



Sensor olfativo artificial baseado em SnO₂ para análise da qualidade do biodiesel

Leonardo Tadeu Boaes Mendonça¹, Antonio Carlos Sales Vasconcelos², Nazaré do Socorro Lemos Silva Vasconcelos³, José Hilton Gomes Rangel³, Marcelo Moizinho Oliveira³, Jomar Sales Vasconcelos²

¹Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - IFMA. e-mail: ltbm0908@hotmail.com

²Professores do Instituto Federal do Maranhão - IFMA. Departamento de Eletroeletrônica – DEE. e-mail: jomar@ifma.edu.br

³Professores do Instituto Federal do Maranhão - IFMA. Departamento de Química – DAQ. e-mail: ndsocorro@ifma.edu.br

Resumo: Neste trabalho obteve-se SnO₂ conformado na forma de pastilha com eletrodos de ouro interdigitais depositados sobre a superfície para ser utilizado na análise de qualidade de biodiesel. O material utilizado para a síntese foi o SnCl₂.2H₂O e o método de síntese foi o dos precursores poliméricos adaptado do método Pechinni. A resina formada foi calcinada a 500°C para a formação do pó e este foi conformado e sinterizado em três temperaturas: 700°C (Sn1), 900° (Sn2) e 1100°C (Sn3). Todas as amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, Difração de Raios X, FEG-MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo iônico), isoterma de adsorção e desorção pelo método BET e medidas elétricas. As técnicas de caracterização mostraram a formação da fase mineral cassiterita (estrutura cristalina do tipo rutilo), além de partículas com aspectos geométricos quase esféricos, médio grau de heterogeneidade no tamanho de partículas e alta porosidade superficial e no bulk. As medidas elétricas mostraram alta sensibilidade nos testes com etanol e suas misturas e também com diesel e suas misturas com biodiesel. A amostra Sn3 apresentou maior sensibilidade em comparação com os restantes das amostras e mostrou indicações de que pode ser seletivo na detecção de biodiesel adulterado com etanol e na quantificação deste último.

Palavras-chave: biodiesel, etanol, medidas elétricas, sensor olfativo, SnO₂

1. INTRODUÇÃO

A procura por dispositivos que possam emitir rápidos resultados de análise, que sejam portáteis e confiáveis está sendo mais intensa e estimula pesquisas sobre materiais com alta sensibilidade ao analito. Dos dispositivos que se enquadram nestes quesitos estão os e-nose (*electronic nose*, nariz eletrônico), equipamentos com alta sensibilidade a gases. Narizes eletrônicos são dispositivos constituídos de um elemento sensor que interage com compostos voláteis e gases fornecendo informações sobre a amostra. Devido a sua alta sensibilidade e rápido tempo de resposta estão sendo amplamente estudados na detecção de vapores tóxicos e inflamáveis (LIU *et al.*, 2009; KHADAYATE *et al.*, 2007), na detecção de gases poluentes (KANAN *et al.*, 2009), na identificação de vinhos deteriorados (BERNA *et al.*, 2008) e adulteração de azeites de oliva com outros óleos (SZKUDLARZ *et al.*, 2008).

Dentre os diversos materiais utilizados para o desenvolvimento de sensores, os óxidos metálicos são os mais utilizados para a obtenção de sensores olfativos artificiais. Tal escolha se dá devido aos materiais cerâmicos apresentarem excelentes propriedades sensórias e alta performance. Assim, ao longo do tempo, pesquisadores têm-se debruçado para o aperfeiçoamento destes materiais ou mesmo na procura de novos com características sensórias. Dos óxidos metálicos o que tem se destacado por excelência é o dióxido de estanho (SnO₂) (DELGADO, 2002). Desde a sua utilização em sensores residenciais em 1960 (WILSON *et al.*, 2009) sua aplicação tem se diversificado e conquistado espaço em vários setores industriais.

