

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE ESTADO SÓLIDO COM NANOPARTÍCULAS DE SnO₂ PARA METANO DE MINA DE CARVÃO SUBTERRÂNEA UTILIZANDO ZEÓLITAS COMO FILTRO

R. C. Abruzzi¹; B. A. Dedavid¹; M. J. R. Pires¹; N. S. Luvizon²
Av. Ipiranga, 6681, CEP 90619-600, Porto Alegre, RS, Brasil
rafael.abruzzo@acad.pucrs.br

¹Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, ²Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS, Brasil.

RESUMO

Visando o monitoramento de metano (CH₄) em minas de carvão subterrâneas, o óxido de estanho (SnO₂) foi sintetizado e utilizado no desenvolvimento de um sensor MOS (metal óxido semiconductor). Zeólitas foram testadas como filtro de dióxido de carbono (CO₂), para garantir a seletividade na detecção do CH₄. Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios X (DRX) indicaram uma síntese de estruturas nanométricas. A energia da banda proibida (E_g) aponta valores dentro do esperado para uma potencial aplicação do SnO₂ em sensores para CH₄. Análises de área superficial por isotermas de BET apontaram valores elevados para as zeólitas 13X e Y, enquanto que ensaios de adsorção indicaram que a zeólita 13X apresenta uma maior eficiência na adsorção de CO₂. A técnica de sputtering para deposição dos eletrodos, assim como o método de drop coating para deposição do SnO₂, se mostraram eficientes no desenvolvimento do sensor.

Palavras-chave: Óxido de estanho, sensores de gás, metano, zeólitas

INTRODUÇÃO

Em 1968, N. Taguchi desenvolveu sensores de estado sólido constituídos por óxidos de metais como SnO₂, WO₃, ZnO e In₂O₃, para a detecção de hidrocarbonetos⁽¹⁻²⁾. O dióxido de estanho (SnO₂), óxido anfótero, semiconductor do tipo-*n* com energia de banda proibida (E_g) de aproximadamente 3,6 eV a 300 K, destaca-se devido a sua alta estabilidade térmica e condutividade elétrica para diversas aplicações como sensor⁽³⁻⁴⁾. A fraca seletividade de alguns óxidos utilizados como sensores é um problema a ser resolvido, pois, esses sensores reagem de forma semelhante a um conjunto de substâncias, limitando o seu campo de aplicação. Filtros moleculares dispostos à frente desses óxidos tem sido estudados

como forma de melhorar a seletividade dos dispositivos. Nesse sentido, as zeólitas têm sido exploradas⁽⁵⁾ uma vez que, esse material tem se apresentado como uma alternativa para a separação do dióxido de carbono (CO₂) do fluxo de metano (CH₄) por meio de adsorção⁽⁶⁾. No ambiente subterrâneo de mineração, diversos gases como o CH₄ e o CO₂ são liberados durante todo o processo de extração do carvão, esses gases são gerados a partir de processos provenientes da formação geológica⁽⁷⁾. O CH₄ é um gás incolor, e quando adicionado ao ar, pode se transformar em mistura de alto potencial inflamável. Este gás pode ser liberado a partir das camadas de carvão em diversas concentrações em uma mina, sendo diluído quando misturado com o ar de ventilação⁽⁸⁾. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema de teste e de um sensor com SnO₂ e filtro de zeólita para detecção de CH₄, proveniente da mineração do carvão fóssil.

