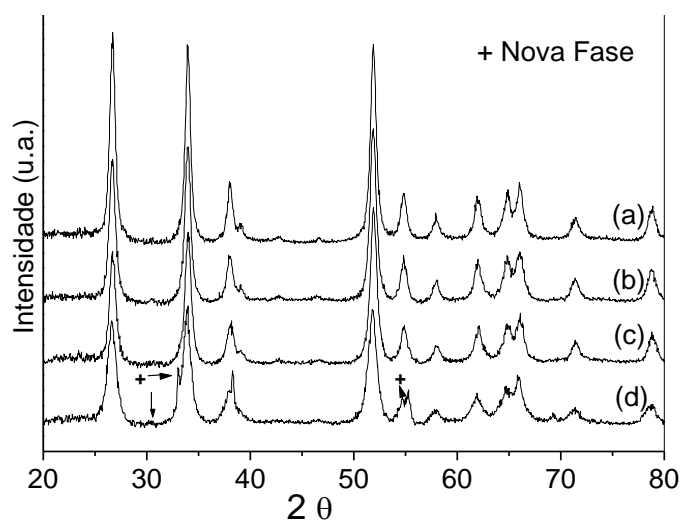
### 5.1. ANÁLISES ESTRUTURAIS

#### 5.1.1. DRX

Os difratogramas obtidos nas Figuras 19 e 20 mostram que a adição dos aditivos Co e Cr, em diferentes proporções (0 a 10%), não influenciam na morfologia dos nanopós, uma vez que apresentam somente uma fase correspondente à estrutura tetragonal do SnO<sub>2</sub> (cassiterita). Observou-se que conforme há o aumento da concentração do aditivo, a intensidade dos picos diminui e a largura destes aumenta, representando então a diminuição do tamanho do cristalito, obtido pela equação de Scherrer (FALLA, 2004).



**Figura 19.** Difratograma de Raios-X dos nanopós à base de SnO<sub>2</sub>-Co (a) 0%, (b) 0,5%, (c) 2%, (d) 10%.



**Figura 20.** Difratograma de Raios-X dos nanopós à base de SnO<sub>2</sub>-Cr (a) 0%, (b) 0,5%, (c) 2%, (d) 10%.

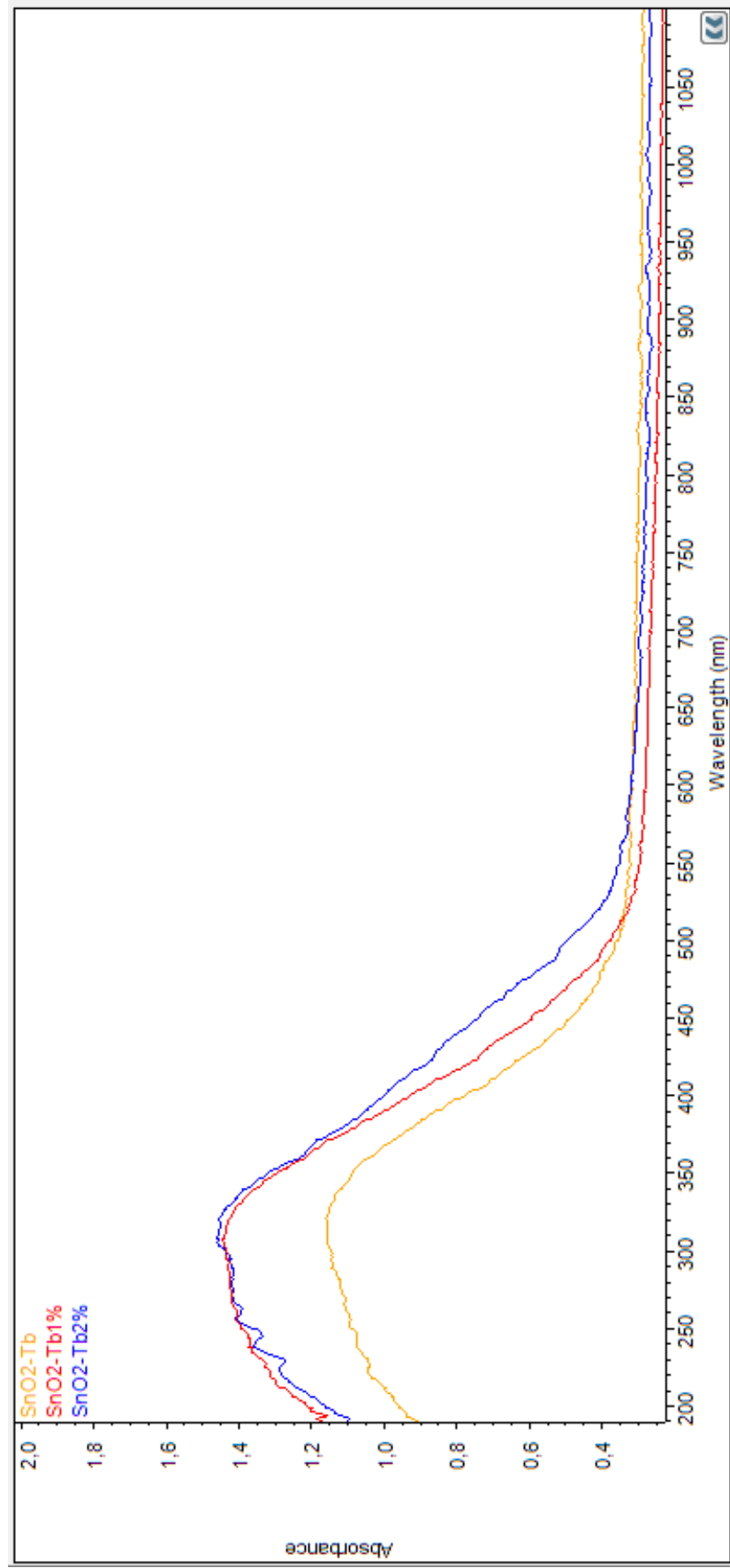
### 5.1.2. UV/VIS

A principal característica da análise de uma banda de absorção por UV/VIS refere-se a sua posição e intensidade. Os gráficos obtidos no projeto são de natureza não-linear, ou seja, indicam um movimento de transição eletrônico nas moléculas dos nanopós. As bandas de energia “gap” foram avaliadas de acordo com a Equação 2. O comprimento de onda mínimo para cada nanopó analisado pôde ser avaliado através do extrapolamento linear da curva e a sua intercepção no eixo refere-se ao comprimento de onda. As Figuras 21, 22, 23 e 24 mostram espectros dos nanopós estudados em diferentes proporções. Nota-se que a altura das bandas cresce proporcionalmente às concentrações dos aditivos. Os valores correspondentes à banda visível de energia “gap” para os nanopós analisados através da extrapolação das curvas encontram-se na Tabela 3.