Outro motivo pelo interesse no dióxido de estanho é pelo seu custo relativamente baixo. As reservas minerais mundiais da cassiterita (denominação mineral para o SnO₂) são grandes e no Brasil as reservas são abundantes, principalmente na região amazônica.

Devido a esses fatores este trabalho teve como objetivo obter SnO₂ nanoestruturado, a partir da síntese baseada no Método Pechini, com características aptas para a utilização como sensor olfativo. As amostras foram conformadas na forma de pastilhas e sinterizadas, para a obtenção da fase de interesse. Um estudo de perfis de amostras de biodiesel foi realizado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia empregada para a obtenção dos pós foi baseada no método Pechini. Os reagentes utilizados para a síntese da resina foi o cloreto de estanho II dihidratado P.A. ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) marca Vetec, ácido cítrico monohidratado P.A. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) marca Vetec e etilenoglicol 99,9%. O fluxograma abaixo (Figura 1) mostra as etapas de preparação das pastilhas desde a formação do pó até a sinterização.

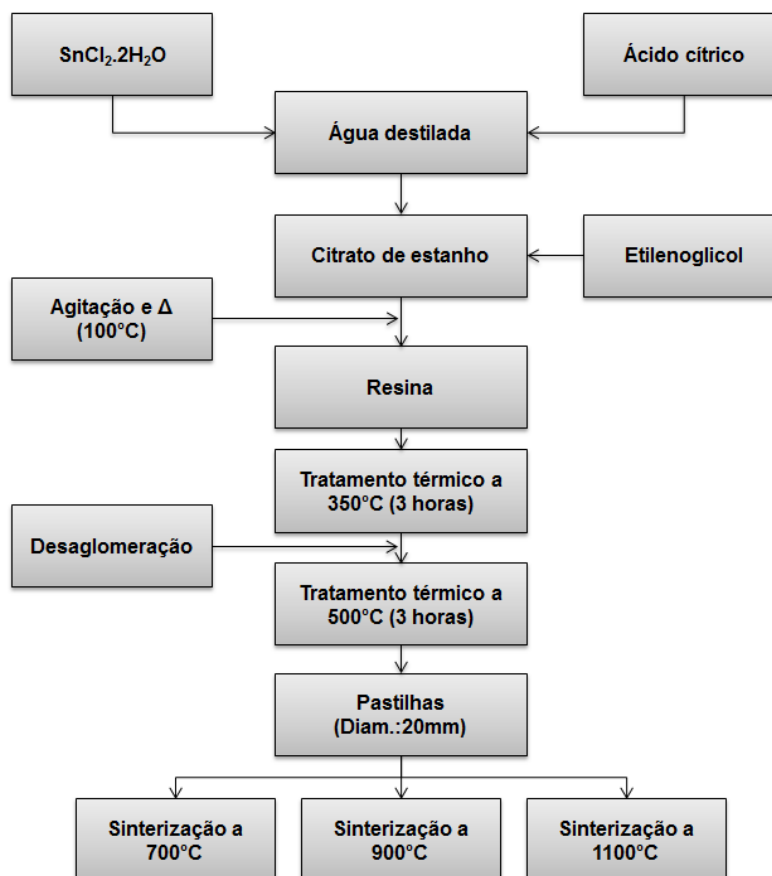


Figura 1 - Fluxograma do processo de obtenção das pastilhas de SnO_2

As deposições dos eletrodos de ouro foram realizadas por *sputter coating*. Utilizou-se uma máscara de alumínio com o formato dos eletrodos interdigitais. A deposição foi realizada em um intervalo de tempo de 300 s e sob pressão de 10^{-3} Pa.

As determinações da densidade e porosidade real das amostras foram realizadas pelo método de Arquimedes que consiste na pesagem do corpo de prova úmido, seco e submerso.