MATERIAIS E MÉTODOS

O SnO₂ foi sintetizado pelo método de ataque do Sn_(s)⁽⁹⁾ (S1) (25 g) com ácido nítrico (HNO₃) (400 mL, 34% v/v) em refluxo e sob agitação (24 h, 30 °C) o precipitado foi separado por centrifugação, seco (24 h, 80 °C e 15 h, 120 °C) e calcinado (10 h, 600 °C). O SnO₂ também foi sintetizado por reação em estado sólido⁽¹⁰⁾ (S2) de 10 mmol de cloreto de estanho di-hidratado (SnCl₂.2H₂O) com 20 mmol hidróxido de sódio (NaOH) macerados durante 30 minutos, a essa mistura foi adicionado cloreto de sódio (NaCl) numa razão molar de 1:2 e a mistura foi macerada durante mais 30 min, o sólido foi calcinado (2 h, 400 °C), lavado com água deionizada e seco (2 h, 60 °C). O SnO₂ também foi sintetizado pelo método de precipitação química⁽¹¹⁾ (S3), uma solução aquosa de 0,1 M de SnCl₂.2H₂O foi agitada (1 h) e neutralizada pela adição de uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) (25% m/V), o precipitado foi separado por centrifugação, seco (80 °C) e calcinado (1 h, 400 °C). Um segundo método de precipitação⁽¹²⁾ (S4) foi realizado utilizando, SnCl₂.2H₂O (25 g) em solução aquosa, com uma solução de acetilacetona (25 mL) em metanol (70 mL) sob agitação. O produto foi neutralizado com uma solução de NH₄OH (25% m/V), separado por centrifugação, seco (100 °C) e calcinado (2 h, 600 °C). O SnO₂ comercial (COM) (SkySpring Nanomaterials, Inc. 50-70 nm) foi analisado pelas mesmas técnicas que o SnO₂ sintetizado.

Os difratogramas de DRX foram obtidos a partir do pó de SnO₂ obtido, por meios das sínteses realizadas, em difratômetro Shimadzu, XRD-7000 e o tamanho de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer⁽¹³⁾. A análise microestrutural do SnO₂ foi realizada por MET (FEI, Tecnai G2T20), para as análises as amostras, foram dispersas em etanol, e agitadas com o auxílio de um probe ultrassônico (Ultronique, disruptor). As análises semiquantitativas foram realizadas por EDS no SnO₂ em pó num microscópio eletrônico de varredura (XL 30, Philips). As análises de UV-Vis para determinação do Eg foram realizadas nas amostras de SnO₂ em pó no espectrofotômetro UV-2450 (Shimadzu) no intervalo de comprimento de onda de 200 à 700 nm.

Os eletrodos do sensor foram depositados por sputtering (Sputter Coater Baltec, SCD50) em substrato de alumina (40 x 10 x 0,34 mm) utilizando máscaras confeccionadas com papel adesivo. Sob os eletrodos foi depositada uma camada de SnO₂ (S2 e S3) pelo método *Drop Coating*⁽¹⁴⁾, onde o SnO₂ (1,85% m/v) foi disperso em uma solução de etanol (15% v/v). Essa suspensão foi agitada (1 min) com o auxílio de um probe ultrassônico, com uma micropipeta a suspensão (40 µL) foi depositada e a cada gota foi seca (80 °C, 30 min).

Para os testes de adsorção foram preparados *pellets*⁽¹⁵⁾ por misturas das zeólitas 13X, Mordenita, ZSM-5 e Y (85% m/m) com Poli(álcool vinílico) (PVA) (15% m/m) e Bentonita (10% m/m do total). Os reagentes foram misturados com agitador mecânico (Fisatom Brasil, 713D) (4000 rpm) com água deionizada. Os *pellets* foram secos (60 °C, 3 h), ativados para remoção do PVA (600 °C, 3 h) e classificados em peneiras (0,5 e 1 mm). Os testes de adsorção de gás foram realizados nos *pellets* num sistema de leito fixo (quartzo) com septos para coleta do gás antes e após o contato com o adsorvente conforme esquema apresentado na Figura 1. Os testes foram realizados em todas as zeólitas peletizadas com passagem de gás padrão (*Air products*) (CO 0,5%, CO₂ 1% e CH₄ 5%, em N₂) diluído aproximadamente 10x. Os *pellets* (4 g) foram ativados *in situ* (300 °C, 1,5 h) com passagem de gás He (± 2 L min⁻¹), em seguida o sistema foi resfriado (30 °C) e foi passada a mistura gasosa padrão ($\pm 0,2$ L min⁻¹). A amostragem do gás foi realizada após o contato com o adsorvente (1 a 45 min) e injetadas em Cromatógrafo a gás (PerkinElmer, Clarus 580) com detector FID (*flame ionization detector*), equipado com metanador. Análises de área superficial das zeólitas foram realizadas a partir da fisissorção de nitrogênio pelo método BET (Micromeritics Tristar Kr, 3020).

