



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE PELOS MÉTODOS DE COMBUSTÃO E PECHINI E CARACTERIZAÇÃO
DE FERRITA DE NÍQUEL PARA APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS DE SENSOR
DE UMIDADE**

SÉRGIO ORLANDO DE SOUZA BATISTA

Campina Grande - PB

- 2012 -

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE PELOS MÉTODOS DE COMBUSTÃO E PECHINI E CARACTERIZAÇÃO
DE FERRITA DE NÍQUEL PARA APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS DE SENSOR
DE UMIDADE**

SÉRGIO ORLANDO DE SOUZA BATISTA

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo

Campina Grande - PB

- 2012 -





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFSCG

B333s Batista, Sérgio Orlando de Souza.
Síntese pelos métodos de combustão e pechini e caracterização de ferrita de níquel para aplicação como dispositivos de sensor de umidade / Sérgio Orlando de Souza Batista. - Campina Grande, 2012.
73f.: il., color.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo.

Referências.

1. Métodos Químicos. 2. Nanopartículas. 3. Sensor de Umidade. I. Título.

CDU 53.044(043)

SÉRGIO ORLANDO DE SOUZA BATISTA

**SÍNTESE PELOS MÉTODOS DE COMBUSTÃO E PECHINI E
CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE NÍQUEL PARA APLICAÇÃO COMO
DISPOSITIVOS DE SENSOR DE UMIDADE**

Dissertação aprovada em 31/08/2012

BANCA EXAMINADORA



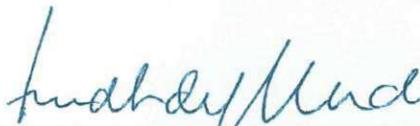
(Presidente)

Prof. Dr. Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo
Unidade Acadêmica de Física - UFCG



(Membro Interno)

Prof. Dr. Danieverton Moretti
Unidade Acadêmica de Física - UFCG



(Membro Externo)

Prof. Dr. Fernando Luís de Araújo Machado
Departamento de Física - UFPE

Dedico a Deus, pois nos momentos mais difíceis dessa jornada, foi ele quem me deu todo o equilíbrio pra continuar.

A minha esposa por sempre acreditar em mim e agüentar todas as dificuldades para que eu pudesse continuar em frente, e as minhas filhas por serem a alegria e fonte de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Foram muitos os que me ajudaram a concluir mais essa etapa de minha vida.

Agradeço a meu amigo Robson Silvestre que foi o intermediador pela minha vinda para Campina Grande e conseqüentemente UFCG.

Meus sinceros agradecimentos ao chefe do departamento e ao coordenador da pós-graduação de física da UFCG na pessoa do professor Francisco de Assis de Brito e Eduardo Marcos Rodrigues dos Passos, respectivamente.

Aos professores Victor, Precher, Fábio Dahia, Aécio, Suassuna e Adriano.

Ao meu orientador o professor Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo por me orientar e apoiar durante a execução e conclusão deste trabalho.

A professora Luciana Gama por me co-orientar neste trabalho e a todo o grupo de síntese da Engenharia de Materiais da UFCG que de uma forma direta colaboraram nas minhas pesquisas.

Ao departamento de física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) que viabilizaram os equipamentos para realizar as caracterizações das amostras dessa pesquisa.

A professora Sônia Maria Zanetti, pesquisadora no instituto INCTMN/LIEC/IQ-UNESP, por fazer as aplicações das amostras nos dispositivos de umidade.

Ao Rodrigo Lima que sempre esteve presente na execução deste trabalho auxiliando no que precisei.

Ao Pablo pelo auxílio nas realizações dos DRX.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem participar da avaliação deste trabalho.

Aos meus familiares, professores e amigos da graduação e pós-graduação e funcionários do departamento de física da UFCG que contribuíram de uma forma direta para que fosse possível a realização deste sonho.

À CAPES-REUNI pela concessão de bolsa de mestrado.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e óxido de níquel (NiO) pelos métodos da reação de combustão, a 500°C , e método Pechini, a 700 , 900 e 1100°C . Foram realizadas caracterizações estrutural através de difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e técnica através da magnetometria por amostra vibrante (VSM). Também foram feitas análises de adsorção e dessorção (em termos da resistência elétrica versus umidade relativa) nas amostras para aplicação das mesmas como dispositivos de sensor de umidade. Através dos refinamentos Rietveld foi possível identificar e quantificar a presença da fase cristalina da ferrita de níquel e uma pequena concentração da fase cristalina do óxido de níquel. Os resultados do refinamento de Rietveld mostraram que os domínios cristalinos das amostras pelo método Pechini crescem com o aumento da temperatura de 700 para 900°C , ficando estável de 900 para 1100°C . Através das imagens obtidas por MEV, foi possível observar boa morfologia, que privilegia a formação de poros para todas as amostras. Foi possível observar também um aumento no tamanho médio dos grãos de partículas com o aumento da temperatura de tratamento térmico, provavelmente devido à coalescência entre as partículas favorecida em altas temperaturas. Por meio das curvas de magnetização, foi observado que houve uma diminuição na magnetização saturação como o aumento médio dos tamanhos de grãos e de domínio cristalino para as amostras obtidas pelo método Pechini, talvez em decorrência da maior coalescência das partículas. Para a aplicação das amostras como dispositivo de sensor de umidade, foi observado que a amostra obtida pelo método da combustão a 500°C na forma de filme obteve um menor tempo de resposta. No entanto, a amostra obtida pelo método Pechini a 700°C na forma de filme obteve a maior sensibilidade à umidade e menor tempo de recuperação, tendo assim um melhor desempenho na aplicação.

Palavras – chave: Métodos químicos. Nanopartículas. Sensor de umidade

ABSTRACT

In this study, nickel ferrite (NiFe_2O_4) plus nickel oxide (NiO) nanocomposites were synthesized by chemical routes: combustion reaction at 500°C , and Pechini method at 700 , 900 and 1100°C . X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to the structural and morphological characterizations. Hysteresis curves at room temperature were obtained using a vibrating sample magnetometer (VSM). Also, the electrical resistance versus relative humidity of the composites (adsorption and desorption) in the form of films were obtained. These measurements characterized the samples for application as humidity sensor devices. Rietveld refinement of the XRD patterns possibly to identify and quantify the presence of crystalline nickel ferrite and nickel oxide (in smaller concentration) phases. The crystallite mean size for the samples obtained by the Pechini method grows with increasing temperature from 700 to 900°C , being stable from 900 to 1100°C . The images obtained by SEM showed good morphology for the nanoparticles, which favors the formation of pores for all samples. However, the number of pores and volume of pores seems to be different for all samples, showing influences on the electrical properties (qualities of the humidity sensor). It was also observed an increase in the average grain size of samples with increasing heat treatment temperature, probably due to the coalescence between crystallites favored at higher temperatures. The magnetization curves for the samples showed low coercivity and high saturation magnetization, which classify it as a soft ferromagnet (or ferrimagnet). For the electrical resistance versus relative humidity curves, it was observed that the sample obtained by combustion reaction method showed a shorter response time, when compared to the Pechini reaction ones. In addition, samples obtained by Pechini reaction at 700°C showed greater sensibility to humidity and smaller recover time, both related to good performance in humidity sensor applications.

Keywords: Chemical methods. Nanoparticles. Humidity sensor

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Amostra composta por vários dipolos magnéticos.....	14
Figura 2.2 – Amostra sob ação de um campo magnetizante H	15
Figura 2.3 – Sistema diamagnético sem campo aplicado ($H=0$) e com campo aplicado ($H\neq 0$).	17
Figura 2.4 – Sistema paramagnético sem campo aplicado ($H=0$) e com campo aplicado ($H\neq 0$).....	18
Figura 2.5 – Susceptibilidade típica diamagnética e paramagnética (retirado da referência [7]).....	19
Figura 2.6 – Paramagnetismo de Curie – Weiss (retirado da referência [8]).....	20
Figura 2.7 – Sistema ferromagnético sem campo aplicado ($H=0$) e com campo aplicado ($H_{\text{saturação}}\neq 0$).....	21
Figura 2.8 – Ciclo de histerese (retirado da referência [12]).....	22
Figura 2.9 – Magnetização em função da temperatura ($H=0$).....	23
Figura 2.10 – Sistema antiferromagnético.....	24
Figura 2.11 – Sistema Ferrimagnético	25
Figura 2.12 – Reação química de quelatação do ácido cítrico (citrato metálico) retirado da referência [42].....	31
Figura 2.13 – Representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação; retirado da referência [42]	31
Figura 2.14 – Produção de raio-x a nível eletrônico: I – elétron altamente energético; II – fotoelétron; III – Fóton de raio-x; IV – átomo em seu estado estável. (retirado da referência [44])	32
Figura 2.15 – Difração de raios-x do ponto de vista de Bragg, adaptado da referência [46]	33
Figura 2.16 – Esquema da produção de elétrons [49].	37

Figura 2.17 – Esquema representativo do aparato experimental do magnetômetro de Amostra Vibrante (adaptado da referência [15]).	39
Figura 3.1 – Fluxograma da síntese das nanopartículas de (NiFe ₂ O ₄) obtidos pelo método de síntese da reação de combustão	42
Figura 3.2 – Fluxograma da síntese das nanopartículas de (NiFe ₂ O ₄) e NiO, obtidas pelo método dos precursores polimérico (método Pechini).	44
Figura 3.3 – Representação esquemática da deposição por dip coating (retirado da referência [54])......	45
Figura 3.4 – Representação esquemática do dispositivo na forma de filme fino (retirado da referência [54])......	46
Figura 3.5 – Aparato experimental do magnetômetro de Amostra Vibrante da marca Microsense.	49
Figura 3.6 – Aparato experimental da ponte RLC utilizada nas medidas elétricas (retirado da referência [54])......	50
Figura 3.7 – figura esquemática do sistema utilizado para o controle e monitoramento da umidade relativa (retirado da referência [54])......	51
Figura 4.1- Padrão de DRX, refinamento Rietveld e os padrões de NiFe ₂ O ₄ [56] e NiO [57] para a amostra C5 sintetizada pelo método de combustão a 500°C.	53
Figura 4.2 – Padrões de DRX, refinamento Rietveld e os padrões de NiFe ₂ O ₄ [56] e NiO [57] para as amostras P7, P9 e P11 sintetizadas pelo método Pechini a 700°C, 900°C e 1100°C.	54
Figura 4.3 – Tamanho médio de cristalito obtido pela fórmula de Sherrer em função da temperatura de síntese	55
Figura 4.4 – Parâmetro de rede em função da temperatura para as amostras C5, P7, P9 e P11	56
Figura 4.5 – Volume da célula unitária em função da temperatura para as amostras C5, P7, P9 e P11	56
Figura 4.6 – Imagens de MEV para a amostra C5 (a) com maior e (b) menor magnificação	57
Figura 4.7 – Histograma da distribuição estatística de tamanhos médios do comprimento e largura para a amostra C5.	58
Figura 4.8 – Imagens de MEV para a amostra P7 (a) com maior e (b)	58

menor magnificação	
Figura 4.9 – Histograma da distribuição estatística de tamanhos para a amostra P7.	59
Figura 4.10 – Imagens de MEV para a amostra P9 (a) com maior e (b) menor magnificação	60
Figura 4.11 – Histograma da distribuição estatística de tamanho para a amostra P9.	60
Figura 4.12 – Imagens de MEV para a amostra P11 (a) com maior e (b) menor magnificação	61
Figura 4.13 – Histograma da distribuição estatística de tamanho para a amostra P11	62
Figura 4.14 – Magnetização versus campo magnético a temperatura ambiente	64
Figura 4.15 – Resistência Elétrica versus umidade relativa para as amostras	67
Figura 4.16 – Tempo de resposta e recuperação para o dispositivo de sensor na forma de filme da amostra C5–F.	68
Figura 4.17 – Tempo de resposta e recuperação para o dispositivo de sensor na forma de filme da amostra P7–F.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Sais utilizados no controle da umidade relativa ambiente	51
Tabela 4.1 - Quantificação das fases e demais características estruturais obtidas pelo refinamento de Rietveld para as amostras C5, P7, P9 e P11.	54
Tabela 4.2 – Distribuição estatística de tamanho médio para as amostras C5, P7, P9 e P11 calculadas a partir das imagens obtidas pelo MEV e tamanho médio de cristalito obtidos pela fórmula de Scherrer	62
Tabela 4.3 – Resultados obtidos a partir das curvas de magnetização em função do campo aplicado obtidas por VSM para as amostras C5, P7, P9 e P11	65
Tabela 4.4 – Dados da resistência elétrica versus umidade relativa e tempo de resposta e recuperação das amostras testada como dispositivo de sensor de umidade.	69

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	3
RESUMO	4
ABSTRACT	5
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	6
LISTA DE TABELAS	9
SUMÁRIO	10
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	14
2.1.1 Magnetização (\vec{M}):	14
2.1.2 Indução Magnética (\vec{B}):.....	15
2.1.3 Permeabilidade Magnética (μ):	16
2.1.4 Susceptibilidade Magnética (χ):.....	16
2.1.4.1 Diamagnético	17
2.1.4.2 Paramagnético.....	18
2.1.4.3 Ferromagnético.....	21
2.1.4.4 Antiferromagnético	24
2.1.4.5 Ferrimagnético	25
2.2 SENSOR DE UMIDADE	26
2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE	27
2.3.1 Método da Reação de Combustão	28
2.3.2 Método dos precursores poliméricos.....	30
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	32
2.4.1 Difração de raios-x (DRX)	32
2.4.2 Refinamento Rietveld	34

2.4.3	Determinação do tamanho médio de cristalito.....	36
2.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
2.4.5	Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	MÉTODOS DE SÍNTESES	40
3.1.1	Método da Combustão	40
3.1.2	Método Pechini	42
3.2	PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE SENSOR DE UMIDADE NA FORMA DE FILMES FINOS	44
3.3	CARACTERIZAÇÃO	47
3.3.1	Difração de Raios-X	47
3.3.2	Refinamento Rietveld.....	47
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
3.3.4	Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	48
3.4	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	52
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	57
4.3	MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM).....	63
4.4	SENSORES DE UMIDADE.....	65
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	70
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, vem crescendo o interesse na síntese química de sistemas nanoestruturados, por estes apresentarem características observadas apenas com a diminuição de suas dimensões (efeitos de superfície são relevantes). Inúmeras aplicações são possíveis para sistemas nanoestruturados, dentre as quais podemos citar as áreas de sensores, catálise, biomedicina, entre outras [1]. Especificamente, arranjos de nanopartículas de ferrita de níquel podem apresentar propriedades magnéticas e de adsorção de gases melhoradas, por conta de suas dimensões reduzidas. Neste trabalho, foi dada ênfase a dois métodos de síntese química para a produção de arranjos de nanopartículas que permitem o controle da morfologia, coalescência entre as partículas e distribuição de tamanhos [2,3]. Essas características influenciam fortemente nas propriedades magnéticas, como perdas por histerese e a alta permeabilidade [3,4]. Dentre os métodos empregados temos: o método da reação de combustão e o método Pechini. Foram sinterizadas nanopartículas de ferrita de níquel com óxido de níquel pelos métodos da combustão e Pechini, visando uma possível aplicação como dispositivos de sensor de umidade. Para essa aplicação, as nanopartículas precisam apresentar algumas propriedades específicas que estão fortemente relacionadas ao desempenho de um sensor de umidade, como tamanho médio de grão, grandes áreas superficiais e a formação de corpos porosos [5,6].

O objetivo deste trabalho foi fazer um estudo comparativo entre as propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) em conjunto com óxido de níquel (NiO) obtidas por ambos os métodos de síntese utilizados. Assim, tornou-se possível verificar o desempenho do material nanoestruturado para aplicação como dispositivo de sensor de umidade. Para isso, as nanopartículas foram sinterizadas pelo método da reação de combustão a 500°C (C5) e pelo método Pechini a 700°C (P7), 900°C (P9) e 1100°C (P11).

O presente trabalho está organizado em cinco capítulos. No primeiro capítulo é descrita uma breve introdução do trabalho de pesquisa. O segundo capítulo trata dos aspectos teóricos relacionados ao comportamento magnético dos materiais, características das nanopartículas como dispositivo de sensor de umidade, os

métodos de sínteses para obtenção das nanopartículas e as técnicas de caracterização estrutural. O terceiro capítulo trata da metodologia empregada e materiais para a obtenção e caracterização das nanopartículas de NiFe_2O_4 e NiO . No quarto capítulo, são apresentados os resultados e discussão dos padrões de difração de raio-x, das imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura, das medidas magnéticas obtidas por magnetômetro de amostra vibrante e os resultados de sensibilidade e tempo de resposta dos dispositivos de sensor de umidade. Por fim no quinto capítulo são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho e perspectivas de continuidade da pesquisa.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

Para fazer a caracterização do comportamento magnético das nanopartículas em estudo, é preciso compreender algumas propriedades magnéticas que se apresentam em sistemas de nanopartículas de uma maneira mais geral. Nesta seção, serão revisados conceitos básicos do magnetismo e aplicados a sistemas de nanopartículas magnéticas.

2.1.1 Magnetização (\vec{M}):

Considere uma amostra macroscópica, conforme figura 2.1, composta por vários dipolos magnéticos elementares. Definimos magnetização como sendo a soma de todos estes dipolos magnéticos elementares divididos pelo volume da amostra, conforme expressão 2.1,

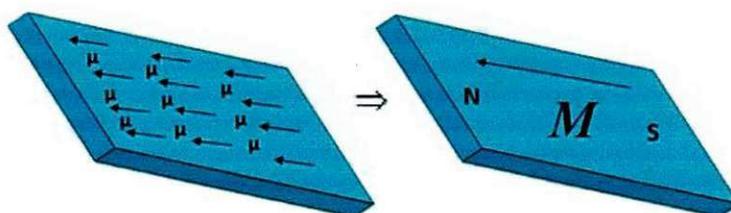


Figura 2.1 – Amostra composta por vários dipolos magnéticos

$$\vec{M} = \sum_i^n \frac{\vec{\mu}_i}{V} \quad (2.1)$$

Sendo n a soma total de todos os dipolos magnéticos.