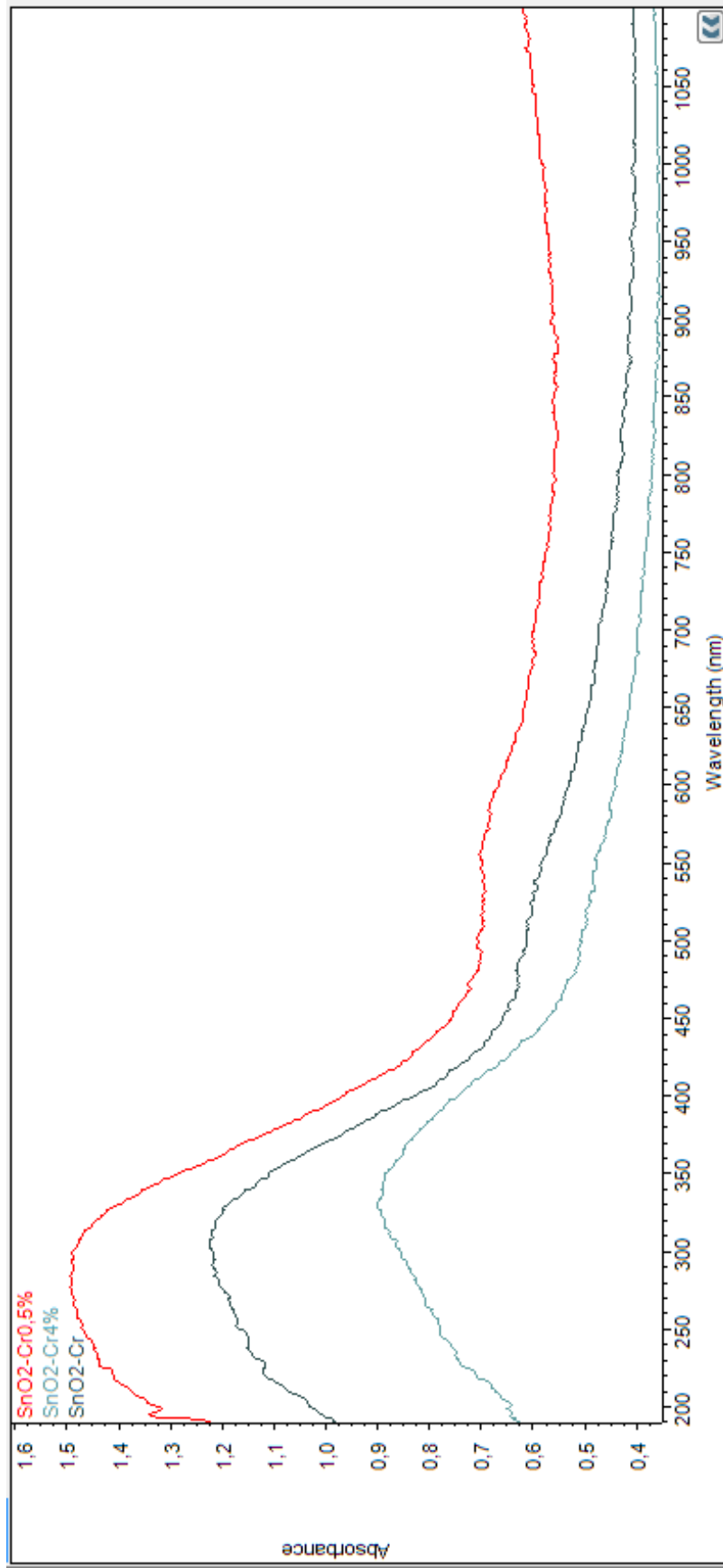
**Tabela 3.** Nanopós analisados e energia “gap”.

Amostra	$\Delta E$ (eV)
SnO <sub>2</sub>	2,7
SnO <sub>2</sub> - Cr (4%)	2,5
SnO <sub>2</sub> - Tb (1%)	2,6

Os valores de 2,6 eV para a amostra de SnO<sub>2</sub> - Tb (1%) e 2,5 eV para SnO<sub>2</sub> - Cr (4%) permitem a observação de um decréscimo da energia “gap” quando comparados ao valor de 2,7 eV, correspondente ao SnO<sub>2</sub> não dopado. O decréscimo da energia “gap” na presença dos agentes dopantes Tb e Cr pode ser atribuído à mudança da energia, resultado da perturbação potencial causada pela troca de interações com os componentes adicionados. O aparecimento de ligações entre o Sn e os agentes dopantes também pode contribuir para a redução da banda visível da energia “gap”, Figuras 25, 26, 27 e 38 (CHIKHALE, 2013).