As análises por difração de Raios X foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo X-Ray Diffractometer RINT 2000 com anodo rotatório de Cu, radiação K_α ($\lambda_{\text{Cu } K_\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite e Goniômetro RINT 2000 do Instituto de Química da UNESP – Campus Araraquara. Os registros foram realizados no intervalo de 20 a 80° (2θ) com varredura contínua, com passo de $0,02^\circ$ (2θ), corrente de 120 mA e voltagem de 42 kV.

As avaliações dos aspectos morfológicos, tamanho de partículas e da visualização dos espaços entre as partículas nas amostras foram feitas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG) de marca JEOL-SEM, com uma voltagem de operação de 5 kV e pressão na câmara de 10^{-6} Pa.



A determinação da superfície específica foi realizada no aparelho ASAP 2000 da Micromeritics pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) através de isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio a 77K no Instituto de Química da UNESP – Campus Araraquara.

A avaliação da atividade sensora foi realizada em um equipamento desenvolvido no Laboratório de Microcontroladores do Instituto Federal do Maranhão (IFMA).

As misturas Alcool/Biodiesel foram feitas com reagente etanol P.A anidro da marca CINÉTICA® e o biodiesel de soja fornecido pelo Núcleo de Biodiesel da Universidade Federal do Maranhão (NuBio- UFMA) nas seguintes concentrações: 98% biodiesel e 2% de etanol (AB2%); 95% de biodiesel e 5% de etanol (AB5%). As amostras B0 (100% de diesel), B1(1% de biodiesel e 99% de diesel), B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel), B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel) e B100 (100% de biodiesel) foram também fornecidas pelo (NuBio).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade determinada para as três amostras indicou pouca variação com o aumento da temperatura de sinterização. Percebe-se um ligeiro aumento da amostra Sn1 para a amostra Sn2. No entanto, é aparente a disparidade entre os valores calculados (entre 1,15 e 1,20 g/cm³) e os disponíveis na literatura (6,99 g/cm³).

A análise feita por adsorção e desorção de nitrogênio mostrou uma área superficial compatível com os dados da literatura para as amostras de SnO₂. Os valores apresentados na Tabela 1 e os dados de densidade demonstram que durante a sinterização ocorre um aumento de grão em sacrifício da baixa densificação do material.

Tabela 1- Medidas feitas por BET para as três temperaturas de sinterização

	Área superficial (m ² /g)	Tamanho de partícula (BET, nm)
700°C	5,48	157
900°C	3,91	219
1100°C	2,33	369

Observa-se uma evolução do tamanho de partícula com o aumento da temperatura de sinterização de aproximadamente 40% da amostra Sn1 para amostra Sn2 e de 60% da amostra Sn2 para Sn3 reforçando que a sinterização se dá por mecanismos não-densificantes e que promovem acentuado crescimento de grão. Estes resultados indicam que pode ocorrer uma maior sensibilidade para a amostra Sn1, pois tem maior área e conseqüentemente maior número de sítios ativos. Por outro lado, por possuir partículas, provavelmente, pouco unidas sua resposta pode não ser tão intensa quanto os outros dois sensores.

A análise por difração de Raio X mostra uma predominância dos planos (110), (101) e (211) em todas as amostras (Figura 2). Também se pode perceber uma indicação clara da cristalinidade das amostras pela espessura dos picos no difratograma. A cristalinidade está ligada diretamente a espessura dos picos, quanto mais estreito os picos, mais cristalina é a amostra (CULLITY, 1995). Além disso, as amostra não apresentam nenhum pico não indexado na ficha JCPDS nº 77 - 449 da cassiterita confirmando que a metodologia empregada foi eficaz na obtenção da fase.

A maior intensidade para o pico (110) pode representar alta sensibilidade para os sensores, pois este possui características propícias para fornecer grandes números de sítios para adsorção de moléculas redutoras além de fornecer níveis doadores no *bandgap* do SnO₂ acentuando a sua propriedade semicondutora (BARSAN *et al*, 1999).