2.1.2 Indução Magnética (\vec{B}):

Quando uma amostra é colocada sob ação de um campo magnético \vec{H} (campo magnetizante), conforme a figura 2.2, os dipolos magnéticos elementares contribuem com uma resposta ao campo, magnetizando o material e uma quantidade de linhas começam a passar em uma dada área, conhecida como linhas de força de indução, definindo assim a indução magnética ou também conhecida como densidade de fluxo [7,8], dado pela expressão 2.2,

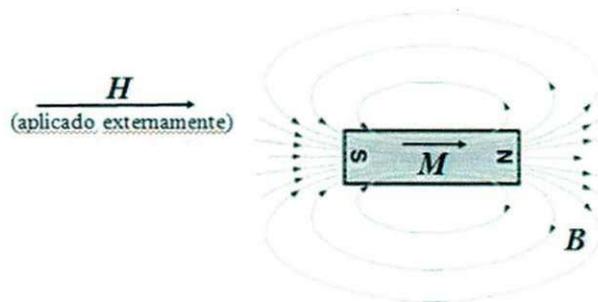


Figura 2.2 – Amostra sob ação de um campo magnetizante H

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.2)$$

Quando as linhas de força de indução estiverem no espaço livre, teremos a expressão 2.3,

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H} \quad (\text{No sistema cgs, } \vec{B} = \vec{H}) \quad (2.3)$$

onde B é medido $\frac{\text{weber}}{\text{m}^2}$ ou *Tesla* (T) no (*S.I*) e $1T = 10^4 G(\text{gauss})$

2.1.3 Permeabilidade Magnética (μ):

Ao colocar uma amostra em um campo magnético \vec{H} (campo magnetizante), verifica-se a presença de uma indução magnética \vec{B} , essa quantidade de fluxo magnético produzido em resposta ao campo magnético é o que definimos como sendo a permeabilidade magnética [3], dada pela expressão 2.4,

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.4)$$

Também podemos definir a permeabilidade relativa como sendo a relação entre a permeabilidade do material e a permeabilidade do espaço livre (vácuo), conforme expressão 2.5,

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.5)$$

$$\mu \text{ é medido } \frac{H(\text{Henry})}{m(\text{metro})} \text{ ou } \frac{T.m}{A} (S.I) \text{ e } \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{H}{m} (S.I) \text{ ou } \frac{1G}{Oe} (cgs)$$

2.1.4 Susceptibilidade Magnética (χ):

Susceptibilidade magnética é a grandeza que caracteriza um material segundo a resposta do campo magnético aplicado, logo podemos defini-la pela expressão 2.6,

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.6)$$

Essa propriedade é muito importante, pois descreve o comportamento magnético dos materiais, conduzindo a uma classificação em cinco grupos:

diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético [7,8].

2.1.4.1 Diamagnético

Os materiais diamagnéticos são todos aqueles que não possuem momentos de dipolo magnéticos intrínsecos permanentes, na ausência de um campo magnético externo, isto é, sua camada eletrônica está totalmente preenchida, ou seja, o momento angular total é igual a zero ($\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}=\mathbf{0}$), sendo \mathbf{L} o momento angular orbital e \mathbf{S} o momento orbital de spin [9]. Quando submetidos a um campo magnético externo, seus momentos de dipolos magnéticos elementares sofrem uma pequena influência, tendendo a alinhar-se em sentido contrário ao do campo magnético externo. É importante salientar que todo material possui a propriedade do diamagnetismo, mas deixa de ser observada quando esses materiais possuírem outro tipo de comportamento magnético superposto [10]. Exemplos de substâncias diamagnéticas: ouro, prata, chumbo, água, etc [11]. Esses materiais apresentam pequenos valores de susceptibilidade negativa. O valor negativo da suscetibilidade pode ser explicado pela lei de Lenz, a qual afirma que todo circuito submetido a um campo magnético externo não uniforme, gera um campo magnético contrário, opondo-se a variação do mesmo. Uma das características do estado supercondutor é o diamagnetismo perfeito [12].

A figura 2.3 ilustra um exemplo de sistema diamagnético, onde o círculo representa um átomo ou íon, e o círculo com a flexa representam o momento de dipolo magnético..

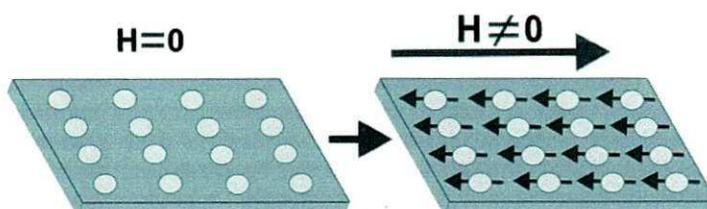


Figura 2.3 – Sistema diamagnético sem campo aplicado ($H=0$) e com campo aplicado ($H\neq 0$).

2.1.4.2 Paramagnético

Os materiais paramagnéticos são todos aqueles que possuem momentos de dipolo magnético elementares permanentes, e isolados uns dos outros. Na ausência de um campo magnético externo, esse materiais apresentam magnetização nula e quando submetidos a um campo magnético externo, alguns dos seus momentos de dipolo magnético elementares tendem a alinhar-se no sentido do mesmo, surgindo uma pequena magnetização não nula na direção do campo aplicado, Esses materiais apresentam pequenos valores de susceptibilidade positiva. Exemplo de substâncias paramagnéticas: Alumínio, sódio, manganês, oxigênio, platina, etc [11]. A figura 2.4 ilustra um exemplo de sistema paramagnético.

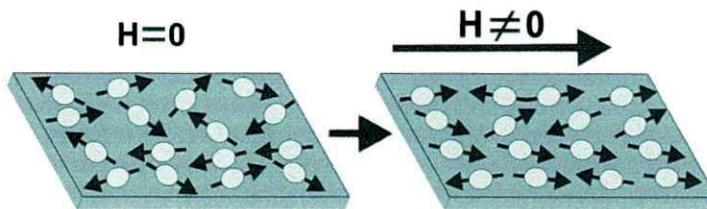


Figura 2.4 – Sistema paramagnético sem campo aplicado ($H=0$) e com campo aplicado ($H\neq 0$).

A tendência no alinhamento dos dipolos é seriamente perturbada pela agitação térmica. Isso nos leva a dizer que a susceptibilidade magnética, dependendo de sua origem, deve ter uma forte dependência com a temperatura, diminuindo quando a temperatura aumenta. Dois aspectos são frequentemente usados para determinar a origem do paramagnetismo: a magnitude de χ e a dependência da susceptibilidade com a temperatura $\chi(T)$ [10].

Para o paramagnetismo de Curie, a dependência da susceptibilidade com a temperatura é devida à interação entre os diferentes átomos ao tentar alinhar os momentos de dipolo magnético elementares com o campo magnético externo. isto resulta numa competição entre a tendência a alinhar os momentos magnéticos paralelos ao campo e a tendência em romper esse alinhamento pela agitação térmica.

Para o paramagnetismo de Van Vleck, a susceptibilidade é independente da temperatura conforme figura 2.5. Ele é observado em isolantes devido à mistura do estado fundamental com níveis excitados do campo cristalino, próximos ao fundamental. Em geral este comportamento é desprezado por ser independente da temperatura e ter um valor pequeno [7].

Assim como no caso anterior, o paramagnetismo de Pauli apresenta como característica a susceptibilidade aproximadamente independente da temperatura com valores muito pequenos, conforme figura 2.5. São observados sempre em metais (resposta magnética do gás de elétrons), devido aos elétrons de condução apresentarem momentos de dipolo magnético elementares que podem ser alinhados com o campo magnético externo (com a aplicação do campo magnético, a banda de condução é separada em duas, uma com elétrons de spin $1/2$ e outra com elétrons de spin $-1/2$), passando o momento magnético resultante dessa bandas terem a direção do campo, caracterizando o paramagnetismo [8].

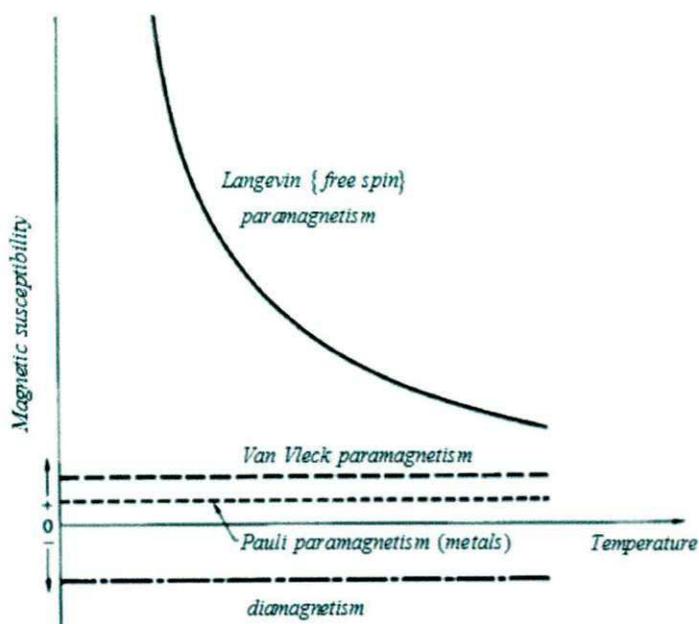


Figura 2.5 – Susceptibilidade típica diamagnética e paramagnética (retirado da referência [7]).

Quando adicionado à interação do campo magnético externo à interação entre os momentos de dipolo magnético elementares de diferentes átomos, temos o paramagnetismo de Curie – Weiss. Observamos na figura 2.6.

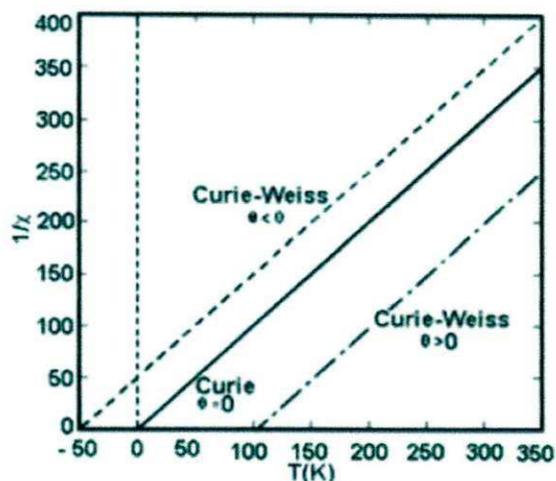


Figura 2.6 – Paramagnetismo de Curie – Weiss (retirado da referência [8]).

Esta interação entre os momentos (interação de troca) pode ajudar a alinhar os momentos adjacentes na mesma direção, ou na direção oposta. A susceptibilidade de Curie – Weiss é dada pela expressão 2.7,

$$\chi_{cw} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.7)$$

sendo θ a chamada temperatura de Curie, onde θ está relacionado com a intensidade de interação entre os momentos de dipolo, e o sinal indica se a interação ajudou alinhar os momentos na mesma direção $\theta > 0$, ou se ajudou a alinhar os momentos na direção oposta ao campo externo $\theta < 0$.

A idéia de paramagnetismo sugere a existência de momento dipolar magnético nos materiais, onde esses momentos podem ser de origem atômica ou eletrônica. As junções desses momentos individuais de todos os átomos dão origem ao momento angular total atômico $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ (quando o campo magnético externo aplicado for pequeno), onde \mathbf{L} é o momento angular orbital e \mathbf{S} é o momento orbital de spin [7,8].

2.1.4.3 Ferromagnético

Os materiais ferromagnéticos são todos aqueles que possuem momentos de dipolo magnético elementares permanentes, interagindo entre si. Essa interação faz com que os momentos de dipolos tendam a mantê-los alinhados, resultando numa magnetização espontânea não nula, abaixo da temperatura de Curie, mesmo sem campo magnético externo aplicado. Quando submetidos a um campo magnético externo, seus momentos de dipolo magnético elementares sofrem um alinhamento majoritário no sentido do campo magnético externo. Esses materiais apresentam alta susceptibilidade positiva [8,10].. Exemplo de elementos ferromagnéticos: Ferro (número atômico 26), Cobalto (27), Níquel (28), Gadolínio (64), Térbio (65), Disprósio (66), Hólmio (67), Érbio (68), Túlio (69), [9,12]. A figura 2.7 ilustra um exemplo de sistema ferromagnético.

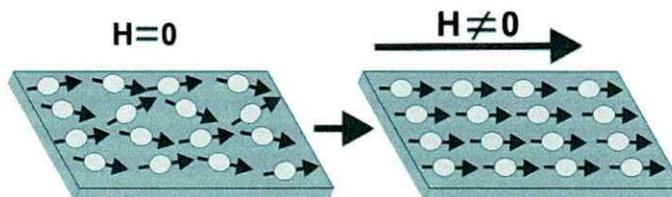


Figura 2.7 – Sistema ferromagnético sem campo aplicado ($H=0$) e com campo aplicado ($H_{\text{saturação}} \neq 0$).

Os materiais ferromagnéticos possuem módulo da magnetização muito superior quando comparados aos módulos da magnetização dos materiais diamagnéticos e paramagnéticos, assim como, apresentam relação não linear com o campo \vec{H} .

Costumam-se dizer que os materiais ferromagnéticos apresentam uma função memória $\chi(H)$, devido à curva de magnetização em função do campo magnético aplicado.

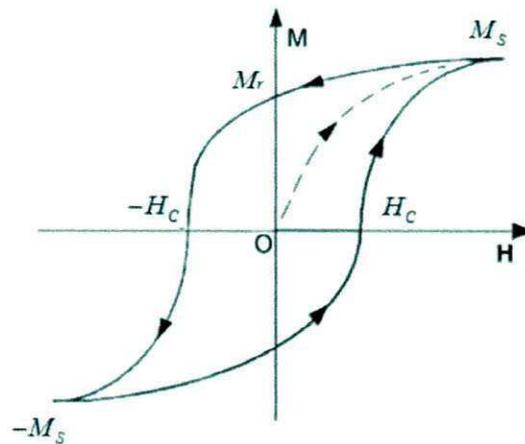


Figura 2.8 – Ciclo de histerese (retirado da referência [12]).

Na figura 2.8 podemos observar o comportamento magnético em função do campo magnético aplicado [10]. Verifica-se que ao aplicar um campo no material desmagnetizado inicialmente, a magnetização segue a curva pontilhada (chamada de curva virgem) até atingir o ponto máximo uniforme, chamado de magnetização de saturação M_s . Diminuindo o campo a partir desse ponto máximo no sentido da seta para um campo nulo, a magnetização diminui suavemente até um valor residual, o qual é chamado de magnetização remanente M_r , permanecendo assim magnetizado sem aplicação de campo, exemplo disso são os ímãs de motores. Continuando no sentido da seta na curva, invertendo o sentido do campo, a magnetização diminui para valores menores que M_r até que a magnetização se anule para um dado valor de campo, o qual é chamado de campo coercivo H_c . Se continuarmos variando o campo no sentido da seta na curva a partir do campo coercivo, obteremos novamente a magnetização de saturação. Repetindo todo o processo anterior, porém no sentido inverso, obteremos agora uma curva fechada a qual é chamada de ciclo de histerese.

Esse ciclo mostra como um material se magnetiza sob a influência de um campo magnético externo e o quanto de magnetização permanece no material após o campo ser desligado. A área desse ciclo está relacionada a perdas energéticas durante o processo de magnetização [13,14]. Esses materiais ferromagnéticos têm sido constantemente aplicados nas gravações de mídia magnéticas, dispositivos eletrônicos (motores, geradores etc.), dispositivos acústicos (alto – falantes, fones,

etc) dentre outros, devido sua característica de função memória que eles apresentam [14].

Outra característica referente à magnetização é que sem a presença de campo magnético externo, ela é inversamente proporcional á temperatura e anula-se acima da T_c , conforme figura 2.9.

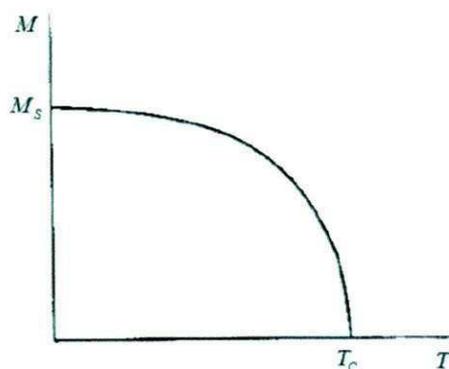


Figura 2.9 – Magnetização em função da temperatura ($H=0$).

Para explicar esse comportamento dos materiais ferromagnéticos, Pierre Weiss elaborou a primeira teoria em 1907, cujo conceito é até hoje aceito em primeira aproximação para o entendimento do ferromagnetismo. Weiss postulou, antes da mecânica quântica, a existência de um campo efetivo (também chamado de campo interno, ou campo molecular) considerando a interação entre os momentos de dipolo magnético de cada átomo com todos os seus vizinhos, sendo assim proporcional a magnetização [15]. Dado pela expressão 2.8 a seguir,

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H} + W\vec{M} \quad (2.8)$$

onde W é uma constante positiva

Com o surgimento da mecânica quântica, Heisenberg, em 1927 propôs uma explicação para a natureza do campo efetivo, obtendo grande êxito para o entendimento. Microscopicamente, o ferromagnetismo é, em grande parte resultado da interação entre os spins dos elétrons (interação de troca) [16]. Porém, para $T > T_c$ a agitação térmica predomina, impedindo o comportamento cooperativo

entre os spins dos elétrons e assim passando a aparentar que não existe interação entre os eles, dando origem ao paramagnetismo de Curie – Weiss. Já para $T \leq T_c$ os efeitos da agitação térmica são menores e assim a interação entre os spins passa ter maior relevância facilitando o alinhamento.