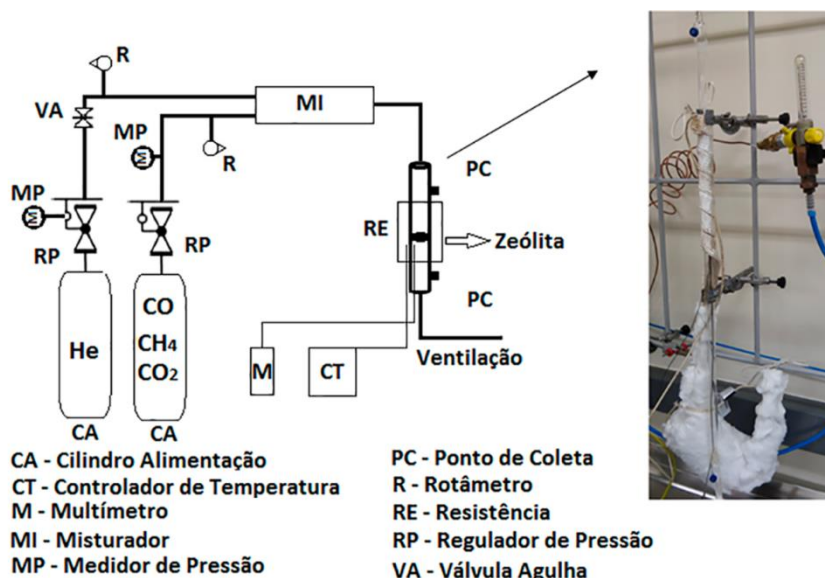


Fig. 1. Esquema representativo do processo de adsorção de gás padrão em *pellets* de zeólitas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A relação entre o percentual em peso do estanho (Sn) e do oxigênio (O) presentes nas amostras são mostrados na (Tabela 1). Pode-se verificar que o percentual nas amostras está dentro do esperado para o SnO_2 , isto é 79% em peso de estanho e 21% em peso de oxigênio.

Verificou-se através de MET (Figura 2) que o óxido obtido é formado de partículas relativamente esféricas, com dimensões radiais variando entre 13-19 nm, conforme a temperatura de calcinação utilizada, sendo (S1 e S4 calcinadas a 600 °C e S2 e S3 calcinadas a 400 °C). O SnO_2 comercial (COM) apresentou tamanho de partículas de 54 nm dentro da faixa indicada pelo fornecedor. Na comparação entre os métodos de síntese verifica-se que as amostras S1 e S4, calcinadas na temperatura de 400 °C, apresentaram tamanho de partículas menor que as amostras calcinadas a 600 °C. Verificou-se, também, um alto grau de agregação das partículas, provavelmente resultado de um crescimento rápido das nanopartículas⁽¹⁶⁾.

Os difratogramas da Figura 3 mostram a tendência preferencial do SnO_2 calcinado para o plano (110). Todos os picos de difração são concordantes com as fases do SnO_2 puro, isto é, com a estrutura cristalina da cassiterita (tetragonal do tipo rutilo) conforme ficha JCPDS #41-1445. A amostra comercial (COM) apresentou

picos com maior intensidade e mais bem definidos que as amostras obtidas neste trabalho, provavelmente devido ao maior tamanho de suas partículas. Para as amostras calcinadas a 600 °C (S1 e S4) verificaram-se sinais mais intensos do que as amostras S2 e S3 calcinadas a 400 °C, indicando maior cristalinidade. Como esperado, tamanhos de cristalitos maiores foram observados, também nas amostras calcinadas com maior temperatura. Amostras calcinadas na mesma temperatura, apresentaram intensidade de Raios X e dimensões semelhantes, indicando, a forte influência da temperatura de calcinação no grau de cristalinidade e no tamanho dos cristalitos de SnO₂, comportamento também observado por Shalan et al. (2014).