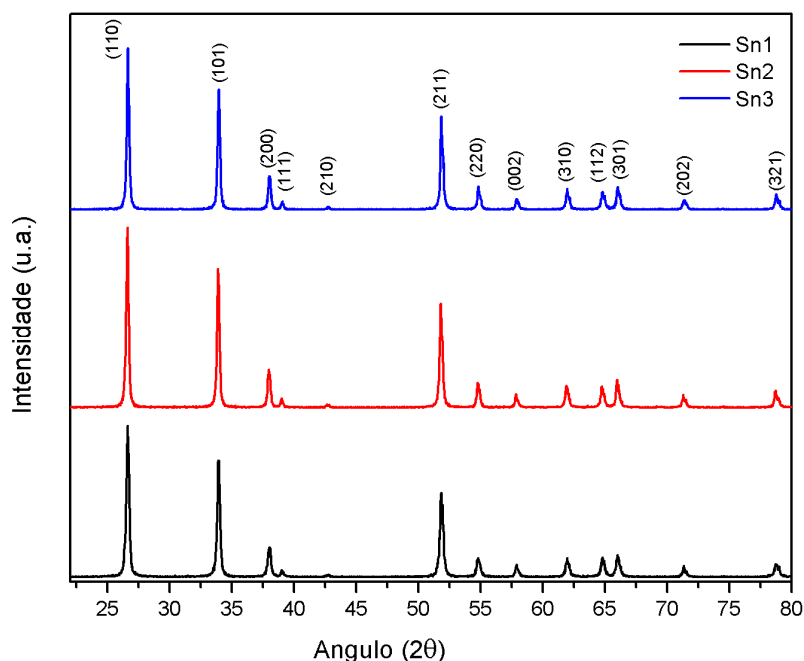


Figura 2 - Difratoograma das pastilhas sinterizadas: Sn1 (700°C), Sn2 (900°C) e Sn3 (1100°C).

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram os aspectos morfológicos irregulares das partículas (formato quase esférico), além do aumento do tamanho com o acréscimo da temperatura de sinterização. Importante salientar a presença de vazios entre as partículas, indicando porosidade mesmo a altas temperaturas de sinterização (Figura 3).

Observa-se também certo grau de heterogeneidade no tamanho de partículas sendo que, visualmente, há uma predominância de partículas com tamanhos menores que 100 nm em todas as pastilhas. Estas micrografias demonstram ainda a dificuldade de compactação de cerâmicas a base de SnO₂. A amostra Sn3 se apresenta pouco compacta e mais coalescida em relação às outras amostras.

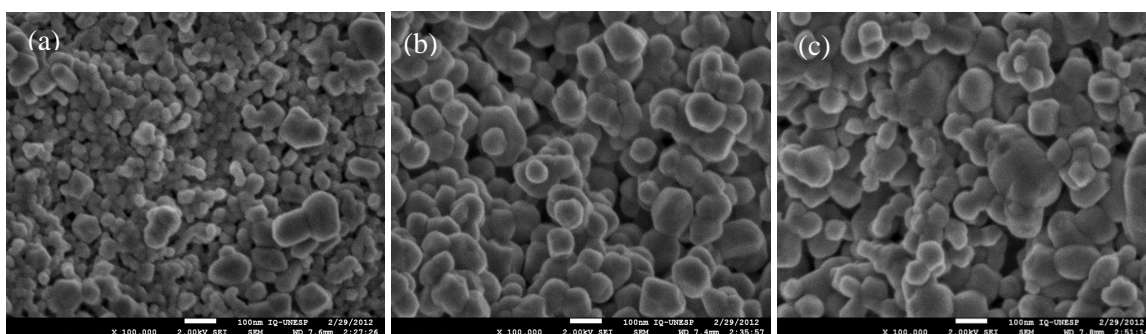


Figura 3 - Micrografias da fratura das amostras Sn1(a), Sn2(b) e Sn3(c)

Na análise da condutividade elétrica em função da temperatura, a curva apresentada pela amostra Sn1 apresenta um caráter altamente resistivo devido, provavelmente, às partículas estarem em contato, mas não coalescidas, como observado pelas micrografias, de tal forma que não geram caminhos para a percolação dos elétrons, Figura 4.

