



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102016018435-5 A2

(22) Data do Depósito: 10/08/2016

(43) Data da Publicação: 27/02/2018



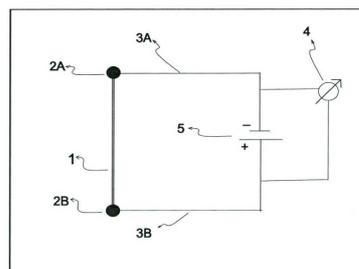
(54) Título: SENSOR CONTÍNUO DE GÁS
HIDROGÊNIO UTILIZANDO FIBRA VÍTREA
NANOESTRUTURADA

(51) Int. Cl.: B82B 1/00; C03C 21/00; G01N
27/12

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE
PERNAMBUCO - UFPE

(72) Inventor(es): PETRUS D'AMORIM SANTA
CRUZ OLIVEIRA; RICARDO SCHNEIDER

(57) Resumo: SENSOR CONTÍNUO DE GÁS
HIDROGÊNIO UTILIZANDO FIBRA VÍTREA
NANOESTRUTURADA. Refere-se a presente
invenção a um sensor para detecção e
dosimetria de hidrogênio gasoso caracterizado
por apresentar como parte ativa (1) uma fibra
vítrea recoberta por uma nanoestrutura
autoformada por processo bottom-up de filme
metálico nanoestruturado de prata, obtido a
partir de tratamento térmico da fibra vítrea
contendo íons precursores da nanoestrutura. A
dosimetria se dá pelo monitoramento de
resposta quimiorresistiva quando aplicada uma
tensão constante ou corrente constante no
elemento ativo nanoestruturado condutor. A fibra
vítrea nanoestruturada, caracterizada por não
conter qualquer catalizador metálico para
detecção de hidrogênio, como Pd ou Pt, é
conectada à alimentação elétrica (2A, 3A, 2B,
3B) e a um medidor de corrente, quando o
dispositivo opera com tensão elétrica constante,
ou um medidor de diferença de potencial,
quando operado em corrente constante (4). A
dosimetria do hidrogênio gasoso é obtida de
curvas de calibração feitas a partir de uma base
de dados correlaciona) entre corrente ou tensão
e dose, para cada elemento ativo do d(...)



SENSOR CONTÍNUO DE GÁS HIDROGÊNIO UTILIZANDO FIBRA VÍTRICA NANOESTRUTURADA

01. Refere-se a presente invenção a um dispositivo para detecção e dosimetria de gás hidrogênio, cuja parte ativa do sensor é constituída de uma fibra vítrea recoberta com filme nanoestruturado de prata, obtido a partir de processo bottom-up, utilizando-se o material de partida descrito na patente WO2013097015A1, dos mesmos inventores. O dispositivo permite a detecção de gás hidrogênio através de resposta quimiorresistiva do filme nanoestruturado de prata obtido sobre a fibra de vidro, quando alimentado por fonte operando em tensão constante ou corrente constante. Caracteriza-se também por funcionar à temperatura ambiente e na ausência de catalizadores metálicos de alto valor.

02. Paládio e outros metais como Ni, Rd, Ir, Os, Fe, Ru e suas ligas são citados como elementos ativos para sensores de gás hidrogênio na patente WO1999060389. O Pd também pode ser combinado com a Ag para formar ligas sensíveis ao gás hidrogênio, conforme patentes WO2006091553 e WO2004020978, no entanto, este elemento possui elevado valor econômico, onerando o valor final do dispositivo.

03. Utilizando outro processo, a patente WO2011081245 cita metais de transição ou ligas de metais de transição como elemento sensor de hidrogênio. O princípio de funcionamento é baseado na formação de um nanogap quando um filme fino do metal é depositado sobre um substrato elástico submetido a uma força de tensão mecânica. O dispositivo proposto na presente patente distingue-se do dispositivo da patente WO2011081245 pelo material ativo e pelo processo, já que não é necessária a deposição de um filme fino do metal sobre um material elástico (o filme é autoformado por processo bottom-up sobre fibra vítrea) e nem é necessária aplicação de uma força.

04. Quando a parte ativa do sensor é composta por um filme fino (da ordem de angstroms) de algum metal sensível ao hidrogênio, a deposição é feita por técnicas que envolvam alto vácuo (como PVD, sputtering, ablação por laser etc.) que oneram o processo. Na presente patente, o filme fino nanoestruturado é autoformado sobre o material vítreo através de processo bottom-up, por difusão térmica e redução de íons de prata à prata metálica, do interior até a superfície do material vítreo ativo de partida.