2.1.4.4 Antiferromagnético

Os materiais antiferromagnéticos são todos aqueles que, em seu estado natural, seus momentos de dipolo magnético elementares são iguais e pareados, na mesma direção e em sentidos opostos, fazendo com que a magnetização resultante seja nula [3]. O óxido de manganês (MnO) é um exemplo do comportamento antiferromagnético, onde os íons O^{2-} são magneticamente neutros e os íons Mn^{2+} estão alinhados em uma configuração alternada na estrutura cristalina de modo antiparalelo [9]. A figura 2.10 ilustra o pareamento dos momentos de dipolos elementares, de uma forma simples.

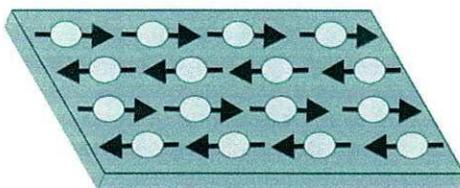


Figura 2.10 – Sistema antiferromagnético

Esses materiais possuem pequenos valores de susceptibilidade positiva. Abaixo de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Néel (T_N), tanto a magnetização quanto a susceptibilidade diminuem com a temperatura, tendendo a zero quando $T \rightarrow 0$. Acima da temperatura de Néel (T_N), esses materiais tornam-se paramagnéticos com temperatura negativa de Curie – Weiss [3,7]. Conforme expressão 2.9 a seguir,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_N} \quad (2.9)$$

2.1.4.5 Ferrimagnético

Os materiais ferrimagnéticos são todos aqueles que possuem momentos de dipolo magnético elementares permanentes, interagindo entre si. Essa interação entre seus vizinhos é negativa e faz com que os momentos de dipolos tendam a alinhar em paralelos e antiparalelos. Onde o alinhamento paralelo é mais intenso que o antiparalelo, resultando numa magnetização espontânea não nula, abaixo da temperatura de Curie, mesmo sem campo magnético externo aplicado. Esses materiais possuem alta susceptibilidade positiva. Na figura 2.11, está representado o comportamento desse alinhamento do ferrimagnético, resultando em um momento magnético total não nulo [3,11].

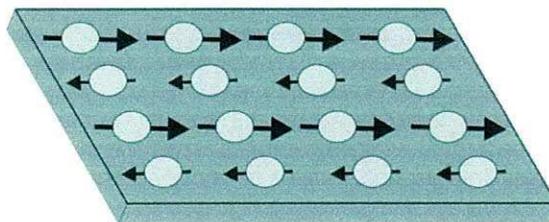


Figura 2.11 – Sistema Ferrimagnético

Acima da temperatura de Curie o alinhamento espontâneo é completamente rompido, desaparecendo a magnetização espontânea, idêntico aos materiais ferromagnéticos, tornando-os paramagnéticos.

O ferrimagnetismo é encontrado principalmente em óxidos magnéticos, também conhecidos como ferritas [7,9]. Esses materiais tem sido constantemente testado na eletrônica, dentre elas podemos citar os sensores de umidade.

2.2 SENSOR DE UMIDADE

Com o crescimento acelerado da modernização tecnológica, houve a necessidade de utilizar sistemas cada vez mais confiáveis e com ampla aplicação, que possam controlar e monitorar a umidade em ambiente que possuam sistemas automatizados. Para essa finalidade são utilizados os sensores de umidade, que possuam aplicações industriais, como na qualidade dos processos de produção dos produtos de dispositivos eletrônicos, produtos dos gêneros alimentícios, preparação de medicamentos, equipamentos respiratórios e também em muitas aplicações para o conforto humano [17,18,19]. Porém, para cada uma dessas aplicações anteriores, temos diferentes sensores de umidade desenvolvidos com propriedades que se enquadrem aos objetivos requeridos. Para ser utilizado como dispositivo de sensor de umidade, o mesmo deve satisfazer alguns requisitos importantes, como: boa sensibilidade, rápido tempo de resposta, boa reprodutibilidade, baixo custo, histerese muito pequena e também estabilidade química e física em atmosfera agressiva [20,21]. Devido a essas características, muitos materiais têm sido estudados para aplicações como sensor de umidade. Dentre esses materiais, três grupos despertam interesses: os eletrólitos, polímeros e cerâmicos (óxidos metálicos) [17,22,23,24]. O eletrólito LiCl foi utilizado como sensor de umidade em 1938, no entanto, não apresentou um bom tempo de resposta e também foi incapaz de operar em ambientes com elevada umidade ou na presença de amoníaco ou de solventes orgânicos [17,22]. Já os materiais poliméricos têm sido propostos pelo seus baixos custos porém, a estabilidade desses materiais não é garantida com o passar do tempo, devido não resistir a altas temperaturas de operação [19,22]. Contudo, os óxidos metálicos têm apresentado um grande potencial para utilização como sensores de umidade, devido não apresentarem as restrições dos dois anteriores.

Dentro do grupo dos óxidos metálicos, destacam-se os materiais nanoestruturados chamados de ferritas, devido sua microestrutura (resistência mecânica, resistência ao ataque químico e estabilidade) [25]. As ferritas apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio de composição química MFe_2O_4 , onde M são cátions divalentes ($M^{+2}=Cu^{+2}, Ni^{+2}$, e outros). Para o presente trabalho foi proposto o (Ni^{+2}) a qual chamamos de ferrita de níquel. Ela foi utilizada pela primeira vez como

sensor para detectar baixa concentração de gás cloro, obtendo sucesso em sua utilização [26,27]. Também foi utilizado por Arai e Seiyama [28,29] como sensor de umidade altamente reprodutível e com muito boa linearidade. A sua microestrutura (tamanho médio dos grãos, porosidade e contorno de grão) são parâmetros importantes que estão fortemente relacionados ao desempenho de um sensor de umidade [5,6]. Por isso, controlando a microestrutura (pelo processo de síntese do material nanoestruturado como calcinação, moagem e condições de sinterização), é possível ter um controle na espessura e tamanho de contorno dos grãos que são cruciais para eficiência do sensor [3,4].

Portanto, o método de síntese para a preparação do material nanoestruturado a ser empregado, tem que ser apropriado as suas características, facilitando as etapas posteriores de processamento até a obtenção do material final. Vários são os métodos de sínteses utilizados, onde podemos citar: método de reação de estado sólido e processos químicos de coprecipitação, sol gel, etc. Entretanto, o método de reação de estado sólido apresenta alguns fatores desfavoráveis, devido a sua difícil difusão, surgimentos de fases cristalinas indesejáveis, crescimento anormal dos grãos, além de possibilitar a introdução de impurezas [2,30]. Com isso, o produto final apresenta dispersão considerável nos valores das propriedades, diminuindo assim a confiabilidade [2,31]. Já o processamento químico está sendo exaustivamente explorado nos últimos anos [2], por produzir materiais nanoestruturados mais homogêneos, ou seja, melhor controle do tamanho das partículas. Portanto, o método utilizado para o desenvolvimento do material nanoestruturado como dispositivo de sensor de umidade, para o presente trabalho foi o de processamento químico.

2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE

Dentre os métodos supracitados para o desenvolvimento do material nanoestruturado, destacamos dois dos métodos de processamento químico: o método de síntese da reação de combustão e o dos precursores poliméricos (Pechini). A seguir detalharemos cada um deles.

2.3.1 Método da Reação de Combustão

O método de síntese por reação de combustão, também conhecida com síntese autopropagante, é uma técnica que utiliza de reação exotérmica para produzir o material nanoestruturado [32]. O método tem como característica à produção segura e rápida do material nanoestruturado, uma vez que não precisa de múltiplas etapas para o processamento da síntese, tornando assim um método simples e com custo relativamente baixo além disto precisa de menos energia e tempo que os métodos convencionais, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (desidratação dos reagentes) ou solvente orgânicos [3,32,33]. Pode-se também destacar como grande vantagem a eliminação de substâncias voláteis, devido à alta temperatura da chama de combustão, promovendo uma alta pureza ao material produzido.

Os conceitos termodinâmicos em que a síntese de combustão está alicerçada são da química dos propelentes e explosivos. A reação é envolvida de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível como agente redutor [3,32,34].

O método de síntese por combustão foi empregado de maneira inovadora por Chyi et al [3,35]. Vários outros compostos orgânicos que desempenham papel de combustíveis ao serem misturados com os nitratos metálicos desejados têm sido testados para a preparação do material nanoestruturado. Dentre eles podemos destacar a ureia, glicina, alanina, ácido cítrico e carbohidrazina. Particularmente a ureia é o mais vantajoso para se utilizar por apresentar mais baixa redução do material nanoestruturado (valência total +6), baixo custo comparado com os demais em uso, disponibilidade comercial e o fato de gerar altas temperaturas necessárias para a formação das fases desejadas, tornando-se atraente para a produção em grande escala dos materiais nanoestruturados [32].

Com base na teoria dos propelentes e explosivos a preparação da mistura para obter a reação de combustão é comumente caracterizada por alguns parâmetros, de modo que saberemos se há excesso ou deficiência de combustível na mistura redox ou mesmo se a reação esta misturada estequiometricamente. Para isso temos como parâmetros a razão de mistura ϕ_m (relação combustível / oxidante

na mistura), razão estequiométrica ϕ_e (relação estequiométrica combustível / oxidante) e razão equivalente ϕ , que é definida pela expressão 2.10 a seguir,

$$\phi = \frac{\phi_e}{\phi_m} \quad (2.10)$$

Para $\phi > 1$ considera-se uma mistura deficiente em combustível, para $\phi < 1$ mistura rica em combustível e para $\phi = 1$ considera-se reação misturada estequiometricamente [32,36].

Com o intuito de simplificar e corrigir a equação de combustão, quando a mistura encontra-se em excesso ($\phi < 1$) ou deficiência ($\phi > 1$) de combustível, é preciso outro parâmetro que leve em conta a energia dos elementos que constituem a mistura (elementos oxidantes e redutores). Dessa forma, a relação estequiométrica é expressa em 2.11 a seguir,

$$\phi_e = 1 = \frac{\sum(\text{coef. do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência})}{(-1) \sum(\text{coef. dos elementos redutor na fórmula específica} \times \text{valência})} \quad (2.11)$$

Podemos observar que tanto o peso como também a valência dos elementos presentes na mistura são levados em consideração na expressão 2.11 [32,36]. É fácil observar através da expressão 2.11, que se uma mistura é estequiométrica, ou seja, $\phi_e = 1$, a soma das valências positivas vão ser iguais a soma das valências negativas, representada pela expressão a seguir,

$$\sum(\text{coef. do elemento oxidante} \times \text{valência}) + \sum(\text{coef. dos elementos redutor} \times \text{valência}) = 0 \quad (2.12)$$

Para os cálculos da equação acima o elemento oxidante, no caso o oxigênio deve-se adotar valência -2 e o nitrogênio por ser considerado inerte na reação, valência zero [32].

2.3.2 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini, tem sido bastante estudado por permitir sínteses com melhores controles de estequiometria, controle do tamanho das partículas e boa morfologia para material nanoestruturado [2,32].

Essa técnica foi desenvolvida por Pechini (1967), na qual uma grande variedade de óxidos metálicos podem ser sintetizados, tem como base a poliesterização a partir de certos ácidos hidrocarboxílicos (ex. ácido cítrico), formando um complexo metálico quelatado, que em contato com um álcool polihidróxi (ex. etileno glicol) sob agitação e aquecimento moderado levam a formação de uma resina polimérica produzida pela reação de poliesterificação (reação de condensação) [2,32,37].

Essa resina polimérica tem como característica uma alta viscosidade (impedindo que ocorra precipitação no sistema) [38,39], íons metálicos distribuídos uniformemente na matriz orgânica, ou seja, alto grau de controle da composição do material sintetizado. Essas características têm despertado bastante interesse por alguns pesquisadores, que precisam analisar as propriedades elétricas que são sensíveis a pequenas mudanças na composição de certos materiais, para aplicação em sistemas de alta tecnologia [32,40,41].

As vantagens dessa técnica estão na simplicidade de processamento, homogeneidade química do precursor polimérico, controle direto e preciso da estequiometria dos metais nos óxidos finais e material nanoestruturado com partículas bem finas em temperatura relativamente baixas.

No esquema ilustrativo do precursor polimérico desenvolvido por Pechini (figura 2.12), mostra a reação entre o ácido cítrico e o íon metálico.

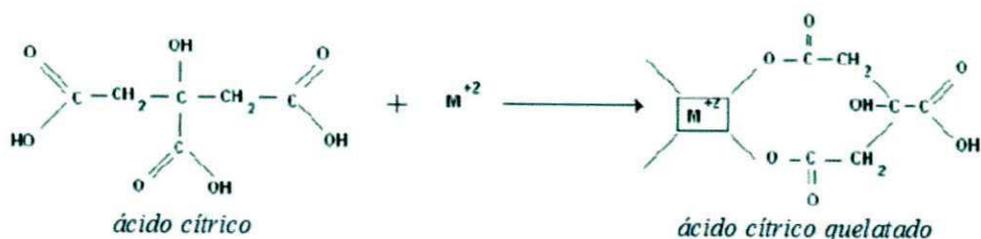


Figura 2.12 – Reação química de quelatação do ácido cítrico (citrato metálico) retirado da referência [42]

O complexo metálico quelatado ao ser misturado com o etileno glicol, sob pequena agitação e moderado aquecimento para retirar o excesso de água, sofrem reações de esterificação e poliesterificação, formando assim uma resina polimérica, conforme figura 2.13.

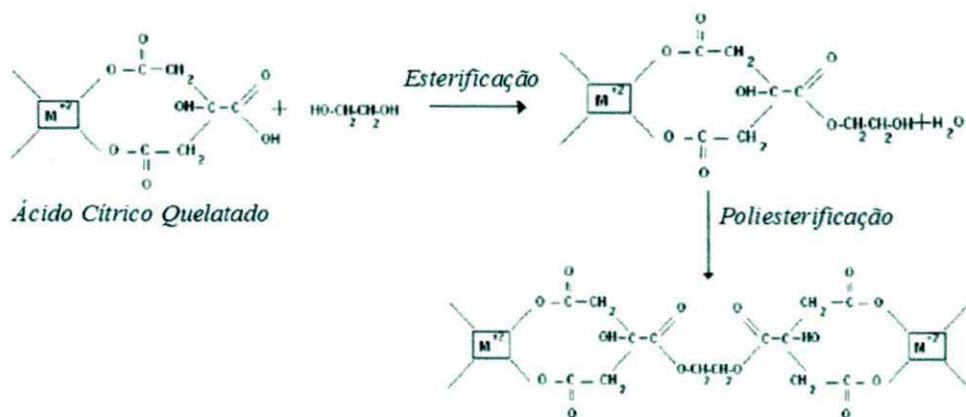


Figura 2.13 – Representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação; retirado da referência [42]

A resina polimérica formada é submetida a uma pirólise sob um aquecimento entre 300 °C – 400 °C, para provocar a quebra das ligações do polímero, fazendo com que o material comece a expandir devido ao aprisionamento dos gases, água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO). Após esta pirólise, surge um material semicarbonizado (preto), mostrando um retículo macroscópico e frágil semelhante a uma espuma, o qual é denominado de “puff”. Logo após, o material é desagregado e calcinado com relativos valores de aquecimento

resultando como produto final óxidos particulados, finos e combinados quimicamente com boa estequiometria [32,42,43].

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

2.4.1 Difração de raios-x (DRX)

Os raios-x foram descobertos em 1895 por Wilhelm Conrad Rontgen ao estudar os “raios catódicos” provenientes dos experimentos com os “tubos catódicos”. Por não conhecer a natureza dessa radiação, Willhelm o chamaria de raios-x. Sua primeira aplicação foi uma radiografia humana [44].

Os raios-x são produzidos pela desaceleração dos elétrons de alta energia cinética (gerados no cátodo do tubo) ao colidirem com um alvo metálico (ânodo). Esses elétrons, ao atingirem o alvo metálico, liberam elétrons das camadas mais internas dos átomos do alvo na forma de fotoelétrons, deixando vacâncias nessas camadas eletrônicas. Para que o átomo recupere seu estado estável, um outro elétron de uma camada mais externa passa a preencher a vacância deixada, liberando fótons de raio-x com energia correspondente a diferença entre as duas camadas, conforme figura (2.14) [44].

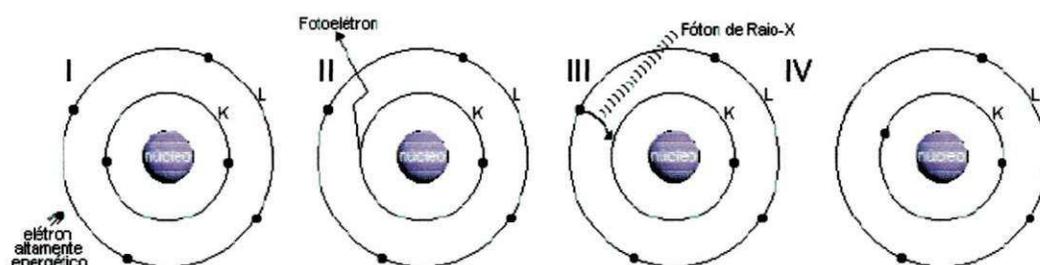


Figura 2.14 – Produção de raio-x a nível eletrônico: I – elétron altamente energético; II – fotoelétron; III – Fóton de raio-x; IV – átomo em seu estado estável.

(retirado da referência [44])

A partir dos experimentos de Rontgen, Max Von Laue, em 1912 sugeriu a utilização dos raios-x para a difração de um cristal, em virtude do comprimento de onda dos raios-x serem da mesma ordem de grandeza da distância interplanar entre os átomos do cristal. A partir de 1913, W.H. e W.L. Bragg fizeram uma análise detalhada sobre o trabalho de Laue, onde foi possível presumir que os feixes incidentes com um ângulo θ em relação aos planos paralelos de difração são refletidos com um ângulo de reflexão igual ao de incidência. Os planos de difração do cristal são caracterizados por três números inteiros, hkl , chamados de índices de Miller, separados por uma distância d [45] conforme figura 2.16. Para que os feixes incidentes 1 e 2 permaneçam em fase, a distância adicional percorrida pelo feixe 2 tem que ser $|12|=|23|=d\text{sen}\theta$, portanto $|123|= 2d\text{sen}\theta$, sendo igual a um número inteiro de comprimento de onda quando há interferência construtiva [46] conforme expressão 2.13, a qual é conhecida com lei de Bragg.