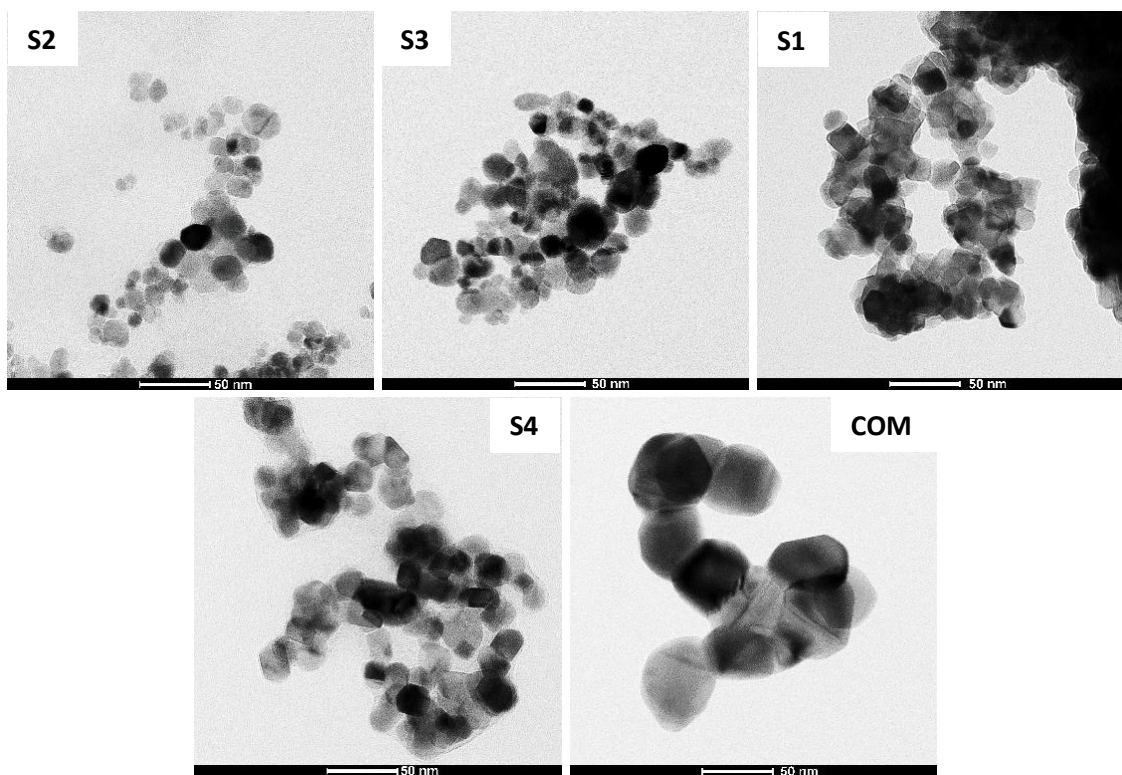


Fig. 2. Imagens de MET de nanopartículas de SnO₂ obtidas em sínteses com diferentes métodos.

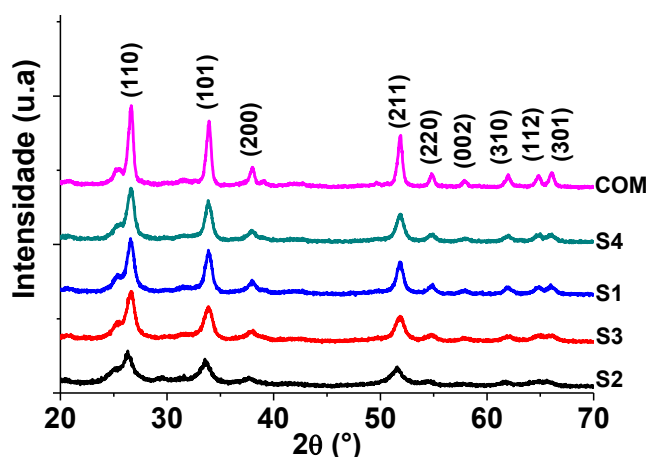


Fig. 3. Difratoograma obtido por DRX das amostras de SnO₂, comercial (COM), S1e S4 calcinadas em 400 °C e, S2 e S3 calcinadas a 600 °C, obtidas em sínteses por diferentes processos.

