



UNIVERSIDADE

ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Raul Rodrigues Mello

Desenvolvimento de Sensores de
Gases à base de Ferritas do Tipo
 MFe_2O_4 (M = Mn, Zn e Ni)

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Suzana Nóbrega de Medeiros

Maringá - PR

2008



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Raul Rodrigues Mello

**Dissertação apresentada à Universidade Estadual
de Maringá como requisito para a obtenção do
título de Mestre em Física.**

**Orientadora: Prof^a.Dr^a. Suzana Nóbrega
de Medeiros**

Maringá - PR

2008

DEDICO ESTE TRABALHO

A minha esposa Mara, ao meu filho Guilherme, a minha cunhada Rosana, e aos meus familiares, que me acompanharam e me incentivaram em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A professora Dr^a. Suzana Nóbrega de Medeiros, pela orientação e paciência durante a elaboração deste trabalho, à minha colega de laboratório Rosimeire Bemvides Zampiere, por seu auxílio, sempre importante, ao professor Wilson Ricardo Weinand, pelo apoio dado durante o decorrer deste trabalho, e a todos os colegas de laboratório do Grupo de Materiais Especiais do DFI, pelo auxílio fornecidos sempre que solicitado.

“A mente que se abre a
uma nova idéia jamais voltará
ao seu tamanho original”.

(Albert Einstein)

RESUMO

Ferritas são uma classe de compostos químicos com fórmula AB_2O_4 , onde A e B representam vários cátions metálicos, geralmente incluindo o ferro. Estes materiais cerâmicos são usados em magnetos permanente, meios de gravação magnética de alta densidade e como sensores de gases. Compostos do tipo MFe_2O_4 (M = Mn, Ni, Zn) foram preparados variando o tempo de moagem (1h, 3h, 6h e 9h) e usando um moinho vibratório, com vaso e bolas de aço endurecido, sob atmosfera de argônio. Os pós como-moídos foram estruturalmente caracterizados por difratometria de raios X, a temperatura ambiente. Em todos os difratogramas de raios X, um alargamento nos picos de difração foram observados, revelando uma forte redução no tamanho de partículas dos produtos moídos. As figuras de difração de raios X das amostras moídas por 6 h e 9 h mostraram que a fase ferrita é a principal fase em todas as amostras. Termoeletroresistometria (TER) consiste na medida da resistência elétrica em função da temperatura. TER mostrou que as amostras são sensíveis aos gases metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

Palavras-Chave: Sensor de gás. Termoeletroresistometria. Moagem de alta energia. Difração de raios X.

ABSTRACT

Ferrites are a class of chemical compounds with the formula AB_2O_4 , where A and B represent various metal cations, usually including iron. These ceramic materials are used for permanent magnets, high density magnetic recording media and gas sensors. Compounds of the type MFe_2O_4 ($M = Mn, Ni \text{ e } Zn$) were prepared varying the milling time (1h, 3h, 6h and 9h) and using a shaker mill, with vial and balls of hardened steel, under argon atmosphere. The as-milled powders were structurally characterized by X-ray diffraction, at room temperature. In all X-ray diffraction patterns, a broadening of the diffraction peaks was observed, revealing the strong particle size reduction of the milled products. The X-ray diffraction patterns of the samples milled for 6 h e 9 h showed that the ferrite phase is the main phase in all the samples. Thermoelectroresistometry (TER) consists on the measure of the electric resistance in function of the temperature. TER showed that the samples are sensitive to methane gas (CH_4) and carbon dioxide (CO_2).

Keywords: Gas sensor. Thermoelectroresistometry. High-energy ball mill. X-Ray diffraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação de um sensor eletroquímico	15
Figura 2.2	Mecanismo de oxidação e redução de um sensor eletroquímico..	15
Figura 2.3	Representação de uma membrana hidrofóbica	16
Figura 2.4	Esquema de um sensor catalítico	17
Figura 2.5	Esquema de um sensor fotoiônico	19
Figura 2.6	Sensor de estado sólido desenvolvido pela IST em 1972	20
Figura 2.7	Representação de um espinélio normal, e um inverso	22
Figura 2.8	Fotografia de um espinélio de $MgAl_2O_4$	22
Figura 2.9	Estrutura da ferrita de manganês	23
Figura 2.10	Representação das estruturas tetraédrica e hexaédrica da Ferrita de manganês	23
Figura 2.11	Estrutura da ferrita de Níquel, espinélio normal e inverso	24
Figura 3.1	Ilustração de moagem no interior de um vaso em um	30
	Moinho de alta energia	
Figura 3.2	Moinho planetário e dinâmica de moagem	31
Figura 3.3	Moinho de alta energia SPEX 8000	32
Figura 3.4	Primeira radiografia registrada por Roentgen	34
Figura 3.5	Ilustração do espectro eletromagnético	35
Figura 3.6	Ilustração do Tubo de geração de raios x	37
Figura 3.7	Diagrama esquemática de um difratômetro de raios x	38
Figura 3.8	Difração de raios x por planos de átomos	40
Figura 3.9	Esquema do espectro do Molibdenium	42
Figura 3.10	Níveis de energia atômico, emissão excitação	43
Figura 3.11	Ilustração do sistema utilizado para o aquecimento da	45
	Amostra	
Figura 3.12	Ilustração do sistema de aquecimento com resistência	46
	Em paralelo	
Figura 3.13	Ilustração da cúpula, da entrada e saída de gases	47
Figura 3.14	Conexões e válvulas que regulam a entrada e saída dos	48
	Gases	

Figura 3.15	Sistema de aquecimento e de armazenamento de dados	49
Figura 4.1	Difratograma de raio-x, manganês, moagem 1h	51
Figura 4.2	Difratograma de raio-x, manganês, moagem 3h	51
Figura 4.3	Difratograma de raio-x, manganês, moagem 6 h	52
Figura 4.4	Difratograma de raio-x, manganês, moagem 9 h	52
Figura 4.5	Difratograma de raio-x, comparação geral das amostras	53
	De manganês	
Figura 4.6	Difratograma de raio-x, zinco, moagem 1 h	55
Figura 4.7	Difratograma de raio-x, zinco, moagem 3h	55
Figura 4.8	Difratograma de raio-x, zinco, moagem 6 h	56
Figura 4.9	Difratograma de raio-x, zinco, moagem 9 h	56
Figura 4.10	Difratograma de raio-x, comparação geral das amostras	57
	De zinco	
Figura 4.11	Difratograma de raio-x, níquel, moagem 1 h	59
Figura 4.12	Difratograma de raio-x, níquel, moagem 3h	59
Figura 4.13	Difratograma de raio-x, níquel, moagem 6 h	60
Figura 4.14	Difratograma de raio-x, níquel, moagem 9 h	60
Figura 4.15	Difratograma de raio-x, comparação geral das amostras	61
	De níquel	
Figura 4.16	Medidas TER amostra com manganês, moagem 3 h	63
Figura 4.17	Sensibilidade amostra com manganês, moagem 3h	63
Figura 4.18	Medidas TER amostra com manganês, moagem 6 h	64
Figura 4.19	Sensibilidade amostra com manganês, moagem 6h	64
Figura 4.20	Medidas TER amostra com manganês, moagem 9 h	65
Figura 4.21	Sensibilidade amostra com manganês, moagem 9h	65
Figura 4.22	Medidas TER amostra com zinco, moagem 3 h	67
Figura 4.23	Sensibilidade amostra com zinco , moagem 3h	68
Figura 4.24	Medidas TER amostra com zinco, moagem 6 h	68
Figura 4.25	Sensibilidade amostra com zinco, moagem 6h	69
Figura 4.26	Medidas TER amostra com zinco, moagem 9 h	69
Figura 4.27	Sensibilidade amostra com zinco, moagem 9h	70
Figura 4.28	Medidas TER amostra com níquel, moagem 3 h	72
Figura 4.29	Sensibilidade amostra com níquel , moagem 3h	72
Figura 4.30	Medidas TER amostra com níquel, moagem 6 h	73

Figura 4.31	Sensibilidade amostra com níquel, moagem 6h	73
Figura 4.32	Medidas TER amostra com níquel, moagem 9 h	74
Figura 4.33	Sensibilidade amostra com níquel, moagem 9h	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Sensores	13
2.1.1	Tipos de sensores.....	13
2.1.1.1	Sensores eletroquímicos	14
2.1.1.2	Sensores catalíticos	16
2.1.1.3	Sensores de gás por fotoionização.....	18
2.1.1.4	Sensores de estado sólido	19
2.2	Ferritas	21
2.2.1	Ferrita de manganês	23
2.2.2	Ferrita de zinco	24
2.2.3	Ferrita de níquel	24
2.3	Preparação das ferritas	24
2.3.1	Moagem de alta energia	25
2.3.2	Sinterização	26
2.3.3	Processo hidrotermal	26
2.3.4	Processo de co-precipitação	26
2.4	Sensibilidade das ferritas	27
2.4.1	Sensibilidade ferrita de níquel.....	27
2.4.2	Sensibilidade ferrita de zinco	28
2.4.3	Sensibilidade ferrita de manganês	28
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1	Preparação das amostras	30
3.2	Caracterização das amostras	34
3.2.1	Difração de raios X	34

3.2.1.1 Raios X	34
3.2.1.2 Radiação eletromagnética	35
3.2.1.3 Produção de raios X	36
3.2.1.4 Detecção de raios X	37
3.2.1.5 Difração de raios X	39
3.2.1.6 Características do espectro e absorção	41
3.2.1.7 Filtros	44
3.2.2 Termoresistometria	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Difrátogramas de raios X	50
4.1.1 Difrátogramas de raios X – amostras de manganês	50
4.1.2 Difrátogramas de raios X – amostras de zinco	54
4.1.3 Difrátogramas de raios X – amostras de níquel	58
4.2 Sensibilidade	62
4.2.1 TER – Amostras com manganês	62
4.2.2 TER – Amostras com zinco	67
4.2.3 TER – Amostras com níquel	71
5 CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, sensores que detectam gases em ambientes fechados ou controlam a emissão de gases poluentes para a atmosfera, tornaram-se uma ferramenta indispensável ao bem estar do ser humano e ao equilíbrio ecológico. Os sensores de detecção de gases já são utilizados há décadas em refinarias de petróleo, em siderúrgicas e em indústrias químicas e recentemente em estabelecimentos comerciais e em residências, onde podem alertar sobre vazamentos de gases provenientes de sistemas de aquecimento. Os tipos de sensores mais utilizados são os eletroquímicos, catalíticos, infravermelhos, foto-ionização e os de estado sólido. Estes sensores podem detectar gases como o dióxido e o monóxido de carbono, GLP, metano, vapores de álcool, ou seja, gases que contribuem para a poluição da atmosfera e arrefecimento do efeito estufa em nosso planeta.

A literatura mostra grandes avanços no estudo de sensores de estado sólido utilizando materiais nanoestruturados, fabricados a partir de misturas de óxidos e ferritas.

O objetivo do presente trabalho é estudar a viabilidade do uso de ferritas nano ou microestruturadas, produzidas a partir da mistura de óxidos, como sensor de gás de estado sólido. Para tanto, ferritas do tipo MFe_2O_4 ($M = Mn, Zn$ e Ni) foram preparadas via moagem de alta-energia dos pós-precursores hematita (Fe_2O_3) com óxidos de manganês (MnO), zinco (ZnO) e níquel (NiO), respectivamente. Os produtos da moagem foram caracterizados por difratometria de raios X e termoeletroresistometria. Assim, as fases resultantes foram determinadas e as sensibilidades, em função da temperatura, das ferritas e/ou mistura de óxidos aos gases metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) foram investigadas.

Este trabalho foi dividido em 5 capítulos. O capítulo 02 é dedicado à revisão bibliográfica sobre ferritas e sensores de gases. Os procedimentos experimentais são abordados no capítulo 03. Os resultados e discussão dos mesmos serão apresentados no capítulo 04. E o capítulo 05 é dedicado às conclusões deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SENSORES

Na natureza existem vários tipos de gases, que podem ser nocivos ou não a saúde humana ou do planeta. Quando o homem passou a trabalhar em recintos mais fechados, tornou-se necessário medir e acompanhar a presença ou emissão de gases, pois muitos gases são usados em grande escala em indústrias como matéria prima e em residências como combustível para aquecedores. O monitoramento destes ambientes é necessário para que a concentração de gases não seja prejudicial ou mesmo letal aos trabalhadores ou usuários de aquecedores. Deve-se salientar também a importância do controle de emissão de gases poluentes em nossa atmosfera a fim de evitar o chamado efeito estufa e suas consequências.

Os dispositivos utilizados nestes monitoramentos são os sensores, que devem monitorar de forma seletiva e quantitativa a presença de gases em um ambiente. É claro que nenhum sensor é totalmente seletivo a um único tipo de gás, para que a seletividade aumente deve-se utilizar técnicas analíticas para identificar gases. Estas técnicas embora eficazes utilizam equipamentos grandes e em sua maioria necessitam de um operador bem treinado, o que torna algumas técnicas excessivamente caras, e sendo assim, não vantajosas do ponto de vista comercial.

Pode-se dizer que um sensor de gás é um dispositivo que detecta moléculas de gases produzindo um sinal elétrico compatível com a concentração do gás em um determinado ambiente. A leitura dessa concentração será feita de acordo com a necessidade do local, ou seja, o equipamento pode medir quantitativamente ou qualitativamente a concentração de um único gás ou de diversos gases ao mesmo tempo (CHOU, 2000).

2.1.1 Tipos de sensores

Existem vários tipos de sensores sendo utilizados atualmente, em várias áreas, há sensores para monitoramento de batimentos cardíacos, sensores de presença, sensores de temperatura entre outros, isto significa que a escolha do tipo de sensor utilizado deve claro contemplar o objeto de medida, neste caso os gases.

Os tipos de sensores mais adequados e largamente utilizados para proteção contra gases combustíveis e tóxicos na área da qualidade do ar e segurança são apresentados a

seguir: eletroquímicos; catalíticos de gases combustíveis; de fotoionização; e do estado sólido (CHOU, 2000)

Deve-se lembrar que estes detectores de gás não apresentam exclusivamente uma seletividade a um único gás. Normalmente estes sensores detectam algumas famílias de gases, sendo assim, é importante notar que um sensor normalmente não distingue a fumaça causada pela queima de algum material, ou a fumaça relacionada ao cozimento de um alimento (PONZONI, 2007). É possível tornar a seletividade maior quando se utiliza um filtro químico com o objetivo de detectar exatamente um certo gás.

2.1.1.1 Sensores Eletroquímicos

Quando começaram a ser utilizados os sensores eletroquímicos eram grandes e pesados e tinham uma função bem específica, monitorar níveis de oxigênio. Com o avanço das técnicas utilizadas na construção destes dispositivos, eles ficaram menores, mais leves e mais seletivos. No início das pesquisas os sensores eletroquímicos deviam ter uma boa condutividade, boa estabilidade química perante processos redox em solução e larga faixa de potencial de trabalho. Estes processos devido aos avanços tecnológicos perderam importância, abrindo espaço para a necessidade do trabalho com superfícies seletivamente reativas, que proporcionavam resultados mais favoráveis (LOWINSOH, 2006).

As superfícies seletivamente reativas dependem, é claro, do tipo de material que é construído. O sensor que deve conter sempre: os eletrodos de detecção, composição do eletrólito e a porosidade das membranas utilizadas

Os sensores eletroquímicos operam reagindo com o gás a ser detectado, produzindo um sinal elétrico proporcional à concentração do gás (CHOU, 2000).

Um sensor eletroquímico deve possuir um eletrodo de detecção e um eletrodo reagente, entre os quais deve existir uma película denominada de eletrólito. Sendo assim quando o gás penetra no sensor, irá reagir com o eletrodo reagente sofrendo um processo de oxidação e redução. Com o resistor conectado transversalmente entre os eletrodos, uma corrente que deve ser proporcional à concentração de gás, passa entre o ânodo e o cátodo. A concentração do gás pode ser medida através desta intensidade de corrente elétrica. (PONZONI, 2007).

É importante salientar que mudanças na temperatura alteram sensivelmente os sensores eletroquímicos, devido a este fato deve-se tentar sempre manter a temperatura estável.

As figuras 2.1 e 2.2, ilustram o funcionamento do sensor eletroquímico.

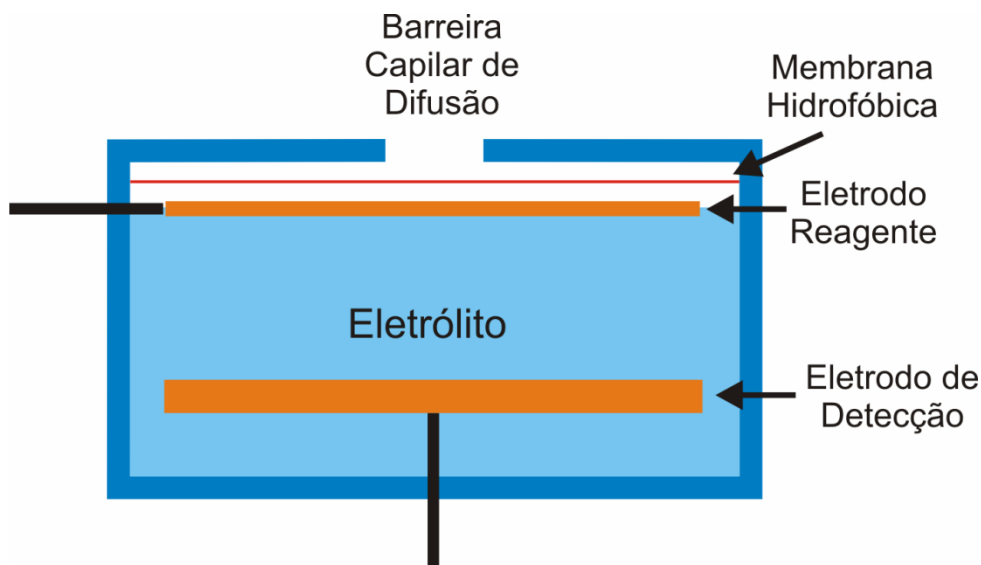


Figura 2.1: Esquema de um sensor eletroquímico típico.(PONZONI, 2007)

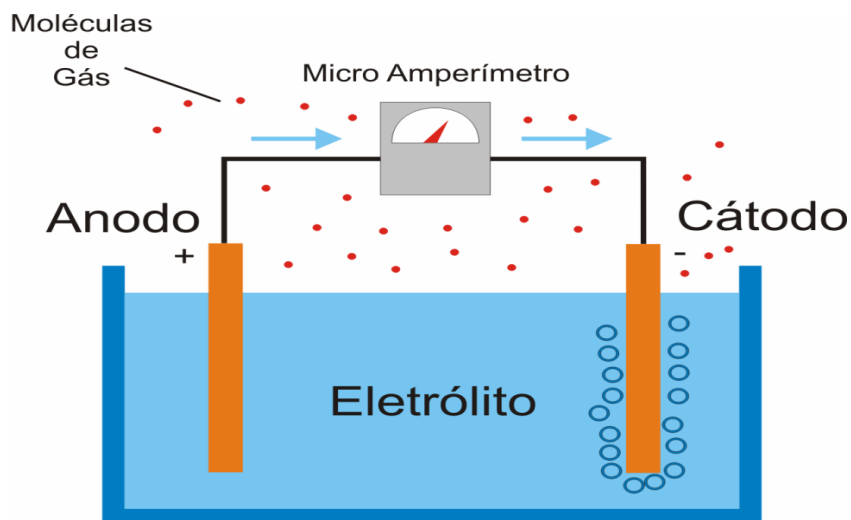


Figura 2.2: Esquema do mecanismo de oxidação e redução (PONZONI, 2007)

Um sensor eletroquímico, independente do tipo de gás a ser detectado ou monitorado, deve conter uma barreira permeável ao gás, também conhecida como membrana

hidrofóbica (figura 2.3). Esta barreira permeável deve recobrir o eletrodo de detecção do sensor e desta forma pode, dependendo do tipo de gás, controlar a quantidade de moléculas que alcançam a superfície do eletrodo. Existem vários tipos de filmes ou membranas utilizadas para esta função, sendo que o material mais utilizado é o Poli Tetra Flúor Etileno (PTFE). Além da barreira permeável também deve haver um eletrodo, um eletrólito e um filtro. A escolha do material que constitui o eletrodo depende do tipo de gás a ser detectado, normalmente o material escolhido são metais nobres, como ouro ou platina. A função do eletrólito é facilitar a reação e transportar a carga iônica eficazmente através dos eletrodos. Já o filtro deve ser colocado na frente do sensor para evitar que outros gases não desejáveis interfiram na detecção, permitindo assim somente a passagem do gás que se deseja detectar ou monitorar (CHOU, 2000).