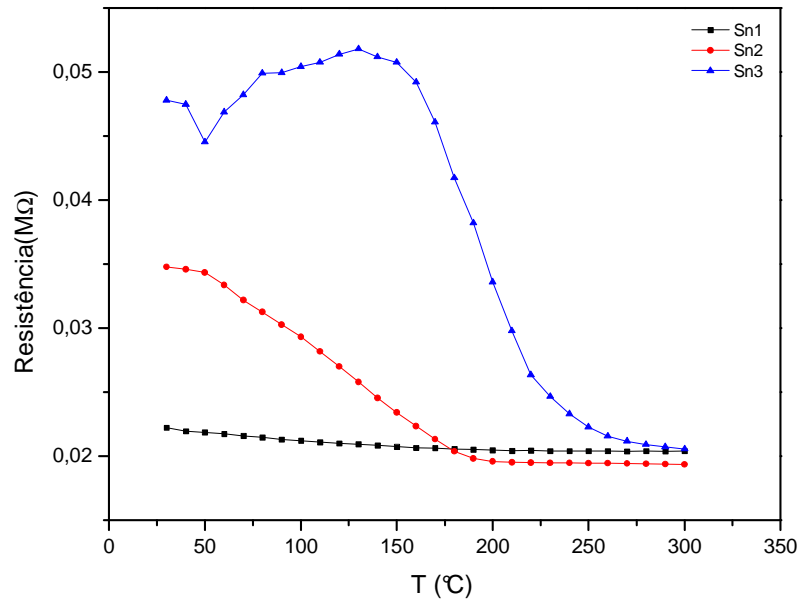


Figura 4 - Diminuição da resistência com o aumento da temperatura

O gráfico da Figura 5 mostra como a resposta do sensor varia com a temperatura. Percebe-se que devido ao baixo contato entre as partículas da amostra Sn1 a resposta do sensor não é consideravelmente incrementada com o aumento da temperatura. Ou seja, todo o elétron promovido para a banda de condução não conseguem atingir a superfície da pastilha.