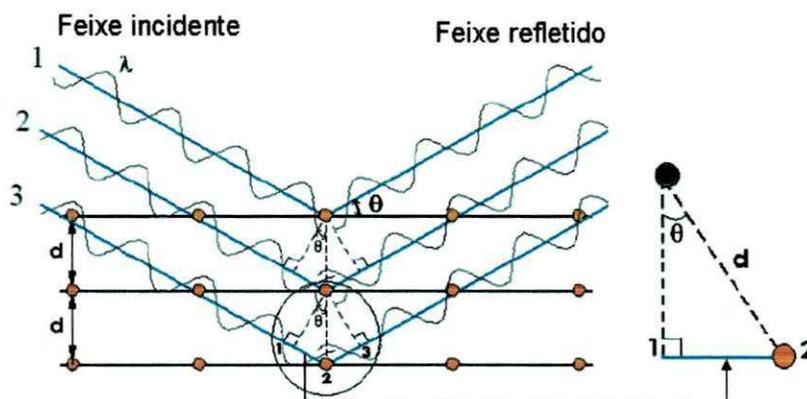


Figura 2.15 – Difração de raios-x do ponto de vista de Bragg, adaptado da referência [46]

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta \quad (2.13)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência (ângulo de Bragg).

A formação do gráfico de um padrão de difração esta relacionado às intensidades difratadas de raios-x correspondentes ao ângulo de Bragg, gerando picos característicos para cada material. Tornando-se uma técnica muito utilizada na determinação da estrutura cristalina, sendo possível determinar e caracterizar as propriedades microestruturais dos materiais [45]

2.4.2 Refinamento Rietveld

Em 1960 Rietveld apresentou o seu primeiro método de refinamento de estrutura cristalina, recebendo seu nome método Rietveld. Mas foi em 1969 ao apresentar uma versão mais eficaz do seu primeiro método que ganhou adeptos pelo mundo inteiro [46]. Hoje o método Rietveld permite realizar refinamento de cela unitária, estrutura cristalina, análise de microestrutura e quantificação de fases. Por isso vários programas foram criados para fazer o refinamento utilizando o método Rietveld, dentre os mais utilizados na comunidade científica temos o DBWS, GSAS, Fullprof, Maud [45,47].

O método baseia-se na minimização dos mínimos quadrados e procura minimizar a expressão resídua 2.14 correspondente à soma sobre todos os pontos do padrão de difração.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i(obs) - y_{ci}(calc))^2 \quad (2.14)$$

onde y_i é a intensidade observada no ponto i , y_{ci} é a intensidade calculada no ponto i e w_i é um coeficiente que depende do coeficiente de contagem. As intensidades y_{ci} é dada pela seguinte expressão 2.15.

$$y_{ci} = s \sum_h L_h |F_h|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_h) P_h A + y_{bi} \quad (2.15)$$

onde s é fator de escala, h representa os índices de Miller, L_h é uma função que inclui o fator de Lorentz de polarização e multiplicidade, Φ é uma função perfil de reflexão, P_h é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_h é o fator de estrutura da k -ésima reflexão e y_{bi} é a intensidade do background para o i -ésimo ponto.

O método de Rietveld baseia-se em uma função para ajustar as formas dos picos em todo o padrão de difração chamada de função perfil. Um dos parâmetros mais importantes, dependentes da forma do pico, que fornecem informações sobre os tamanhos dos cristalitos e microstrain é largura a meia altura (FWHM) [46]. A

função utilizada para determinar o tamanho do cristalito e microdeformação foi a pseudo-Voigt (pV) que é uma combinação da função Gaussiana (G) com a função Lorentziana (L) [46,47], conforme expressão 2.16,

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.16)$$

onde η é um parâmetro que fornece a contribuição percentual das funções Gaussiana e Lorentziana para as formas dos picos e essas funções são definidas pelas expressões 2.17 e 2.18 respectivamente,

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{\pi H_h} \exp \left[-C_0 \frac{(\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right] \quad (2.17)$$

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_h} \left[1 + C_1 \frac{(\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]^{-1} \quad (2.18)$$

onde $C_0=4\ln 2$ e $C_1=4$ são as constantes de normalizações, H_h é a largura total à meia altura do pico $h=(hkl)$, e $\Delta 2\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição do pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada [46,47]. A expressão 2.17 tem relação com a microdeformação e a expressão 2.18 com o tamanho de partícula.

Utiliza-se alguns indicativos para verificar a confiabilidade no refinamento, chamados de fatores de confiança, por exemplo, um dos mais significativos é o fator R_{wp} (R do peso ponderado), conforme expressão 2.19.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

Onde y_i é a intensidade observada no ponto i , y_{ci} é a intensidade calculada no ponto i e w_i é um coeficiente que depende do coeficiente de contagem.

2.4.3 Determinação do tamanho médio de cristalito

Para a determinação do tamanho médio de cristalitos através da FWHM do pico de difração, a equação mais utilizada atualmente é a de Scherrer, conforme expressão 2.20 a seguir,

$$D_{m(DRX)} = \frac{K \cdot \lambda_{Cu}}{\beta \cdot \cos(\theta_B)} \quad (2.20)$$

onde $D_{m(DRX)}$ é o tamanho médio de cristalito, λ_{Cu} é o comprimento de onda da radiação incidente, neste caso radiação do Cu, β é a largura à meia altura do pico de difração, θ_B é o ângulo de difração (ângulo de Bragg) e K é uma constante que depende da forma e simetria dos cristalitos e dos índices de reflexão hkl [45,48]. Sendo que o parâmetro β foi corrigido a partir de uma amostra padrão de hexaborato de lantânio (LaB_6), dado pela expressão 2.21 a seguir,

$$\beta = \sqrt{(\beta_{FWHM})^2 - (\beta_{pad})^2} \quad (2.21)$$

onde β_{FWHM} é a largura à meia altura obtida a partir do ajuste Lorentziano dos picos de difração, β_{pad} é a largura à meia altura dos picos de difração do padrão de LaB_6 , obtidos do refinamento Rietveld do mesmo.

2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica baseada na interação que ocorre entre um fino feixe de elétrons primários e a superfície da amostra. Essa interação pode produzir várias outras partículas tais como raios-x, elétrons retro-espalhados, elétrons Auger, elétrons secundários entre outros, que podem ser

recuperados através de detectores seletivos que potencialmente fornecem uma gama de informações sobre o material, como um poderoso espectrômetro. Os elétrons retroespalhados são produzidos a partir do espalhamento elástico e possuem a mesma energia dos elétrons do feixe primário. Esses elétrons retroespalhados podem escapar do material ou mesmo gerar outras interações. A produção dos elétrons secundários acontece devido a interações inelásticas que geram ionização de todo volume da amostra. Os elétrons que estão próximos à superfície (aproximadamente 1nm para metais e 10nm para carbono) [49], que são produzidos por ionização com energia maior que a função-trabalho do material conseguem escapar. Na figura 2.16, está mostrado o esquema da produção de elétrons retroespalhados e secundários.

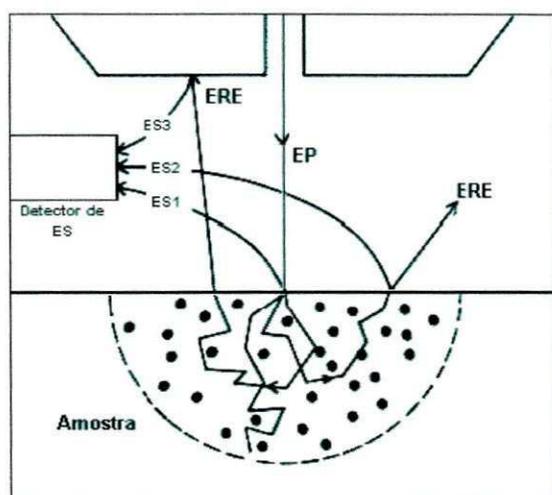


Figura 2.16 – Esquema da produção de elétrons: elétrons retroespalhados (ERE); elétrons primários (EP) e elétrons secundários (ES) [49].

No modo imagem o MEV utiliza apenas os elétrons secundários, em grande maioria, para formação das mesmas. As imagens obtidas no modo de elétrons secundários fornecem informações tridimensionais da superfície da amostra, resolução máxima da ordem de 1nm e chegando a aumentos de aproximadamente 1.000.000 vezes, sendo possível caracterizar morfológicamente os materiais nanoestruturados obtidos pelas sínteses [9,50,51].

2.4.5 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

A técnica de magnetometria por amostra vibrante (VSM – Vibrating Sample Magnetometer) é uma técnica utilizada para obter as curvas de histerese das amostras, tornando possível a determinação de parâmetros magnéticos tais como o campo coercivo (H_C) e a magnetização de saturação (M_S) [3]. Essa técnica é baseada na variação de fluxo magnético numa bobina de detecção quando uma amostra magnética vibra perpendicularmente ao campo magnético uniforme perto dela [15]. A amostra magnética é colocada em uma das extremidades de uma haste rígida não magnética enquanto na outra extremidade por meio de um suporte cônico a haste é fixada a uma membrana de um auto-falante, que através de um dispositivo mecânico começa a vibrar perpendicularmente ao campo magnético uniforme (magneto), induzindo uma força eletromotriz (*fem*) nas bobinas de detecção, cuja intensidade é proporcional a magnetização da amostra. Essa vibração também induz um sinal nas bobinas de referências, devido o magneto de referência, sendo minimizada na forma de pequenas variações nas amplitudes de vibrações, forma de onda e ganho do amplificador [15,52]. A confecção das bobinas de detecção são tais que a geometria e configuração seja pares equilibrados, a fim de minimizar contribuições do campo aplicado, assim o sinal detectado da amostra seja maximizado [15,52]. Na figura 2.17 está apresentado o aparato experimental de apenas um dos vários possíveis VSM.

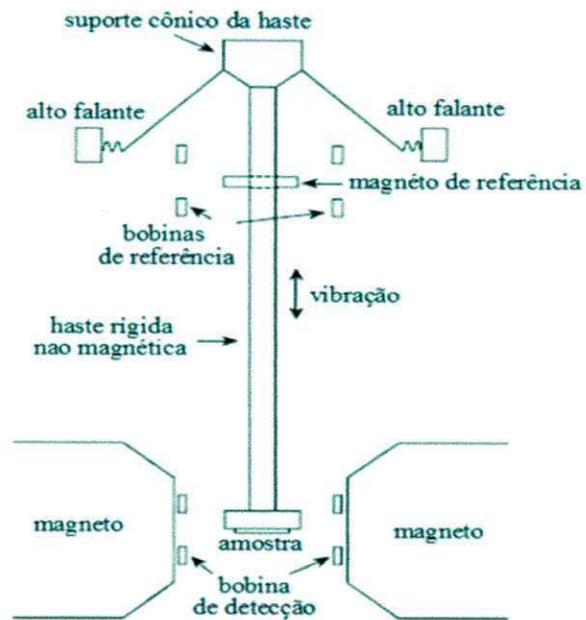


Figura 2.17 – Esquema representativo do aparato experimental do magnetômetro de Amostra Vibrante (adaptado da referência [15])

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de NiFe_2O_4 e NiO foram sintetizadas no Laboratório de Síntese de Materiais nanoestruturados da unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Para produção utilizamos dois métodos de síntese: método da reação de combustão e método dos precursores poliméricos (Pechini). O processo de produção das nanopartículas foi dividido em duas etapas, conforme descrição de cada síntese a seguir. As amostras obtidas foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e magneticamente por magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

3.1 MÉTODOS DE SÍNTESES

3.1.1 Método da Combustão

Na primeira etapa, a ferrita de níquel e óxido de níquel foram sintetizadas pelo método da reação de combustão, que resume-se na queima de uma mistura redutora formada por sais metálicos, sendo o níquel (Ni^{2+}) e o ferro (Fe^{3+}) utilizados como agentes oxidantes e a ureia como agente redutor e combustível. Sem adição de água, foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] Sigma Aldrich; nitrato de ferro [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] de Vetec e uréia [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] Merck, todos de pureza analítica.

Os nitratos supracitados foram adicionados a uréia dentro de um cadinho de sílica vítrea, obedecendo às proporções molares estequiométricas, favorecendo assim a relação oxidante/redutor (combustível) = 1 [36]. As proporções estequiométricas utilizadas dos nitratos e da ureia (em gramas) foram determinadas

pelo produto entre a proporção (em mol) dos elementos utilizados e pelos seus respectivos peso moleculares.

Peso molecular dos reagentes utilizados:

Nitrato de Níquel = 290,81 g/mol

Nitrato de Ferro = 404,00 g/mol

Ureia = 60,06 g/mol

Em seguida, a mistura foi levada ao forno mufla previamente aquecido a 500°C e por motivos de segurança o forno foi acondicionado dentro de uma capela devido ao grande volume de gás produzido pela reação. Foi observado, inicialmente a formação de uma solução devido à desidratação dos reagentes, com posterior aumento da viscosidade, formação de bolhas na solução e início da volatilização de gases, alcançando o auge com a combustão.

A reação de combustão teve um tempo médio de duração de 5 minutos (contado do momento que é inserido o cadinho no interior do forno mufla até o fim da ignição), deixando o produto resultante por mais 10 minutos no interior do forno mufla a 500 °C para eliminar prováveis voláteis remanescentes. Esse produto final tem a forma de flocos porosos e leves de aglomerados muito macios e de fácil fragmentação. Em seguida, o produto da reação de combustão foi facilmente desaglomerado com auxílio de um almofariz e peneirado em malha # 325 de abertura 45 µm como etapa final, resultando num pó de nanoestruturado de ferrita níquel e NiO. Em seguida encaminhado para as caracterizações.

No esquema da figura 3.1 está apresentado, de forma simplificada, a síntese da NiFe_2O_4 e NiO obtida pelo método da reação de combustão.

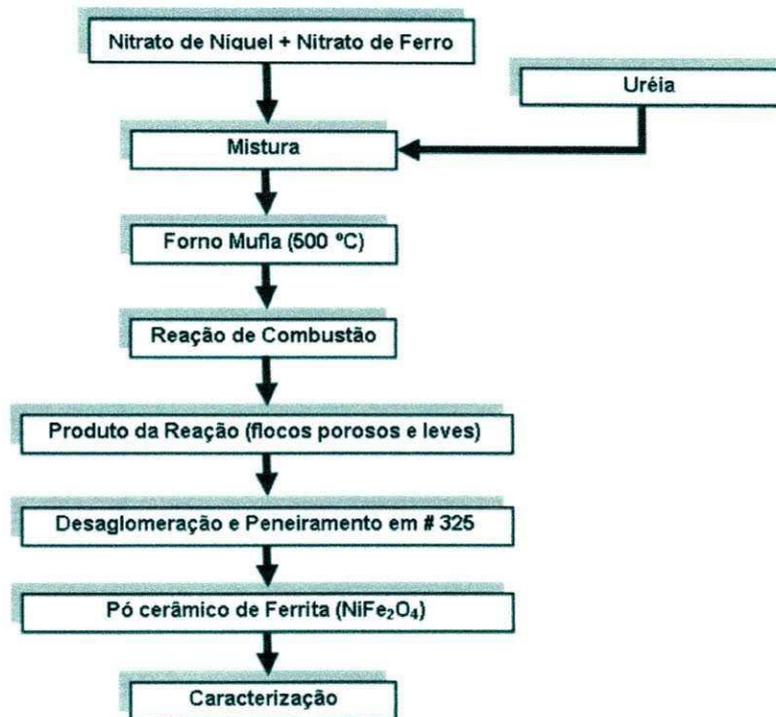


Figura 3.1 – Fluxograma da síntese das nanopartículas de $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$ obtidos pelo método de síntese da reação de combustão

3.1.2 Método Pechini

Na segunda etapa, a ferrita de níquel e óxido de níquel foi sintetizada pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini), sendo utilizados os seguintes reagentes: ácido cítrico $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$ Nuclear (casa da química); nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ Sigma Aldrich; nitrato de ferro $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ Vetec e etileno glicol $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]$ Nuclear (casa da química), todos de elevada pureza.

A obtenção das amostras pelo método Pechini se deu inicialmente com o aquecimento de 150 ml de água destilada em um Becker sobre uma placa aquecedora. Após a temperatura da água alcançar $70\text{ }^\circ\text{C}$ foi adicionado ácido cítrico na proporção de 3:1 moles em relação aos cátions metálicos (melhor proporção para formação e estabilidade do citrato metálico) [53], de forma fracionada e mantendo sob agitação constante por meio de um agitador magnético. Quando o ácido dissolveu completamente em solução, foram adicionados os nitratos de níquel e

nitrito de ferro, também de forma fracionada com intuito de favorecer a homogeneização da solução. Em seguida foi adicionado o etileno glicol na mistura numa proporção de 40/60 (% em massa) em relação ao ácido cítrico (valor determinado por cálculos estequiométricos). Depois da solubilização completada, a temperatura foi elevada para 120°C para remover o excesso de solvente, promovendo assim as reações de esterificação e poliesterificação, formando a resina polimérica.

Após a formação da resina polimérica, a mesma foi submetida a uma pré – calcinação a 400°C por uma hora, numa taxa de aquecimento de 10 °C/min, com intuito de fazer a pirólise eliminando a matéria orgânica contida na resina. O produto tem aspecto de uma resina expansiva, ou massa sólida semicarbonizada, de cor preta com retículos macroscópicos e frágeis, semelhantes a uma espuma.

Essa massa sólida, semicarbonizada, obtida pela pirólise foi desagregada em almofariz e peneirado em malha # 325 de abertura 45 µm. O material obtido do peneiramento foi submetido a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. até alcançar a temperatura de calcinação desejada (para esse trabalho: 700 °C, 900 °C e 1100 °C), permanecendo por um intervalo de tempo de uma hora (1 hora). Os pós das amostras obtidas foram encaminhados para as caracterizações.