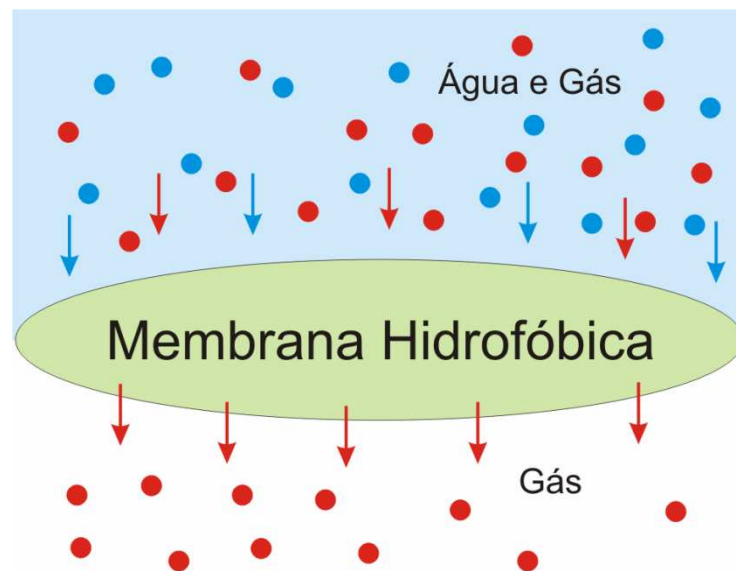


Figura 2.3: Membrana Hidrofóbica (PONZONI, 2007)

2.1.1.2 Sensores Catalíticos

Os sensores catalíticos são constituídos de elementos muito simples, que funcionam através da oxidação de gases, medindo a energia liberada por eles durante o processo de oxidação. Os sensores catalíticos são utilizados para detectar gases combustíveis.

Misturas gasosas combustíveis não queimam até que alcancem sua temperatura de ignição. Porém, na presença de certas condições químicas, o gás começa a inflamar em

temperaturas mais baixas. Esse fenômeno é conhecido como combustão catalítica(CHOU, 2000).

Os sensores catalíticos (figura 2.4), utilizam dois filamentos de Platina, um denominado de ativo e outro de referência. A platina é mais utilizada pois possui um excelente coeficiente de resistência de temperatura, que é a mudança na condutividade elétrica por grau de variação de temperatura, em comparação com outros metais. Além da característica citada, a platina ainda é resistente à corrosão, o que possibilita que a mesma opere em altas temperaturas por um longo período, fornecendo um sinal confiável que é proporcional a concentração de gás(CHOU, 2000).

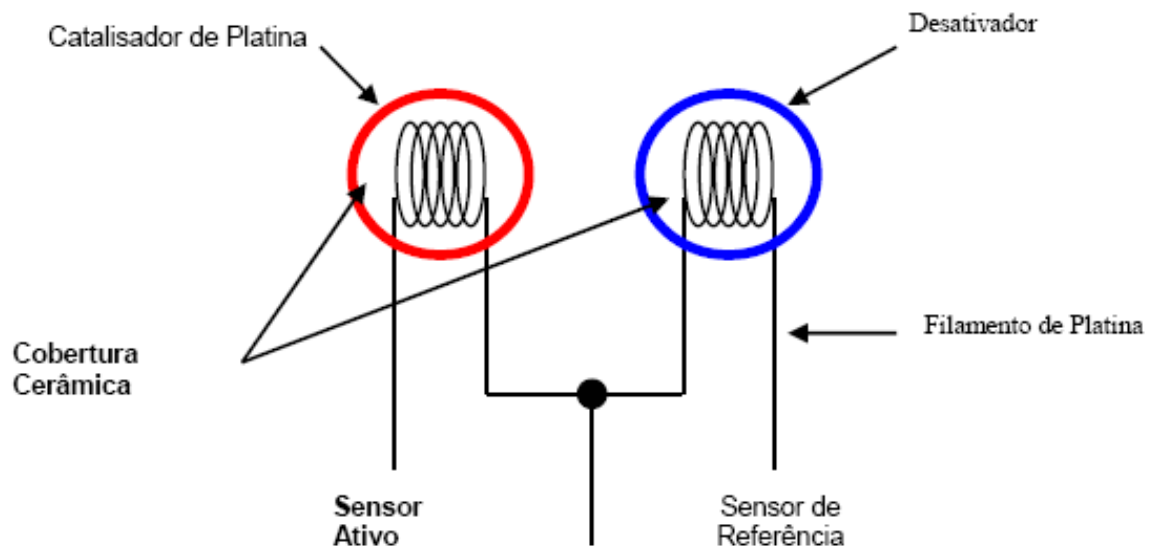


Figura 2.4: Esquema de um sensor catalítico (GHINI, 2002)

A mudança na condutividade elétrica do sensor ocorre quando o vapor de combustível entra em contato com o filamento ativo, este vapor é queimado cataliticamente, o que provoca um aumento na temperatura no detector, este diferencial de temperatura, entre o filamento ativo e o detector, produz a leitura da concentração dos gases presentes, através da mudança sofrida por sua resistência elétrica.

Os sensores catalíticos podem ser afetados por alguns fatores que determinam erros de leitura e/ou mau funcionamento do sensor, os fatores são os seguintes:

- Contaminação do catalisador: Algumas substâncias químicas, como o silício, podem causar perda de sensibilidade do sensor, que desta forma não conseguirá mais detectar a presença de gases no ambiente em que se encontra.

- Inibidores do sensor: Algumas substâncias como combinações de halogênios, podem inibir temporariamente a leitura do sensor. Normalmente após 24 horas de exposição ao ar o sensor, retoma suas funções.
- Deterioração do sensor: O contato com grandes concentrações de gases, ou aquecimentos elevados, podem inutilizar o sensor catalítico.

2.1.1.3 Sensores de Gás por Fotoionização

Os sensores de gás por fotoionização, também conhecidos pela sigla PID do inglês (Photo Ionization Detector), caracterizam-se por utilizar uma fonte de luz ultra-violeta para ionizar as moléculas do gás (figura 2.5). Estes dispositivos são em geral utilizados para detectar compostos orgânicos voláteis em baixas concentrações.

Neste tipo de sensor as moléculas de gases passam pela câmara de fluxo do detector, onde ocorre o bombardeamento das moléculas com raios de luz ultra-violeta. As moléculas quando são atingidas pelos raios liberam íons, que são atraídos por eletrodos que amplificam a carga iônica, o que gera corrente elétrica. Para cada concentração de gás, a intensidade da corrente elétrica produzida é diferente, e é desta forma que é feita a medida da concentração do gás, através da diferença na produção de corrente elétrica.

Este tipo de sensor requer cuidados especiais com a fonte luminosa, que deve ser limpa freqüentemente, pois o contato dela com o fluxo de gás é direto. A limpeza é importante, pois a sujeira interfere na intensidade da luz que bombardeia o gás, influenciando diretamente na leitura apresentada pelo sensor, isto significa que para uma mesma amostra, feita antes e depois da limpeza, os resultados obtidos poderão ser divergentes, além disso a lâmpada utilizada tem uma duração de aproximadamente 6000 horas, por este motivo o sensor acaba sendo usado apenas para monitorações periódicas e não para leituras constantes (CHOU, 2000).

Pelo fato dos sensores de fotoionização serem suscetíveis à umidade é recomendável calibrar o sensor nas mesmas condições a que ele será submetido, caso contrário, o mesmo sensor pode apresentar respostas diferentes quando exposto à ambientes distintos (CHOU, 2000).

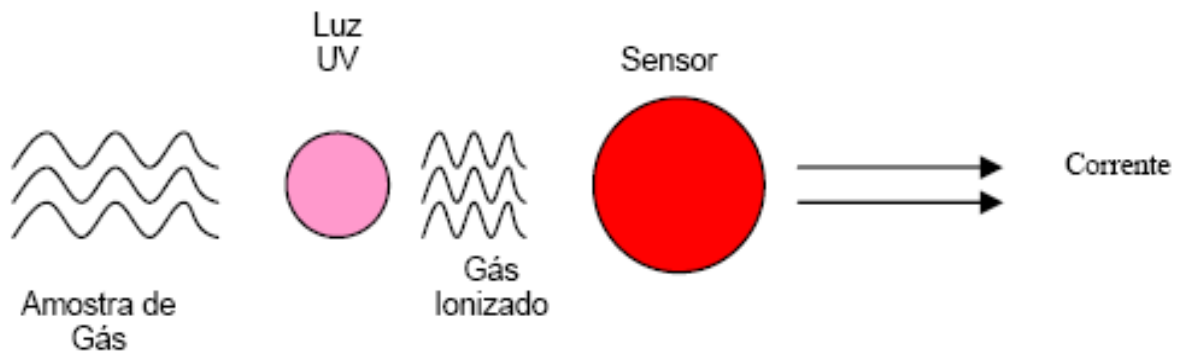


Figura 2.5: Esquema de um sensor fotoiônico (GHINI, 2002)

2.1.1.4 Sensores de Estado Sólido

Podemos definir um sensor de estado sólido como um dispositivo que utiliza um ou mais óxidos de metais de transição, como óxido de zinco, óxido de níquel, e outros. O dispositivo utiliza um elemento de aquecimento, que regula a temperatura do sensor, e pode elevá-lo a altas temperaturas para que se possam determinar suas características. Quando o óxido metálico (sensor) é colocado em presença de um gás, ele dissocia o gás em íons carregados o que acarreta na transferência de elétrons. Para que isso ocorra o óxido metálico deve ser aquecido por uma fonte interna, para que sua temperatura alcance um nível operacional. Esta fonte é controlada por um circuito específico (CHOU, 2000). Com o aumento de temperatura, aumenta a interação entre o óxido metálico e as moléculas do gás, alterando assim sua condutividade elétrica que pode ser observada devido a introdução de eletrodos no óxido metálico. Para este tipo de sensor quanto maior a concentração do gás, maior o sinal produzido pelo sensor.

Os sensores de estado sólido, também são conhecidos como sensores de semicondutores e foram descobertos quando cientistas pesquisavam junções do tipo P e junções do tipo N, e constataram que algumas eram sensíveis à presença de gases do ambiente. Inicialmente isto foi visto como um problema, que posteriormente foi resolvido isolando o semicondutor do ambiente através de um encapsulamento do material para que o mesmo não ficasse exposto. Em um primeiro momento os testes realizados para a utilização destes semicondutores como sensores de gases falharam.

Mesmo sem sucesso inicial os estudos com os semicondutores para a utilização como sensores continuaram, e em 1968, N. Taguchi desenvolveu um semicondutor simples, que foi

utilizado como sensor de estado sólido, com o intuito de detectar hidrocarbonetos. O principal objetivo era encontrar uma alternativa aos sensores catalíticos que possuíam problemas como saturação do sensor quando exposto a uma grande concentração de gás e a perda de sensibilidade devido ao tempo de uso (CHOU, 2000).

Alguns anos mais tarde, na cidade de Irvine no estado da Califórnia, o IST (International Sensor Technology) desenvolveu um sensor de estado sólido capaz de detectar o sulfeto de hidrogênio. Nesta linha de desenvolvimento, o IST produziu um sensor de estado sólido capaz de detectar mais de 100 tipos de gases tóxicos, com boa sensibilidade, detectando baixas concentrações em PPM (figura 2.6).

Após este sucesso os sensores de estado sólido se disseminaram, e hoje contam-se com sensores capazes de detectar mais de 150 tipos de gases diferentes. A popularização destes sensores se deve a sua longa expectativa de vida, pois se corretamente fabricados podem funcionar perfeitamente por décadas.



Figura 2.6: Sensor de estado sólido usado para detectar mais de 100 gases tóxicos, desenvolvido pelo IST em 1972 (CHOU, 2000).

Com o surgimento de sensores de estado sólido eficazes surgiu um embate entre estes e os sensores catalíticos, este desafio em larga escala ocorreu no início da década de 1980, quando o Japão através de uma lei, tornou obrigatório o uso de algum tipo de sensor para a detecção de gases proveniente dos aquecedores utilizados nas residências. O sensor de estado sólido, embora tenha apresentado problemas de alarme falso, saiu vitorioso devido a sua alta expectativa de vida, pois neste dispositivo o gás é absorvido pela superfície do sensor

modificando sua resistência elétrica. Após o gás se dissipar sua resistência volta ao normal, sem alterar as características do sensor, já os sensores catalíticos queimam o gás a ser detectado, podendo mudar as características do sensor ou até mesmo queimá-lo, o que provocou uma queda em sua popularidade (CHOU, 2000).

Embora os sensores de estado sólido sejam vantajosos devido à durabilidade, e versatilidade, pois podem monitorar gases em pequenas ou grandes concentrações, persistia ainda os alarmes falsos, que ocorriam devido a maior suscetibilidade destes sensores a gases de interferência. Estas interferências foram minimizadas utilizando-se filtros para absorver os gases que não deveriam ser detectados. Um bom exemplo de filtro é o carvão vegetal que pode ser utilizado em sensores para monitoramento do gás hidrogênio e do monóxido de carbono, pois elimina a maioria dos gases de interferência. Com a utilização do filtro o sensor trabalha muito bem e torna-se muito seletivo para os gases citados.

2.2. FERRITAS

São compostos ferrimagnéticos, que apresentam estrutura cristalina tipo espinélio e geralmente são produtos da mistura de óxidos metálicos divalentes, como Zn^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , e íons trivalentes como Fe^{+3} , Mn^{+3} ou Cr^{+3} . Estes compostos também podem ser formados por outros óxidos como Mg, Cu, Co e Fe_2O_3 (Hematita). A fórmula estrutural usual da ferrita é escrita como $MOFe_2O_3$, onde M é um cátion divalente se o espinélio for do tipo normal (fig. 2.7-A), isto é, os íons divalentes ocupam as posições tetraédricas da estrutura cristalina. Ou um cátion trivalente se o espinélio for do tipo inverso (fig. 2.7-B), onde os íons trivalentes ocupam posições octaédricas na estrutura cristalina. A figura 2.8 mostra a fotografia de um espinélio de magnésio-alumínio na forma de uma gema semi-preciosa (LUCIANO, 2004).

As ferritas têm sido detalhadamente estudadas nas últimas décadas por apresentarem propriedades elétricas e magnéticas, possuindo por este motivo um vasto campo de aplicação em materiais elétricos e eletrônicos como núcleos de transformadores, cabeçotes de gravação de fitas magnéticas, isoladores, circuladores e transmissão de microondas, isolantes, sensores, entre outros. Há também estudos de aplicação deste tipo de material como transdutores magnetoelásticos para a medição de forças de tensão e compressão (BRITO, 2006). É bom lembrar que as funções elétricas e magnéticas das ferritas variam de acordo com as propriedades químicas, tamanhos de partículas e claro, da forma como os compostos são preparados.

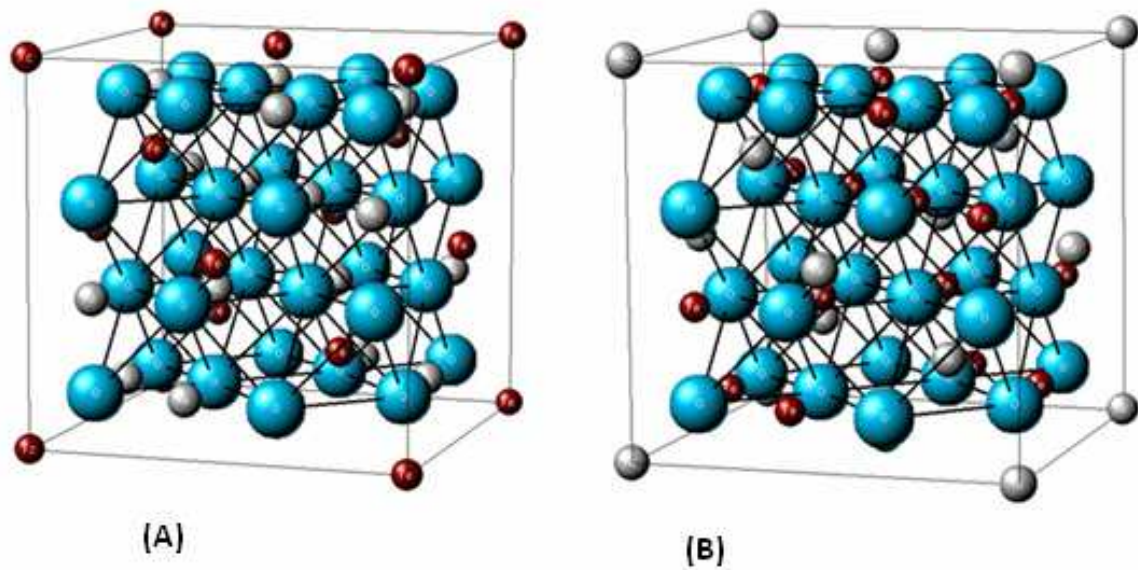


Figura 2.7: – (A) Espinélio Normal, (B) Espinélio Inverso.