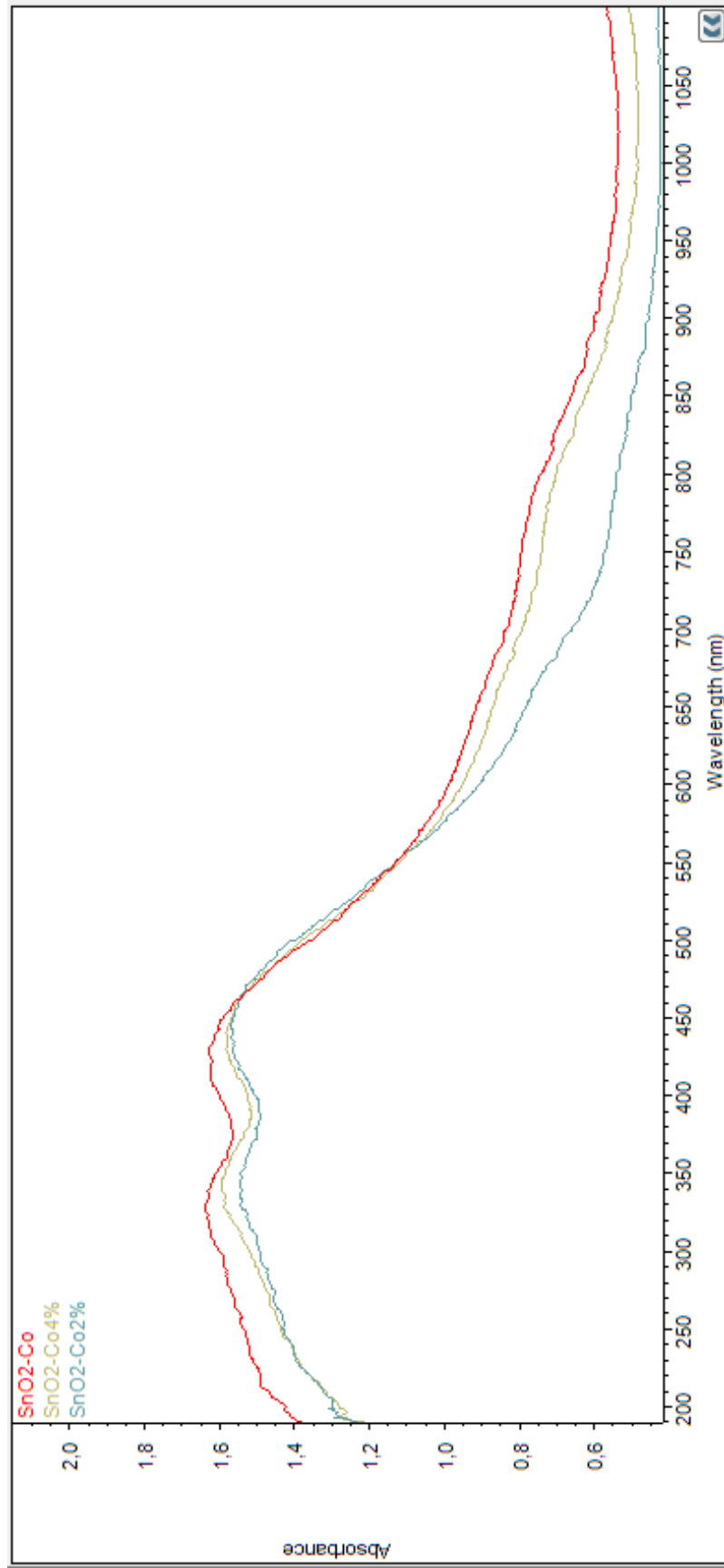


**Figura 21.** Espectro UV/VIS para SnO<sub>2</sub>-Tb.

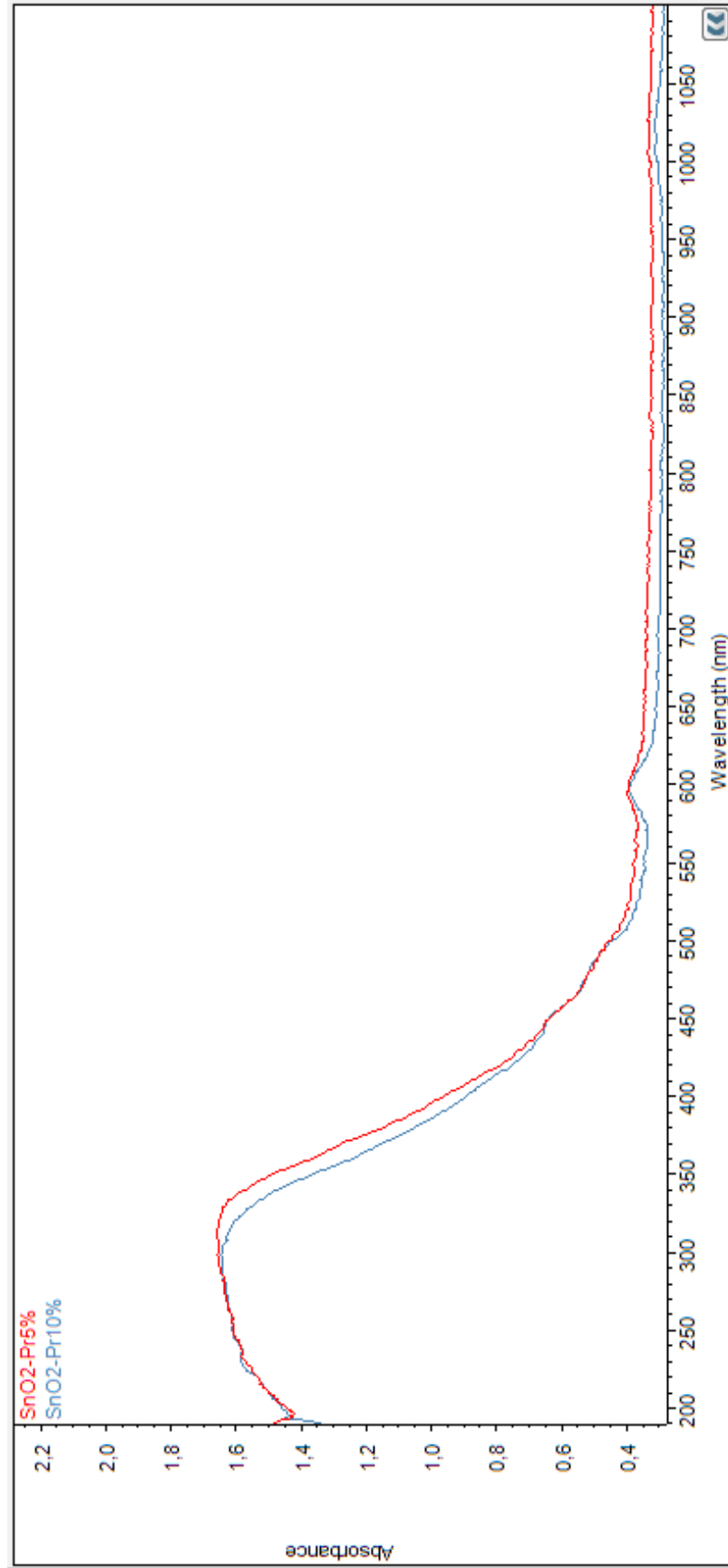


**Figura 22.** Espectro UV/VIS para SnO<sub>2</sub>-Cr.

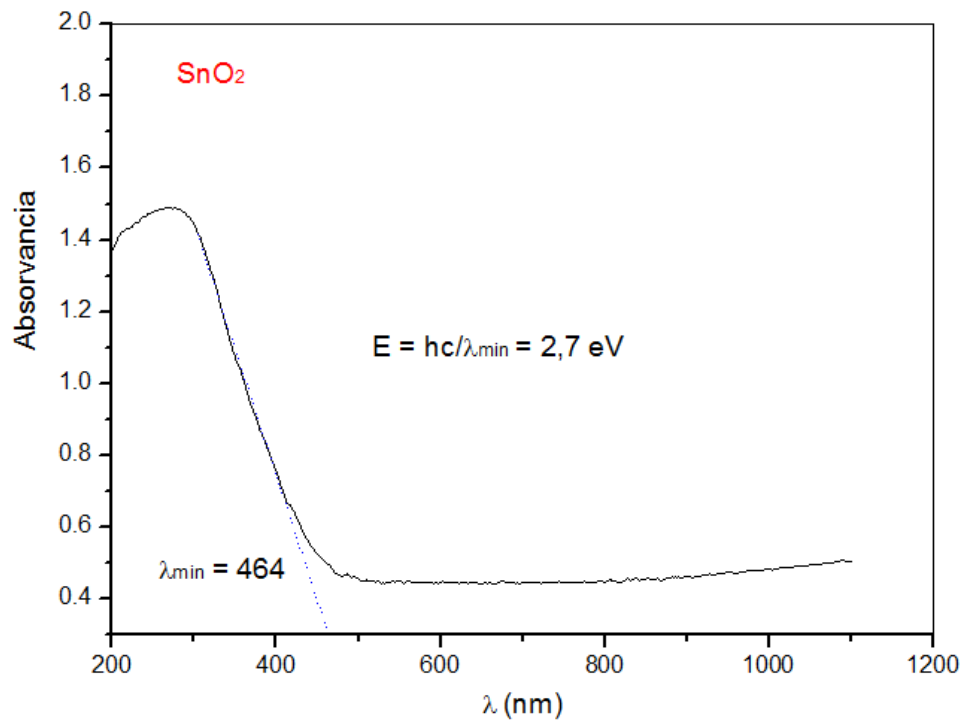




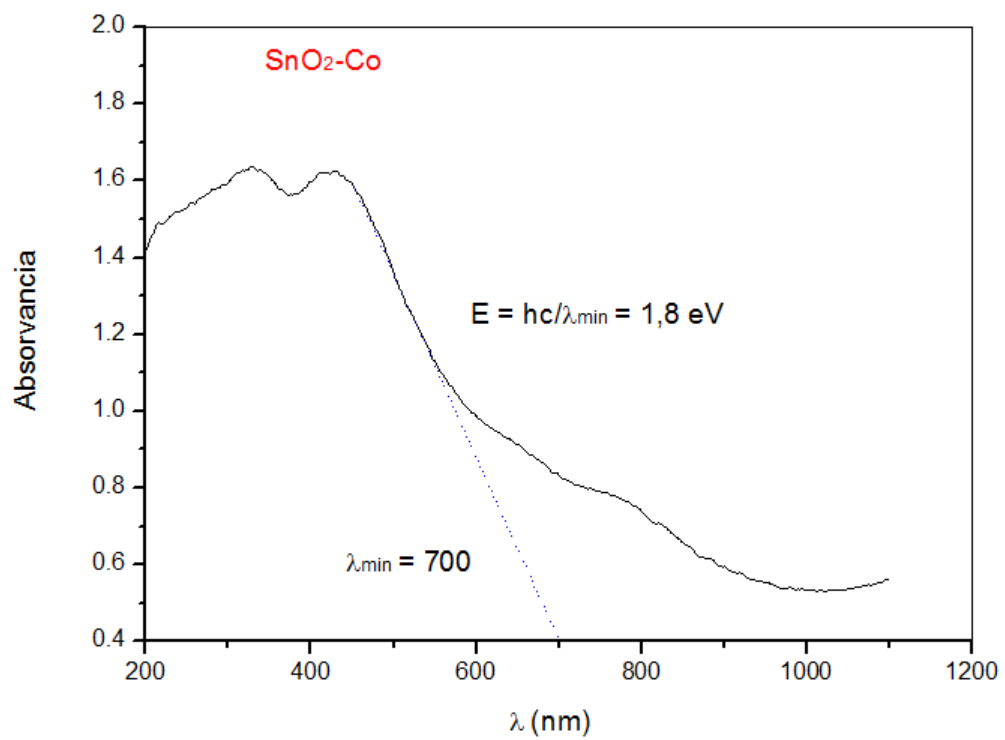
**Figura 23.** Espectro UV/VIS para SnO<sub>2</sub>-Co.