No esquema da figura 3.2, está apresentado de forma simplificada da síntese da NiFe_2O_4 e NiO obtidas pelo método dos precursores poliméricos (Pechini).

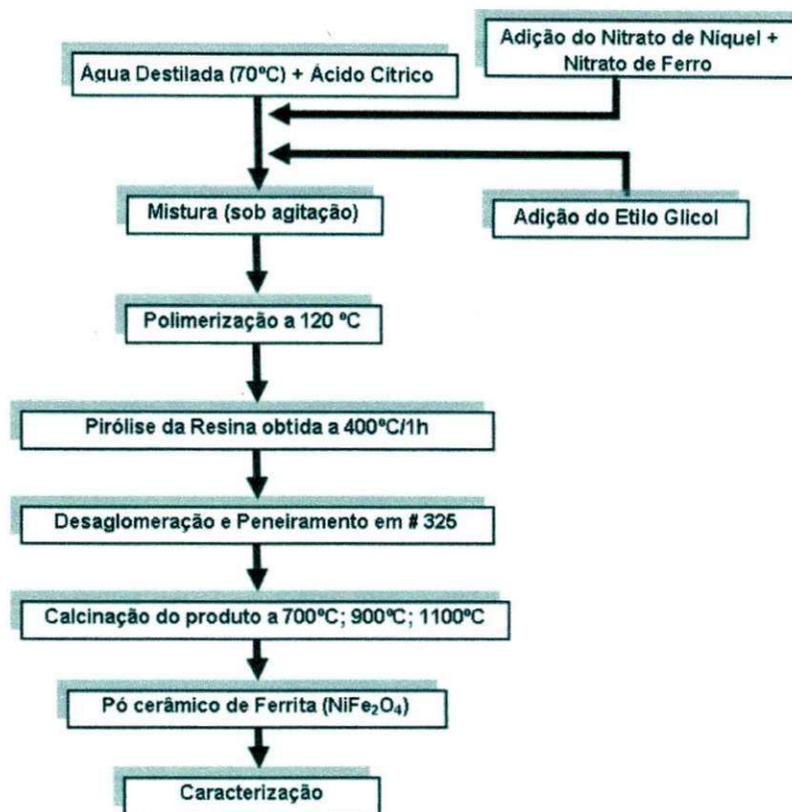


Figura 3.2 – Fluxograma da síntese das nanopartículas de $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$ e NiO , obtidas pelo método dos precursores polimérico (método pechini)

3.2 PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE SENSOR DE UMIDADE NA FORMA DE FILMES FINOS

Para a preparação dos dispositivos de sensor de umidade do tipo resistivo, foi utilizado o processo de deposição, utilizando a técnica de imersão do substrato em solução química, denominada dip-coating. O equipamento consiste de um motor, que movimenta na vertical um substrato fixo em uma extremidade de uma, permitindo assim imersão e emersão do mesmo na solução química, conforme esquema representado na figura 3.3. Para esse processo utiliza-se uma velocidade constante de emersão de 1 cm/min.

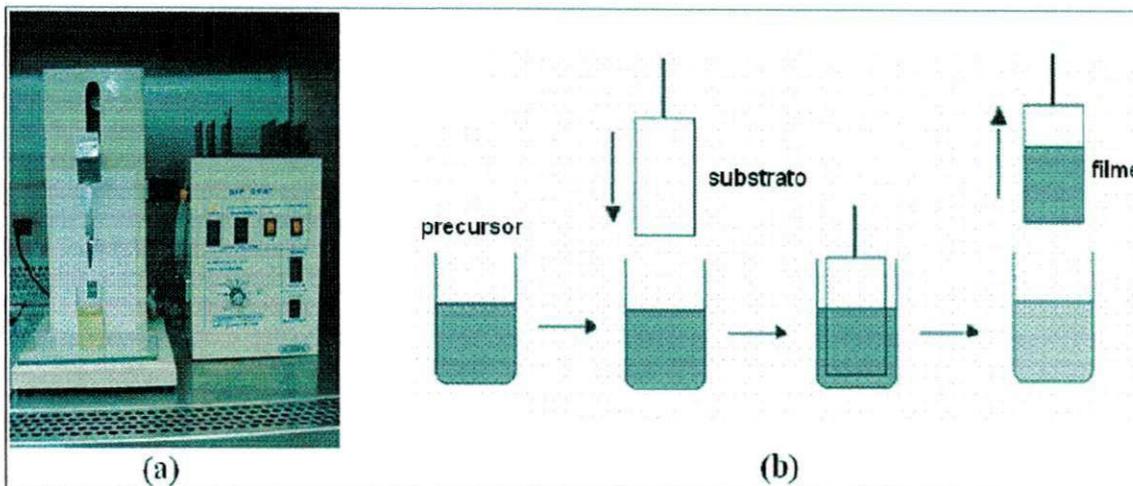


Figura 3.3 – Representação esquemática da deposição por *dip coating* (retirado da referência [54]).

O substrato utilizado foi o Si (100), cortado em fragmentos de área aproximadamente 2 cm^2 , limpo antes da deposição para garantir uma melhor homogeneidade, ao depositar o material pra a fabricação do filme fino. Essa limpeza obedeceu à descrição a seguir:

- 1 – Imersão do substrato de Si (100) em solução HCl; H_2O_2 ; H_2O , seguindo as proporções volumétricas de 1 : 1 : 6, ao final o sistema foi submetido a um aquecimento de 70°C por 15 minutos para a retirada dos componentes inorgânicos da superfície.
- 2 – Imersão do substrato de Si (100) em solução NH_4OH ; H_2O_2 ; H_2O , seguindo as proporções volumétricas de 1 : 1 : 5, ao final o sistema foi submetido a outro aquecimento de 70°C por 15 minutos para a retirada dos componentes orgânicos da superfície.
- 3 – Imersão do substrato de Si (100) em álcool isopropílico com posterior aquecimento do sistema ate o estado de ebulição do álcool por 15 minutos.
- 4 – Imersão do substrato de Si (100) em acetona com posterior aquecimento do sistema até o estado de ebulição da acetona por 15 minutos.

Ao fim dessa sequência de lavagens, o substrato foi seco em placa aquecedora a uma temperatura de 150°C , imediatamente antes da deposição do material nanoestruturado, para manter a superfície ativada hidrofílicamente. E após a deposição, continuou na placa aquecedora por 10 minutos a temperatura de 150°C

para eliminar o solvente. Posterior todas essas etapas citadas, foi submetido a um tratamento térmico em forno mufla a 300°C por 2 horas, com taxa e aquecimento de 10°C/min, para eliminar prováveis orgânicos remanescentes.

Para a preparação do dispositivo de sensor de umidade, foi utilizado o eletrodo de Au (ouro) integrado, depositado previamente por feixe de elétrons em temperatura ambiente, sobre o substrato de Si (100), onde as duas extremidades sem o recobrimento do filme são as entrada / saída da ponte RLC, conforme representação esquemática na figura 3.4.

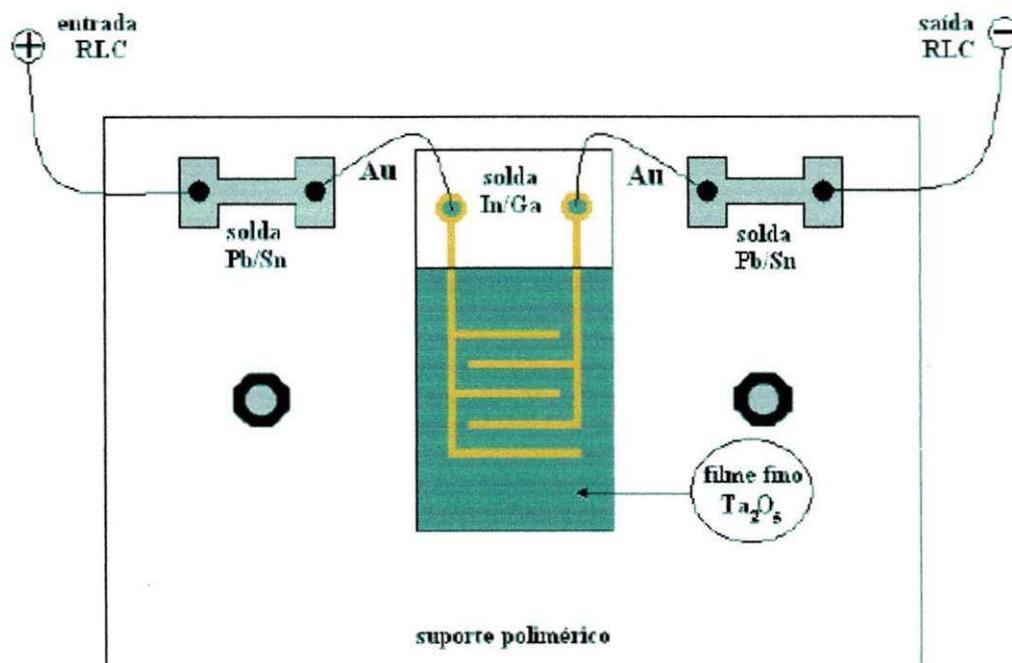


Figura 3.4 – Representação esquemática do dispositivo na forma de filme fino (retirado da referência [54]).

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Difração de Raios-X

Com o objetivo de determinar a estrutura cristalina das amostras sintetizadas, utilizamos o difratômetro de raios-x da marca Bruker Siemens modelo D – 5000 pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, com radiação K_{α} do Cobre obtida por 40 kV e corrente de filamento de 30 mA. A varredura utilizada foi de 20 a 80° variando de 2θ , com tempo de exposição de 1,0 s e passo angular de 0,02°.

3.3.2 Refinamento Rietveld

Com o objetivo de realizar refinamento de cela unitária, estrutura cristalina, análise de microestrutura e quantificação de fases das amostras sintetizadas, utilizamos a rotina Rietveld através do programa computacional chamado DBWS – 9807 e ferramenta de interface DBWS [55,56]. Para a determinação do tamanho médio de cristalitos, foi utilizada equação de Scherrer, conforme a expressão 2.20. Todos os refinamentos a partir dos dados obtidos pelo DRX foram realizados com a ajuda do físico da UAF/UFCG Msc. Rodrigo Lima.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de obter informações a respeito da morfologia, tamanho e distribuição de tamanhos de partículas que constituem as amostras sintetizadas, utilizamos o microscópio eletrônico de varredura *SEM-FEG JSM-6330F*, de alta

resolução, do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). As amostras foram preparadas apenas depositando as nanopartículas no porta-amostras sobre fita de carbono. As imagens foram obtidas com o detector de elétrons secundários com potenciais de aceleração entre 5 – 30 kV. Todas as imagens de MEV foram obtidas com a ajuda do físico da UAF/UFCG Msc. Rodrigo Lima.

3.3.4 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

Com o objetivo de obter informações sobre o desempenho magnético nas dimensões de partículas que constituem as amostras sintetizadas, utilizamos o VSM da marca Microsense (figura 3.5), pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Todas as curvas de magnetização foram obtidas com a ajuda do professor da UFPE Dr. Alexandre Rodrigues.

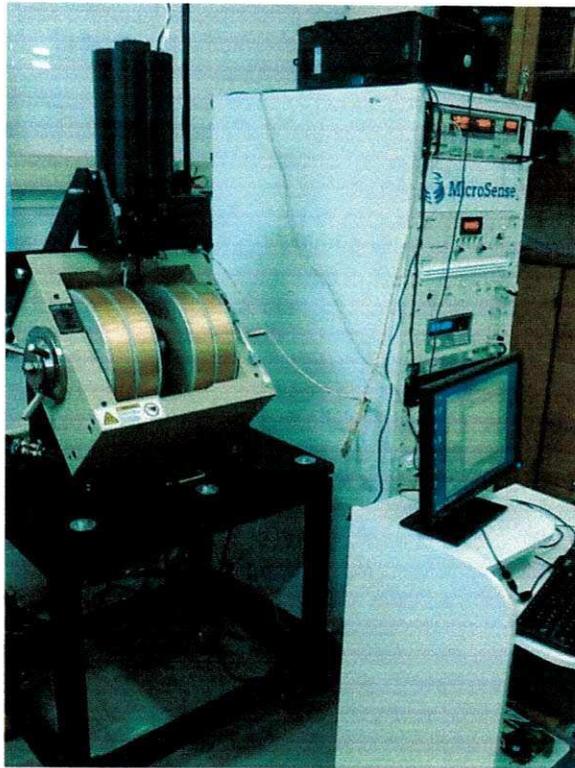


Figura 3.5 – Aparato experimental do magnetômetro de Amostra Vibrante da marca Microsense.

3.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Com o objetivo de obter informações sobre a resistência elétrica em função da umidade, utilizou-se uma ponte do tipo RLC da marca Philips PM 6304 (figura 3.6), afim de garantir um melhor resultado, o dispositivo foi de sensor foi deixado por 24 horas em atmosfera seca (sílica gel) para que o máximo de dessorção de água fosse garantido. Após esse tempo, foi submetido por 1 hora em cada solução saturada descrita na tabela 3.1, para garantir um melhor equilíbrio do sistema antes da medida.

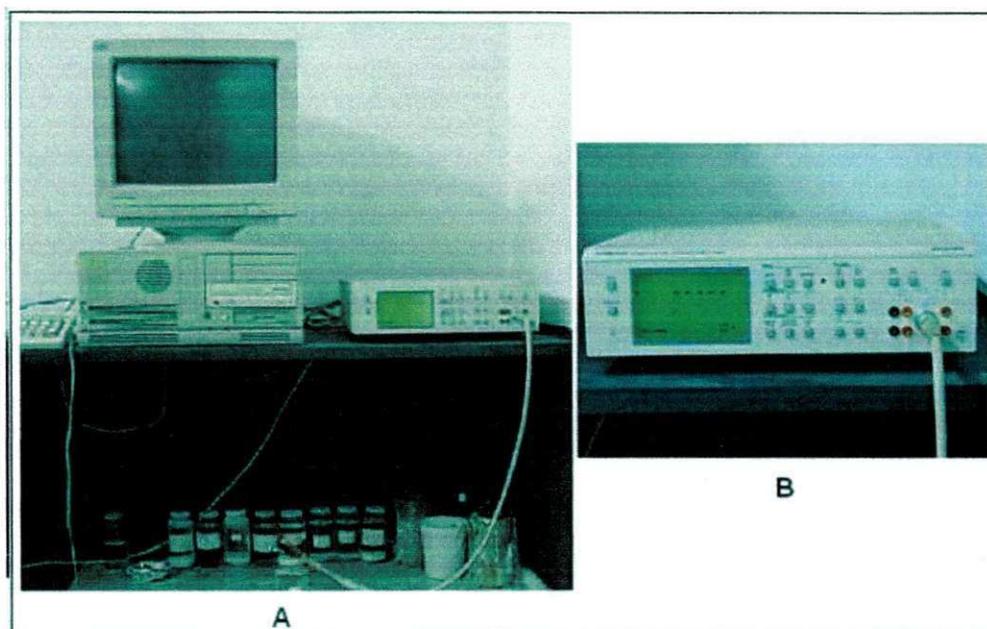


Figura 3.6 - *Aparato experimental da ponte RLC utilizada nas medidas elétricas (retirado da referência [54]).*

Para o controle da umidade relativa ambiente, foi utilizado soluções de sais saturados, onde foi mantido constante a região acima da superfície das soluções, dessa forma foi garantido o mesmo volume para todas as soluções, conforme tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Sais utilizados no controle da umidade relativa ambiente

Solução saturada (25°C)	Umidade Relativa (%)
LiCl	11,0
CH ₃ COOK	22,0
MgCl ₂ .6H ₂ O	32,7
K ₂ CO ₃	43,0
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	52,9
NaCl	75,7
KCl	85,4
KNO ₃	92,45
K ₂ SO ₄	97,3

Para realizar a medida, foi utilizado um suporte polimérico adaptado na tampa do recipiente, com saídas externas para a ponte RLC, conforme figura 3.7.

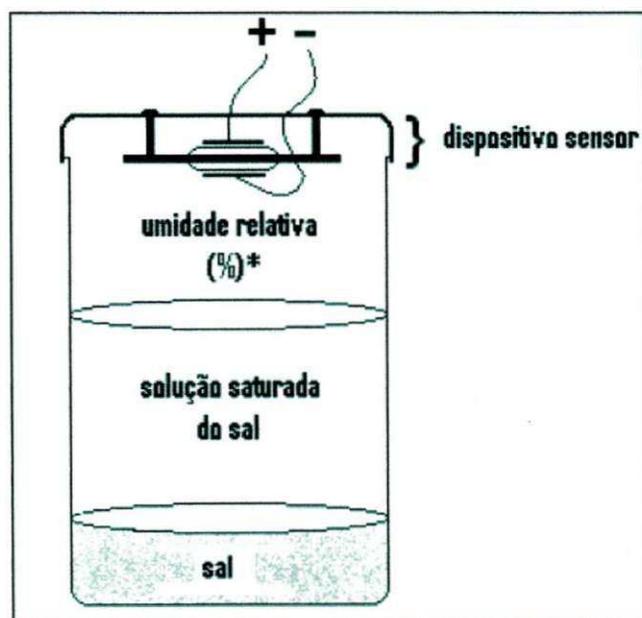


Figura 3.7 – figura esquemática do sistema utilizado para o controle e monitoramento da umidade relativa (retirado da referência [54]).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentadas as caracterizações estruturais e magnéticas das nanopartículas de ferrita de Níquel em conjunto com óxido de níquel, através de difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e magnetometria por amostra vibrante (VSM) e a aplicação das amostras como dispositivo de sensor de umidade.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A figura 4.1 mostra o padrão de DRX juntamente com o refinamento Rietveld para a amostra obtida pelo método de combustão a 500°C (C5). Através dos padrões de DRX podemos identificar a presença da fase cristalina da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) com simetria cúbica e grupo espacial $Fd3m$ [57] e da fase cristalina do óxido de níquel (NiO) de simetria cúbica e grupo espacial $Fm3m$ [58]. Com os dados obtidos do refinamento Rietveld foi possível confirmar a presença das duas fases cristalinas na amostra C5 com um percentual de concentração pequeno para NiO , encontrar os parâmetros de rede e estimar o tamanho médio de cristalito pela fórmula de Scherrer. Os valores de tamanho médio de cristalito e os demais parâmetros estruturais estão apresentados na tabela 4.1.