Figura 2.8: Fotografia de um espinélio de $MgAl_2O_4$ (LUCIANO, 2004).

Levando-se em consideração os aspectos magnéticos dos espinélios, deve-se considerar ao menos três interações entre os sítios do espinélio. Denominando os sítios tetraedrais de A, e os octaedrais de B, as interações são: A-A, ou seja, entre os íons do sítio A, também podem ser B-B, que são interações entre os íons do sítio B, e ainda as interações A-B, que claro são as interações entre íons dos sítios A e B. Estas interações são todas antiferromagnéticas, as mais fortes são as do tipo A-A e B-B (LUCIANO, 2004).

Neste trabalho as ferritas de Manganês, de Zinco e de Níquel, serão testadas como sensores de gases.

2.2.1 Ferrita de Manganês

A ferrita de Manganês (figura 2.9), possui estrutura cristalina cúbica, do tipo espinélio normal. Esta estrutura é composta por sítios de formato tetraédrico ocupados pelo manganês (figura 2.10 A) e de formatos hexaédricos ocupados pelo ferro (figura 2.10 B).

Como qualquer ferrita, a ferrita de manganês apresenta propriedades elétricas e magnéticas, que possibilitam à utilização do material em vários tipos de dispositivos.

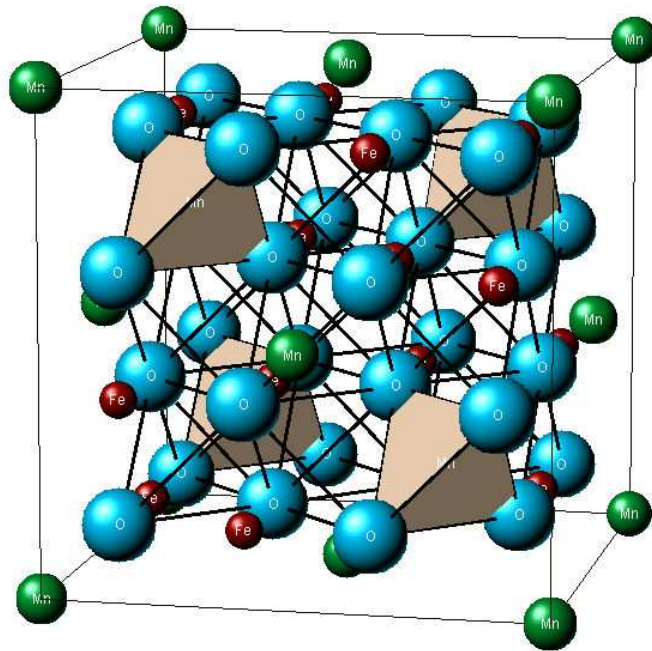


Figura 2.9: Estrutura da ferrita de Manganês

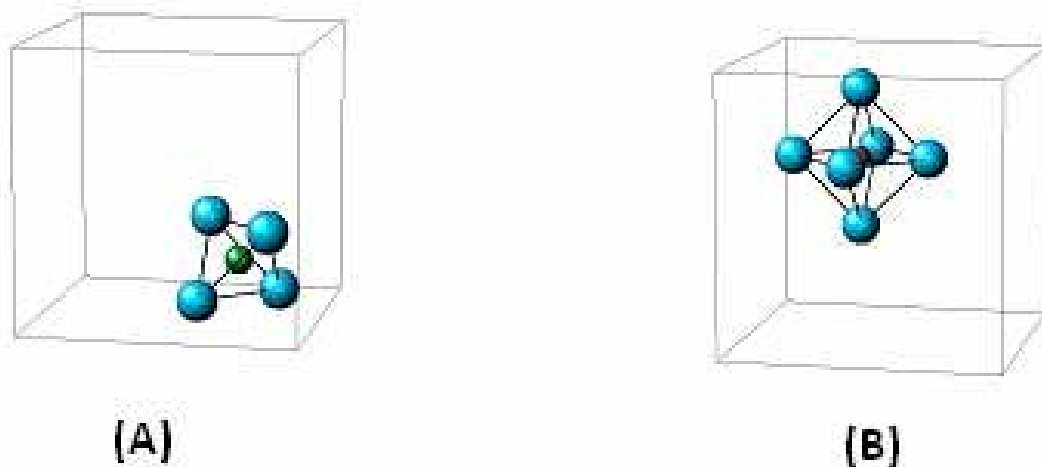


Figura 2.10: (A) Estrutura tetraédrica da ferrita de Manganês, (B) Estrutura hexaédrica da ferrita de Manganês

2.2.2 Ferrita de Zinco

A ferrita de Zinco, apresenta estrutura cristalina cúbica, com sítios tetraédricos e hexaédricos similares as da ferrita de manganês (figuras 2.10 – A e 2.10 – B), é do tipo espinélio normal, e possui uma magnetização permanente.

2.2.3 Ferrita de Níquel

A ferrita de Níquel, é do tipo espinélio com estrutura cristalina cúbica (figura 2.11), e pode ser espinélio do tipo normal ou inverso, esta classificação está relacionada com o íon ferro que ocupa os sítios da estrutura cristalina, se o íon a ocupar o sítio for Fe^{+2} , o espinélio é dito normal (figura 2.11 – A), se o íon for o Fe^{+3} , o espinélio é denominado de inverso (figura 2.11– B).

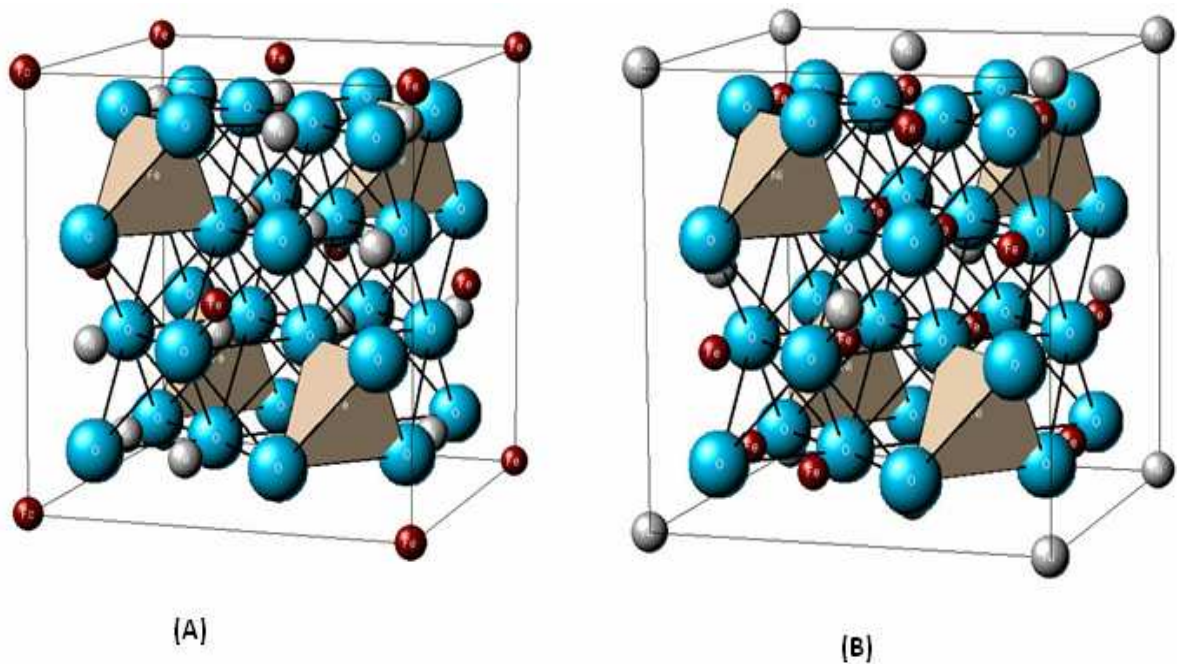


Figura 2.11: Estrutura da ferrita de Níquel, espinélio normal (A) e espinélio inverso B).

2.3 PREPARAÇÃO DAS FERRITAS

A obtenção de ferritas de estrutura cristalina tipo espinélio, pode ser feita convencionalmente, misturando sais e óxidos de ferro. Estas misturas podem ocorrer através de vários processos, tais como: co-precipitação, processo hidrotermal, moagem de alta

energia, e podem apresentar vantagens e desvantagens. Pode-se apontar o baixo custo e boa adaptabilidade, além da fácil produção em escalas maiores, como vantagens destes processos. Entretanto alguns destes processos necessitam de longos ciclos de aquecimento, tempos de moagem, que em alguns casos podem ser demasiadamente altos, até que os precursores utilizados atinjam a fase desejada. Para tempos de moagem relativamente altos, pode ocorrer, neste caso, contaminação da amostra com elementos usados na moagem, como o material das esferas ou do cadinho. Também há formas de preparação que exigem que as ferritas sejam dopadas com metais mais nobres como ouro, paládio e platina, para que os dispositivos que dependam desta composição funcionem adequadamente (LIU, et al, 2004). Há também métodos denominados de não convencionais que não necessitam de calcinação ou moagem dos precursores e que também permitem encontrar o composto ferrita com características elétricas e magnéticas correspondentes aos encontrados em outros métodos, estes métodos também denominados de úmidos são: sol-gel, hidrotermal e co-precipitação.

2.3.1 Moagem de Alta Energia

Os trabalhos com moagem de alta energia, que internacionalmente é conhecida como high energy ballmilling (HEBM), começaram a ser desenvolvidos no final da década de 1960, pela INCO, que significa International Nickel Company. Contudo o interesse pela técnica cresceu de fato no início da década de 1980, devido a descoberta que ligas amorfas podem ser sintetizadas por moagem (BIONDO, 2005).

Neste processo, como em qualquer processo de moagem, os precursores são misturados em nível atômico pelas esferas que colidem com as paredes internas do recipiente, que contém os precursores, e as esferas. O recipiente é também chamado de cadinho, e durante o processo de moagem a energia pode ser adicionada ou removida do sistema. Normalmente o tempo elevado de moagem pode provocar contaminação dos precursores pelo material das esferas ou do cadinho, ou ainda, pode ocorrer reação química com a atmosfera utilizada. Sendo assim se o objetivo da moagem é uma combinação apenas entre os precursores é necessário utilizar uma atmosfera inerte.

Outro fator que também podem contribuir com a síntese do precursores em moinhos, é a razão entre a massa das esferas e a massa do pó, já que esferas de massas menores implicam em baixa transferência de energia, e esferas de massas maiores uma transferência de energia maior, o que também pode alterar a temperatura e a constituição dos precursores.

2.3.2 Sinterização

A temperatura e o tempo de sinterização são dois parâmetros cujos valores são estabelecidos de forma inversamente proporcionais, sendo recomendado favorecer o parâmetro tempo em detrimento da temperatura. Temperaturas muito altas podem causar a decomposição da estrutura espinélio, criando gradientes de composição na ferrita e aumentando a porosidade (BRITO, 2006).

O tempo deve ser sempre o suficiente para que todas as reações necessárias para que haja o surgimento da fase ferrita possam ocorrer, sem contudo causar um crescimento descontínuo no tamanho do grão.

O tempo e a temperatura podem evidentemente variar para os vários tipos de ferrita, bem como sua utilização. As dimensões da amostra podem influenciar na velocidade de aquecimento e de resfriamento dos precursores, afetando assim a estrutura final da ferrita.

2.3.3 Processo hidrotérmico

No processo hidrotérmico porções de precursores preparadas estequiometricamente são diluídas em água destilada e deionizada, estas porções são misturadas agitando-se constantemente a solução. Durante o processo é acrescentado a solução um hidróxido, por exemplo sódio ou amônia, para que ocorra a precipitação dos metais. Subseqüentemente a solução é transferida a uma autoclave, e é aquecida hidrotérmicamente, sob pressão e vapor saturado. O produto é depois filtrado e lavado com água destilada e seco a vácuo (MADHUSUDAN, et al, 2004).

2.3.3 Processo de co-precipitação

Este processo se baseia em uma mistura homogênea dos precursores que são diluídas em água deionizada. Aos precursores em solução é adicionada lentamente uma solução precipitante. Durante o processo as soluções são sempre agitadas para que o grau de supersaturação se mantenha sempre baixo durante a precipitação. O material precipitado é então lavado com eletrólitos para deslocar as impurezas adsorvidas. Após estas etapas o material precipitado é seco geralmente em estufa, peneirado, pulverizado e finalmente calcinado (GOPAL REDDY, 1999).

2.4 SENSIBILIDADE DAS FERRITAS

2.4.1 Sensibilidade da ferrita de níquel

Em 1999 C.V. Gopal Reddy e colaboradores publicaram um estudo que utiliza a ferrita de Níquel, obtida por co-precipitação de oxalato de ferro-níquel e mostrou boa sensibilidade ao gás cloro (GOPAL REDDY, et al 1999).

A ferrita de Níquel também foi pesquisada por K. Madhusudan Reddy em 2003, sendo obtida pelo método hidrotermal e pela técnica de miscela reversa. Ambas foram testadas com gás GLP. O método hidrotermal se mostrou mais sensível ao gás em relação à técnica de miscela reversa (MADHUSUDAN REDDY, et al 2003).

L.Satyanarayana pesquisou a ferrita de níquel obtida pelo método hidrotermal, constatando que quando dopada com paládio apresenta uma melhora significativa na sensibilidade ao gás GLP (SATYANARAYNA, et al 2003).

N. Rezlescu e colaboradores publicaram em 2005 um estudo utilizando a ferrita de níquel dopada com cálcio (Ca), cobalto (Co) e Manganês (Mn), obtida pelo processo de auto-combustão como sensor para os gases GLP, acetona, etanol e metano. O intervalo de temperatura em que há boa sensibilidade é de 378-558 K. A dopagem com manganês apresentou resultado satisfatório para a acetona, não apresentando resultados muito favoráveis a outros gases (REZLESCU, et al 2005).

Em 2006 K. Arshak testou três amostras com concentrações diferentes de óxido de ferro e óxido de níquel utilizando respectivamente as proporções (75/25) amostra 1, (50/50) amostra 2 e (25/75) amostra 3. Obteve ferrita de níquel utilizando o processo de moagem, por 24 horas, umedecendo a mistura com álcool, e depois secando a 120°C. As amostras foram prensadas a uma pressão de 2 toneladas. Estas amostras foram testadas para o tolueno, propanol, etanol, acetona e metanol, sendo que a amostra 1 apresentou uma alta sensibilidade para cada um dos gases citados, enquanto não houve diferenças significantes nas respostas apresentadas pelas amostras 1 e 2 (ARSHAK, et al 2006).

Em 2004, Yan-Li Liu e colaboradores obtiveram ferrita de Níquel através de reação de estado sólido, para utilização como sensor de gás. Para isto a ferrita foi dopada com alguns metais como o ouro (Au), Platina (Pt) e Paládium (pd), a dopagem se deu pela técnica de impregnação. Constatou-se que a dopagem constitui-se em um excelente e seletivo sensor para o gás sulfeto de hidrogênio (H₂S), e seu ponto de otimização ocorre por volta dos 300° C, para a dopagem com Au (YAN-LI LIU, et al, 2004).

Chu Xiangfeng e colaboradores, publicou em 2006 um estudo realizado sobre as propriedades de sensibilidade da ferrita de níquel no formato de nanocubos e nanorods, obtidas pelo método hidrotermal, e constatou que o sensor desenvolvido com os nanorods foi relativamente sensível a trietilamina, quando amostra atingiu a temperatura de 175°C (XIANGFENG, et al 2006)

Em 2005, Liufang Yang e colaboradores obtiveram ferrita de níquel através do método de co-precipitação e calcinação entre 250-750°C por 1h, e utilizaram a ferrita como sensor para os gases tolueno, C₂H₅OH, CO, NH₃, metano, H₂ e acetona diluída com ar. Os testes demonstraram que a amostra apresenta boa sensibilidade ao tolueno. Calcinando a amostra em 400°C e operando a 350°C, esta apresenta também boa sensibilidade ao gás C₂H₅OH (YANG, et al 2005).

2.4.2. Sensibilidade da ferrita de zinco

Em 2006 Guoying Zhang e colaboradores, publicou um estudo sobre a utilização de tubos de ferrita de Zinco, obtida através da síntese por pirolise de álcool polilivínil, assistida por nitratos de Zn/Fe, contidos por uma membrana de óxido de alumínio anódico (AAO), como sensor para gases. Foram testados os gases C₂H₅OH, CH₃OH, acetona, HCHO, e GLP, entre as temperaturas de 80°C e 400°C, os testes foram realizados com partículas e tubos de ferrita de Zinco e a sensibilidade obtida para os tubos foram superiores as obtidas com as partículas (ZHANG, et al 2006).

K. Arshak e colaboradores, obtiveram ferrita de zinco moendo os precursores em álcool, por 24 horas e os secando a 120°C. Após este processo os precursores foram prensados a uma pressão de 2 ton e aquecidos a 1250°C, a razão de 5°C/min, em vácuo de 6x10⁻³ mbar por 5 horas, e resfriado em seguida a razão de 3°C/min. Utilizaram a ferrita como filme, para isto misturaram 2 gramas do material com 5% de polivinil butiral (PVB), e usado como solvente o etileno glicol mono-butílic-eter. A esta pasta foi adicionado carbono negro, conhecido por sua boa condutividade elétrica. Foram utilizadas amostras com dopagens de carbono negro nas porcentagens de 1,5%, 2% e 2,5%, constatou-se que o material se torna mais sensível utilizando porcentagens menores de carbono negro (ARSHAK, et al 2007)

Em 2003, Xinshu Niu e colaboradores obtiveram ferrita de níquel através da utilização do método de micro-emulsão, e testaram sua sensibilidade ao gás cloro, constatando uma alta sensibilidade, boa seletividade e resposta rápida a presença do gás estas qualidades foram atribuídas ao pequeno tamanho dos grão da ferrita (NIU, et al 2003).

Em 2007 K. Arshak e colaboradores, publicaram um estudo utilizando ferrita de níquel no formato de um filme fino envolto em um material polimérico, preparado e testado com vapor de propanol (ARSHAK, et al).