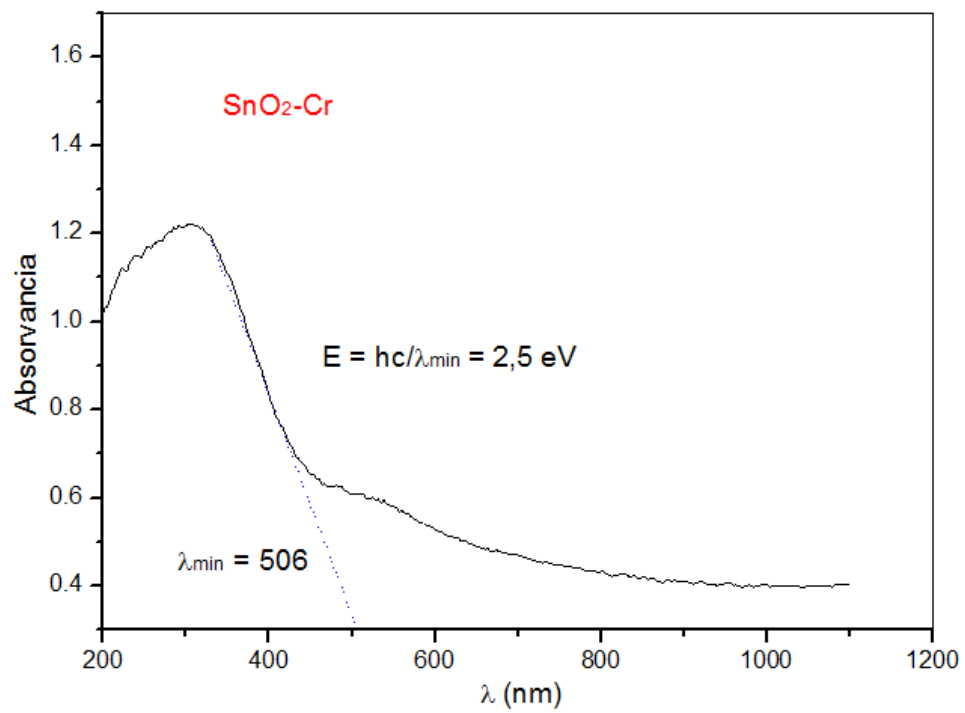
**Figura 24.** Espectro UV/VIS para SnO<sub>2</sub>-Pr.



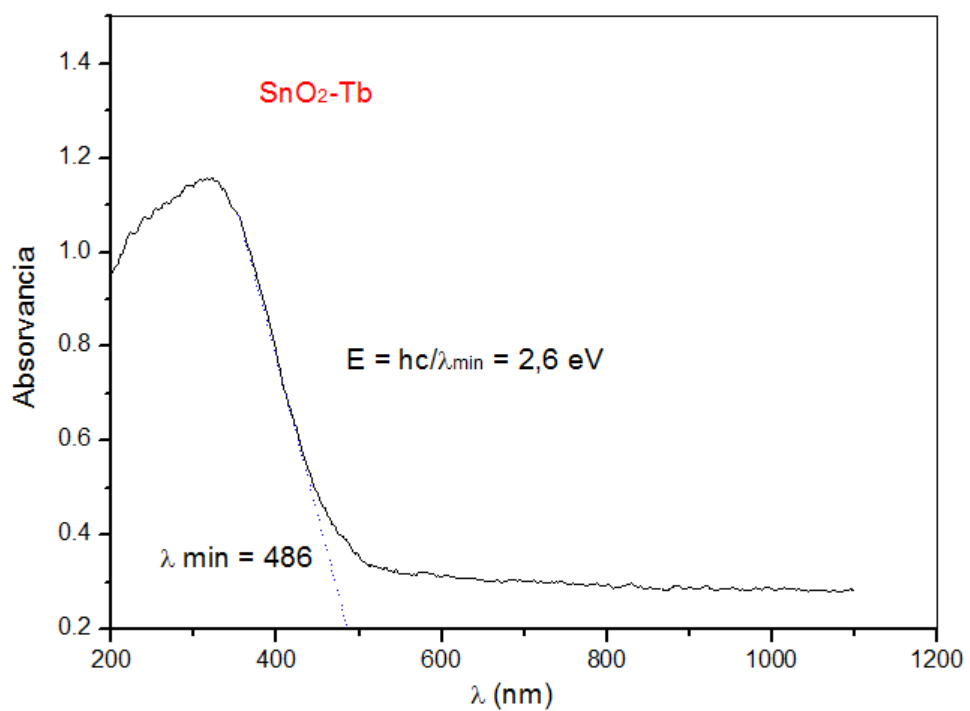
**Figura 25.** Energia “gap” para o SnO<sub>2</sub>.



**Figura 26.** Energia “gap” para o SnO<sub>2</sub> dopado com Co.



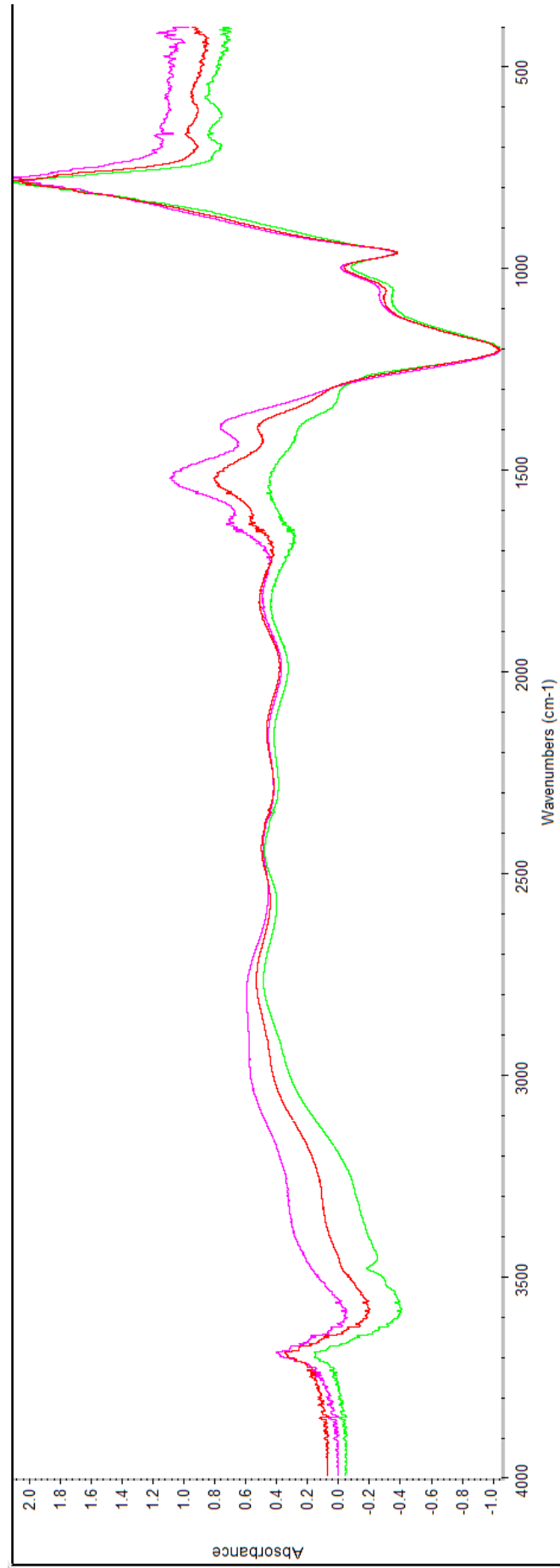
**Figura 27.** Energia “gap” para o SnO<sub>2</sub> dopado com Cr.



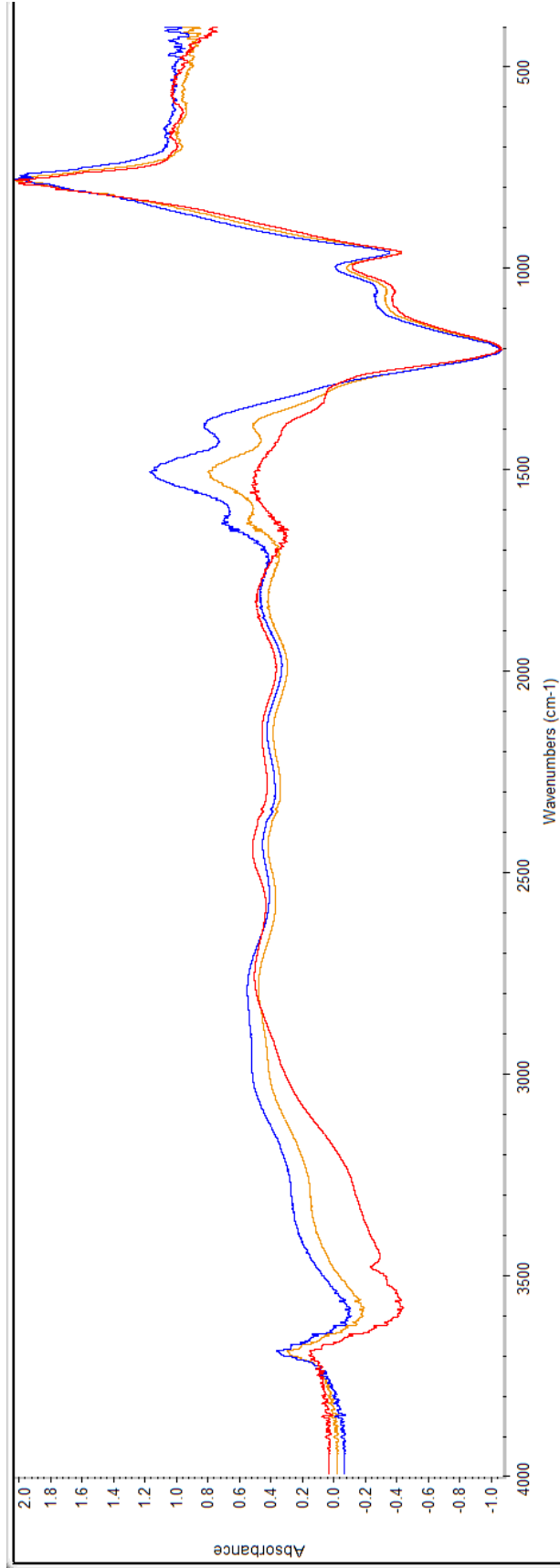
**Figura 28.** Energia “gap” para o SnO<sub>2</sub> dopado com Tb.