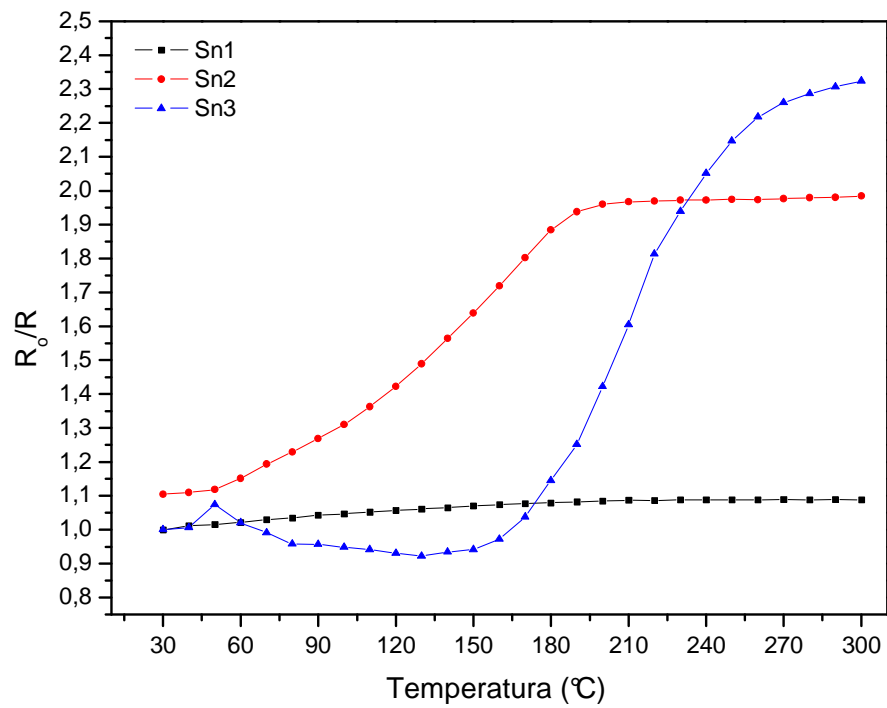


Figura 5 Resposta do sensor em função da temperatura

Por outro lado a amostra Sn3 é a que apresenta maior queda em sua resistência por ter suas partículas mais coalescidas que as outras duas amostras. Isso permite um maior número de caminhos livres para a movimentação de cargas elétricas pelo volume da pastilha. A partir disto pode-se esperar maior concentração dos elétrons superficiais intensificando a resposta do sensor aos vapores.

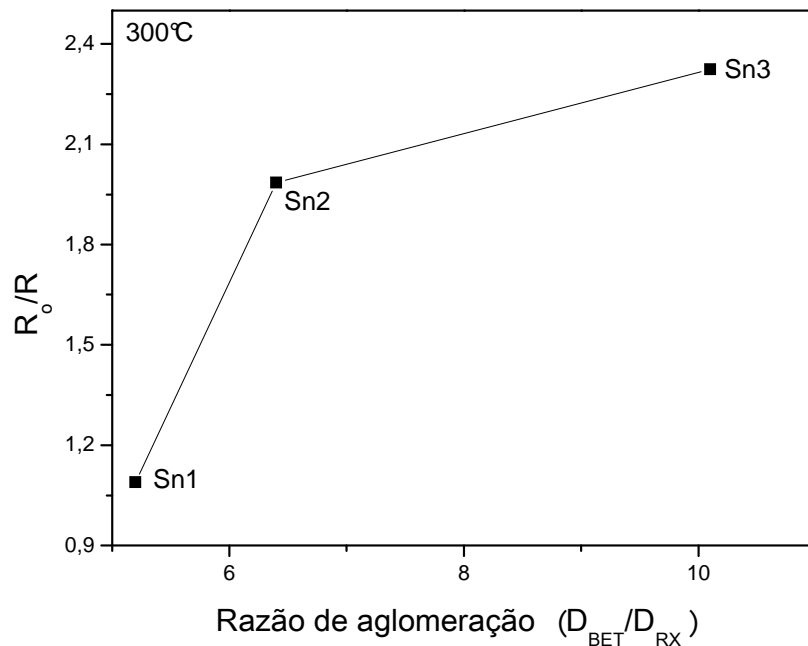


Figura 6 Variação da resposta das pastilhas em função da razão de aglomeração a 300°C

A resposta das amostras em função da razão de aglomeração é ilustrada na Figura 6. Quanto mais aglomerado ou coalescida as partículas maior será resposta do sensor. Estes resultados estão de acordo com a literatura (KOROTCENKOV, 2005). Dutraive *et al.*, (1995) mostraram que para se alcançar a alta condutividade de um sensor de SnO₂ é necessário temperatura de sinterização próxima a 1100°C sendo que a partir deste valor a tendência é de diminuição da condutividade devido ao aparecimento de trincas que impedem a passagem de corrente. Ainda de acordo com o gráfico a área superficial apesar de ser um fator importante para a sensibilidade do sensor não é o principal fator para se alcançar altas sensibilidades.

4.6.2 Atividade sensora ao etanol, à mistura etanol (2%) e biodiesel (98%); à mistura etanol (5%) e biodiesel (95%) e amostra B100

Os testes das três amostras de pastilhas são demonstrados na Figura 7. É possível perceber a grande sensibilidade dos sensores frente ao etanol. Isto indica que as amostras estão se comportando como esperado para um sensor desenvolvido a partir de SnO₂ (MISHRA *et al*, 2002; WANG *et al*, 2002). Como esperado, o comportamento das pastilhas sinterizadas nas três temperaturas são muito próximos por que suas características microestruturais são bastante similares. No entanto a amostra Sn3 apresenta um comportamento um pouco melhor em relação às outras duas amostras (Figura 7 (a)) demonstrando maior sensibilidade.