Em 2005, Xiangfeng Chu e colaboradores, obtiveram a ferrita de zinco através do método hidrotermal, para a utilização da amostra como sensor para gases. Constatou-se que o pH e a temperatura da amostra podem influenciar em sua sensibilidade. Para os testes realizados verificou-se que os resultados são mais significativos para amostras de pH 9, e sinterizadas em autoclave a 220°C, esta amostra é especialmente sensível ao gás C₂H₅OH (CHU, et al 2005).

Chu Xiangfeng, em 1998, utilizou o método de co-precipitação para obter ferrita de zinco, para testar o material como sensor para gases. A amostra foi lavada com água destilada, filtrada e secada em um intervalo de temperatura de 500 a 800°C. Constatou-se que a temperatura tem uma grande influência na sensibilidade da amostra, pois a amostra sinterizada por 10h a 800°C, mostrou-se sensível aos gases CO, C₂H₂, GLP e C₂H₅OH em 375°C, e para o petróleo a 340°C. A amostra sinterizada a 600°C apresenta alta sensibilidade ao etanol, e é considerada alta para C₂H₅OH (XIANGFENG, et al 1998).

2.4.3. Sensibilidade da ferrita de manganês

Não foi encontrada nenhuma referência sobre a utilização da ferrita de manganês como sensor de gases até a conclusão deste trabalho.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo é destinado às informações relevantes sobre a preparação das amostras e os meios utilizados para a caracterização das mesmas.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram utilizados como precursores pós dos óxidos de Manganês (MnO), de Níquel (NiO) e de Zinco (ZnO), além de Hematita (Fe_2O_3), com o objetivo de obter ferritas após a combinação dos mesmos. As porções dos pós a serem combinados foram determinadas através de cálculos estequiométricos. As ferritas desejadas são: Ferrita de Manganês (MnFe_2O_4), Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) e Ferrita de Zinco (ZnFe_2O_4).

Para que os precursores fossem combinados utilizou-se a moagem de alta energia. Este método consiste em colocar os precursores em um vaso ou recipiente, que neste caso foi de aço endurecido, com esferas também de aço endurecido, normalmente as esferas devem ser do mesmo material do recipiente (Figura 3.1).

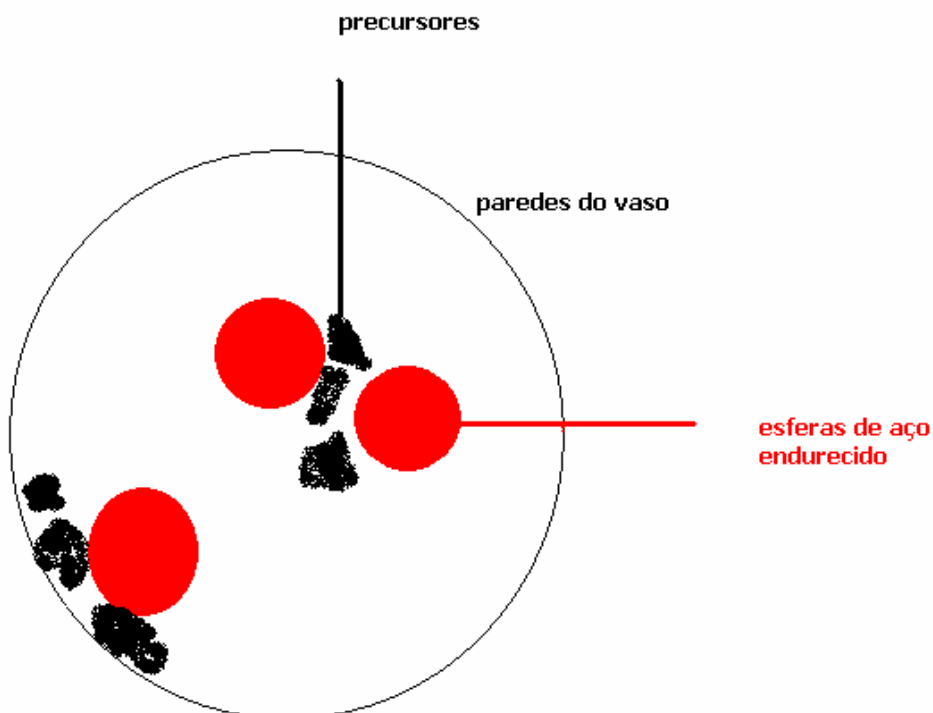


Figura 3.1: Ilustração de moagem no interior de um vaso em um moinho de alta energia.

Durante os movimentos que podem ser vibratórios ou rotacionais, dependendo do moinho utilizado, as esferas que passam a se movimentar dentro do recipiente com grande velocidade e começam a transferir energia aos precursores devido aos impactos que ocorrem no sistema.

Durante o processo de moagem a quantidade de precursores a ser colocada no recipiente deve ser considerada, já que uma quantidade muito pequena faz com que as esferas movam-se mais livremente, aumentando a transferência de energia entre esferas e recipiente o que pode ocasionar uma contaminação do material. Já uma quantidade muito grande de precursores pode dificultar a movimentação das esferas dificultando a transferência de energia. A quantidade de esferas, bem como o tamanho das mesmas também pode influenciar no processo de moagem, sobretudo na transferência de energia, já que um número reduzido de esferas em relação a quantidade de precursor, pode gerar uma transferência de energia insuficiente para ocorrer a combinação, e um número elevado de esferas pode fornecer uma quantidade de energia muito alta, aquecendo demais o material, e mudando o tamanho dos grãos de forma indesejável.

Existem alguns tipos de moinhos que poderiam ser utilizados para a moagem, os que estavam disponíveis eram o moinho do tipo planetário (figura 3.2), da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6, e um moinho de alta energia tipo vibratório (shaker), modelo Spex 8000 M

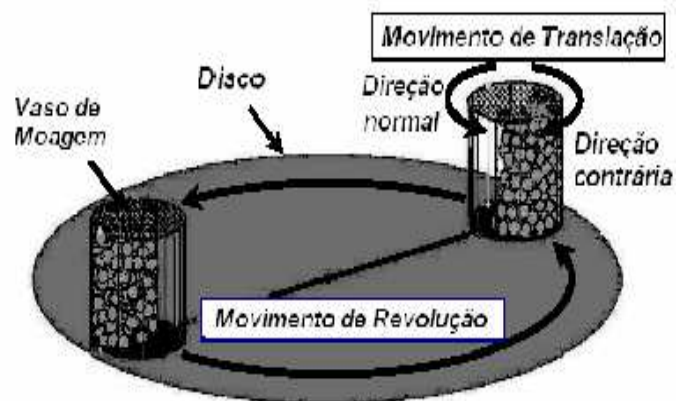


Figura 3.2: moinho do tipo *planetário* da marca F Fritsch, modelo Pulverisette 6 (BIONDO, 2005).

Mixer/Mill (figura 3.3), que foi utilizado para a moagem dos precursores neste trabalho.

A massa de precursor utilizada neste tipo de moinho é pequena, pois o recipiente do mesmo possui baixa capacidade de armazenamento.

O moinho vibratório impõe ao vaso de moagem um movimento oscilatório lateral de alta energia, fazendo com que as esferas de aço sofram impactos constantes entre si, e também com as paredes do recipiente. As esferas de aço durante a moagem atingem velocidades de aproximadamente 5 m/s, o que classifica este moinho como de alta energia.

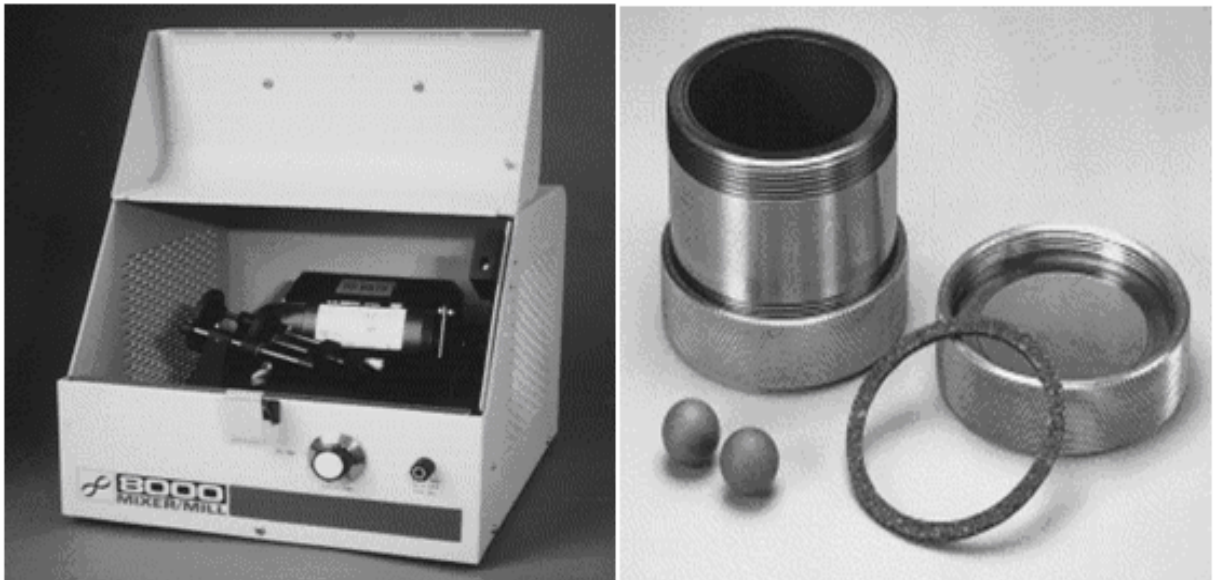


Figura 3.3: Moinho de alta energia SPEX 8000, (BIONDO, 2005).

Os precursores (Tabela 01), foram colocados no moinho juntamente com três (03) esferas de aço em uma proporção constante entre a massa das esferas e dos precursores de 1:10, em atmosfera inerte de argônio (Ar). A atmosfera de argônio ou hélio foram utilizadas pois algumas substâncias podem sofrer oxidação durante o processo de moagem. Para evitar esta oxidação utiliza-se então estes gases inertes.

Todas as amostras passaram pelo processo de moagem que foi de 1h, 3h, 6h e 9h, com intervalos de tempo de 10 min entre os tempos de moagem, para que não houvesse uma elevação de temperatura a níveis indesejáveis.

Para se obter as ferritas de Manganês, de Zinco e de Níquel, levou-se em consideração o tempo de moagem, a velocidade das esferas dentro do vaso, a proporção entre a massa dos precursores e a das esferas, como pode ser visto (na tabela 2).

Tabela 01: Relação dos precursores utilizados na preparação das ferritas.

Precursor	Fabricante	Pureza
MnO	Alfa Aesar	99,99 %
Fe ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,945 %
NiO	Alfa Aesar	99,99 %
ZnO	Alfa Aesar	99,99 %
Argônio	White Martins	Ultra Pura

Tabela 02: Parâmetros utilizados na obtenção das ferritas

Parâmetros	Moinho Spex 8000
Razão Massa/Bola	1:10
Tempo de Moagem	1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h, 9h
Intervalo de tempo entre as moagens	10 min
Velocidade das bolas	Aproximadamente 5m/s
Atmosfera	Argônio
Material do recipiente e das esferas	Aço Endurecido

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização estrutural das amostras foi realizada via difratometria de raios X. Para a verificação da viabilidade dessas amostras como sensor, foi utilizado um sistema de Termoeletroresistometria. Os métodos utilizados para a caracterização das amostras serão apresentados a seguir.

3.2.1. Difração de Raios X

3.2.1.1. Raios X

O raio-x foi descoberto em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923), que lhe deu este nome por não conhecer qual a natureza da emissão que havia encontrado. Esta emissão que ocorre em uma faixa estreita de comprimento de onda, e é invisível ao olho humano conseguiu impressionar um filme fotográfico, após atravessar materiais de densidades variadas.

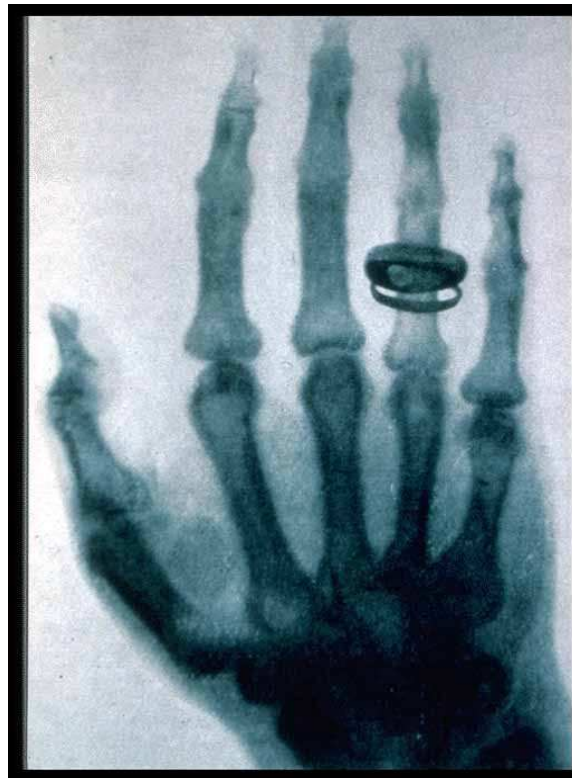


Figura 3.4: Ilustra a primeira radiografia registrada por Roentgen, supostamente a mão de sua esposa <www.lodemenos.net>. Acesso em 18 fev. 2008.

Os raios x começaram a ser utilizados de forma eficaz após a descoberta de sua natureza eletromagnética, assim como a luz, só que com um poder de penetração muito maior. Este fato ocorreu por volta de 1912, quando começaram a ser realizadas as denominadas radiografias (figura 3.4), as quais podem detalhar imagens da ordem 10^{-1} cm. Para ordens menores pode-se utilizar o fenômeno da difração que pode mostrar estruturas internas da ordem de 10^{-8} m. A difração por ser mais precisa é utilizada em problemas de metalurgia, para analisar supostas fissuras nos metais e na cristalografia com a finalidade de estudar a estrutura interna dos materiais. (SARAVIA, et. Al.)

3.2.1.2 Radiação Eletromagnética

Os raios x pertencem a uma categoria de radiações denominadas de eletromagnéticas. A luz visível também pertence a categoria de ondas eletromagnéticas, mas seu comprimento de onda é maior que o comprimento de onda dos raios x. Esta radiação utiliza o Ângstron (Å), como unidade de medida de seu comprimento de onda. No fenômeno da difração o intervalo de medida do comprimento de onda varia de aproximadamente $0,5 \text{ \AA}$ a $2,5 \text{ \AA}$. Para efeito de comparação o comprimento de onda da radiação de luz visível é da ordem de grandeza de $6 \times 10^3 \text{ \AA}$.

O raio-x ocupa uma região do espectro eletromagnético entre os raios gama e o raios ultravioleta, como pode ser visto na figura 3.5.

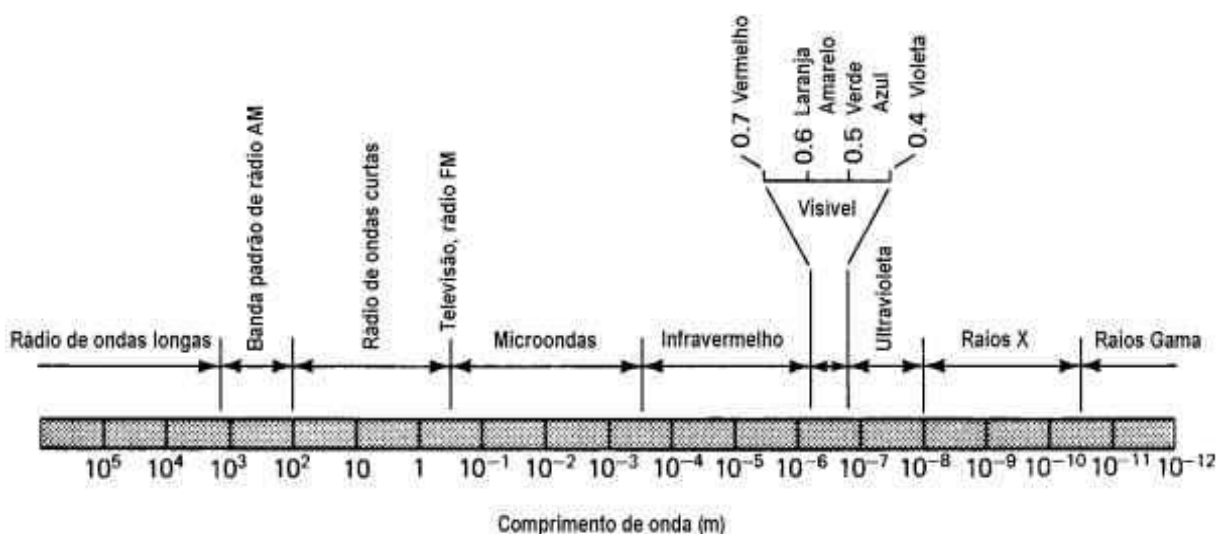


Figura 3.5: O espectro eletromagnético, com frequência e comprimento de onda. <física.ufpr.br/grimm/aposmeteo/cap2/cap2-2.html>. Acesso 18 fev. 2008.

Pensando-se tridimensionalmente, o plano cartesiano possui um eixo x, um eixo y, e um eixo z. A radiação eletromagnética surge quando ocorre uma vibração do campo magnético na direção z, e uma vibração do campo elétrico no plano xy, e estas vibrações se propagam simultaneamente ao longo do eixo x, oscilando de maneira uniforme, e periódica. As radiações eletromagnéticas ainda são caracterizadas pela sua frequência, seu comprimento de onda, e sua energia. Deve-se lembrar que a energia e a frequência para este tipo de radiação é sempre muito alta, e seus comprimentos de onda são curtos.

3.2.1.3 Produção de Raios X

Um raio-x é formado quando uma partícula eletricamente carregada e com uma quantidade de energia cinética suficiente alta, é rapidamente desacelerada. Normalmente os elétrons são utilizados como partículas. Para acelerar estas partículas é utilizada uma fonte para emitir elétrons, um acelerador de alta voltagem, e um alvo metálico.

Os tubos de raio-x contém dois eletrodos, um ânodo (também conhecido como metal alvo), e um cátodo, mantidos com campos de grande potencial, e podem fornecer uma diferença de potencial (ddp), que pode variar de 30.000 a 100.000 volts, sendo necessária para o fenômeno de difração. Devido a esta ddp o cátodo emite elétrons que são acelerados até chegar ao ânodo. Geralmente o ânodo é uma placa de Cobre ou Molibdênio. Este sistema deve estar submetido a um bom vácuo.