05. Outras tecnologias de detecção de hidrogênio envolvem processos catalíticos, condutividade térmica, eletroquímicas, mecânicas, óticas, acústicas, etc. Cada processo envolve limitações particulares, como os dispositivos baseados em princípios catalíticos, que geralmente necessitam de aquecimento para combustão do gás hidrogênio, trazendo graves riscos de segurança em caso de falha. De maneira geral, os dispositivos que operam com tecnologias baseadas em mudanças elétricas possuem a vantagem do baixo custo, facilidade de medição e possibilidade de miniaturização.

06. A tecnologia de detecção do dispositivo aqui proposto é baseada na quimioresistência de uma parte ativa nanoestruturada, que pode ser monitorada por leitura de tensão ou corrente, dependendo da forma de alimentação, e opera em temperatura ambiente, não requerendo aquecimento como acontece nos dispositivos baseados em combustão.

07. A parte ativa caracteriza-se por ser composta de uma fibra de vidro, que pode ser obtida com tecnologias atuais de puxamento, autorrevestida por um filme de prata nanoestruturado condutor elétrico, autoformado por difusão térmica e redução de íons do interior da fibra, dispensando assim qualquer processo de deposição ou imobilização de nanopartículas condutoras ou fios. O sistema de alimentação é constituído de uma fonte elétrica para geração baixas tensões (em torno de 0,5 a 25 V, por exemplo) ou correntes constantes (1 mA a 5 A, por exemplo).

08. A composição do material de partida da fibra de vidro permite que a imobilização das nanopartículas formadas ocorre naturalmente quando o material é submetido a tratamento térmico em atmosfera redutora, conforme patente WO2013097015A1, dos mesmos inventores. As nanopartículas que formam o filme na superfície do material podem ser utilizadas imobilizadas na forma de filme ativo sobre a fibra puxada a partir do material vítreo de partida. Uma matriz vítrea de base, que permita a autoformação do filme nanoestruturado a partir de dopantes metálicos na própria composição de partida - óxidos de metais ou outros compostos metálicos em pequenas quantidades, é obtida a partir da fusão dos reagentes de partida, homogeneizados e colocados em um cadinho de platina, alumina, carbono vítreo ou equivalente, e lavado ao forno durante o tempo necessário para a fusão e

homogeneização – tipicamente acima de 20 minutos a uma temperatura acima do ponto de fusão da mistura, tipicamente em torno de 900-1000 °C para a família de material utilizada como exemplo – constituída com proporções de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{GeO}_2$ variando de 0,5 a 5,5, podendo-se incluir Al_2O_3 , até 10 mol % (tipicamente 3 mol %). A matriz vítrea pode variar, desde que permita a redução difusão dos íons para formação das nanopartículas metálicas. Os dopantes precursores das nanopartículas (compostos de metais) são adicionados à composição inicial e homogeneizados. Prata e/ou níquel são tipicamente utilizados na forma de óxidos - dopagem típica de 1,5 mol % de Ag_2O ou Ni_2O_3 , podendo variar, por exemplo de 0,1 a 12 mol %. O material fundido é resfriado em torno da temperatura ambiente, em molde de platina, grafite, alumina ou outro, de preferência não aderente ao material.

09. A matriz base também pode ser dopada com outros óxidos metálicos, como óxido de manganês ou outros precursores de cátions metálicos. A utilização de outros ânions pode ser empregada na formulação da matriz base, bem como os reagentes, que pode ter o germânio substituído por outro cátion formador, e o sódio por outro modificador da rede vítrea, que pode também conter eventualmente cátions intermediários. Desta forma, a matriz pode ser modificada ou ter componentes substituídos com silicatos, boratos, óxidos de metais de transição, alcalinos e/ou alcalino – terrosos.

10. A matriz vítrea atua como um substrato ativo capaz de produzir filmes metálicos e/ou óxidos metálicos nanoestruturados sobre a sua superfície. A morfologia do filme nanoestruturado possui dependência com parâmetros experimentais (fluxo de gás, temperatura e tempo de tratamento térmico etc.), permitindo, assim, o controle do tamanho e forma das nanopartículas formadas. A temperatura de tratamento térmico varia com a composição do material, sendo possível a obtenção de filmes inclusive em temperaturas abaixo de 150°C, ou maiores.