### 5.1.3. FT-IR

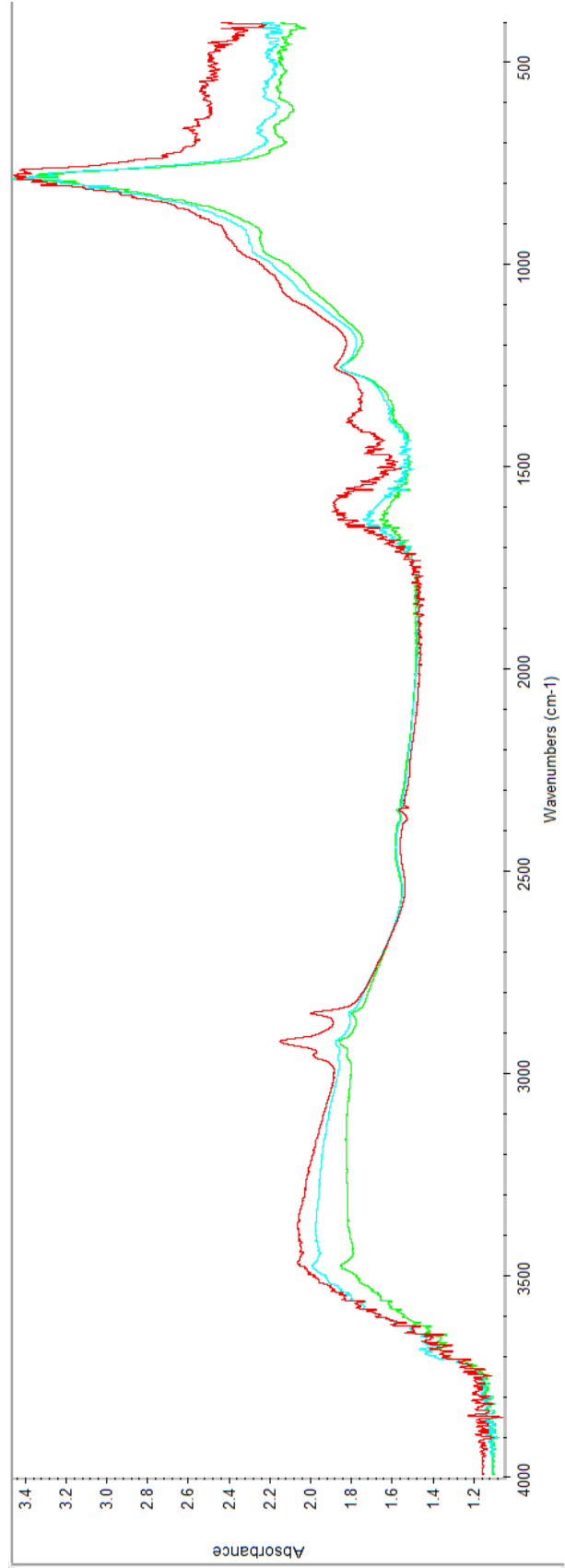
As Figuras 29, 30 e 31 mostram os espectros para as amostras de nanopós estudados. Nos gráficos registrados, os picos de, aproximadamente, 1628 e 3421  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às bandas de vibrações correspondentes a unidade absorvida pela amostra e pelas vibrações por alongamento dos grupos de hidroxila (-OH), respectivamente. Todos os espectros mostram a presença de vibrações de grupos O-H, correspondentes à banda de, aproximadamente, 3400  $\text{cm}^{-1}$ . O pico de 798  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao grupo funcional O-Sn-O. Tal pico apresenta elevada intensidade nas análises, e indica que as amostras estão com boa cristalização (CHIKHALE, 2013).



**Figura 29.** Espectro de IR para SnO<sub>2</sub> dopado com Tb 1, 2 e 4%.



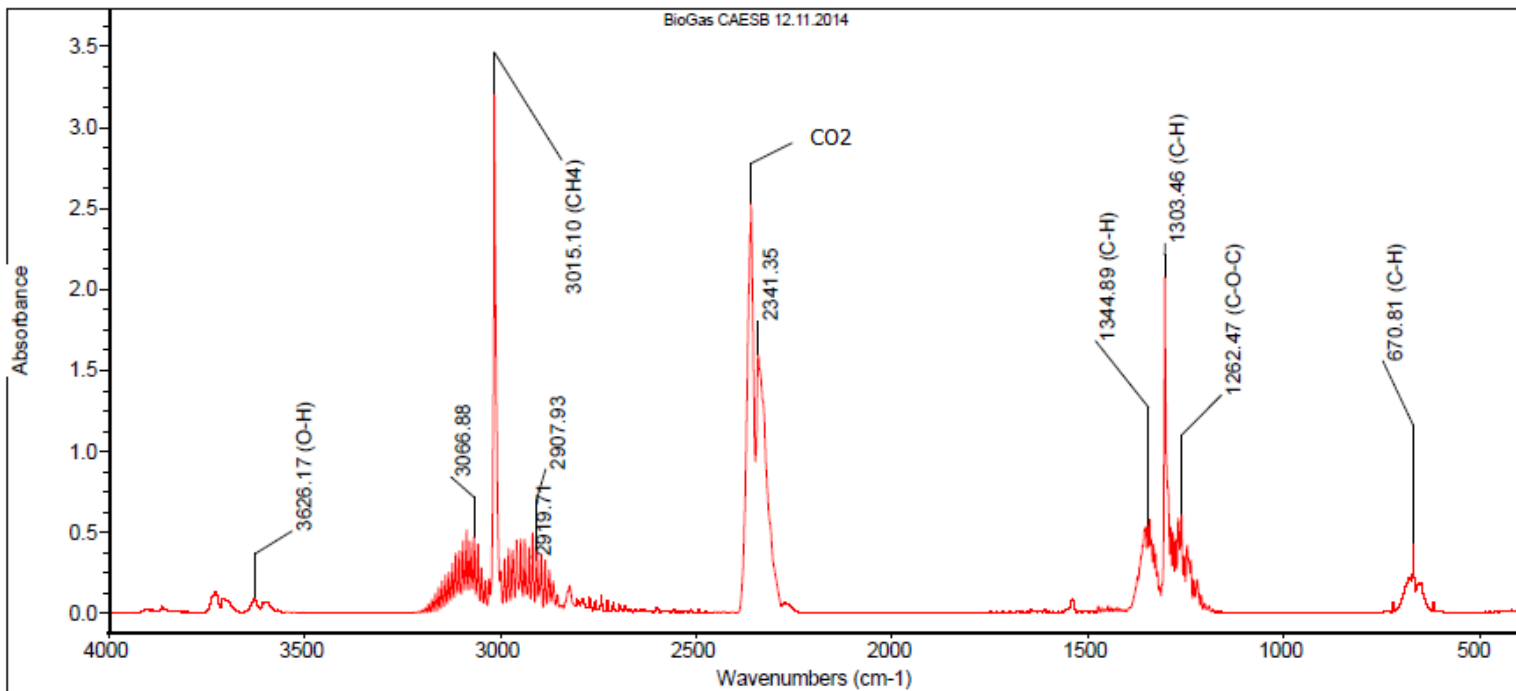
**Figura 30.** Espectro de IR para SnO<sub>2</sub> dopado com Pr 1, 2 e 4%.