Estes tubos podem ser divididos em dois de acordo com o fornecimento de elétrons, que são tubos de filamento, onde os elétrons são fornecidos por um filamento aquecido, e os tubos de gás, nestes os elétrons são produzidos pela ionização de pequenas quantidades de gás no tubo.

Atualmente o mais utilizado é o tubo de filamento, que foi inventado por Coolidge em 1913, e consiste em um invólucro de vidro para isolar o ânodo, vindo do cátodo, e outro do cátodo para o filamento de tungstênio. Este ao ser aquecido emite elétrons para um pequeno alvo de cobre que além de emitir os raios-x, também aquece muito, e é resfriado pela passagem de água, por trás da placa de cobre. Os raios x emitidos saem do tubo por pequenas janelas, que são muito transparentes para os raios x, e se localizam nas laterais do tubo, normalmente feitas de berílio, alumínio ou mica. No interior do tubo há vácuo (figura 3.6).

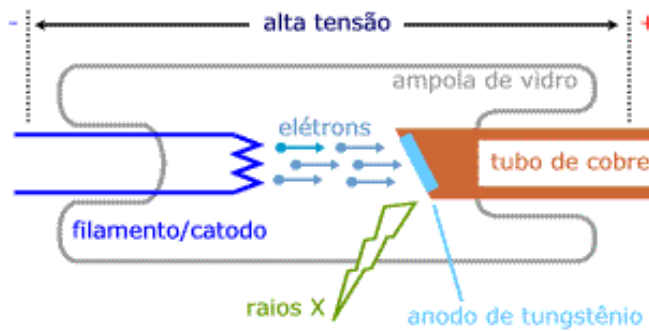


Figura 3.6: Tubo de geração de raios x, onde elétrons emitidos por um filamento aquecido, são acelerados por diferença de potencial até chocarem-se contra um alvo metálico <www.mspsc.eng.br>. Acesso em: 14 fev. 2008.

Os elétrons acelerados atingem o alvo com altíssima energia. Porém apenas 1% de toda a energia cinética é transformada em raios x, o restante é transformada em calor e outros processos. Uma pequena parte desta energia que fica sobre o ânodo é utilizada para retirar elétrons que se localizam tanto em camadas mais externas, quanto em camadas mais internas dos átomos que constituem o alvo, deixando espaços nestas camadas que são chamados de vacância. Desta forma os elétrons de camadas mais externas se movem para camadas mais internas, para ocupar as vacâncias existentes, liberando energia, (esta energia corresponde as diferenças de energia entre as diferentes camadas eletrônicas), e neste caso o valor desta diferença pode ser suficientemente grande, para gerar radiação na região dos raios x. A energia com que os elétrons chegam ao alvo pode ser estabelecida através da relação matemática abaixo, onde e é a carga do elétron, e V a voltagem, ou ddp, entre o cátodo e o ânodo,

$$K = e V = \frac{1}{2} m v^2$$

m é a massa do elétron e v a velocidade antes do impacto (CULLITY, 1956).

3.2.1.4 Detecção de Raios X

Para detectar os raios x são utiliza-se três formas distintas, que são: Telas Fluorescentes, Filmes Fotográficos e Dispositivos de Ionização.

Telas Fluorescentes, são montadas com camadas finas de sulfeto de zinco, contendo traços de níquel, e montadas em um cartão protetor. Sob a ação dos raios x estes compostos emitem uma radiação de luz visível na região do espectro eletromagnético da luz amarela.

As telas florescentes são utilizadas no fenômeno de difração por localizar a posição da emissão primária de ajuste do aparelho. Para amplificar o efeito das Telas Fluorescentes, pode-se utilizar um cristal de fluorescência em conjunto com o foto tubo, esta combinação é denominada de contador de cintilação, e é um detector muito sensível de raios x.

Os filmes fotográficos também são utilizados para a detecção de difração de raios x. Os filmes normalmente são muito finos para absorver toda a radiação-x incidente, e para que o filme fique enegrecido, é necessário que ele absorva radiação-x, por isso os filmes destinados a absorver raios-x são feitos com camadas um pouco mais grossas de emulsão em ambos os lados com o objetivo de aumentar a absorção total. Os grãos utilizados também são grandes com o mesmo propósito, infelizmente ao aumentar a absorção, as imagens formadas não possuem uma resolução muito grande. Isto ocorre porque o coeficiente de absorção de massa de algumas substâncias varia com o comprimento de onda, e é importante para a sensibilidade do filme que haja um escurecimento da película causada pela emissão de raios x (SARAVIA, 2003, *et, al*).

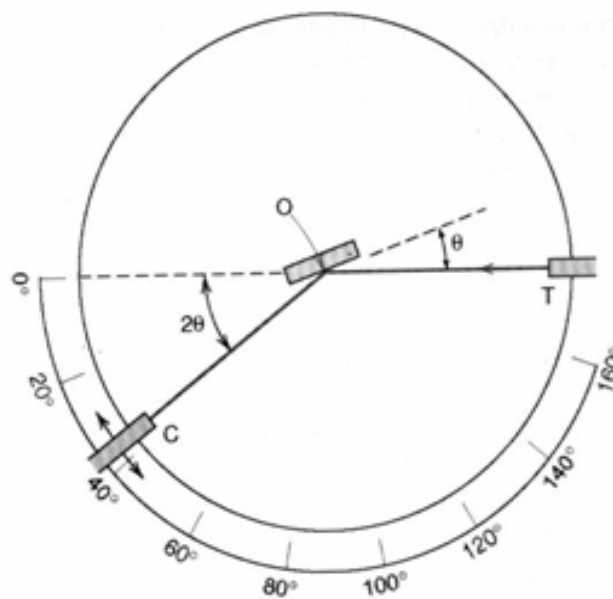


Figura 3.7: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X (CALLISTER, 2002).

Neste trabalho utilizou-se um difratômetro automatizado da marca SHIMADZU, modelo 6000, operando na geometria convencional θ - 2θ . Em temperatura ambiente, com radiação utilizada foi a k_{α} do cobre ($\lambda_1=1,54060\text{\AA}$ e $\lambda_2= 1,54439\text{\AA}$), sendo as medidas realizadas em temperatura ambiente.

Para a investigação das fases resultantes pós moagem utilizou-se o programa “Xpert HighScore”, que contém um banco de dados para padrões preparados e caracterizados por outros autores, sendo essas fases identificadas textualmente nas figuras. A tabela 03 apresenta o número dos arquivos de identificação das fases utilizadas, para todas as amostras testadas, retiradas do banco de dados do programa citado.

Tabela 03: Compostos e arquivos utilizados na análise dos difratogramas

Nome do Composto	Fórmula Química	Nº da Ficha
Ferro	Fe	87-0722
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	79-0007
Óxido de Manganês	MnO	77-2363
Óxido de Ferro Manganês	MnFe ₂ O ₄	73-1964
Óxido de Zinco	ZnO	79-0207
Óxido de Ferro Zinco	ZnFe ₂ O ₄	77-0011
Óxido de Níquel	NiO	78-0429
Óxido de Ferro Níquel	NiFe ₂ O ₄	23-1119

3.2.1.5 Difração de Raios X

Para analisarmos certos tipos de materiais, utilizamos o fenômeno da Difração dos raios x por ser mais eficaz. Este fenômeno consiste na superposição de efeitos de espalhamento e de interferência, que ocorrem quando os raios x se chocam com a estrutura cristalina do material, e se espalham em todas as direções, provocando intensidades máximas e mínimas, provocando interferências construtivas e destrutivas respectivamente, e que constitui um tipo de difração. O processo se torna eficaz se for realizado em átomos de uma rede cristalina, já que o comprimento de onda dos raios x é muito pequeno. Esta difração é conhecida como difração ou reflexão de Bragg, e pode ser obtida através da seguinte relação:

$$\theta_i = \theta_r = \theta_B \quad (01)$$

e

$$m\lambda = 2d \sin \theta, \text{ para } m = 1, 2, 3, \dots \quad (02)$$

Na equação 1 θ_i representa o ângulo de incidência, θ_r o ângulo de reflexão e θ_B é o ângulo de Bragg.

A equação 2 é denominada equação de Bragg, onde λ , é o comprimento de onda dos raios x incidentes, $2d \sin \theta$, é a diferença de percurso entre as ondas refletidas por dois planos adjacentes (figura 3.8), e m é um número inteiro.

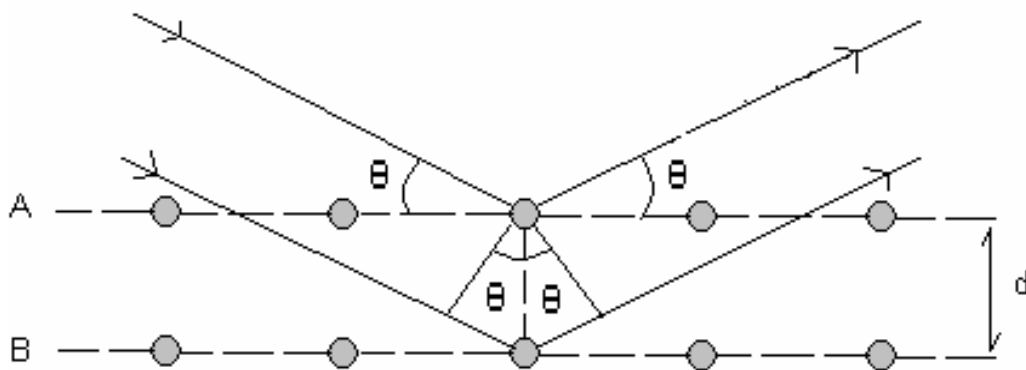


Figura 3.8: Difração de raios X por planos de átomos A e B (CALLISTER, 2002).

O dispositivo de raios x utilizado para este trabalho tem aproximadamente a configuração mostrada na figura 3.7.

Através do esquema pode-se observar que tanto a amostra quanto a plataforma estão montados sobre o mesmo eixo O. Como o contador está sobre a plataforma, quando a amostra gira de um ângulo θ , o contador gira de um ângulo 2θ , esta relação é facilmente explicada através de física básica relacionada à trajetória de um raio de luz em rotação de espelhos, de tal forma que os ângulo de incidência e de reflexão sejam sempre iguais.

Os dados obtidos pelo controlador são automaticamente utilizados na construção de um gráfico da intensidade do feixe difratado pelo ângulo de difração 2θ . Para que isso ocorra é necessário que a velocidade angular do contador seja mantida constante. Desta forma surgirão picos de alta intensidade quando a condição de difração de Bragg for satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos (CALLISTER, 2002).

3.2.1.6 Características do Espectro e Absorção

Quando os raios x são emitidos a partir do alvo podem ser analisados, e nesta análise são encontrados misturas de diferentes comprimentos de ondas e intensidades que dependem do tubo de voltagem utilizado.

Os diferentes comprimentos de ondas e intensidade caracterizam espectros diferentes relacionados as camadas K, L, M, ... , e são denominados de linhas ou raias características e possuem as mesmas frequências do material emissor. Em ordem crescente de comprimento de onda todas as linhas juntas formam o que se conhece como espectro característico do metal utilizado como alvo.

Para a utilização do fenômeno da difração é utilizado o espectro relacionado a camada K, por ter comprimento de onda maiores, e neste caso a energia é mais facilmente absorvida. Sem esquecer que existem diferentes transições na camada K, e somente as três de absorção mais intensas são utilizadas no fenômeno da difração, sendo elas as transições $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta_1$. Onde $K\alpha$, é a transição de $L \rightarrow K$, e $K\beta$, é a transição de $M \rightarrow K$.

Neste trabalho o aparelho de raio-x utilizado, tem como alvo uma placa de Cobre, e neste caso a voltagem utilizada deve ser da ordem de 30 KV, onde $K\alpha$ tem cerca de 90 medidas de comprimento de onda nas adjacências do espectro contínuo. Além disso existem muitas linhas que são intensas e estreitas, na ordem de $0,001 \text{ \AA}$, e o surgimento de grandes picos na linha $K\alpha$ (figura 3.9), estabelece uma grande porção de possíveis difrações de raio-x, muitos experimentos de difração requerem o uso de radiações monocromáticas ou aproximadamente monocromáticas (CULLITY, 1956).

As linhas características de raio-x foram descobertas por W. H. Bragg e sistematizadas por H. G. Moseley. Moseley encontrou uma relação linear entre a raiz quadrada da frequência das linhas e o número atômico Z, onde C e σ são constantes.

$$\sqrt{v} = C (Z - \sigma)$$

A intensidade dos raios x também pode ser influenciada por um fenômeno denominado de absorção, que ocorre quando há a interação entre os raios x e o átomo, desta forma consegue-se observar que parte da radiação é absorvida e parte da radiação é transmitida. A quantidade de radiação absorvida é proporcional à distância percorrida pela radiação dentro de alguns materiais ou substâncias homogêneas. Sendo assim pode-se estabelecer uma constante de proporcionalidade conhecida como coeficiente de absorção linear, que é importante para estabelecer o coeficiente de absorção de massa.

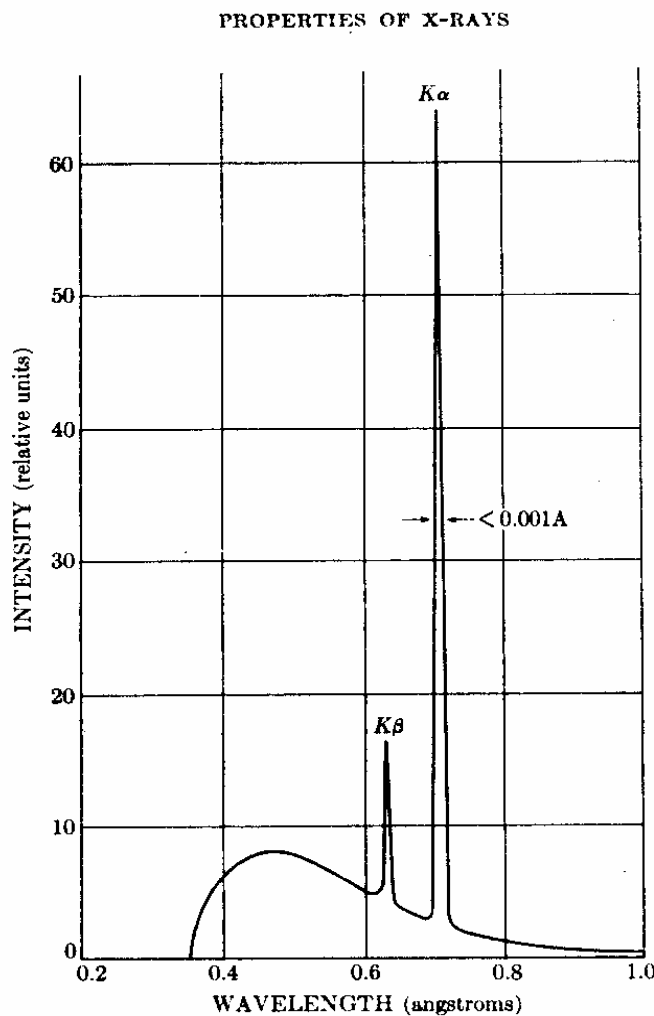


Figura 3.9: Esquema do espectro do Molibdenium para 35 KV (CULLITY, 1956)

O coeficiente de absorção linear (μ), é proporcional a densidade (ρ) do material, como a média μ/ρ é constante para cada material, independente do estado físico (sólido, líquido ou gasoso), ela é conhecida como coeficiente de absorção de massa, x representa a distância percorrida pela radiação em alguns materiais homogêneos.

A forma mais utilizada da equação (Lei de Beer-Lambert) é:

$$I_x = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x}$$

Onde I_0 é a intensidade do raio-x emitido, I_x a intensidade do raio-x após atravessar o material ou substância (CULLITY, 1956).

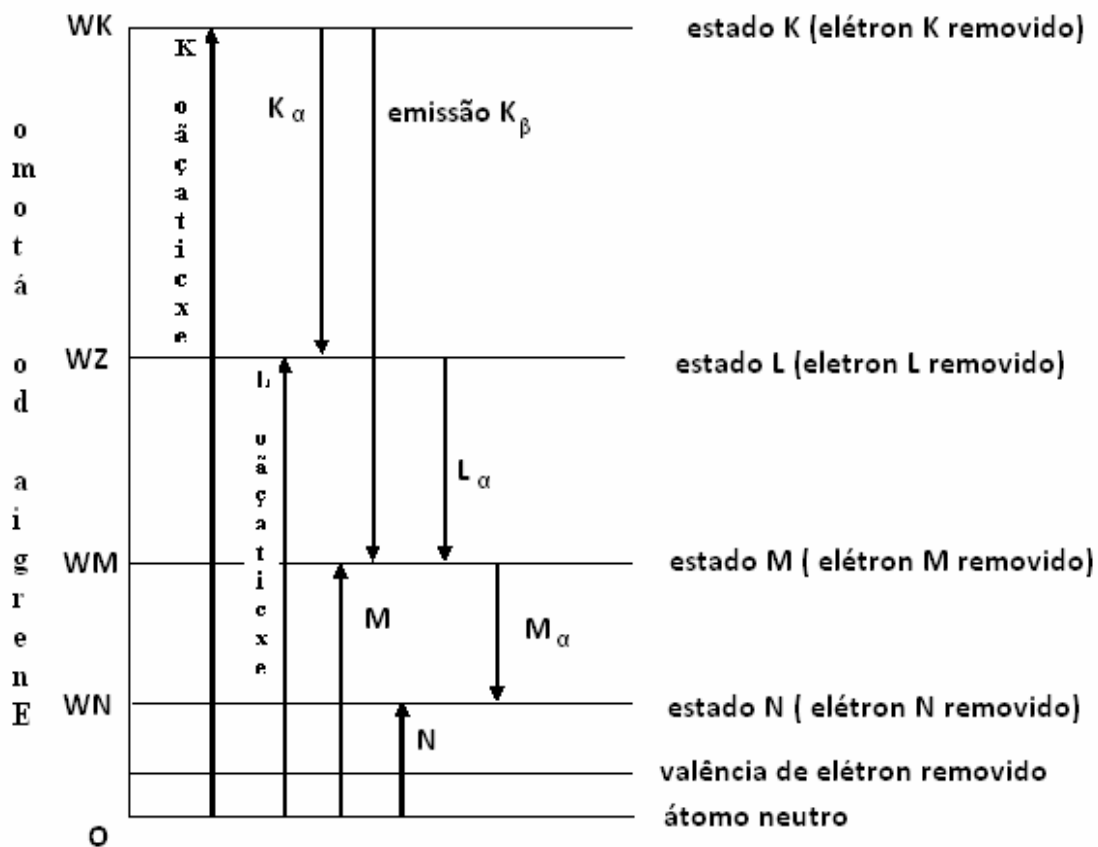


Figura 3.10: Níveis de energia atômica, processo de emissão e excitação (CULLITY, 1956)

A absorção de raio-x pode ocorrer de duas formas: por espalhamento e pela absorção direta, a junção destas duas formas é denominada de absorção total. A absorção direta ocorre por transições eletrônicas nos átomos e é melhor explicada pela teoria quântica de radiação, ou seja, um elétron com energia suficiente choca-se com outro elétron da camada K de um

átomo, por exemplo, causando emissão de radiação característica desta camada, além da incidência de um quanta de raio-x, fornecendo um mínimo de energia suficiente para ejetar o elétron da camada, o elétron ejetado é denominado de fotoelétron e sua emissão característica é conhecida como radiação fluorescente. Esta radiação tem comprimentos de onda iguais aos comprimentos de ondas obtidos quando bombardeamos um elétron em um alvo de metal. O fenômeno descrito é conhecido como raio-x do efeito fotoelétrico para radiações na faixa do ultra-violeta. Os elétrons podem ser ejetados das camadas do átomo de metal por ação da radiação ultravioleta, fornecidas as últimas camadas com valores de comprimento de onda mais críticos. Os valores de absorção de borda podem ser utilizados para a construção de diagramas de níveis de energia (figura 3.10), que podem ser utilizados para a obtenção das linhas características de comprimentos de onda.