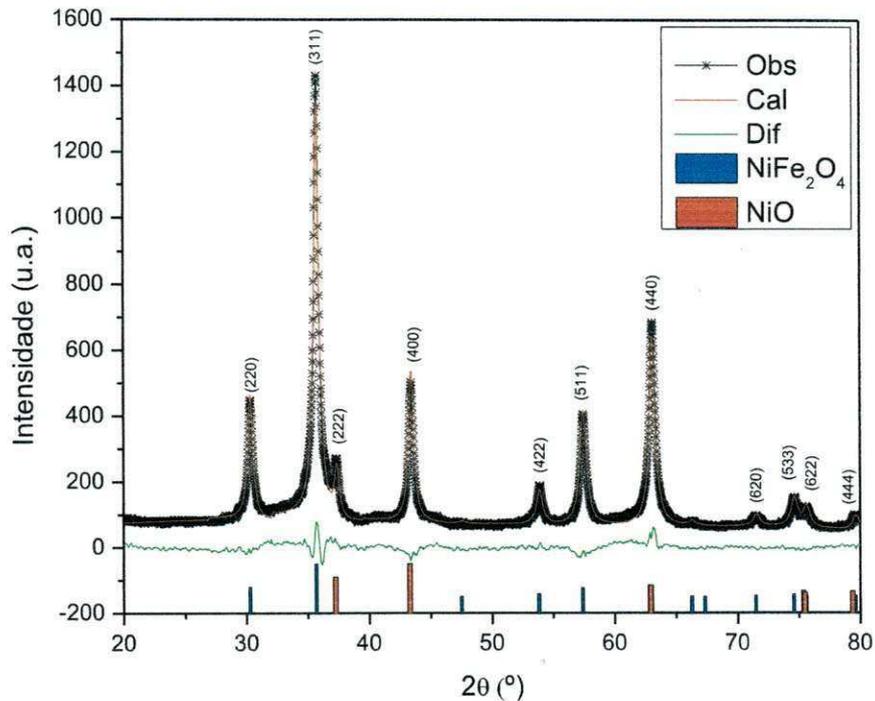


Figura 4.1- Padrão de DRX, refinamento Rietveld e os padrões de NiFe_2O_4 [57] e NiO [58] para a amostra C5 sintetizada pelo método de combustão a 500°C .

Para as amostras de ferrita de níquel obtidas pelo método Pechini a 700°C (P7), 900°C (P9) e 1100°C (P11), os padrões de DRX juntamente com o refinamento Rietveld são mostrados na figura 4.2. Podemos identificar nos padrões de DRX de todas as amostras a presença das fases cristalinas de NiFe_2O_4 e NiO com simetrias cúbicas e grupos espaciais $\text{Fd}3\text{m}$ [57] e $\text{Fm}3\text{m}$ [58], respectivamente. Dos resultados de refinamento Rietveld foi possível confirmar a presença das duas fases cristalinas nas amostras P7, P9 e P11 com um percentual de concentração pequeno para o NiO .

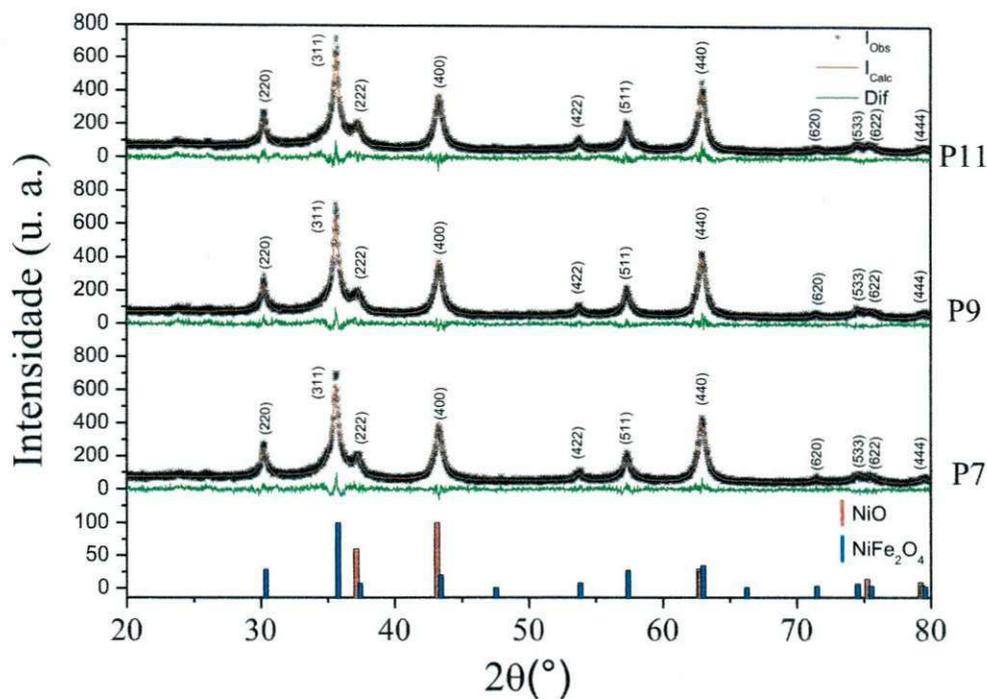


Figura 4.2 – Padrões de DRX, refinamento Rietveld e os padrões de NiFe_2O_4 [57] e NiO [58] para as amostras P7, P9 e P11 sintetizadas pelo método Pechini a 700°C , 900°C e 1100°C .

Tabela 4.1 - Quantificação das fases e demais características estruturais obtidas pelo refinamento de Rietveld para as amostras C5, P7, P9 e P11

Amostra	Fase	Percentual em massa (% mass \pm)	Parâmetro de rede (Å) a=b=c	Volume da célula unitária (Å) ³	Tamanho médio de cristalito (nm) /Sherrer
C5	NiFe_2O_4	92,40	8,3379(2)	579,67(6)	19(1)
	NiO	7,60	4,1703(2)	72,52(1)	21(1)
P7	NiFe_2O_4	75,89	8,3438(6)	580,8(1)	14(2)
	NiO	24,11	4,1732(2)	72,68(1)	22(2)
P9	NiFe_2O_4	76,63	8,3434(6)	580,8(1)	17(1)
	NiO	23,37	4,1731(2)	72,67(1)	25(2)

P11	NiFe ₂ O ₄	75,59	8,3420(7)	580,5(1)	17(2)
	NiO	24,41	4,1743(2)	72,73(1)	29(2)

A partir dos resultado da tabela 4.1 foi possível criar alguns gráficos para melhor visualização dos resultados. Observa-se, para a fase NiFe₂O₄ das amostras P7 e P9, que os tamanhos médios de cristalitos crescem com a temperatura de calcinação, ficando estável para P9 e P11, conforme mostra na figura 4.3. Também é observada uma diminuição nos parâmetros de rede com o aumento da temperatura de calcinação, conforme mostra figura 4.4. Com a diminuição dos parâmetros de rede, houve um melhor empacotamento da célula unitária, ou seja, uma diminuição do volume, fato que melhor ficou evidenciado da amostra P9 para P11, conforme mostra as figuras 4.5.

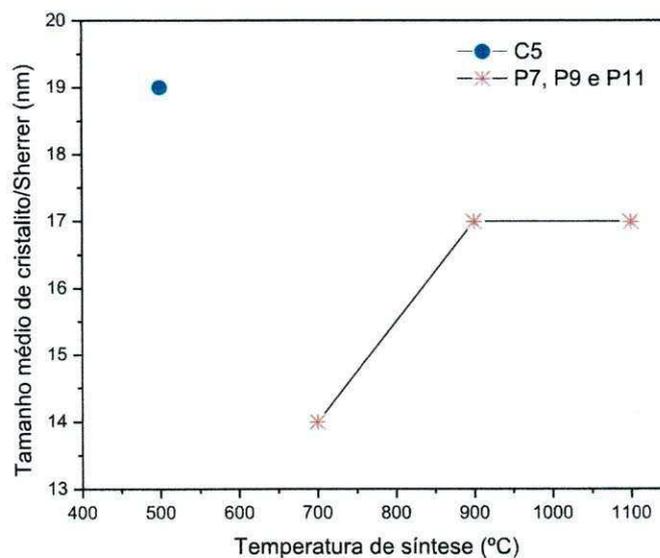


Figura 4.3 – Tamanho médio de cristalito obtido pela formula de Sherrer em função da temperatura de síntese

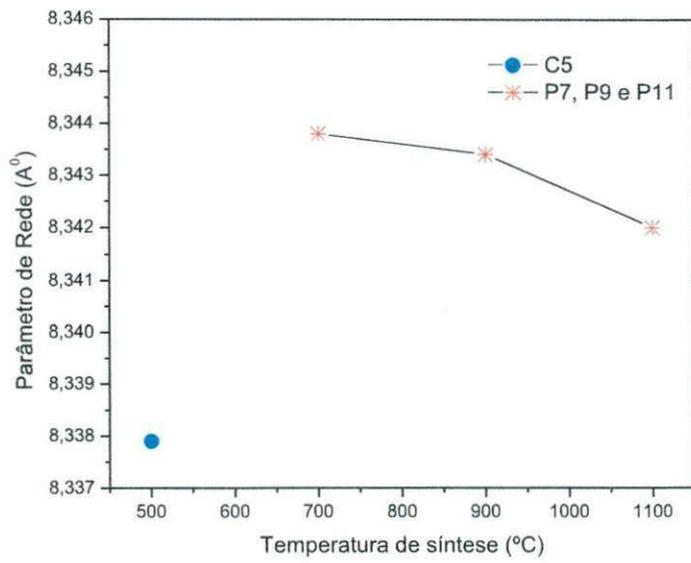


Figura 4.4 – Parâmetro de rede em função da temperatura para as amostras C5, P7, P9 e P11

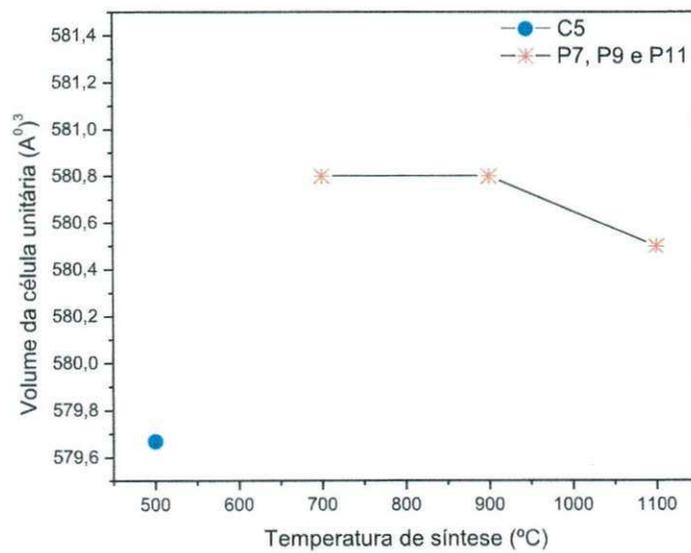


Figura 4.5 – Volume da célula unitária em função da temperatura para as amostras C5, P7, P9 e P11

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na figura 4.6 estão apresentadas as imagens de MEV para a amostra C5 (a) com maior e (b) menor magnificação. A partir dessas imagens, observa-se partículas com morfologia assemelhando-se a paralelepípedos com uma boa uniformidade em seus tamanhos médios. Essa morfologia alongada propicia o surgimento de poros, devido a um agrupamento imperfeito dessas partículas quando formam grãos maiores. Essa característica é muito importante para aplicação em dispositivos de sensores de umidades, devido sua eficiência estar relacionada com a quantidade de poros.

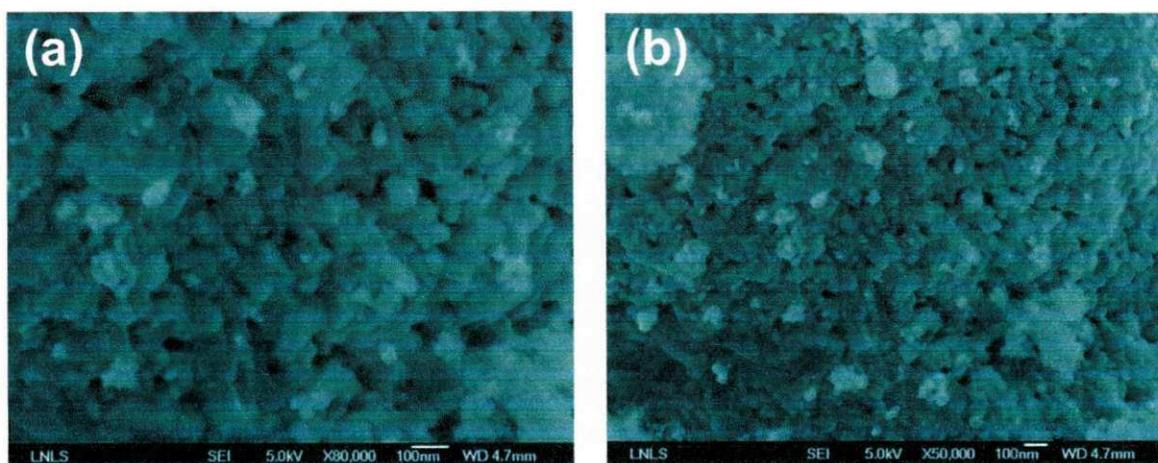


Figura 4.6 – Imagens de MEV para a amostra C5 (a) com maior e (b) menor magnificação

Na figura 4.7, está apresentado o histograma da distribuição estatística de tamanhos para a amostra C5. Devido à morfologia alongada as medições foram efetuadas a partir de comprimentos e larguras de várias partículas em diferentes imagens para mesma amostra. A função que melhor ajustou o histograma foi uma distribuição do tipo Gaussiana. Os tamanhos médios do comprimento e largura e suas dispersões estimados dos histogramas foram $T_{Comp} = 86$ nm e $\sigma_{Comp} = 24$ e $T_{Larg} = 48$ nm e $\sigma_{Larg} = 20$. Esse procedimento foi realizado com o auxílio de um software livre de análise de imagens, **ImageJ 1.45s** [59], para todas as amostras do trabalho.

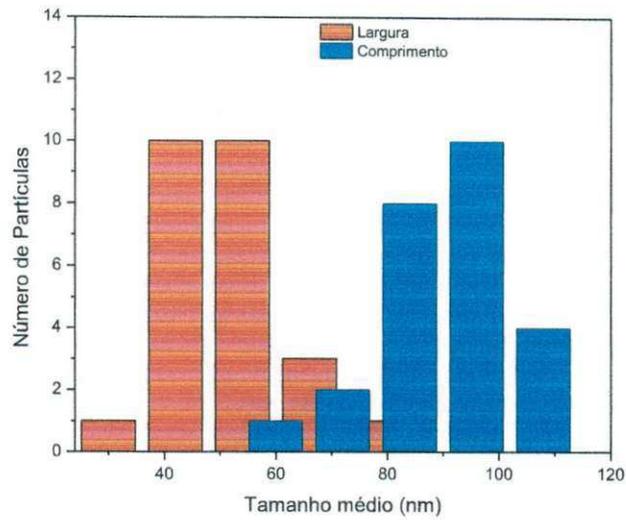


Figura 4.7 – Histograma da distribuição estatística de tamanhos médios do comprimento e largura para a amostra C5.

Na figura 4.8 estão apresentadas as imagens de MEV para a amostra P7 (a) com maior e (b) menor magnificação. A partir das imagens observa-se a existência de partículas com morfologia de quase esferas com boa uniformidade nos tamanhos médios. Percebemos nessas imagens um agrupamento que privilegia o surgimento de poros muito mais evidente que para a amostra C5.

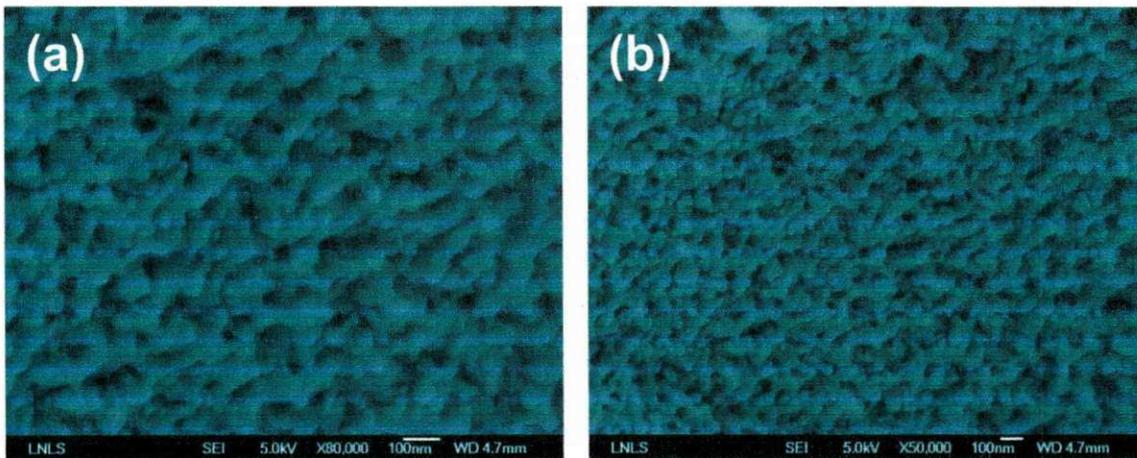


Figura 4.8 – Imagens de MEV para a amostra P7 (a) com maior e (b) menor magnificação

Na figura 4.9 está apresentado o histograma da distribuição estatística de tamanho para a amostra P7. A função que melhor ajustou o histograma foi uma distribuição do tipo Gaussiana. O tamanho médio de partícula e a dispersão estimadas do histograma foram $T = 35 \text{ nm}$ e $\sigma = 25$.