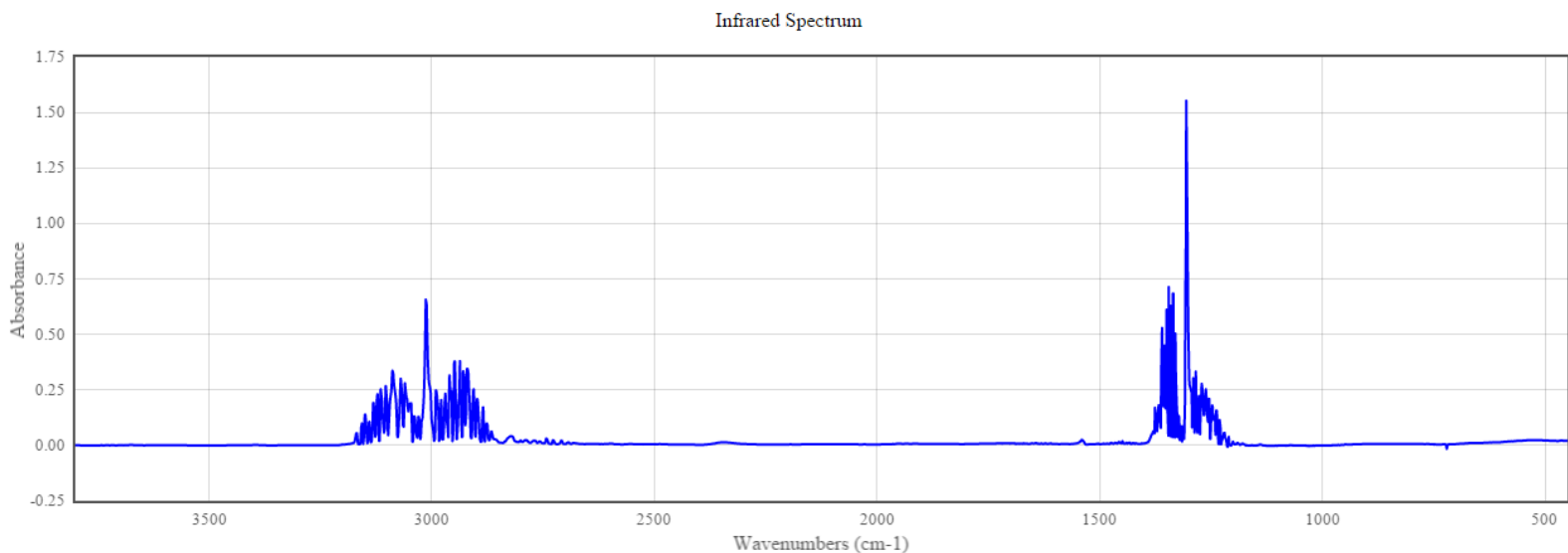
**Figura 31.** Espectro de IR para SnO<sub>2</sub> dopado com Co 0,8, 2 e 4%.



A Figura 32 mostra a análise do biogás coletado. Observa-se uma presença de aproximadamente 70% de  $\text{CH}_4$  e 20%  $\text{CO}_2$ , caracterizando um gás redutor – maior presença de  $\text{CH}_4$ . O gráfico do biogás pode ser comparado ao gráfico da Figura 33 para a confirmação da presença de metano nas amostras.



**Figura 32.** Espectro de IR para o biogás.



**Figura 33.** Espectro de IR para o metano (NIST, 1964).

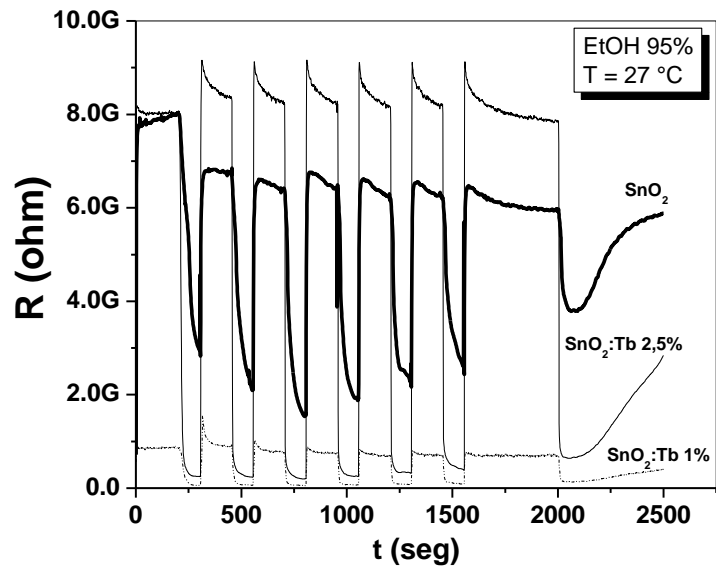
## 5.2. PROPRIEDADES SENSORIAIS

### 5.2.1. EFEITO DA TEMPERATURA NA OPERAÇÃO

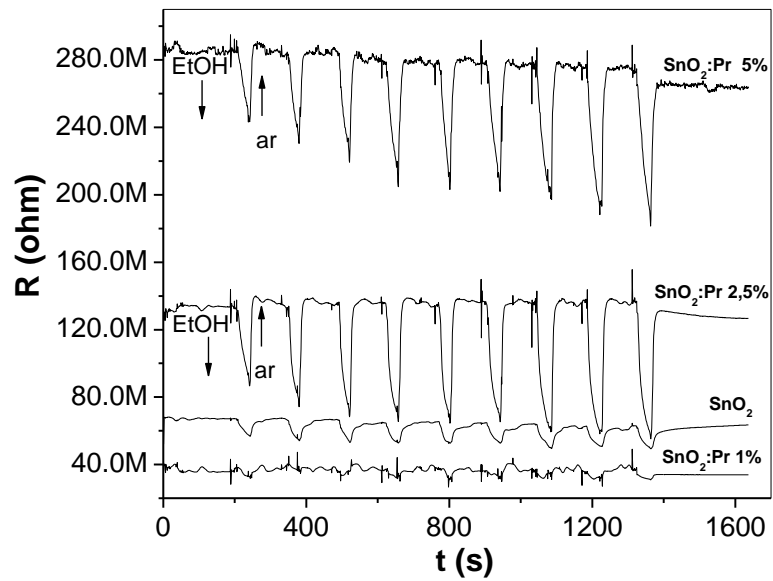
As propriedades sensoriais dos óxidos semicondutores, no caso,  $\text{SnO}_2$ , podem estar diretamente relacionadas com a temperatura de operação devido à alteração da proporção de oxigênio adsorvida na superfície do nanosensor. Durante as análises, em condições normais de operação do nanosensor, a influência da temperatura não representou importante fator nas medições, uma vez que a temperatura ambiente proporcionou relativa rapidez na resposta dos nanosensores. Para o projeto, visando uma futura comercialização do nanosensor, a rápida resposta do sensor à temperatura ambiente representa economia com gastos energéticos e materiais para a produção dos nanosensores.

### 5.2.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

As Figuras 34, 35, 36 e 37 mostram a variação na resistência dos nanosensores na presença de vapor de EtOH 95% e biogás (70%  $\text{CH}_4$ ). A curva-padrão para o biogás (Figura 38) foi traçada a partir de dados captados por um multímetro conectado ao sistema sensorial e mostra o aumento da resposta do sensor para as diferentes concentrações (200, 400, 600 e 800ppm) do gás, Figura 39.