3.2.1.7 Filtros

Muitos experimentos de difração operam com radiações monocromáticas, mas as emissões da camada K, além das fortes linhas $K\alpha$, apresentam também as fracas $K\beta$, e o espectro contínuo. Sendo assim é interessante a utilização de filtros para barrar as emissões diferentes de $K\alpha$. Após a filtragem as intensidades diminuem, mas como o filtro atua mais fortemente nas emissões $K\beta$, e no espectro contínuo, as emissões $K\alpha$ ficam mais visíveis. Os filtros atuam tanto para as emissões $K\alpha$, quanto para as emissões $K\beta$, sendo assim, os valores visualizados para as emissões $K\alpha$ não são os reais, neste caso as intensidades de emissões possuem valores inferiores aos esperados. Os filtros utilizados geralmente são metais que possuem números atômicos com uma ou duas unidades menores que o número atômico do metal alvo (SARAIVA, *et. al*).

3.2.2 Termoresistometria

A termoeletroresistometria (TER) é uma técnica utilizada na investigação de compostos que possuam sensibilidade a alguns tipos de gás. Este sistema se baseia na medida da resistência elétrica de um material em função da sua temperatura.

Para o aquecimento das amostras foi utilizada uma resistência elétrica de valores nominais 127 V e 400 W, que pode atingir até 400° C. A resistência elétrica utilizada para o aquecimento das amostras é revestida por cilindro de cobre, para facilitar a propagação de energia térmica, fazendo assim com que a amostra seja aquecida da forma desejada. Este cilindro de cobre tem aproximadamente 220 mm de comprimento e 26 mm de diâmetro. Como a amostra se localiza na parte superior do cilindro, este é revestido lateralmente por uma camada de cimento refratário constituído de cast 96, com objetivo de impedir que haja uma troca de calor mais intensa com o ambiente (figuras 3.11 A, 3.11 B, 3.11 C). A leitura de temperatura é feita por um termopar do tipo K (Cromel/Alumel), ligado ao tubo de cobre por um orifício, localizada a aproximadamente 1mm do topo do cilindro.

O termopar do tipo K tem uma boa sensibilidade e pode suportar temperaturas de até 1200° C. Deve-se enfatizar que a amostra não tem contato direto como o cilindro de cobre, mas sim fica depositada no topo do cilindro sobre uma lâmina de mica, que é um ótimo condutor térmico, e um bom isolante elétrico.

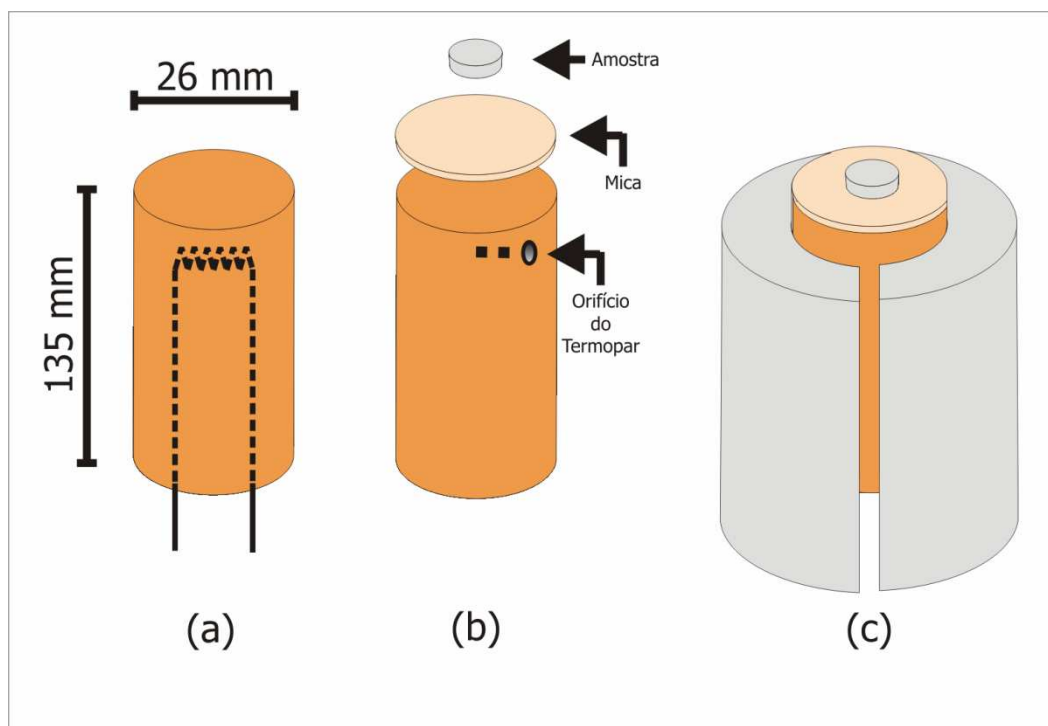


Figura 3.11: Ilustração do sistema utilizado para o aquecimento da amostra (a) resistência elétrica dentro do cilindro metálico; (b) lâmina de mica e orifício do termopar; (c) cilindro metálico envolto em um molde de cimento (PONZONI, 2007).

Para que as leituras fossem realizadas a resistência elétrica e o termopar foram ligados diretamente a um controlador de temperatura da marca DHACEL, modelo DH100B, e a um multímetro digital modelo 34401A, da marca AGILENT.

Para que o sistema efetuasse as medidas da forma esperada foi necessário fazer uma ligação de uma resistência elétrica em paralelo, com a amostra a ser testada. Esta providência se torna necessária pois o multímetro utilizado só consegue efetuar medidas de no máximo 100 M Ω . Como as amostras testadas possuem resistências superiores a esta, foi necessário utilizar uma resistência em paralelo de 50 M Ω , que possui tolerância de 1 % (figura 3.12).

Para serem testadas as amostras foram prensadas em forma de pastilhas, a uma pressão de 339 MPa, e colocadas no topo do cilindro de cobre sobre uma lâmina de mica e ligada aos instrumentos de medida por conexões feitas com fios de cobre fixados a amostra por tinta de prata, que são excelentes condutores de corrente elétrica, permitindo assim que a corrente

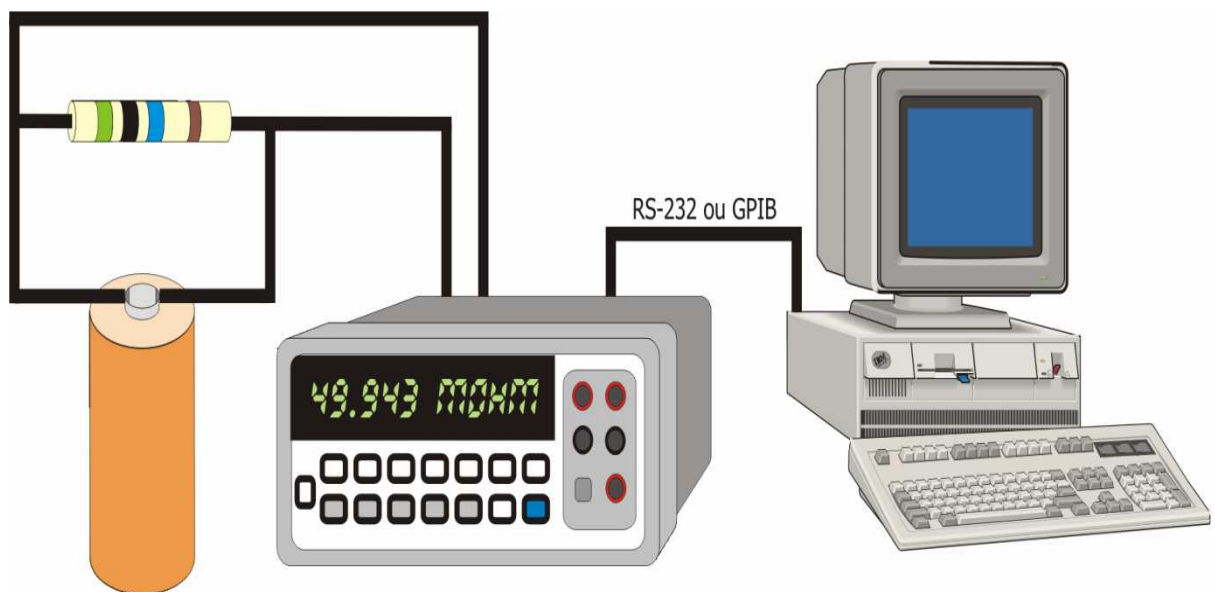


Figura 3.12: Ilustração dos sistema de aquecimento com a resistência em Paralelo (PONZONI, 2007)

possa atravessar a amostra. Todo o sistema está fixado em uma base metálica, presa a um suporte de madeira (Figura 3.13).

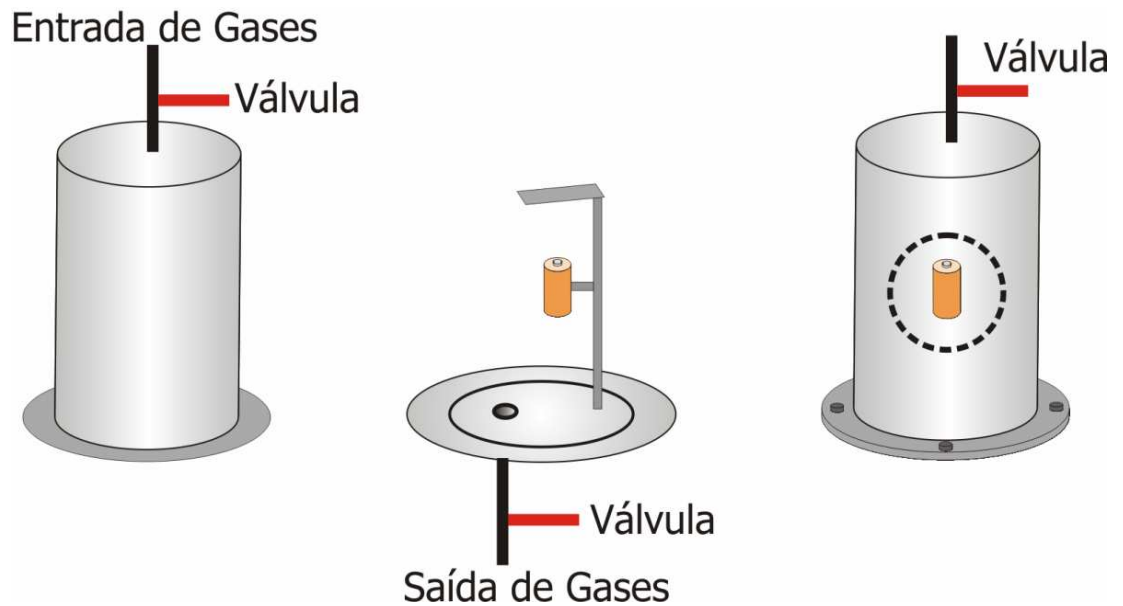


Figura 3.13: Cúpula, suporte metálico onde cilindro de cobre é preso e válvulas de entrada e saída de gases (POZONI, 2007).

Para a caracterização das amostras como sensores para gases é necessário introduzir no sistema os gases disponíveis. Os gases utilizados para os testes foram o metano (CH_4), e o dióxido de carbono (CO_2), ambos da marca White Martins, e classificados pela empresa como ultra-puros. Para que o sistema seja eficaz a amostra foi isolada do ambiente por uma cúpula de metal, que possui um volume 4082 cm^3 , este volume é suficiente para que todo o sistema seja isolado do ambiente, já que a base da cúpula é hermeticamente fechada. Os gases podem ser introduzidos por um sistema de válvulas acopladas na parte superior da cúpula, este sistema consta de uma válvula que liga o cilindro de gás, a um pequeno reservatório que fica sobre a cúpula, e outra válvula que faz a ligação entre o reservatório e a cúpula. Este reservatório menor é utilizado como medida da quantidade de gás que deverá ser introduzido no sistema, foram utilizados para tanto uma quantidade de gás equivalente a dois volumes deste pequeno cilindro (figura 3.14). O reservatório menor possui um volume aproximado de $2,80 \text{ cm}^3$.

Depois de introduzido o gás no sistema, o mesmo foi aquecido a uma taxa de 5°C por minuto, até atingir o pico que foi de 400°C .

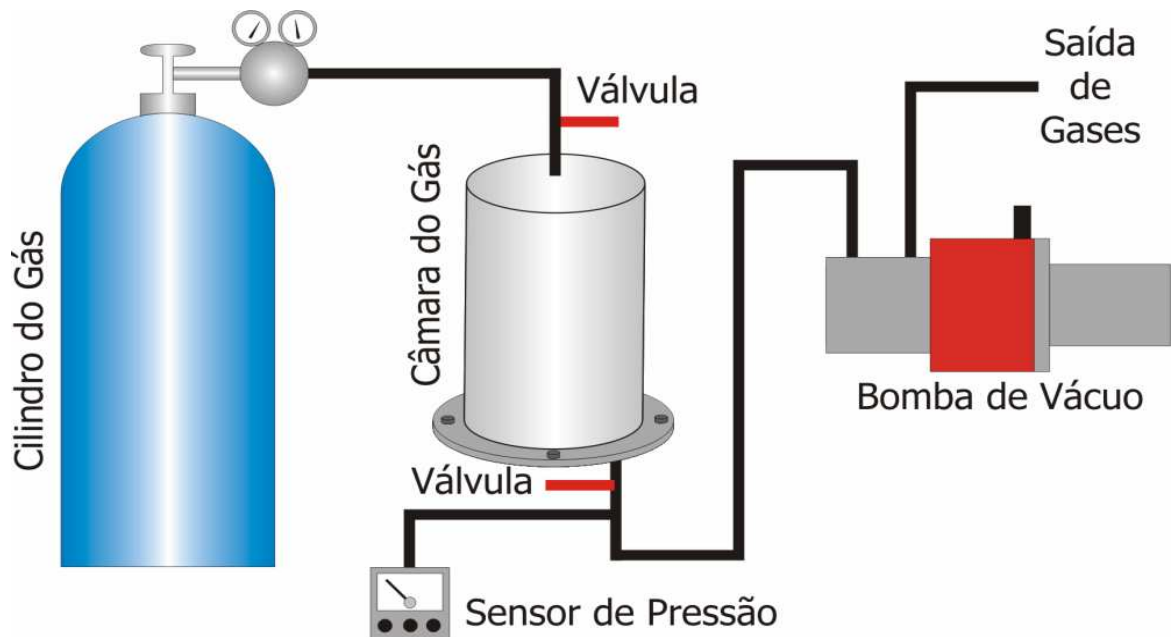


Figura 3.14: Conexões e válvulas que regulam a entrada e saída dos gases (PONZONI, 2007).

Este sistema ainda é dotado na sua parte inferior, de uma válvula de escape, que é ligada a uma bomba de vácuo da marca Edwards, modelo E2M2, acoplado a esta válvula se encontra um sensor para monitorar a saída de gases, o sensor utilizado é também da marca Edwards, modelo PR10 – S, e ainda um medidor de pressão da mesma marca dos elementos citados, modelo PIRANI 77/2. O sistema está todo ligado a um microcomputador, que através de um software controla e armazena os dados obtidos durante os testes (figura 3.15).

Os testes foram realizados em atmosfera normal, e com gás metano ou dióxido de carbono. Em nenhum momento foram realizados em vácuo, pois o objetivo foi realizá-los em uma situação mais próxima do real. Para os testes foram utilizados em todas as situações amostras contendo os precursores MnO, ZnO, NiO e Fe₂O₃, que após o processo de moagem apresentavam a fase ferrita caracterizada através da difratometria de raios x. As amostras utilizadas em cada série foram obtidas através da moagem nos tempos de 3h, 6h e 9h.

Para a aquisição de dados foi elaborado um software que até o momento não tem apresentado falhas. O teste temporal foi realizado com o auxílio de um cronômetro e a

diferença temporal obtida entre o cronômetro manual e o software após várias horas não é maior que 1 segundo.