Observa-se na Tabela 1 que o E_g medido para todas as nanopartículas sintetizadas, independente do método de sinterização utilizado, possui valores abaixo do valor da amostra de SnO₂ comercial (COM). Entretanto, os valores do E_g para todos os métodos utilizados ficaram afastados do valor teórico de 2,30 eV⁽¹⁸⁾ e próximos dos valores experimentais de (3,4-3,7 eV)⁽¹⁹⁾ para todas amostras obtidas. A estrutura de banda dos semicondutores pode ser modificada pelas distâncias interatômicas, posições relativas dos átomos na rede cristalina e impurezas⁽¹⁸⁾.

Tab. 1. Diâmetros médios ponderado das partículas, tamanho de cristalito e composição química para diferentes sínteses, temperaturas de calcinação e temperatura de síntese do SnO₂.

Tipo de Síntese	Temperatura de Calcinação (°C)	MET		EDS		DRS
		Partícula (nm)	Cristalito (nm)	Composição		Banda Proibida
				Sn (% m/m)	O (% m/m)	E _g (eV)
COM	Comercial	54 ± 13	59	76	24	4,0
S2	400	13 ± 3	6	78	22	3,6
S3	400	13 ± 3	9	77	23	3,6
S1	600	18 ± 4	17	70	30	3,5
S4	600	19 ± 3	11	78	22	3,8

valor médio
3,6 eV

No que se refere a deposição dos eletrodos de platina foi possível observar uma cobertura completa (Figura 4). Com relação a deposição do SnO₂ a amostra S3 apresentou maior espessura (103 μm) e menor diâmetro de cobertura (7 mm) quando comparada com a amostra S2 (51 μm e 9 mm).

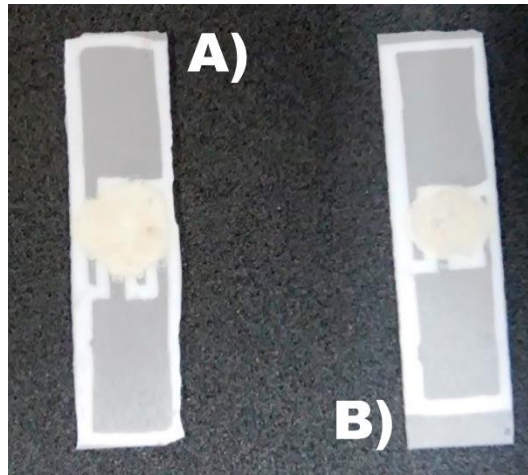


Fig. 4 Imagens dos sensores com eletrodos depositados com platina sob um substrato de alumina com camada de SnO₂ depositada. Em a) amostra S2 e b) amostra S3.

A capacidade de adsorção de CO₂ (Figura 5 a e b) variou conforme o tipo de zeólita analisado. Assim como em trabalhos anteriores, verifica-se uma tendência de aumento na capacidade de adsorção de CO₂ nos *pellets*, com a redução da razão Si/Al, aumento na área superficial e na quantidade de cátions alcalinos nas zeólitas (Tabela 2)⁽²⁰⁻²¹⁾. Observa-se uma elevada capacidade de adsorção do CO₂ em zeólitas comparado com o CH₄, na mistura de gás, o CO₂ entra nos poros da zeólita e ocupa os locais de adsorção restringindo a adsorção do CH₄⁽²²⁾. A adsorção preferencial de CO₂ é devido ao elevado momento de quadrupolo, quando comparado com outros gases, tais como o N₂ e o CH₄. O momento quadrupolo aumenta a interação com os gradientes de campo elétrico da estrutura da zeólita⁽²³⁾.

Tab. 2. Características das zeólitas avaliadas.