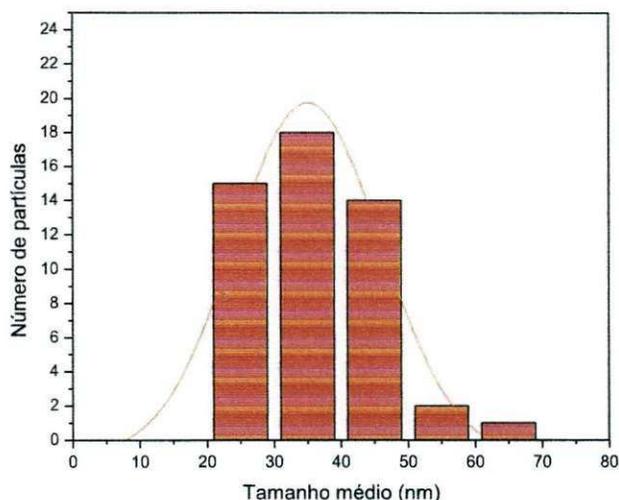


Figura 4.9 – Histograma da distribuição estatística de tamanhos para a amostra P7.

Na figura 4.10 estão apresentadas as imagens de MEV para a amostra P9 (a) com maior e (b) menor magnificação. Observa-se pelas imagens a existência de partículas com morfologia de quase-esferas, mas com uma grande coalescência que propicia a formação de grãos maiores. Essa coalescência pode estar associada à alta temperatura de calcinação, que é maior que para a amostra P7. Devido a essa formação de grãos maiores e irregulares, temos a formação de poros, que pode ser claramente observados nas imagens.

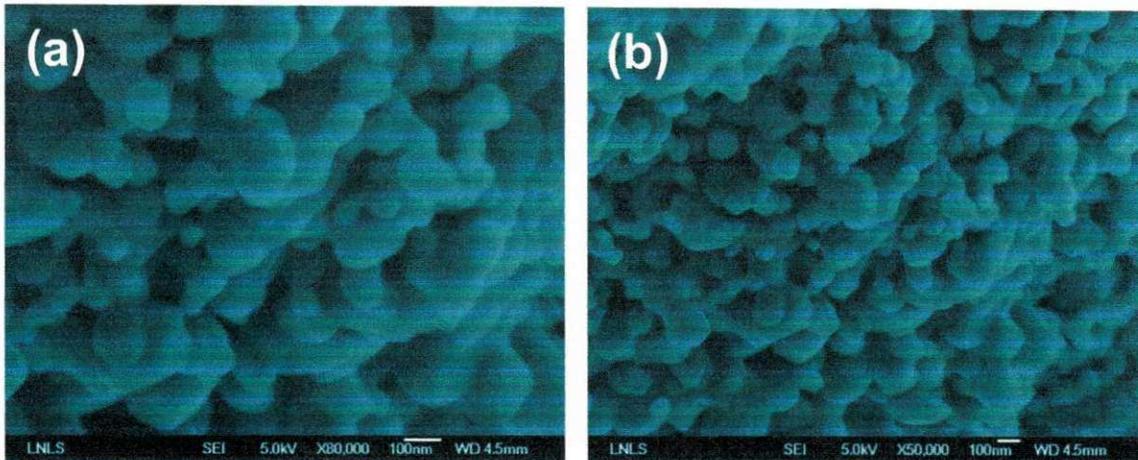


Figura 4.10 – Imagens de MEV para a amostra P9 (a) com maior e (b) menor magnificação.

Na figura 4.11 está apresentado o histograma da distribuição estatística de tamanho de partícula para a amostra P9. A função que melhor ajustou o histograma foi uma distribuição do tipo Gaussiana. O tamanho médio e a dispersão estimados do histograma foram $T = 84 \text{ nm}$ $\sigma = 42$.

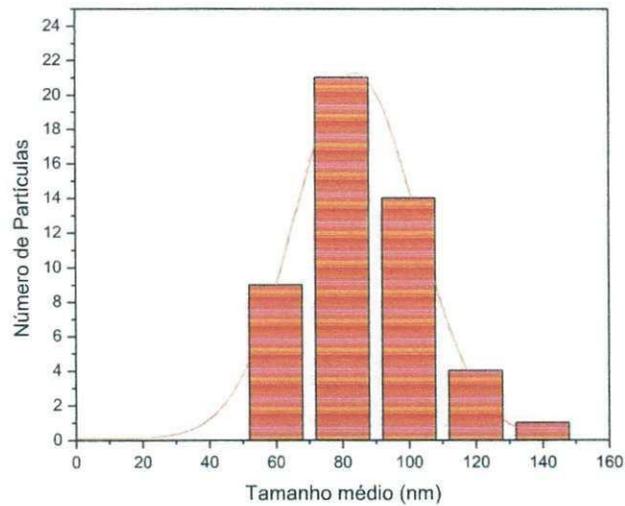


Figura 4.11 – Histograma da distribuição estatística de tamanho para a amostra P9.

Na figura 4.12 estão apresentadas as imagens de MEV para a amostra P11 (a) com maior e (b) menor magnificação. Observa-se pelas imagens a existência de grãos de tamanhos variados. Isso pode estar relacionado à temperatura de calcinação que é maior que as da amostra P7 e P9. Em adição aos resultados de DRX/Scherrer, podemos supor que esses grãos são formados por várias nanopartículas. Aparentemente, a temperatura de 1100°C não foi suficiente para formação de partículas grandes com apenas um único domínio cristalino. Observa-se também nas imagens a formação de poros, provavelmente relacionada à irregularidade na morfologia dos grãos que podem estar crescendo desordenados.

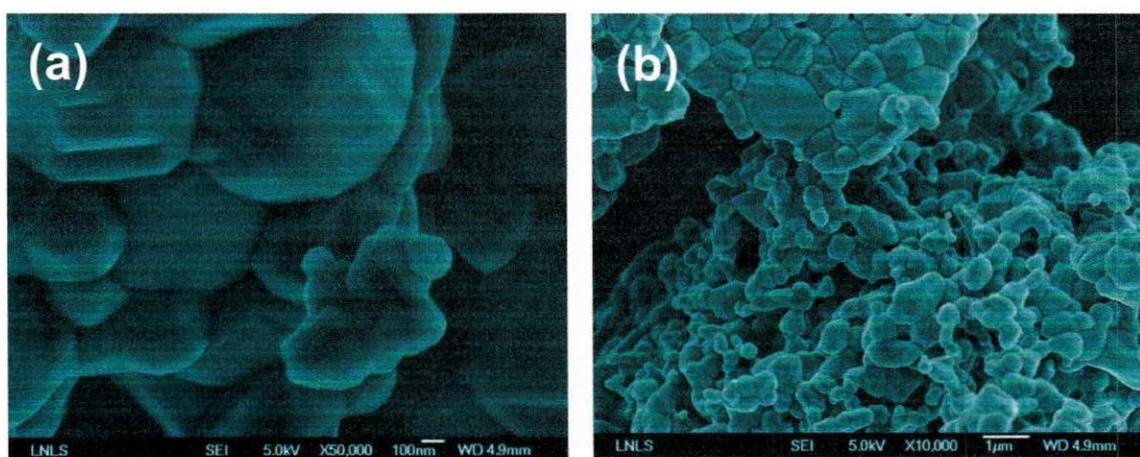


Figura 4.12 – Imagens de MEV para a amostra P11 (a) com maior e (b) menor magnificação.

Na figura 4.13 está apresentado o histograma da distribuição estatística de tamanhos de partícula para a amostra P11. A função que melhor ajustou os histogramas foi uma distribuição do tipo Gaussiana. O tamanho médio e a dispersão estimados do histograma foram $T=387$ nm e $\sigma=233$.

Os tamanhos médios estimados dos histogramas para as amostras C5, P7, P9 e P11 estão apresentados na tabela 4.2.

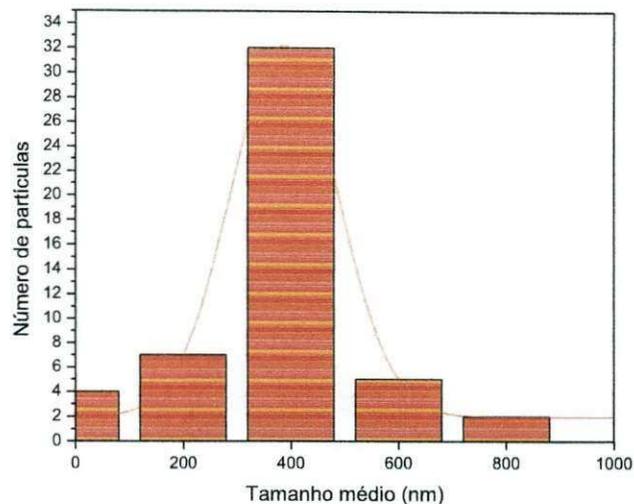


Figura 4.13 – Histograma da distribuição estatística de tamanho para a amostra P11

Tabela 4.2 – Distribuição estatística de tamanho médio para as amostras C5, P7, P9 e P11 calculadas a partir das imagens obtidas pelo MEV e tamanho médio de cristalito obtidos pela fórmula de Scherrer.

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm) para a NiFe_2O_4 por DRX	Tamanho médio e dispersão estimada dos histogramas			
		Comprimento (nm)	Dispersão do comprimento	Largura (nm)	Dispersão da largura
C5	19(1)	86	24	48	20
		Tamanho (nm)		Dispersão do tamanho	
P7	14(2)	35		25	
P9	17(1)	84		42	
P11	17(2)	387		233	

A divergência entre os tamanhos obtidos por DRX/Scherrer e MEV da tabela 4.2 está relacionada aos domínios das técnicas. As imagens de MEV são obtidas dos elétrons secundários gerados da interação do feixe eletrônico incidente e a amostra. Esses elétrons secundários gerados precisam escapar da amostra e atingir o detector para formar a imagem. Assim, só os elétrons gerados na superfície contribuem para a formação da imagem, ou seja o MEV vê partículas. Enquanto a fórmula de Scherrer leva em consideração a largura à meia altura dos picos de DRX obtendo assim o tamanho de cristalito, ou seja DRX vê cristalito.. .

Observa-se também que o aumento da temperatura de calcinação gera um aumento significativo no tamanho dos grãos de nanopartículas observados por MEV, provavelmente o aumento da energia térmica disponível favorecesse a coalescência entre as nanopartículas.

4.3 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

A figura 4.14 mostra as curvas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras C5, P7, P9 e P11. A partir das curvas obtidas por VSM, observam-se curvas com pouca área de histerese, alta magnetização e baixa coercividade, propriedades típicas de materiais magnéticos moles [13,60].

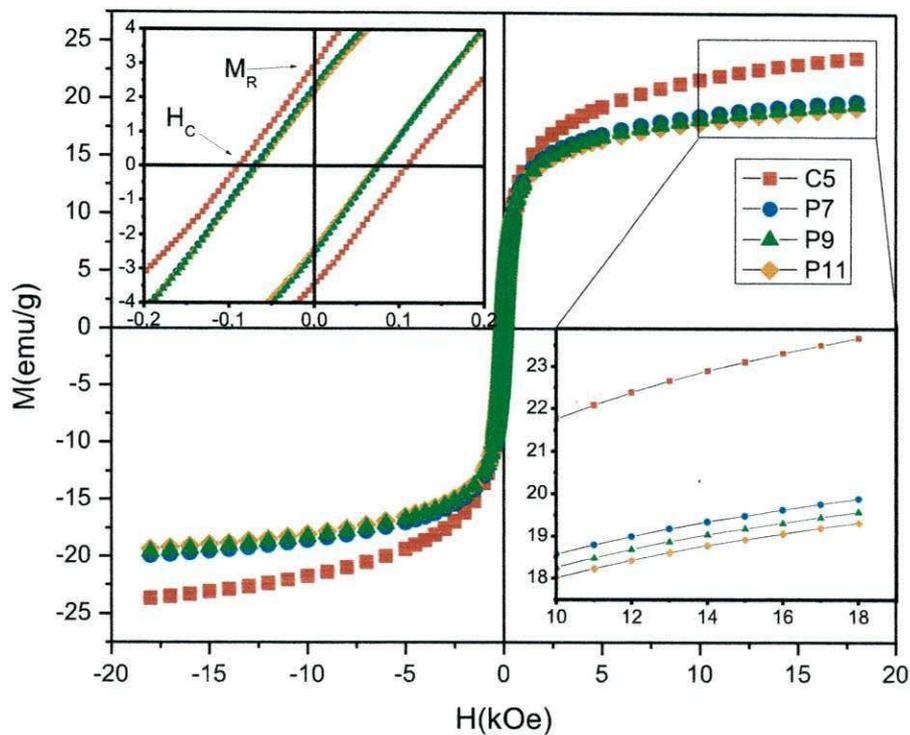


Figura 4.14 – Magnetização versus campo magnético a temperatura ambiente

A amostra C5 obtida pelo método de combustão apresentou a maior magnetização em 20kOe e maior campo coercivo dentre todas as amostras. Essa maior magnetização para a amostra C5, provavelmente se deve ao fato de apresentar uma concentração de 7% de NiO frente aos 24% presentes nas três amostras P7, P9 e P11, de acordo com a tabela 4.1. Adicionalmente, observa-se nas amostras do método Pechini uma diminuição da magnetização com o aumento do tamanho médio de grãos e de domínio cristalino. Os valores da magnetização a 20kOe, magnetização remanente M_r e campo coercivo H_C obtidos das curvas de histerese, estão apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos a partir das curvas de magnetização em função do campo aplicado obtidas por VSM para as amostras C5, P7, P9 e P11

AMOSTRA	$M_{(20kOe)}$ (emu/g)	M_R (emu/g)	H_c (Oe)
C5	23,6	2,95	87
P7	19,9	2,33	69
P9	19,6	2,18	67
P11	19,3	2,19	66

Dos resultados magnéticos, pode-se concluir que as amostras de Pechini não apresentam grandes variações, sugerindo que todas as amostras apresentam comportamento típico de materiais magnéticos moles como baixo campo coercivo e alta magnetização de saturação. Quanto a leve diminuição da magnetização de saturação das amostras do método Pechini com o aumento da temperatura de calcinação, é importante observar que o tratamento térmico induz crescimento de grãos e suavização das fronteiras de grão e cristalito, observados via DRX e MEV. Estas propriedades normalmente induzem um aumento na magnetização de saturação do sistema de nanopartículas, o que não é observado em nosso sistema. Este comportamento precisa ser investigado com maiores detalhes, como será observado na seção de perspectivas.

4.4 SENSORES DE UMIDADE

A figura 4.15 mostra as medidas de sensibilidade da adsorção e dessorção em termos da resistência elétrica versus umidade relativa na faixa de 20 a 91%. Adsorção é o fenômeno de condensação enquanto dessorção é o fenômeno de

evaporação. Quanto mais sensível à umidade, menor é a resistência elétrica [61]. Assim, o sensor produzido da amostra C5 na forma de pastilha C5-P foi menos sensível que na forma de filme fino C5-F tanto na adsorção quanto na dessorção. Isso se deve ao fato dos sensores em forma de pastilhas serem mais volumosos, resultando em um tempo maior para condensar o vapor de água quando expostos a umidade. Conseqüentemente, aumenta também o tempo de evaporação das moléculas de água oriundas do interior do material volumoso, enquanto que, nos filmes finos, o tempo é menor por serem menos espessos [62]. Os sensores obtidos pelo método de Pechini na forma de pastilha não foram testados, devido às amostras não possuírem resistência mecânica para serem manipuladas. Já na forma de filme fino, foram testadas apenas as amostras com as temperaturas de calcinação 700°C e 1100°C, P7-F e P11-F, respectivamente. Para a amostra P7-F foi observada a menor resistência elétrica entre todas as amostras, com uma magnitude de $0,033M\Omega$ com 91% umidade relativa (UR), conforme os dados apresentados na tabela 4.4. Essa maior sensibilidade pode estar relacionada ao fato da amostra P7-F apresentar grãos com morfologias quase esféricas de tamanho reduzido, comparada com a amostra P11. Isto proporciona maior área superficial e com isso mais sítios de adsorção de água, produzindo mais portadores de cargas para condução elétrica [61].

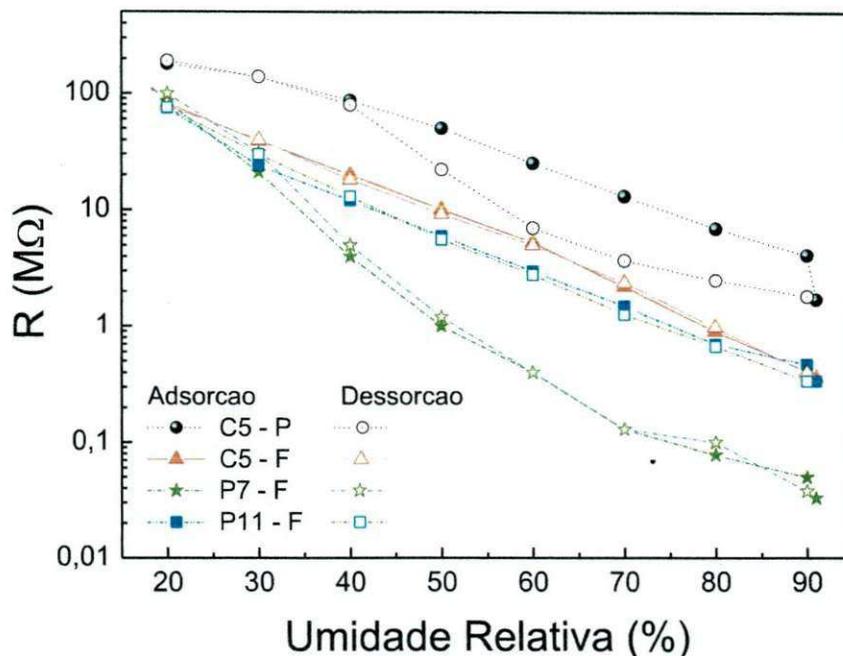


Figura 4.15 – Resistência Elétrica versus umidade relativa para as amostras.