11. O controle da condutividade elétrica do filme metálico é obtido quando se estabelece o “contato” entre as nanopartículas que formam o filme, ultrapassando um limiar de percolação, pelo qual fluirá a corrente. Assim, pelo tempo de tratamento térmico em atmosfera redutora da matriz vítrea, controla-se sua condutividade elétrica.

12. O item 1 da Fig. 1 mostra a fibra de vidro com nanofilme de prata autoformado por processo bottom-up, e que constitui a parte ativa do dispositivo proposto. A Fig. 2 mostra uma microscopia eletrônica de varredura desta fibra de vidro que atua como parte ativa. A Fig. 3 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do nanofilme de prata que recobre a circunferência da fibra de vidro, obtido por processo bottom-up. A fibra de vidro com o nanofilme condutor elétrico de prata é ligado à fonte de alimentação (item 5 da Fig. 1) através de contatos elétricos (itens 2A e 2B da Fig.1) e de fios condutores (itens 3A e 3B da Fig.1). A parte ativa, quando alimentada por uma corrente constante ou tensão constante, gera uma resposta de mudança de tensão ou corrente, respectivamente, quando em contato com gás hidrogênio. O sinal é monitorado por um multímetro (item 4 da Fig. 1).

13. Avaliação da sensibilidade do dispositivo é exemplificada com ele operando em corrente de 60 mA (Fig. 4 e Fig. 5) para injeções consecutivas de H₂(g) nas concentrações em ar de 3,2 % v/v e 2,7 % v/v. A detecção de hidrogênio é caracterizada por uma diminuição na tensão, associada à variação da resistência do nanofilme.

14. O dispositivo proposto, por apresentar capacidade de detecção abaixo do limite de inflamabilidade (LFL) 4 % v/v de hidrogênio (T. Hübert et al. "Hydrogen sensors - a review", Sens. Actuators B: Chem. 157 (2011) 329. Doi:10.1016/j.snb.2011.04.070), pode ser utilizado como sensor na parte integrante de dispositivos de segurança, em que concentrações inferiores ao LFL são necessárias.

15. Para monitoramento de processos industriais, em que concentrações superiores ao LFL são comuns, o sensor ao gás hidrogênio deve conseguir operar em concentrações superiores a esta. Neste caso, o dispositivo é utilizado como parte integrante no monitoramento de processos, como reações químicas, etc. A Fig. 6 mostra a resposta do dispositivo para injeções de concentrações acima do valor de LFL. O dispositivo pode operar em mais de um valor de corrente de alimentação-Fig.6.A (60 mA-R₂ = 0,99), Fig.6.B (55 mA-R₂ = 0,97), Fig.6.C (50 mA-R₂ = 0,98).

16. A dosimetria do hidrogênio gasoso é obtida a partir de curvas de calibração feitas a partir de uma base de dados correlacional entre corrente ou tensão e dose para cada elemento ativo do dispositivo, constituído da fibra nanoestruturada.

REIVINDICAÇÕES

1. SENSOR CONTÍNUO DE GÁS HIDROGÊNIO UTILIZANDO FIBRA VÍTREA NANOESTRUTURADA, composto de uma fibra vítrea autorevestida de filme metálico nanoestruturado como parte ativa, caracterizado por permitir a dosimetria de hidrogênio gasoso a partir da resposta quimiorresistiva de filme metálico nanoestruturado sobre fibra vítrea.
2. SENSOR CONTÍNUO DE GÁS HIDROGÊNIO... de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar como parte ativa um filme condutor nanoestruturado autoformado por tratamento térmico de fibra vítrea contendo íons de prata precursores da nanoestrutura ativa.
3. SENSOR CONTÍNUO DE GÁS HIDROGÊNIO... de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por apresentar mudanças nas propriedades elétricas ou em mais de uma propriedade de um filme nanoestruturado em função da concentração de hidrogênio gasoso.
4. SENSOR CONTÍNUO DE GÁS HIDROGÊNIO... de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por apresentar mudanças nas propriedades elétricas ou em mais de uma propriedade de um filme nanoestruturado em função do fluxo de hidrogênio gasoso.
5. SENSOR CONTÍNUO DE GÁS HIDROGÊNIO... de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por apresentar mudanças nas propriedades elétricas ou em mais de uma propriedade de um filme nanoestruturado na faixa de temperatura de -20 °C a 200 °C.
6. SENSOR CONTÍNUO DE GÁS HIDROGÊNIO... de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por apresentar mudanças nas propriedades elétricas ou em mais de uma propriedade de um filme nanoestruturado na faixa de umidade de 0 % a 100 %.
7. SENSOR CONTÍNUO DE GÁS HIDROGÊNIO... de acordo com as reivindicações 1 e 2, 3 e 4, caracterizado por permitir a dosimetria de hidrogênio gasoso a partir de correlação entre variação de corrente ou tensão na parte ativa nanoestruturada sob aplicação de tensão ou corrente constantes, respectivamente.