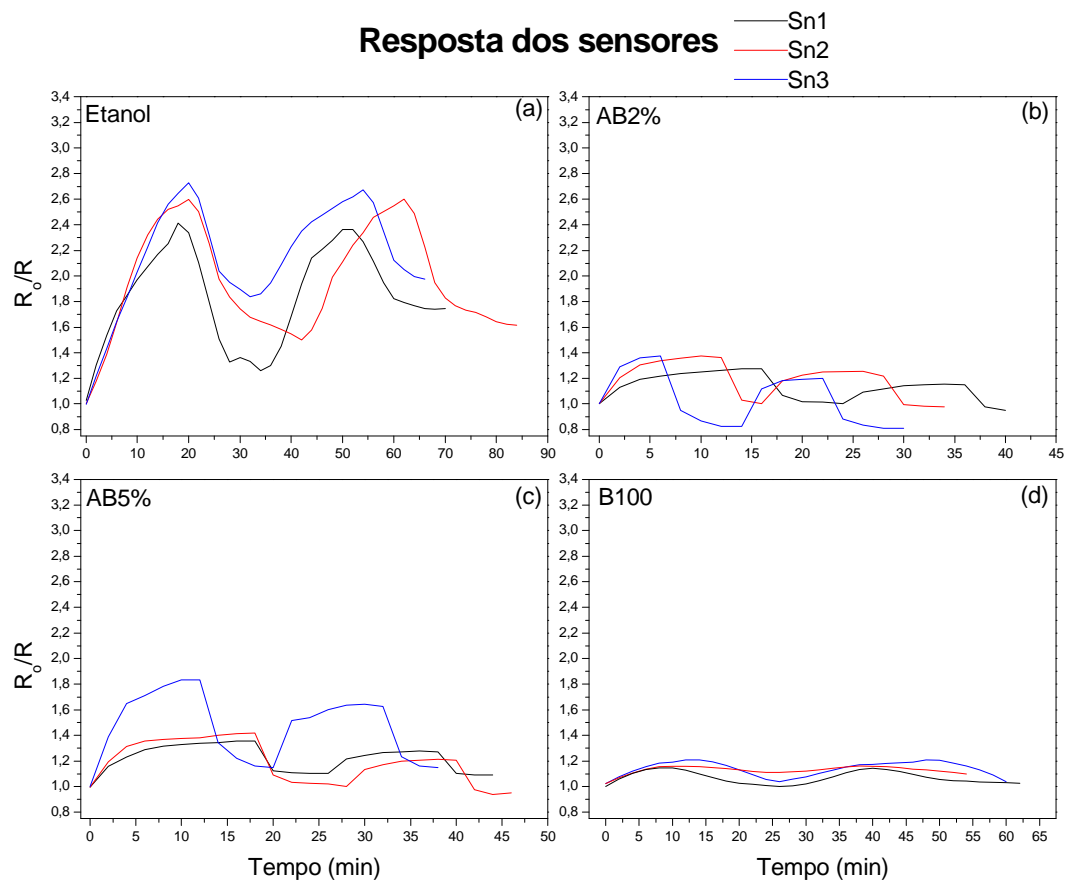


Figura 7 Teste com etanol, AB2%, AB5% e B100

Outra observação importante é que a amostra Sn1 mesmo sendo muito resistiva, em relação ao aumento de temperatura, mostrou acentuada sensibilidade aos vapores indicando que não somente a elevação da temperatura de trabalho do sensor significa melhor desempenho no quesito sensibilidade. Neste caso pode-se dizer que a alta área específica em relação às outras amostras contribuiu para este comportamento.