Entre as figuras 4.16 e 4.17, observa-se que o menor tempo de resposta ocorreu para a amostra C5-F, devido esta apresentar grãos com maior tamanho médio de cristalito e mais agrupados, proporcionando menor área superficial e conseqüentemente formação de poros com menores volumes que facilitam a difusão de vapor de água. No entanto, apresenta maior tempo de recuperação, devido ao aprisionamento em pequenos poros dificultando a evaporação das moléculas condensadas [63]. É observado também que a amostra P7-7 apresentou menor tempo de recuperação, sugerindo que a amostra apresenta poros mais abertos facilitando a evaporação das moléculas condensadas no dispositivo de sensor de umidade.

Os valores obtidos nos testes das amostras como dispositivo de sensor de umidade estão apresentados na tabela 4.4.

Tempo de resposta = 22 s
Tempo de recuperacao = 360 s

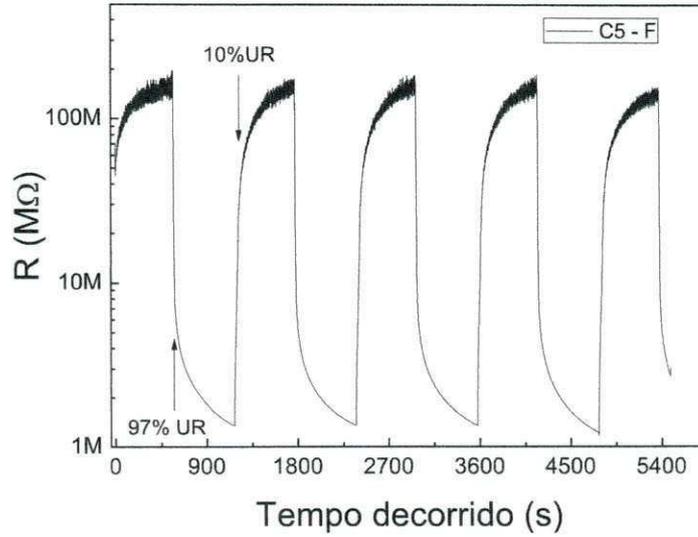


Figura 4.16 – Tempo de resposta e recuperação para o dispositivo de sensor na forma de filme da amostra C5-F.

Tempo de resposta = 30 s
Tempo de recuperacao = 180 s

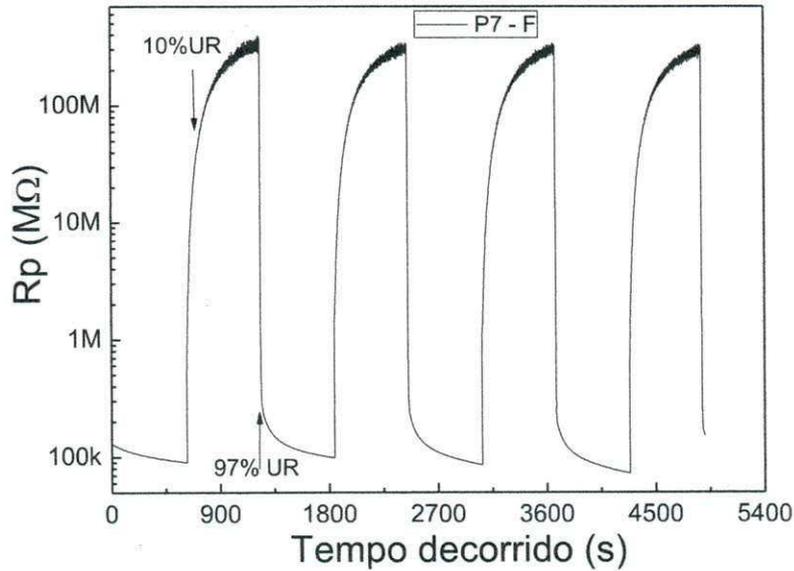


Figura 4.17 – Tempo de resposta e recuperação para o dispositivo de sensor na forma de filme da amostra P7-F.

Tabela 4.4 – Dados da resistência elétrica versus umidade relativa e tempo de resposta e recuperação das amostras testada como dispositivo de sensor de umidade.

AMOSTRA	Tempo de resposta (s)	Tempo de recuperação (s)	Resistência de 20 para 91%UR (MΩ)
C5	22	360	82 - 0,36
P7	30	180	85 - 0,033
P9	-	-	-
P11	40	320	75 - 0,34

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de ferrita de níquel e óxido de níquel pelos métodos da reação de combustão e método Pechini. Foram realizadas caracterizações estruturais através de DRX juntamente com refinamento Rietveld, onde foi possível identificar a presença da fase cristalina da ferrita de níquel e uma pequena concentração da fase cristalina do óxido de níquel, assim como determinar os valores para os parâmetros de rede.

O método da reação de combustão mostrou-se atraente para a obtenção das partículas de ferrita de níquel e óxido de níquel por ser de baixo custo, rota química simples, pequenos intervalos de tempo e de tratamento térmico, apresentar morfologia definida, dimensões nanométricas e controle na dispersão de tamanho dos grãos formados, confirmados por DRX e MEV. Elas apresentaram alta magnetização em 20kOe e apresentam um pequeno tempo de resposta na aplicação como dispositivo de sensor de umidade.

O método Pechini mostrou ser também eficiente, para a obtenção das nanopartículas de ferrita de níquel e óxido de níquel por ser de rota química simples, por produzir partículas com domínios cristalinos reduzidos, exibir morfologia de quase-esferas para os grãos formados e um bom controle dessas propriedades com a temperatura de calcinação. As nanopartículas obtidas pelo método Pechini apresentaram magnetizações em 20kOe e campos coercivos menores que os observados na amostra produzida pelo método da reação de combustão, por apresentarem concentrações de aproximadamente 24% NiO, frente aos 7% da amostra produzida pelo método da combustão. Observa-se nas amostras do método Pechini uma leve diminuição da magnetização de saturação com o aumento do tamanho médio de grãos e de domínio cristalino.

A amostra obtida pelo método Pechini a 700°C foi a que apresentou maior sensibilidade à umidade e menor tempo de recuperação nos testes como dispositivo de sensor de umidade entre as outras amostras que estudamos.

Podemos afirmar que os sensores testados com nanopartículas de ferrita de níquel obtiveram bons resultados. O método Pechini se destacou como sendo o

mais eficaz para a obtenção dessas nanopartículas para aplicação em dispositivos de sensores de umidade frente ao método da reação de combustão.

Além dos resultados apresentados aqui, estão sendo estudados os comportamentos magnéticos das amostras para entender melhor o fato das amostras obtidas pelo método Pechini apresentarem uma diminuição na magnetização com o aumento do tamanho médio de partícula e coalescência. O grupo também está desenvolvendo nanopartículas com diferentes porcentagens de NiO, afim de estudar o fenômeno de *Exchange bias*.

Em termos mais gerais, este trabalho confirma certas habilidades adquiridas pelo Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais Magnéticos da UFCG recentemente criado. Além disso, o trabalho reforça a cooperação científica existente entre a Unidade Acadêmica de Física da UFCG, a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG e o Departamento de Física da UFPE.

REFERÊNCIAS

- [1] Huber, D. L. Synthesis, Properties and Applications of Iron Nanoparticles. **Nano micro small**. v. 1, n. 5, p. 482-501, 2005.
- [2] CÂMARA, M. S. C. **Síntese e Caracterização a Nível Nanométrico da Fase $\text{Li}_2(\text{M})\text{Ti}_3\text{O}_8$, $\text{M}=\text{Zn}$, Co e Ni pelo Método Pechini**. 114 p. Tese (Doutor em Físico – Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [3] PAULO, E. G. **Síntese e Caracterização de Ferrita de Níquel e Zinco Nanocristalina por Combustão, para Aplicação em Compósito Elastomérico Absorvedores de Microondas**. 92 p. Dissertação (Mestre em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- [4] RANE, K. S.; VERENKAR, V. M. S.; SAWANT, P. Y., Hydrazine method of synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ useful in ferrites preparation. Part IV – preparation and characterization of magnesium ferrite, MgFe_2O_4 from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained from hydrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylato-hydrazinates. **Journal of Material Science** 10, p. 133-140, 1999.
- [5] COSENTINO, I. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILO, R. The influence of Fe_2O_3 in the humidity sensor performance of $\text{ZrO}_2:\text{TiO}_2$ -based porous ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, p. 407-414, 2007.
- [6] FU, G.; CHEN, H.; CHEN, Z.; ZHANG, J.; KOHLER, H. **Sens. Actuators B**, v. 81, p. 308, 2002.
- [7] NOVAK, M. A. **Introdução ao Magnetismo**. Palestra apresentada a II Escola Brasileira de Magnetismo, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
- [8] SANTOS, P. C. L. **Propriedades Magnéticas do Modelo de Hubbard com Saltos Eletrônicos de Longo Alcance**. 91 p. Dissertação (Mestre em Física) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2004.
- [9] SILVEIRA, C. A. **Desenvolvimento de compósito ternário como atuador magneto-eleto-mecânico para aplicações biomédicas**. 75 p. Dissertação (Mestre em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

- [10] RIBEIRO, G. A. P. As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 22, n. 3, p. 299-305, set., 2000.
- [11] MUSSOI, F. L. R. **Fundamentos de eletromagnetismo**. Versão 3.3. Florianópolis: Cefet / SC, 2007. 142 p.
- [12] SILVA, M. G. **Assimetria no gap dos supercondutores de altas temperaturas**. 78 p. Dissertação (Mestre em Física) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2009.
- [13] SINNECKER, J. P. Materiais magnéticos duros e materiais ferromagnéticos amorfos. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, São Paulo, v. 22, n. 3, p. 396-405, set., 2000.
- [14] KNOBEL, M. Aplicações do magnetismo. **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 36, n. 215, p. 18-26, maio, 2005.
- [15] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2009. 544 p.
- [16] BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Kluwer, 2003. 182 p.
- [17] TRAVERSA, E. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 23, p. 135-156, 1995.
- [18] ARAI, H.; SEIYAMA, T.; in: GÖPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J.N. (eds.), **Sensors: A Comprehensive Survey**, Vol. 3, VCH, Weinheim, Ch. 20, pp. 981-1012, 1992.
- [19] BONVILLE, P.; TULLIANI, J.M. Influence of the dopants on the electrical resistance of hematite-based humidity sensors. **Ceramics International**, v. 31, p. 507-514, 2005.
- [20] ROCHA, K. O.; ZANETTIA, S. M. Structural and properties of nanocrystalline WO_3/TiO_2 -based humidity sensors elements prepared by high energy activation. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 157, p. 654-661, 2011.

- [21] YANG, H.; ZHANG, D.; WANG, L. Synthesis and characterization of tungsten oxidedoped titania nanocrystallites, **Mater. Lett.** v. 57, p. 674–678, 2002.
- [22] SUN, A.; HUANG, L.; LI, Y. Study on humidity sensing property based on TiO₂ porous film and polystyrene sulfonic sodium. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 139, p. 543-547, 2009.
- [23] YAMAZOE, N.; SHIMIZU, Y. Humidity sensors: principles and applications. **Sens. Actuators**, v. 10, p. 379–398, 1986.
- [24] KULWICK, B. M. Humidity sensors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, p. 697–708, 1991.
- [25] MUTHURANI, S.; BALAJI, M.; GAUTAM, S.; CHAE, K. H.; SONG, J. H.; PADIYAN, D. P.; ASOKAN, K. Magnetic and humidity sensing properties of nanostructured Cu_xCo_{1-x} Fe₂O₄ synthesized by auto combustion technique. **arXiv:1006.0083v1 [cond-mat.mtrl-sci]**, Jun 2010.
- [26] GADKARI, A. B.; SHINDE, T. J.; VASAMBEKAR, P. N. Ferrite Gas Sensors. **IEEE Sensors Journal**, v. 11, n. 4, April, 2011.
- [27] REDDY, C. V. G.; MANORAMA, S. V.; RAO, V. J. "Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite," **Sens. Actuators B**, v. 55, n. 1, p. 90–95, April, 1999.
- [28] REDDY, C. V. G.; MANORAMA, S. V.; RAO, V. J. Preparation and characterization of ferrites as gas sensor materials. **Journal of materials science letters**, v. 19, p. 775-778, 2000.
- [29] ARAI, H.; SEIYAMA, T.; in: GÖPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J.N. (eds.), **Sensors: A Comprehensive Survey**, Vol. 3, VCH, Weinheim, 1991.
- [30] KINGERY, W. D.; BOWGEN, H. K.; UHIMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1976. 1032 p.
- [31] EVANS, A. G. "Structural Reliability: A processing – dependent phenomenon". **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 65, p. 127, 1982.

[32] NEIVA, L. S. **Síntese de Catalisadores de Cu/CeO₂ para utilização na oxidação preferencial do CO (PROX)**. 115 p. Tese (Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais) – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

[33] KIMINAMI, R. H. G. A.; FOLZ, D. C.; CLARK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. **Ceramic Bulletin**. v. 70, n. 3, p. 63-67, 2000.

[34] COSTA, A. C. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn**. Tese (Doutor em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

[35] CHYI-CHING HWUANG, TSUNG-YUNG WU, JUN WAN, JIH-SHENG TSAI, Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. **Material Science and Engineering B**, v. 111, p. 49-56, 2004.

[36] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxide mixture. **Combustion and Flame**. v. 40, p. 71-79, 1981

[37] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent 3.330.697, 1967

[38] KAKIHANA, M.; OKUBO, T.; ARIMA, M.; NAKAMURA, Y. Polymerized Complex Route to the synthesis of Pure SrTiO₃ at Reduced Temperatures: Implication for Formation of Sr-Ti Heterometallic Citric Acid Complex. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 12, n. 2, p. 95-109, 1998.

[39] SINGH, K. A.; PATHAK, L. C.; ROY, S. K. Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate–citrate process. **Ceramics International**. v. 33, n. 8, p. 1463–1468, 2007.

[40] KESSLER, V. G.; SPIJKSMA, G. I.; SEISENBAEVA, G. A.; HÅKANSSON, S.; BLANK, D. H. A.; BOUWMEESTER, H. J. M. New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 40, n. 2-3, p. 163-179, 2006.

- [41] SHIMIDT, H. Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 40, n. 2-3, p. 115-130, 2006.
- [42] LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition. **Ceramic International**. v. 21, n. 3, p. 143-152, 1995.
- [43] GAMA, L. **Síntese e Caracterização do Espinélio Zn₇Sb₂O₁₂ Dopado com Níquel**. p. 51. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.
- [44] SASAKI, J. M.; BLEICHER, L. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. Disponível em <[http://www.raiosx.ufc.br/site/?page id=296](http://www.raiosx.ufc.br/site/?page%20id=296)>. Acesso em: 6 Jul. 2012.
- [45] MOURA, K. O. **Efeito do dopante nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de Ni_{1-x}A_xO (A=Fe e Cr)**. 63 p. Dissertação (Mestre em Física) – Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2012.
- [46] MENESES, C. T. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-x**. 126 p. Tese (Doutor em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- [47] ANTONIO, S. G. **Aplicação do método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio Ni_{1.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ preparado por reação de combustão**. 102 p. Dissertação (Mestre em ciências e tecnologia de materiais) – Faculdade de ciências de Bauri, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- [48] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1974
- [49] CAMACHO, C. S. **Produção por plasma de nanotubos alinhados e sua aplicação em sensores de gases**. Tese – PUC-RIO, 2008.
- [50] DUARTE, L. C.; JUCHEN, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros. **Revista Pesquisas em Geociências (UFRGS)**. Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

[51] MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

[52] BARBOSA, G. F. **Sínteses e Caracterizações Estruturais, Magnéticas e Estabilidade Térmica das ligas $Fe_{64}Co_7Nd_3Zr_6B_{20}$ e $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$** . 158 p. Tese (Doutor em Ciências de Materiais) – Unidade de Ciências de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

[53] CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; PROBST, L. F. D.; LONGO, E. Nanopartículas Catalisadoras Suportadas por Materiais Cerâmicos. **Journal Materials Research**. v. 48, n. 1, p. 1-17. 2002.

[54] MANZANI, D. **Preparação por rota química de filmes finos e pós nanoparticulados de TA205 para aplicação como sensor de umidade**. 91p. Dissertação (Mestre em ciências e tecnologia de materiais e sensores) – INPE, São José dos Campos, 2010.

[55] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA-SANTOS, C. O. **J. Appl. Cryst.** v. 33, p. 1189. 2000.

[56] YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T. S.; PAIVA-SANTOS, C. O. **J. Appl. Crystallogr.** v. 28, p. 366. 1995.

[57] TSUKIMURA, K.; SASAKI, S.; KIMIZUKA, N. **Jpn. J. Appl. Phys. Parte 1**, 36, 3609. 1997.

[58] WIES, S.; EYSEL, W.; **Mineral – Petrograph. Institut der Universitaet Heidelberg**, Germany, 1992.

[59] Software livre. **ImageJ 1.45s**. Disponível em <<http://www.baixaki.com.br/download/imagej.htm>>. Acesso em: 17 Jun. 2012.

[60] RESENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 546 p.

[61] CHOU, K. S.; LEE, T. K.; LIU, F. J. **Sensors and Actuators B**, v. 56, p. 106-111, 1999.

[62] KAMBLE, R. B.; MATHE, V. L. **Sensors and Actuators B**, v. 131, p. 205-209, 2008.

[63] KOTNALA, R. K.; SHAH, J.; SINGH, B.; KISHAN, H.; SINGH, S.; DHAWAN, S. K.; SENGUPTA, A. **Sensors and Actuators B**, v. 129, p. 909-914, 2008.