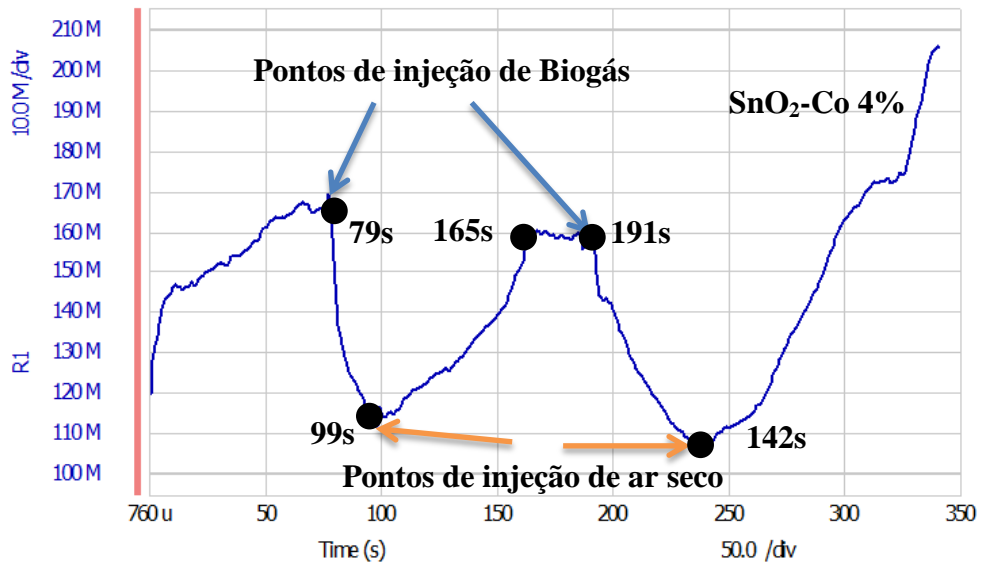


**Figura 34.** Curva traçada por equipamento de caracterização elétrica para SnO<sub>2</sub>-Tb na presença de EtOH.

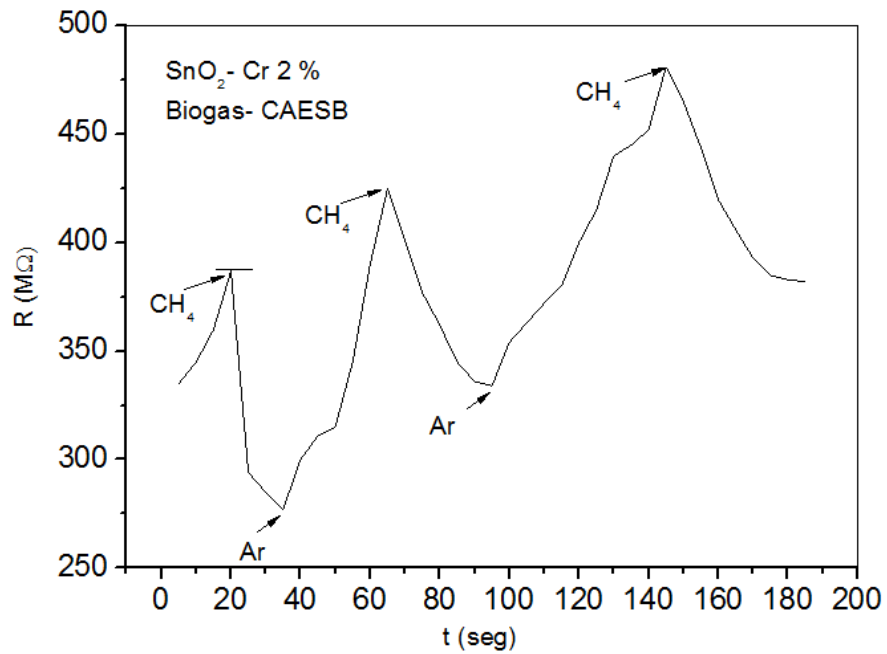


**Figura 35.** Curva traçada por equipamento de caracterização elétrica para SnO<sub>2</sub>-Pr na presença de EtOH.

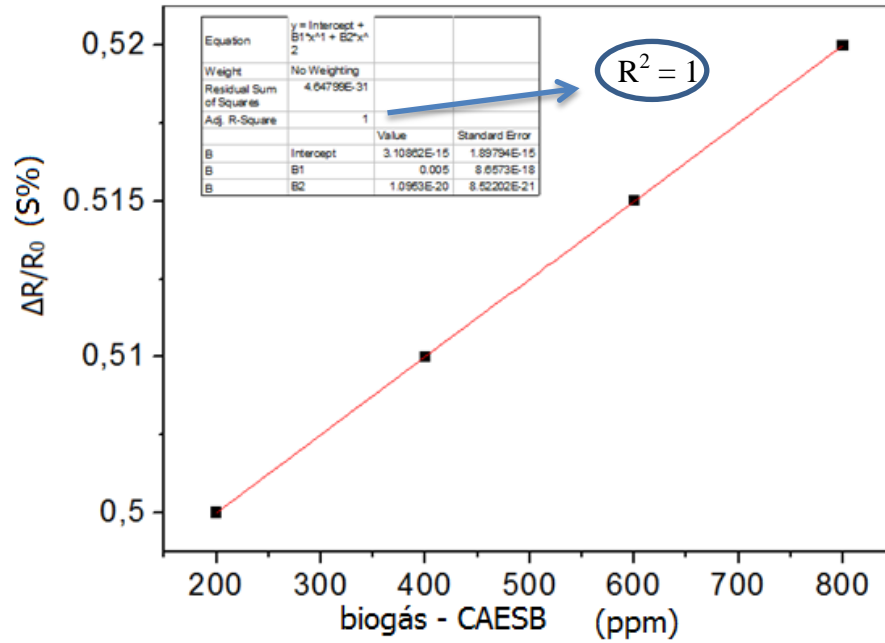
Agilent



**Figura 36.** Curva traçada por equipamento de caracterização elétrica para  $\text{SnO}_2\text{-Co}$  na presença de biogás.



**Figura 37.** Curva traçada por captação de dados com multímetro para  $\text{SnO}_2\text{-Co}$  na presença de biogás.



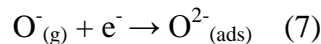
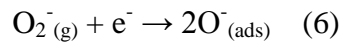
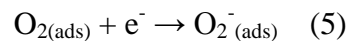
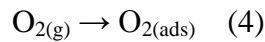
**Figura 38.** Curva padrão para a resposta (S%) do nanosensor de Cr 2% - SnO<sub>2</sub> a 27°C para o biogás a partir dos dados captados com multímetro.



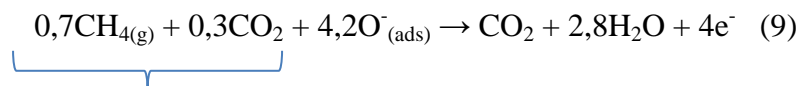
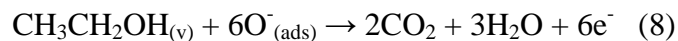
**Figura 39.** Bolsas de 1 L Restek™ com amostras de biogás nas proporções de 200, 400, 600 e 800 ppm.

### 5.2.3. MECANISMO SENSORIAL

De acordo com Chikhale et al., o sensoriamento de gases é um fenômeno superficial e é principalmente controlado pela quantidade de oxigênio adsorvida. A dopagem do SnO<sub>2</sub> com terras raras (Pr e Tb) e semicondutor (Cr) promove a ocupação de espaços na rede cristalina, seja por substituição do cátion Sn<sup>+4</sup>, impregnação na superfície ou preenchimento interatômico, dificultando a adsorção do oxigênio da superfície do nanosensor. O oxigênio pode ser adsorvido em diferentes formas, tais como, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> e O<sup>-</sup>. A adsorção e a liberação de oxigênio causa mudança no nível de Fermi (última camada de energia do átomo) dos grãos, mudando também a barreira de potencial. As reações que ocorrem na superfície do sensor são apresentadas a seguir:



No momento em que o nanosensor a base de SnO<sub>2</sub> é exposto à vapor de etanol ou biogás (considera-se o biogás com 70% CH<sub>4</sub> e 30% CO<sub>2</sub> para os cálculos), há interação do gás com o oxigênio previamente adsorvido na superfície (Equações 8 e 9).



Biogás – CAESB

Estas interações resultam na liberação de elétrons presos devido ao oxigênio ambiente, ocasionando num grande aumento da concentração de elétrons livres na área superficial SnO<sub>2</sub> dopado e não dopado, por isso a resistência do sensor diminui na presença de um gás redutor como o biogás e o vapor de etanol.