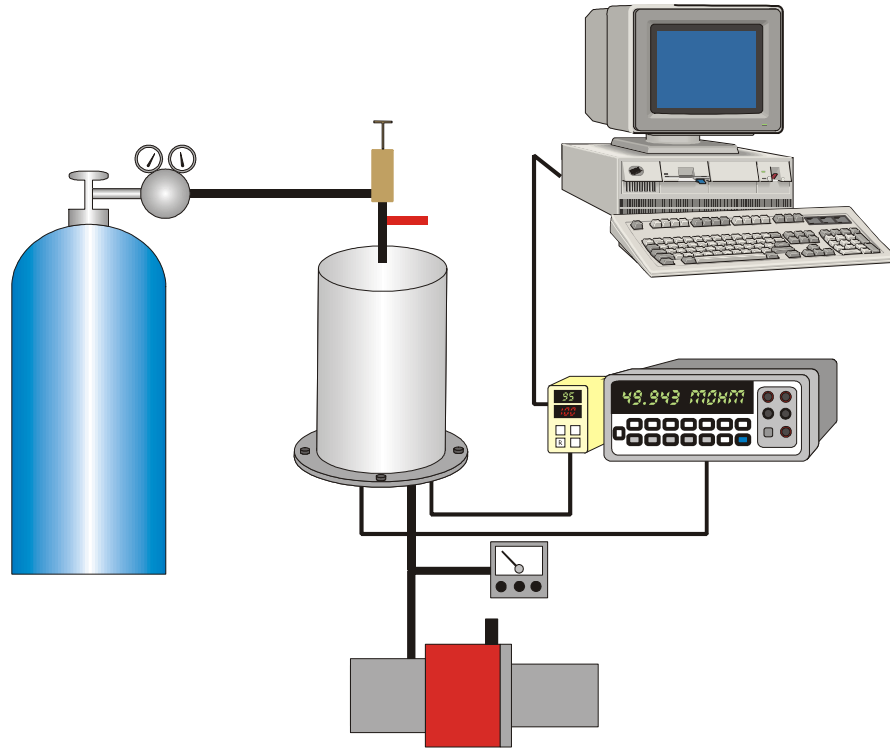


Figura 3.15: Sistema de aquecimento e de armazenamento de dados completo

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho, pós do tipo NiO, ZnO e MnO foram misturados com hematita (Fe_2O_3) com a intenção de obter Ferritas de Níquel (NiFe_2O_4), de Zinco (ZnFe_2O_4) e de Manganês (MnFe_2O_4) respectivamente. Os produtos da moagem foram analisados com intuito de serem utilizados como sensores de gases.

A caracterização estrutural das amostras obtidas após moagem foi realizada via difratometria de raios X, onde pode-se determinar as fases resultantes e por termoeletroresistometria onde analisou-se a sensibilidade das mesmas para os gases CO_2 e CH_4 .

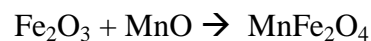
Os resultados obtidos serão apresentados na seguinte ordem:

- Difratogramas de raios x;
- Curvas do Sistema de Termoeletroresistometria;
 - Gráficos de Resistência (ohms) x Temperatura
 - Curvas de Sensibilidade x Temperatura

4.1 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

4.1.1 Difratogramas de Raios X – Amostras de Manganês

A reação química esperada entre os precursores óxido de manganês e hematita, resultando na fase ferrita de manganês, é baseada na seguinte equação:



A difratometria de raios x mostra que logo após uma hora de moagem a fase ferrita começa a surgir, e a fase se acentua a medida que o tempo de moagem aumenta (figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4). Esta fase se torna predominante, após a amostra ser moída por 6h. Observa-se na figura 4.4(amostras moídas por 9 h) que os picos mais significativos representam unicamente a fase ferrita. A figura 4.5 mostra uma comparação entre as amostras e sua

evolução com o aumento do tempo de moagem. Para a amostra composta pelos precursores MnO e Fe₂O₃ a moagem em alta energia é muito eficaz para a obtenção da ferrita.

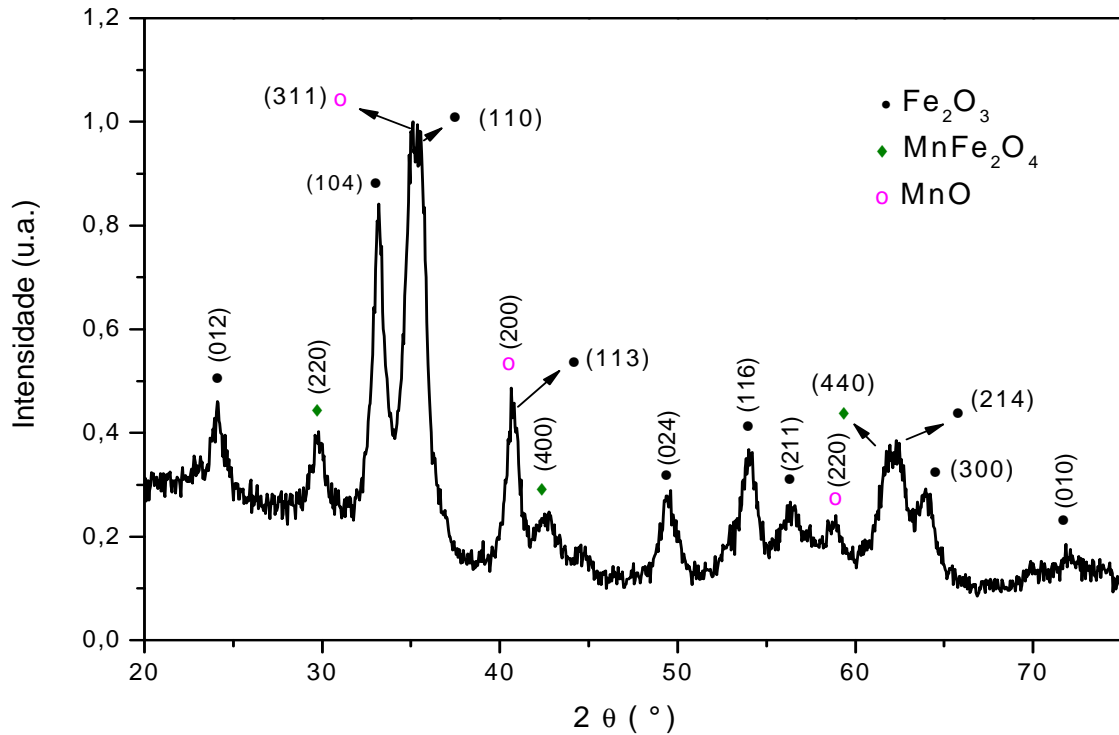


Figura 4.1: Precursores moídos em alta energia por 1h.

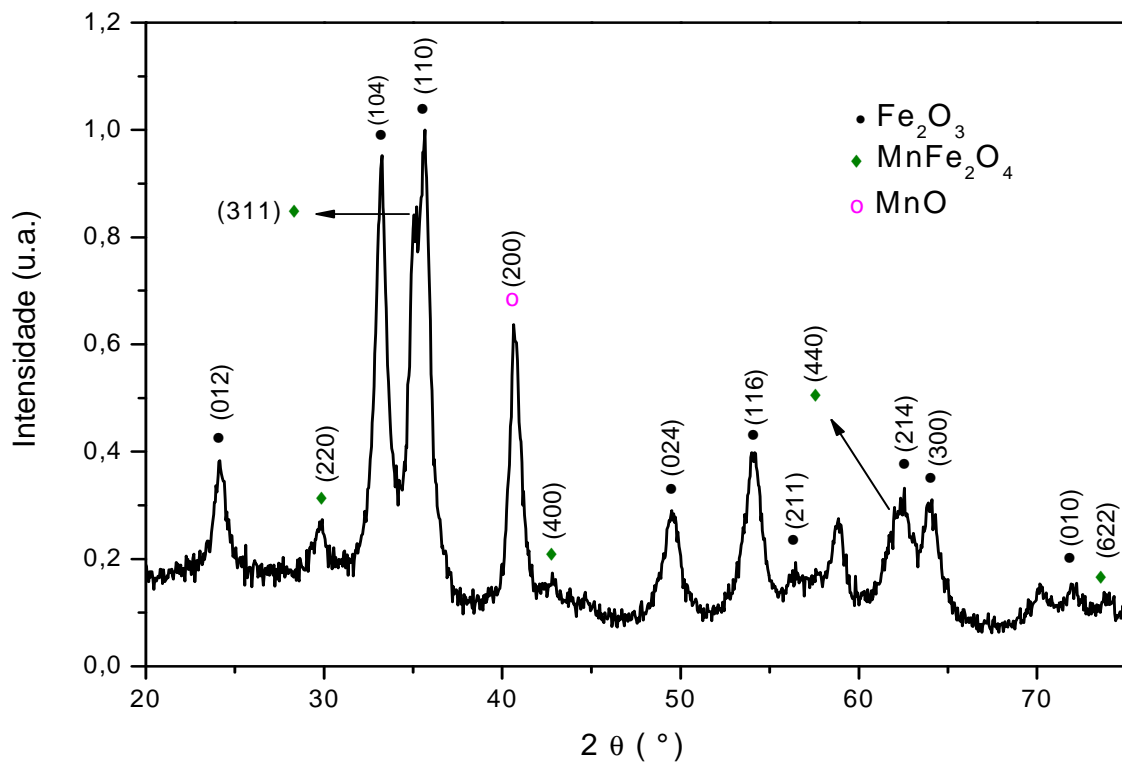


Figura 4.2: Precursores moídos em alta energia por 3 horas

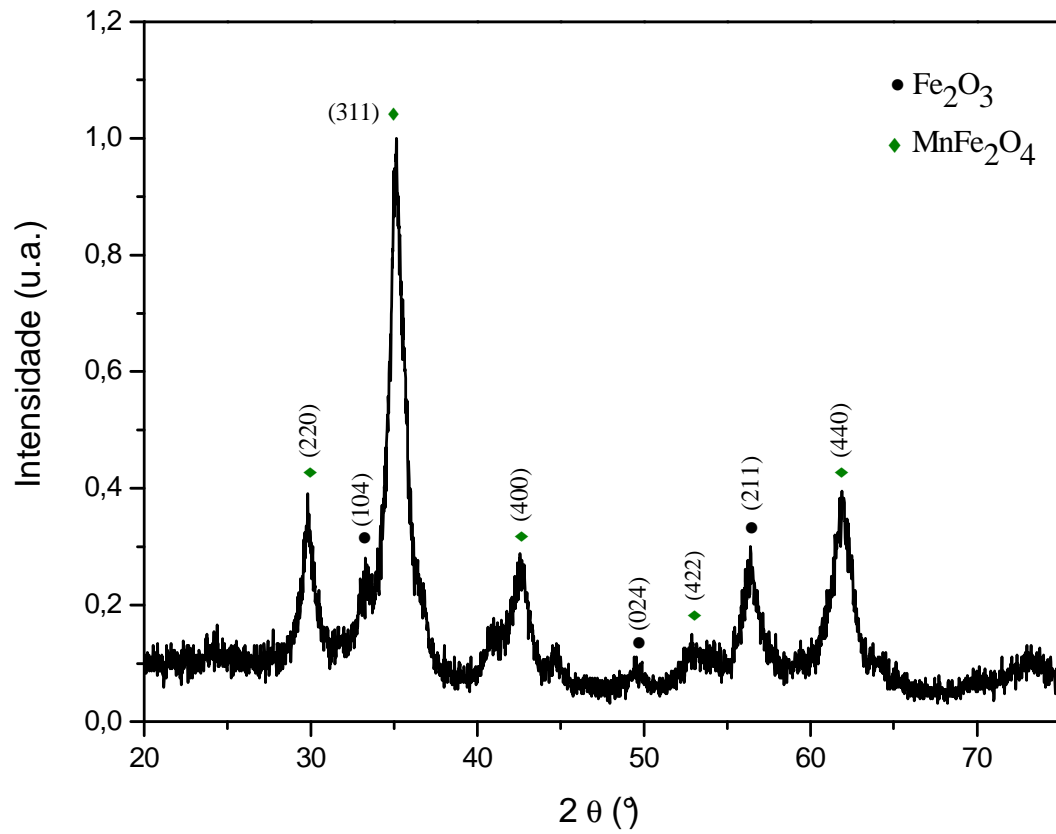


Figura 4.3: Precursores moídos em alta energia por 6 horas

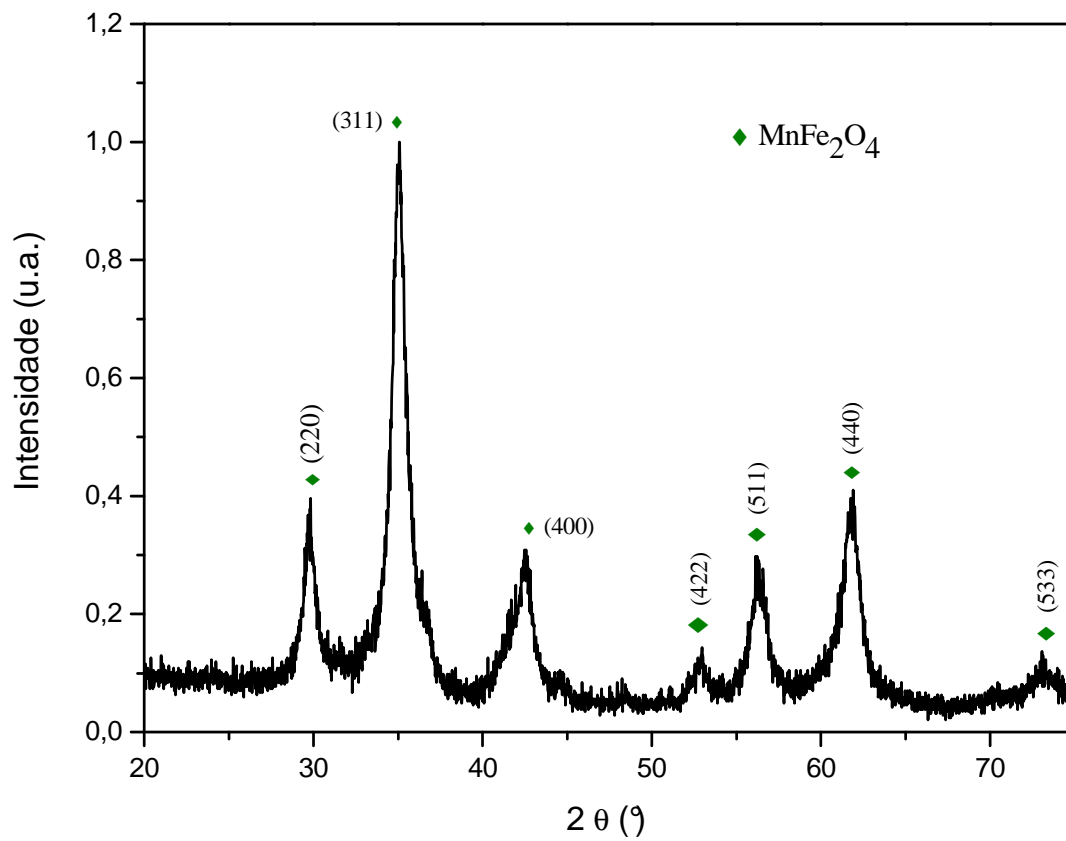


Figura 4.4: Precursores moídos em alta energia por 9 horas

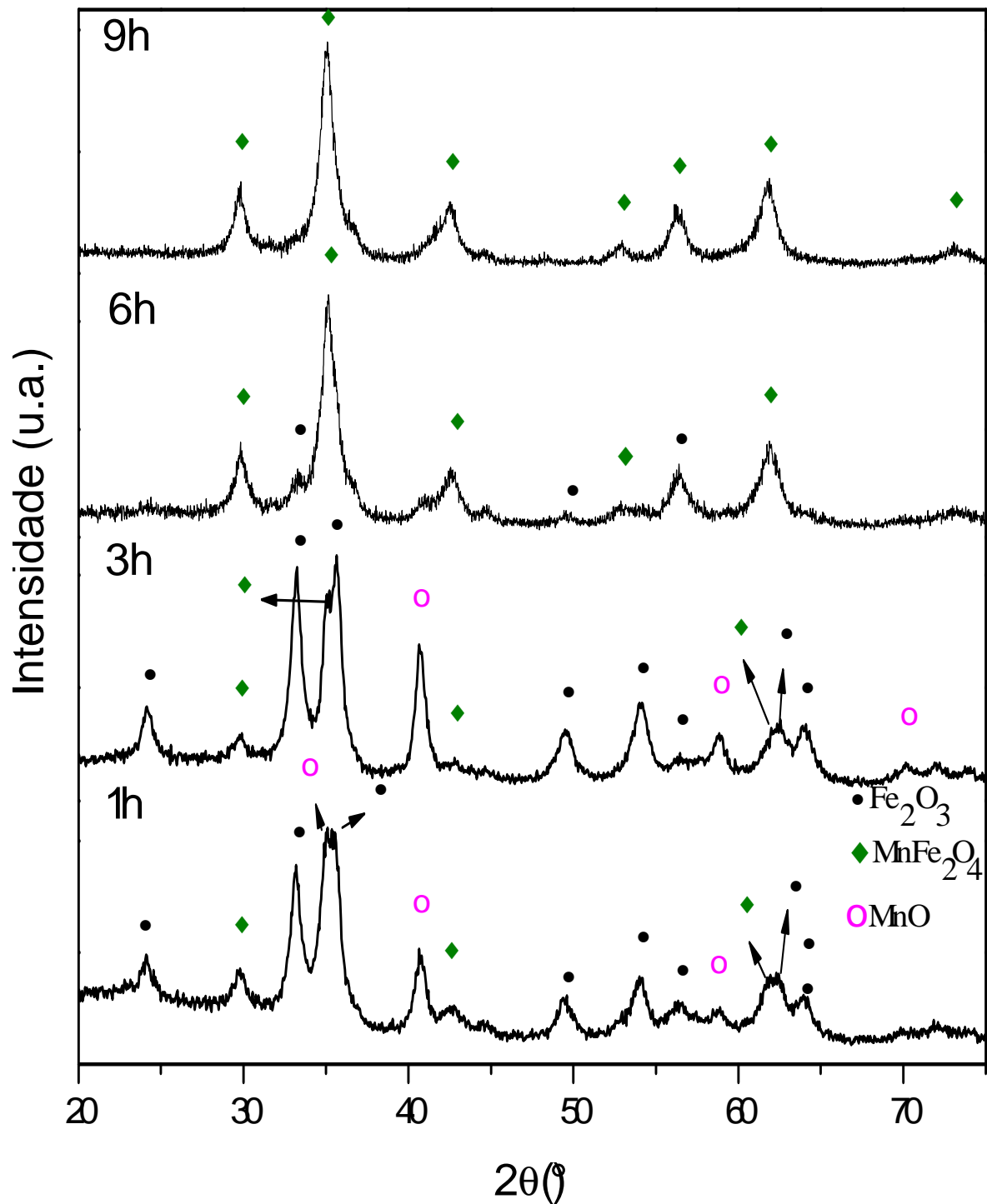


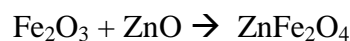
Figura 4.5: Comparação geral das amostras moídas em 1h, 3h, 6h e 9 h.

Observando-se o quadro geral da figura 4.5, nota-se claramente a evolução da fase ferrita e o desaparecimento dos precursores utilizados. Após 9 horas de moagem não se

observa traços significativos dos precursores, sendo a intensidade dos picos de reflexão relacionados todos à fase ferrita de Manganês.