Fig. 1

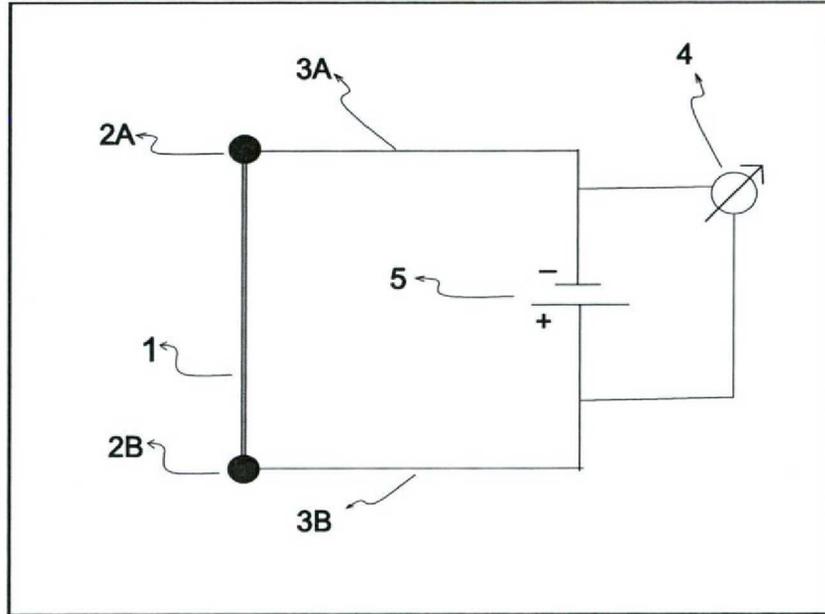


Fig. 2

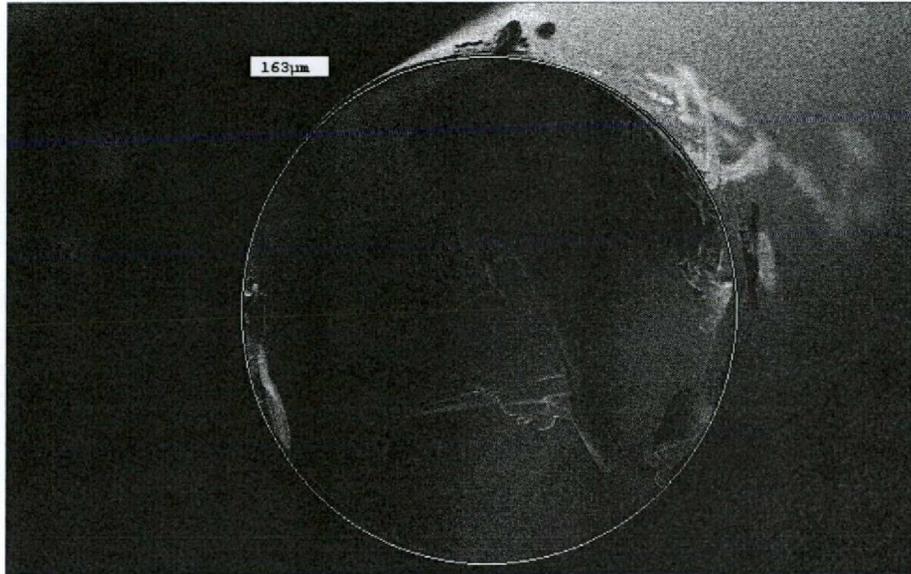


Fig. 3

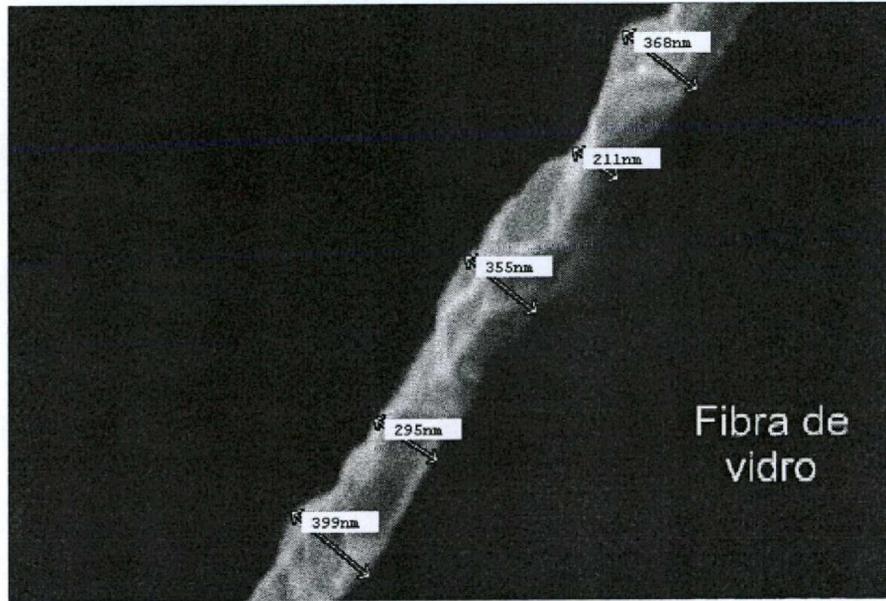


Fig. 4

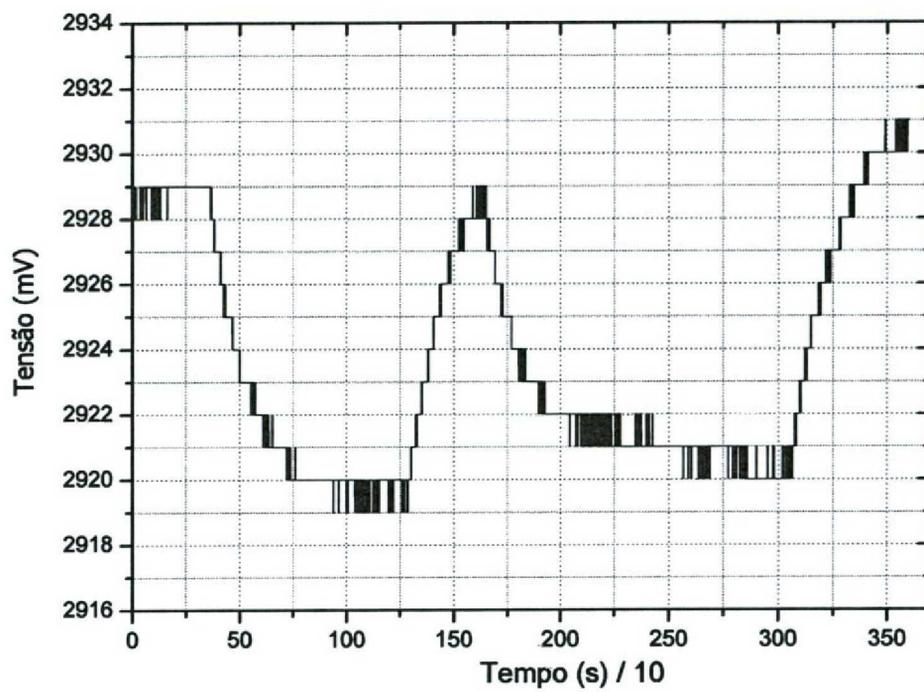


Fig. 5

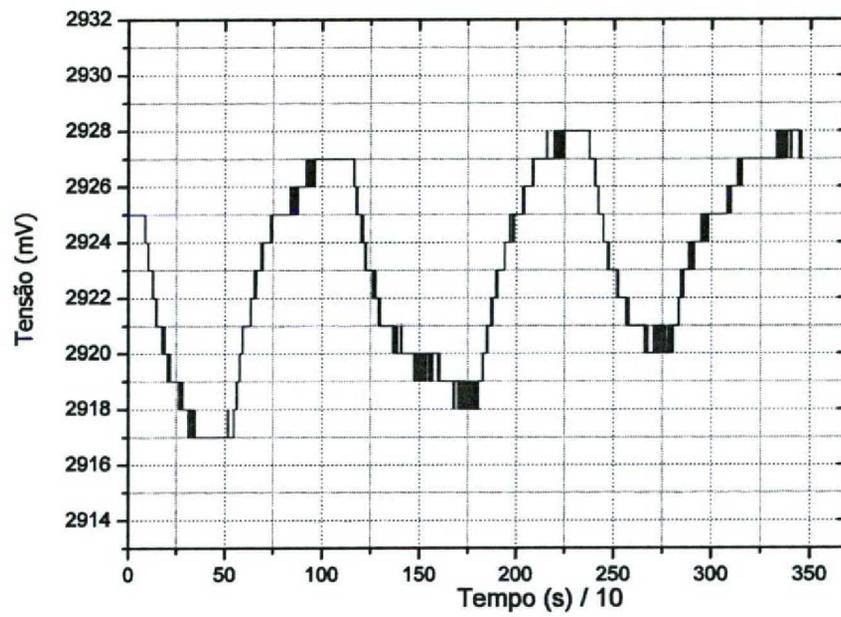
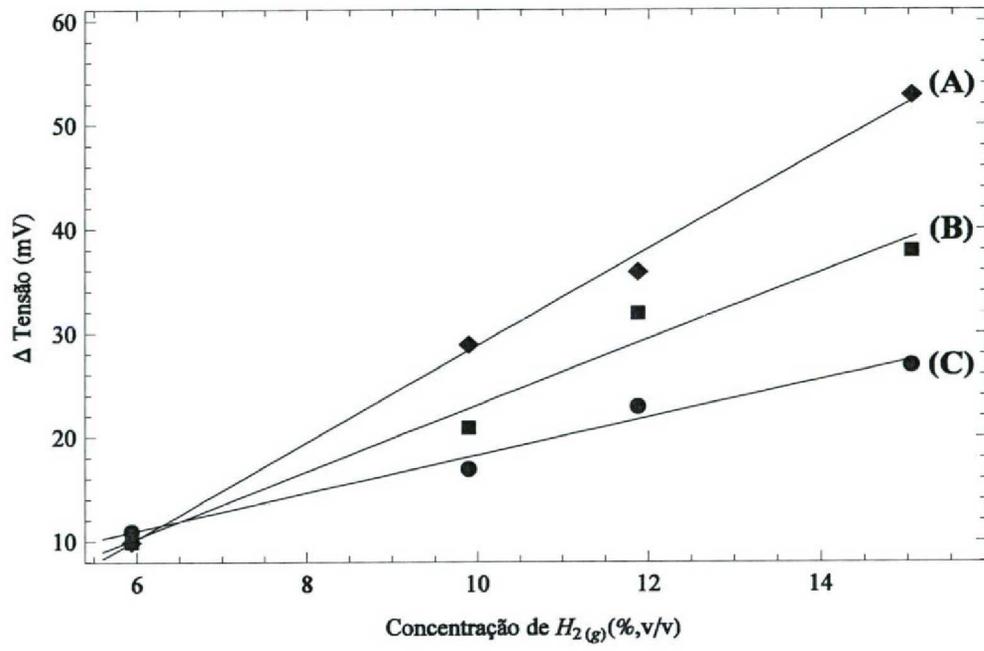


Fig. 6



RESUMO**SENSOR CONTÍNUO DE GÁS HIDROGÊNIO UTILIZANDO FIBRA VÍTRICA
NANOESTRUTURADA**

Refere-se a presente invenção a um sensor para detecção e dosimetria de hidrogênio gasoso caracterizado por apresentar como parte ativa (1) uma fibra vítrea recoberta por uma nanoestrutura autoformada por processo bottom-up de filme metálico nanoestruturado de prata, obtido a partir de tratamento térmico da fibra vítrea contendo íons precursores da nanoestrutura. A dosimetria se dá pelo monitoramento de resposta quimiorresistiva quando aplicada uma tensão constante ou corrente constante no elemento ativo nanoestruturado condutor. A fibra vítrea nanoestruturada, caracterizada por não conter qualquer catalizador metálico para detecção de hidrogênio, como Pd ou Pt, é conectada à alimentação elétrica (2A, 3A, 2B, 3B) e a um medidor de corrente, quando o dispositivo opera com tensão elétrica constante, ou um medidor de diferença de potencial, quando operado em corrente constante (4). A dosimetria do hidrogênio gasoso é obtida de curvas de calibração feitas a partir de uma base de dados correlacional entre corrente ou tensão e dose, para cada elemento ativo do dispositivo, constituído da fibra nanoestruturada (1), sob alimentação elétrica (5).