#### 5.2.4. ESTABILIDADE E REPETITIVIDADE

A resposta dos nanosensores mostrou relativa estabilidade para as concentrações originais de biogás e vapor de EtOH. A repetitividade, contudo, é relacionada diretamente à limpeza do sistema. A resposta com multímetro para o SnO<sub>2</sub>-Co na presença de biogás (Figura 32) mostrou um deslocamento da resposta para cima no gráfico, indicando uma saturação do gás analisado na superfície do nanosensor.

#### 5.3. NANOSENSORES X SENSORES COMERCIAIS ATUAIS

Desde 1962, quando sensores de óxidos metálicos semicondutores (OMS) foram propostos para fins de estudos científicos, demonstraram-se equipamentos importantes na detecção de gases inflamáveis e alguns tóxicos, como o CO. Recentemente, o desenvolvimento dos nanosensores tem sido voltado para a detecção de pequenas concentrações de diversos gases. Para isto, os nanosensores devem atingir certo nível de sensibilidade, seletividade e estabilidade (YAMAZOE, 1991).

Os atuais sensores comercializados para a detecção de gases industriais são projetados utilizando distintas tecnologias para detecção de gases, a fim de satisfazer uma ampla escala de aplicações industriais e adequar os sistemas de segurança às exigências normativas (DETCON), Figura 40.



**Figura 40.** Sensores de detecção de gás à prova de explosão. (FONTE: detcon.com)

Os tempos de resposta à presença de gases e a seletividade são as principais diferenças entre os atuais sensores comerciais de maior eficiência. No projeto, foram analisados dados dos sensores comerciais presentes do Catálogo Modelo Série 700 da marca DETCON (ANEXO 2). Os sensores FP – 700 (par combinado de filete catalítico), o TP – 700 (semicondutor de óxido de metal em estado contínuo), DM – 700 (bateria de ar de metal galvânico), IR – 700 (óptico infra-vermelho não dispersivo – NDIR) foram selecionados para comparação direta com os nanosensores em estudo (Tabela 4).

No projeto, os tempos de resposta e limpeza dos nanosensores foram relacionados à tendência de permanência da curva no mesmo patamar durante a caracterização elétrica. O tempo de limpeza para os nanosensores mostrou-se superior ao tempo dos sensores comerciais. Tal fato está relacionado à metodologia de medição e ao tipo de gás de arraste para a limpeza (ar seco utilizado no projeto e N<sub>2</sub> utilizado em testes com sensores comerciais).

**Tabela 4.** Dados comparativos para nanosensores a base de SnO<sub>2</sub> e sensores comerciais DETCON.

Sensor de gás	Tempo de Resposta (s)	Tempo de Limpeza (s)	Nº de Gases Detectados
SnO <sub>2</sub> – Co	< 1	< 60	> 4**
SnO <sub>2</sub> – Pr	< 1	---	> 4**
SnO <sub>2</sub> – Tb	< 1	---	> 4**
SnO <sub>2</sub> – Cr	< 1	---	> 4**
FP – 700 (DETCON)	< 10	< 30	1*
TP – 700 (DETCON)	< 30	< 30	1*
DM – 700 (DETCON)	< 20	---	1*
IR – 700 (DETCON)	< 15	< 40	1*

\* detecção de apenas um gás para cada tipo de sensor do modelo.

\*\* detecção > 4 tipos de gases para os nanosensores para qualquer concentração de agente dopante à temperatura ambiente (T = 27 °C).



## 6. CONCLUSÕES

O projeto possibilitou o acréscimo de conhecimento na área da nanotecnologia como um todo, e ainda na questão da emissão de gases poluentes, assunto bastante em pauta na atualidade.

A síntese de nanopartículas oferece ampla gama de aplicações para a indústria, com amplo campo para estudos específicos na área de detecção de gases. Os agentes dopantes, impregnados na superfície do nanosensor, favorecem na diminuição de grãos com o consequente aumento da área superficial e, com isso melhora na sensibilidade e seletividade dos nanosensores. Foi mostrado que íons de Co, Cr, Pr e Tb em nanopartículas de SnO<sub>2</sub> e filmes preparados pelo Método Pechini mudaram as propriedades superficiais (diminuição do tamanho de grão), aumentando a sua área superficial. Estas mudanças estão diretamente relacionadas às concentrações dos aditivos.

A resposta elétrica para ambos os gases (biogás e EtOH) foi em poucos segundos, evidenciando a aplicabilidade dos nanosensores para a detecção destes gases. Também mostrou-se que tal processo de detecção de adsorção/liberação dos gases é reversível, envolvendo diversos tipos de interação com a área superficial dos nanosensores. De acordo com os gráficos de caracterização elétrica, poderá haver saturação da superfície dos nanosensores quando expostos a grandes concentrações dos gases, ou por um período prolongado de tempo, sem a devida limpeza do sistema.

A curva de calibração realizada para o biogás (70% CH<sub>4</sub>) mostrou-se bastante confiável e de alta qualidade (coeficiente de regressão R<sup>2</sup> = 1). A curva poderá ser utilizada para detecções de biogás (70% CH<sub>2</sub>) na comparação com outras amostras.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. R.; HIDALGO, P.; PEREZ, H. E. M.; RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J.; GOUVÊA, D., **Relationship between Surface Segregation and Rapid Propane Electrical Response in Cd-Doped SnO<sub>2</sub> Nanomaterials**. Sensors and Actuators B 133 (2008) 263-269.

CALLISTER, JR., W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Ed. LTC, Rio de Janeiro – RJ, 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 (2014) 2179-2186.

COBLENTZ SOCIETY, **Collection (C)**, U. S. Secretary of Commerce, EUA, 2009.

CUNHA, J. C. L. S., **Contribuição para o Estudo da Poluição Atmosférica Provocada pelos Gases de Escape dos Motores de Explosão Funcionando à Pequena Carga**, Faculdade de Engenharia do Porto, Portugal, 1965.

DETCO INC., **Catálogo Modelo Série 700 – Sensores de Detecção de Gás Ambientalmente à Prova de Explosão**, USA.

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.

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.

FREJ, M. L., **Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes em Vidros Cacogenetos (Ga<sub>10</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>65</sub>) dopados com Er<sup>3+</sup>**, Dissertação de Mestrado, Recife – PE, 2010.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B., **Energia e Meio Ambiente**, 4<sup>a</sup> Edição, Editora, Cengage Learning, São Paulo – SP, 2010).

PATIL, G. E.; JAIN, G. H., **Thin Film for Solar Cell Applications – Synthesis & Characterization of Cd (S, Se), CdZnS, p-Cu<sub>2</sub>Se/n-CuBiSe<sub>2</sub> Hetero – Junction Thin Films for Solar Cell Application**, Editora Lambert, Alemanha, 2011.

KUMAR, M.; KUMAR, A.; ABHYANKAR, A. C., **SnO<sub>2</sub> Based Sensors with Improved Sensitivity and Responde-Recovery Time**, *Ceramics International* 40 (2014) 8411-8418.

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 (2002) 29-34.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, **Resoluções do CONAMA 1984-2012**, Brasília, 2012.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA, **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários**, 2011.

MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DO AMAPÁ - MPAP, **Meio Ambiente, Conflitos Agrários, Habitação e Urbanismo**, Diário Oficial, Brasil, 2013.

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 N° 3.330.697, Estados Unidos da América, 1967.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5ª Edição, Editora John Wiley & Sons, Singapura, 1991.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Edição, Editora Bookman, Porto Alegre – RS, 2002.

SUSLICK, B. A.; FENG, L.; SUSLICK, K. S., **Discrimination of Complex Mixtures by a Colorimetric Sensor Array: Coffee Aromas**, Analytical Chemistry, Vol. 82, N° 5, 2010.

TIMM; R. A.; FALLA, M P. H.; HUILA, M. F. G.; PERES, H. E. M.; FERNANDEZ, F. J. R.; ARAKI, KOITI; TOMA, H. E., **Vanadium Oxide-Porphyrin Nanocomposites as Gas Sensor Interfaces for Probing Low Water Content in Ethanol**, Sensors and Actuators B 146 (2010) 61-68.

YADAVA, L.; VERMA, R.; DWIVEDI, R., **Sensing Properties of CdS-Doped Tin Oxide Thick Film Gas Sensor**, Sensors and Actuators B: Chemical, 2009.

YAMAZOE, N., **New Approaches for Improving Semiconductor Gas Sensors**, Sensors and Actuators B 5 (1991) 7-19.