Zeólita	Na (% m/m)	Razão Si/Al	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
Na-13X	13,6	1,25	652 ± 10
Na-Y	10,4	2,4	666 ± 7
H-MOR	-	20	385 ± 7
H-ZSM-5	-	50	388 ± 10

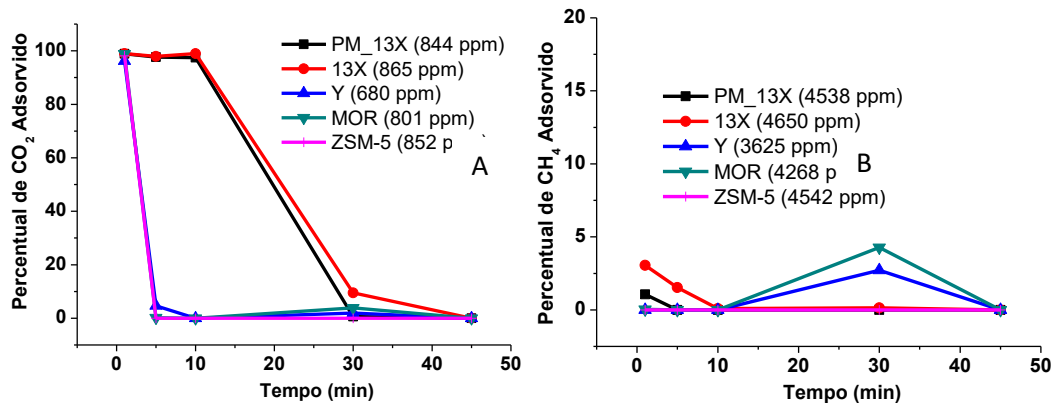


Fig. 5. Adsorção de gás em *pellets* de zeólitas em a) CO₂ e b) CH₄.

CONCLUSÕES

O SnO₂ nanoparticulado foi sintetizado com sucesso com estrutura tipo rutilo (tetragonal). A partir das análises de MET e DRX verificou-se que todas as sínteses realizadas em mesma temperatura de calcinação apresentaram tamanhos de partículas e cristalito semelhante. Os valores de Eg para o SnO₂ nanoparticulado se apresentaram dentro do valor esperado indicando a possibilidade da aplicação desses na confecção de sensores para gás. Os métodos de deposição se mostraram adequados tanto para os eletrodos quanto para o SnO₂. Os *pellets* da zeólita 13X que possuem menor razão Si/Al e maior área superficial se mostraram eficientes para a adsorção deste gás nas concentrações analisadas, indicando uma possível aplicação deste material como filtro para CO₂ em sensores de gás.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, FAPERGS, CNPq, ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) e ao Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN) da PUCRS, ao Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) e ao Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) da UFRGS.

REFERÊNCIAS

1. CHOU, J. **Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications**. McGraw-Hill: Irvine, 2000.

2. YAMAZOE, N.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K. Oxide semiconductor gas sensors. **Catal. Surv. Asia**, v.7, n.1, p.63-75, 2003.
3. MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanocristais e Nanofitas. **Quím. Nova**, v.26, n.6, p.855-862, 2003.
4. DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO₂: A Comprehensive Review on Structures and Gas Sensors. **Prog. Mater. Sci.**, v.66, p.112-255, 2014.
5. HUGON, O. et al. Gas separation with a zeolite filter, application to the selectivity enhancement of chemical sensors. **Sens. Actuators, B**, v.67, p.235-243, 2000.
6. KENARSARI, S. D. et al. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture, **RSC Adv.**, v.3, p.22739-22773, 2013.
7. LEVANDOWISKI, J. H. **Petrologia e geoquímica das camadas de carvão e sua relação com gás natural determinado no poço CBM 001-ST-RS, Bacia do Paraná**. 2009, 92p. Dissertação (Mestrado em Geociências). UFRGS, Porto Alegre, RS.
8. MCPHERSON, M. J. **Subsurface ventilation and environmental engineering**. Springer Science & Business Media: New Delhi, 1993.
9. SERGENT, N. et al. Preparation and characterisation of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties. **Sens. Actuators, B**, v.84, n.2-3, p.176-188, 2002.
10. CHOUDHARY, M.; MISHRA, V. N.; DWIVEDI, R. Solid-state reaction synthesized Pd-doped tin oxide thick film sensor for detection of H₂, CO, LPG and CH₄. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v.24, n.8, p.2824-2832, 2013.
11. NANDAN, B. et al. Effect of Pd ion doping in the band gap of SnO₂ nanoparticles: structural and optical studies. **J. Nanopart. Res.**, v.15, n.10, 11p., 2013.
12. SENTHILKUMAR, V.; VICKRAMAN, P.; RAVIKUMAR, R. Synthesis of fluorine doped tin oxide nanoparticles by sol-gel technique and their characterization. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v.53, n.2, p.316-321, 2010.
13. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray diffraction. Massashusetts: Addison Wesley, 1956.
14. BAKRANIA, S. D.; WOOLDRIDGE, M. S. The Effects of Two Thick Film Deposition Methods on Tin Dioxide Gas Sensor Performance. **Sensors**, v.9, n.9, p.6853-6868, 2009.