Avaliando a adição de etanol ao biodiesel percebe-se que a medida em que se aumenta o teor de álcool na mistura um comportamento diferente em relação ao biodiesel e etanol puro é observado. A sensibilidade das pastilhas aumenta com o teor de etanol adicionado. Esta diferença é mais bem visualizada na Figura 4.12. Este desempenho é explicado pela vaporização mais rápida do etanol da mistura e pela alta sensibilidade dos sensores ao mesmo.

6. CONCLUSÕES

As pastilhas sinterizadas mostraram grande sensibilidade aos testes com etanol e suas misturas. A metodologia empregada forneceu pós cerâmicos nanométricos para serem utilizados como sensor com alta sensibilidade. Observou-se um comportamento regular com relação aos testes com etanol e suas misturas. As amostras sinterizadas a 1100°C mostraram indícios de que pode ser utilizado identificar misturas de biodiesel com álcool e na quantificação do teor de álcool já que houve um aumento na sua sensibilidade com o aumento do teor de etanol no biodiesel com modelagem de uma curva de calibração para quantificação do teor álcool.



AGRADECIMENTOS

Agradecemos o suporte financeiro e técnico fornecido pelo Cnpq, Capes, Fapema, Ifma, INCTMN e Liec.

REFERÊNCIAS

- BARSAN, N., SCHWEIZER-BERBERICH, M., GÖPEL, W. **Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report.** Fresenius J Anal Chem, v. 365, p. 287–304, 1999.
- BERNA, A. Z., TROWELL, S., CYNKAR, W., COZZOLINO, D. **Comparison of Metal Oxide-Based Electronic Nose and Mass Spectrometry-Based Electronic Nose for the Prediction of Red Wine Spoilage.** J. Agric. Food Chem., v. 56, p. 3238–3244, 2008
- CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction.** Ed. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, 1995.
- DELGADO, R. D. (Setembro de 2002). **Tin Oxide Gas Sensors: Tin Oxide Gas Sensors.** Tese . Barcelona, Espanha.
- DUTRAIVE, M. S., LALAUZE, R., PIJOLAT, C. **Sintering, catalytic effects and defect. chemistry in polycrystalline tin oxide.** Sensors and Actuators B, v. 26-27, p. 38-44, 1995.
- KANAN, S. M., EL-KADRI, O. M., ABU-YOUSEF, I. A., KANAN, M. C. **Semiconducting Metal Oxide Based Sensors for Selective Gas Pollutant Detection.** Sensors, v. 9, p. 8158-8196, 2009.
- KHADAYATE, R. S., WAGHULDE, R. B., WANKHEDE, M. G., SALI, J. V. PATIL, P. P. **Ethanol vapour sensing properties of screen printed WO₃ thick films.** Bull. Mater. Sci., v. 30, n. 2, p. 129–133, 2007.
- KOROTCENKOV, G. **Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches (Review).** Sensors and Actuators B, v. 107, p. 209–232, 2005.
- LIU, H., GONG, S.P., HU, Y.X., LIU, J.Q., ZHOU, D.X. **Properties and mechanism study of SnO₂ nanocrystals for H₂S thick-film sensors.** Sensors and Actuators B, v. 140, p. 190–195, 2009.
- MISHRA, S., GHANSHYAM, C., RAM, N., SINGH, S., BAJPAI, R. P., BEDI, R K. **Alcohol sensing of tin oxide thin film prepared by sol-gel process.** Bull. Mater. Sci., v. 25, n. 3, p. 231–234, 2002.
- SZKUDLARZ, S. M., JELEN, H. H. **The potential of different techniques for volatile compounds analysis coupled with PCA for the detection of the adulteration of olive oil with hazelnut oil.** Food Chemistry, n. 110, p. 751–761, 2008.
- WANG, Y.D., MA, C.L., WU, X.H., SUN, X.D., LI, H.D. **Mesostructured tin oxide as sensitive material for C₂H₅OH sensor.** Talanta, 57, p. 875-882, 2002.
- WILSON, A. D., BAIETTO, M. **Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies.** Sensors, v. 9, p. 5099-5148, 2009.