15. RONGSAYAMANONT, C.; SOPAJAREE, K. Modification of Synthetic Zeolite Pellets from Lignite Fly Ash A: The Pelletization. In: World of Coal Ash (WOCA), Northern Kentucky, USA, 2007. 9p. Disponível em: <http://www.flyash.info/2007/12rongsay.pdf>. Acesso em: 10 de Junho de 2014.
16. GABER, A. et al. Influence of Calcination Temperature on the Structure and Porosity of Nanocrystalline SnO₂ Synthesized by a Conventional Precipitation method. *Int. J. of Electrochem. Sci.*, v.9, n.1, p.81-95, 2014.
17. SHALAN, A. E. et al. An investigation on the properties of SnO₂ nanoparticles synthesized using two different methods. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, v.25, n.1, p.303-310, 2014.
18. MOUNKACHI, O. et al. Band-gap engineering of SnO₂. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v.148, p.34-38, 2016.
19. WONGSAPROM, K.; BORNPHOTSAWATKUN, R.-A.; SWATSITANG, E. Synthesis and characterization of tin oxide (SnO₂) nanocrystalline powders by a simple modified sol-gel route. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, v.114, n.2, p.373-379, 2014.
20. HEFTI, M. et al., Adsorption Equilibrium of Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolites ZSM-5 and 13X. *Microporous and Mesoporous Mater.*, v.215, p.215-228, 2015.
21. YU, L. et al., Synthesis of binderless zeolite X microspheres and their CO₂ adsorption properties. *Sep. Purif. Technol.*, v.118, p.188-195, 2013.
22. TAMNANLOO, J.; FATEMI, S.; GOLMAKANI, A. Binary Equilibrium Adsorption Data and Comparison of Zeolites with Activated Carbon for Selective Adsorption of CO₂ from CH₄. *Adsorpt. Science and Technol.*, v.32, p.707-716, 2014.
23. CHEUNG, O. **Narrow-Pore Zeolites and Zeolite-Like Adsorbents for CO₂ Separation**. 2014, 94p. Tese, Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, Suécia.

**DEVELOPMENT A SOLID STATE SENSOR BASED ON SnO₂
NANOPARTICLES FOR UNDERGROUND COAL MINE METHANE
DETECTION USING ZEOLITES AS FILTER**

ABSTRACT

Aiming the monitoring of methane (CH₄) in underground coal mines, the tin oxide (SnO₂) was synthesis and applied to the development of a MOS sensor (metal oxide semiconductor). Zeolite have been tested as a filter of carbon dioxide (CO₂) to ensure the selectivity in the detection of CH₄. Analysis of Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffraction (XRD) indicated a synthesis of nanoscaled structures. The energy band gap showed characteristic values for a potential application of SnO₂ in CH₄ sensors. Analysis of surface area by BET isotherms showed high values for the zeolite 13X and Y, while adsorption tests indicated that the zeolite 13X presents greater adsorption efficiency of CO₂. The sputtering technique for deposition of the electrodes, as well as the method of drop coating for deposition of SnO₂, proved effective in developing the sensor.

Key-words: tin oxide, toxic gases, methane, zeolites