4.1.2 Difratomogramas de Raios x – Amostras de Zinco

As amostras contendo os precursores óxido de zinco e hematita foram moídas nos intervalos de tempo 1h, 3h, 6h e 9h. Os resultados são mostrados nas figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9. Ao colocar-se os precursores óxido de Zinco (ZnO) e hematita (Fe₂O₃) no moinho de alta energia a fase ferrita origina-se como sugere a reação abaixo:



Neste caso a difratometria de raio-x mostra que após uma hora (1h) de moagem a fase ferrita já pode ser detectada, mas ainda em pouca quantidade, os picos (figura 4.6), mais visíveis são de fato dos precursores que ainda predominam. Após três horas (3h) de moagem observam-se que os picos que representam a fase ferrita aumentam, tornando-se mais visíveis, e para este tempo de moagem não se observa traços significativos do óxido de zinco. Quando o tempo de moagem atinge seis horas (6h) existe a predominância da fase ferrita, com poucos traços do precursor hematita que apresentam picos bem menores que nos tempos de moagem de 1h e 3 h. Não foram detectados traços de óxido de zinco. Esta tendência inverte-se a partir de nove horas (9h) de moagem, onde os picos mais visíveis são mesmo da ferrita de zinco e volta a ocorrer o surgimento de um pico menor de óxido de zinco. Observa-se que a medida que o tempo de moagem aumenta, a proporção de ferrita de zinco na amostra cresce, esta observação é mais visível através da análise do gráfico da figura 4.10, que mostra a comparação entre os tempos de moagem mais significativos, utilizados nos testes com os precursores óxido de zinco e hematita.

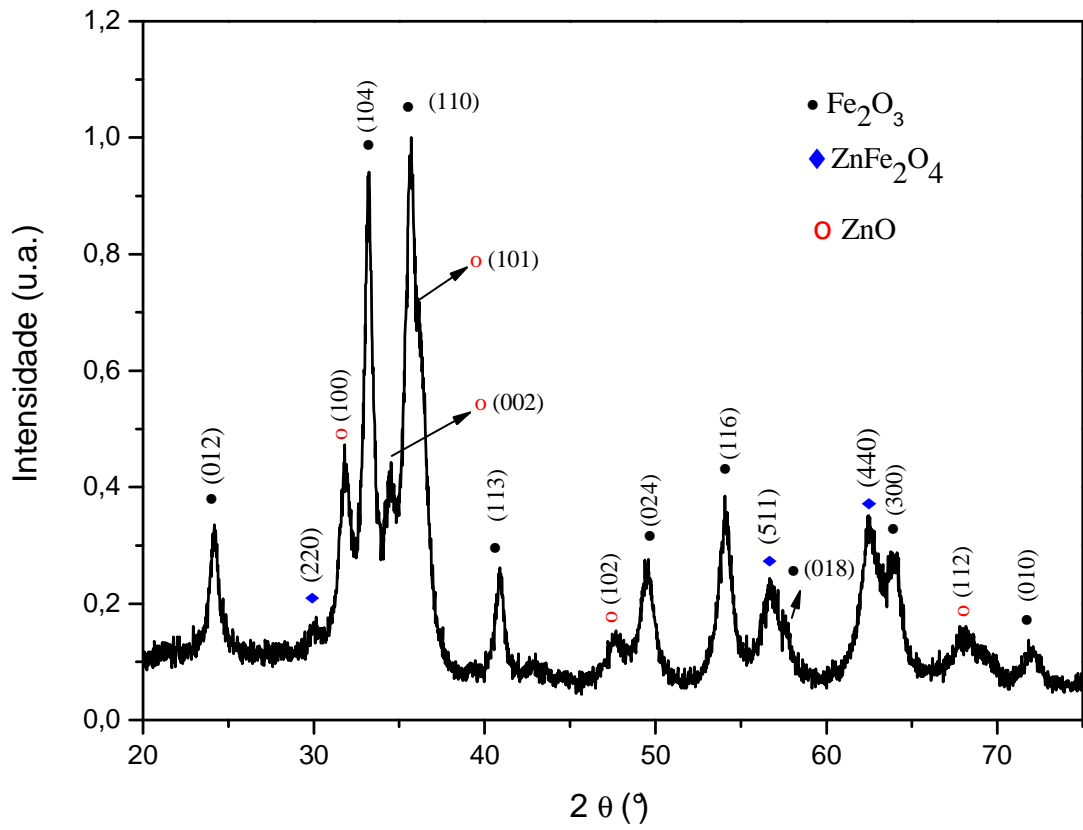


Figura 4.6: Precursores moídos em alta energia por 1 hora.

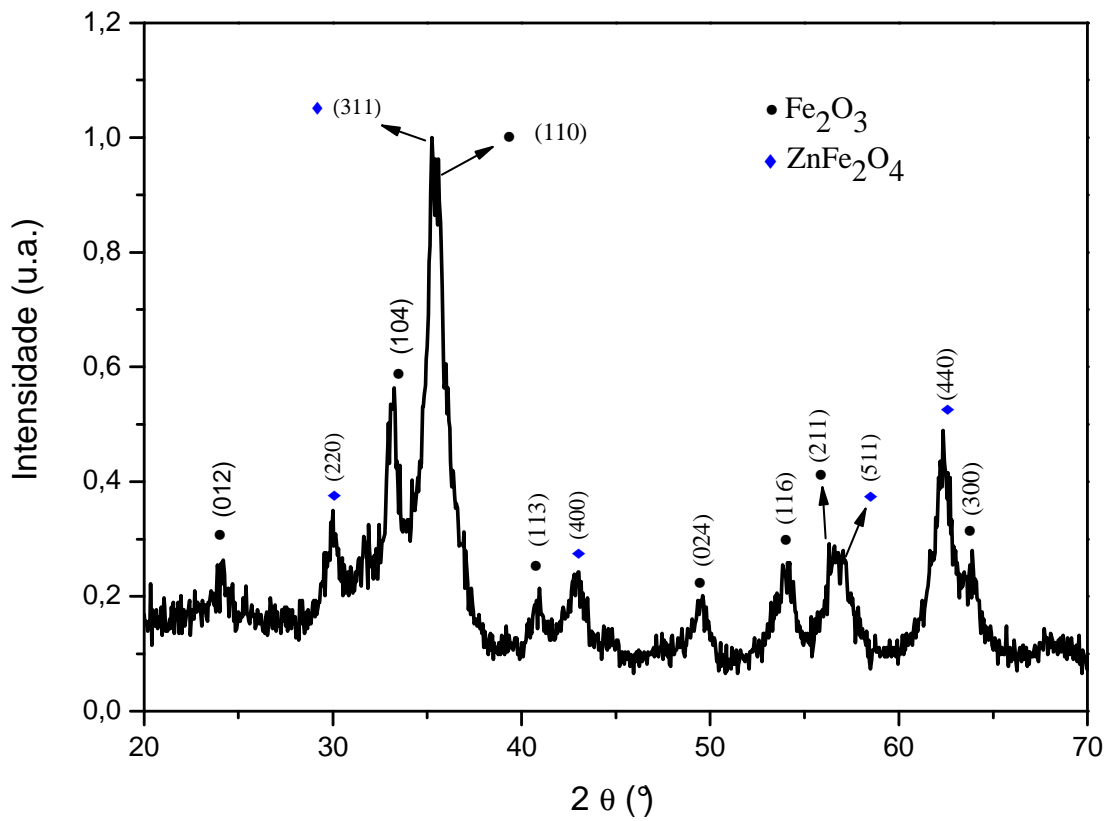


Figura 4.7: Precursores moídos em alta energia por 3 horas.

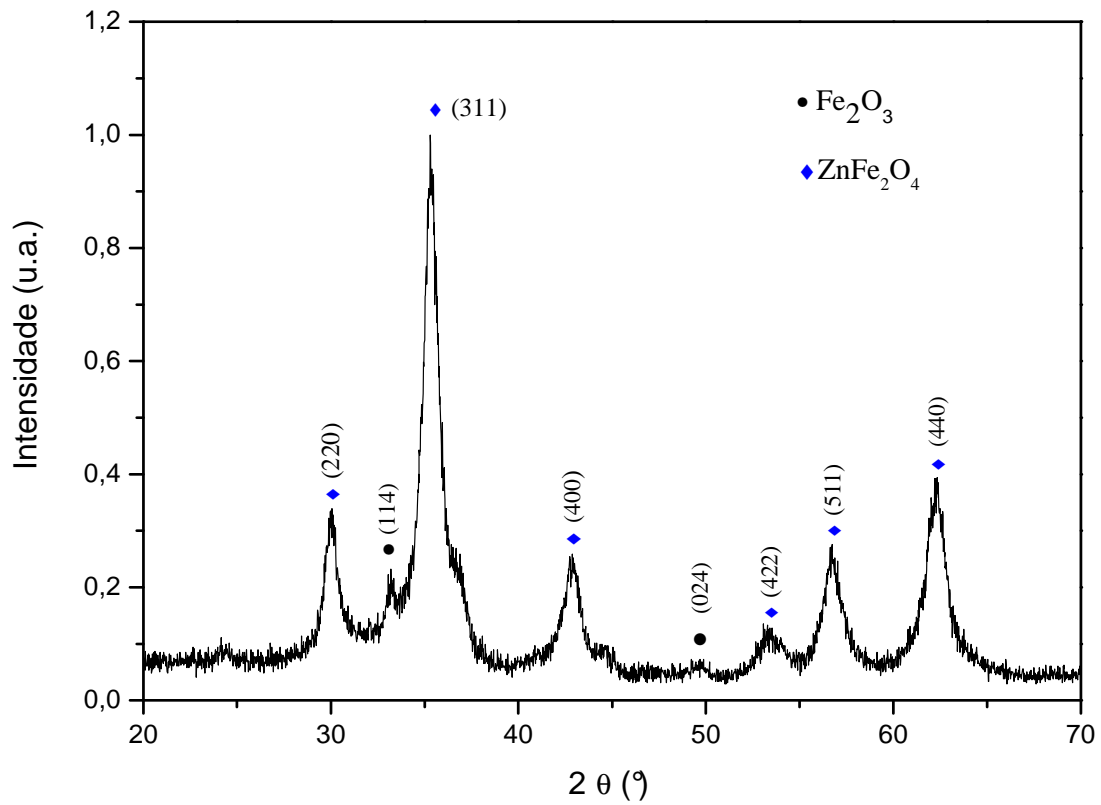


Figura 4.8: Precursores moídos em alta energia por 6 horas.

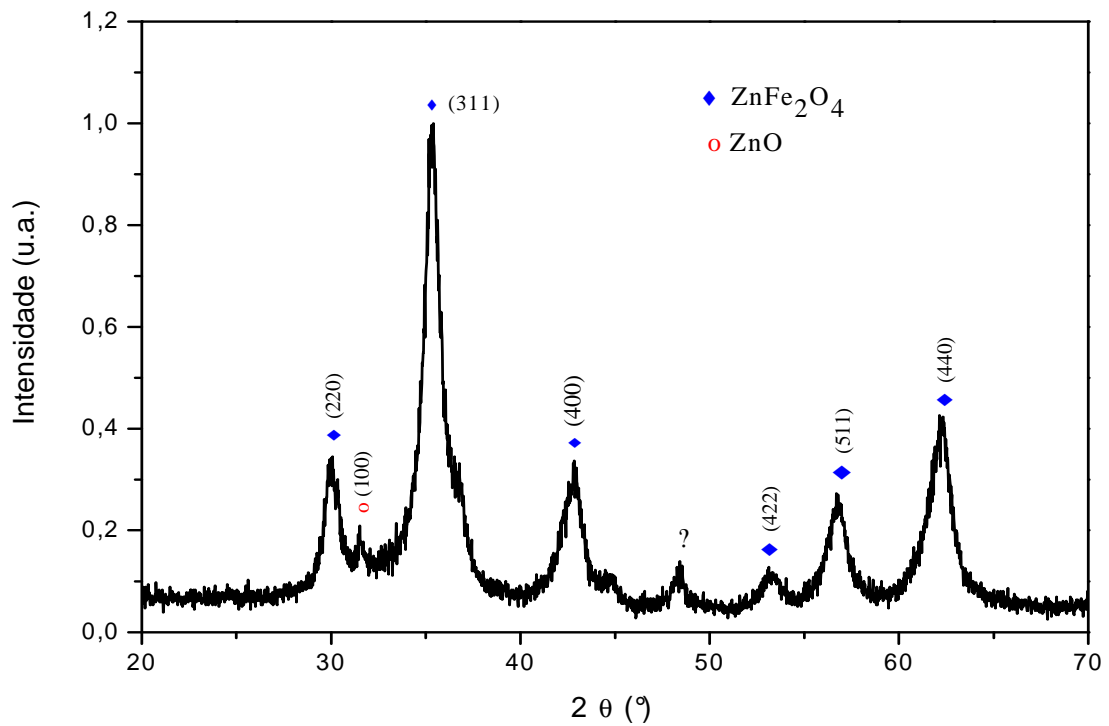


Figura 4.9: Precursores moídos em alta energia por 9 horas.

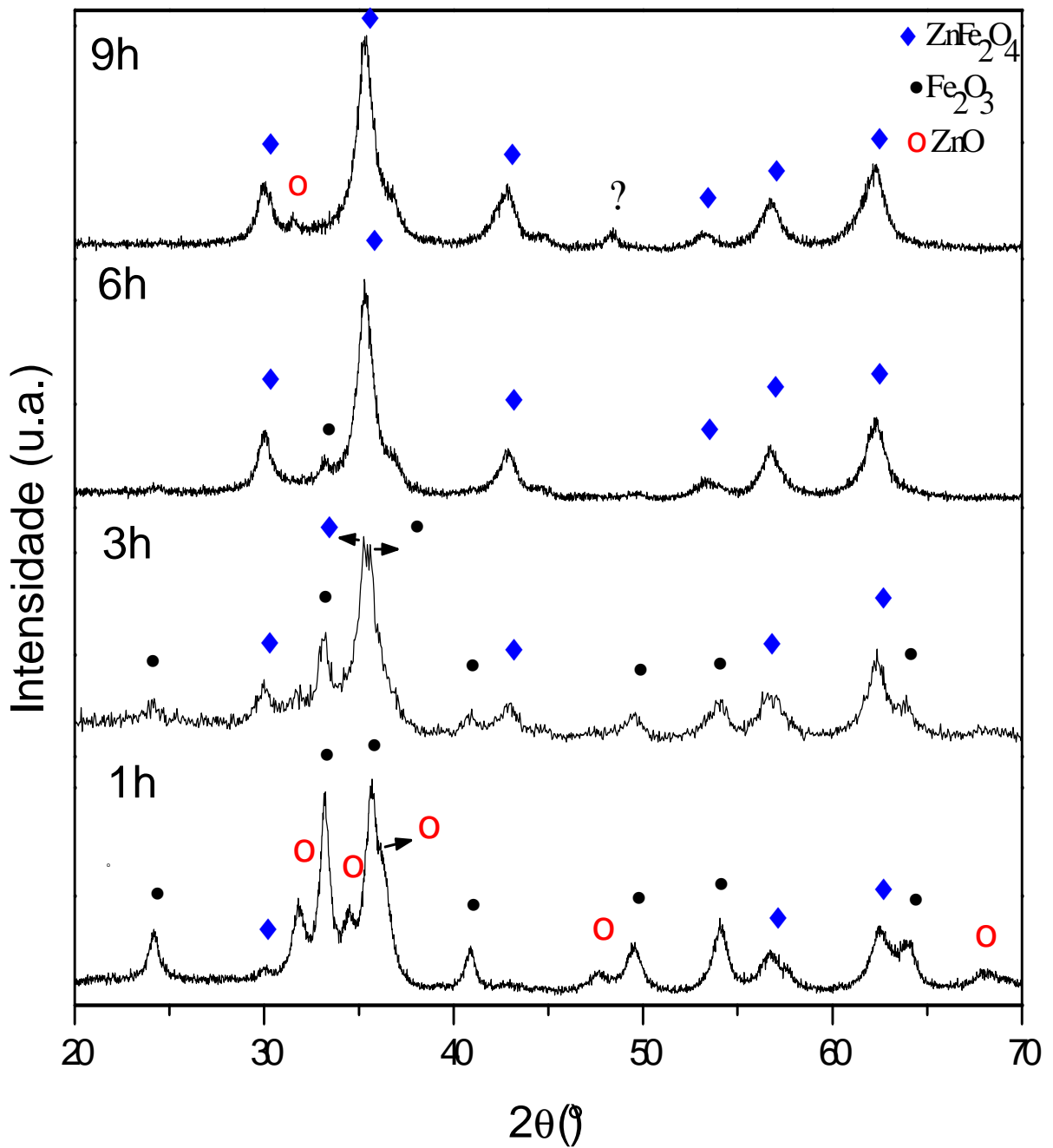
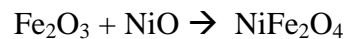


Figura 4.10: Comparação geral das amostras contendo os precursores óxido de zinco e hematita, moídas por 1h, 3h, 6h e 9h.

O gráfico apresentado no figura 4.10, ilustra a evolução do aparecimento da fase ferrita para a mistura $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, com o tempo de moagem. Nota-se claramente que após nove horas de moagem a fase ZnFe_2O_4 é predominante.

4.1.3 Difratomogramas de Raios x – Amostras de Níquel

A amostra composta por óxido de Níquel e hematita, também foram moídas no moinho de alta energia spex 8000 M, em atmosfera de argônio, com o intuito de obter-se ferrita de Zinco. Os precursores utilizados devem sofrer uma reação química de acordo com a equação sugerida dada por:



A análise da amostra por difratometria de raios X mostra que a fase ferrita aparece em pequena quantidade após uma (01) hora de moagem com um pico bem visível. Dos precursores só há sinal significativo da hematita, que possui picos relativamente altos. Observa-se na figura 4.12, que mostra o difratograma da amostra moída por três horas (3h), que os picos encontrados para a fase ferrita são os mesmos vistos na figura 4.11, ou seja, a moagem por uma (01) hora e a moagem por três (03) horas, não apresentam diferenças significativas. Após seis (06) horas de moagem, figura 4.13, começa a haver uma redução mais significativa nos picos que representam o precursor hematita, e o surgimento de outros picos da fase ferrita, ainda em menor número. Para a amostra moída por nove (09) horas, figura 4.14, observa-se que a intensidade dos picos da hematita são menores do que os encontrados na figura 4.11, mas ainda há um número elevado destes picos se comparados com os da fase ferrita, que apresenta picos de tamanhos variados, que no geral, embora em menor número possuem picos bem maiores do que os picos apresentados pela hematita. As diferenças apresentadas entre os tempos de moagem utilizados para estas amostras são compradas no gráfico apresentado na figura 4.15, e pode-se perceber as diferenças que ocorrem com o aumento no tempo de moagem.

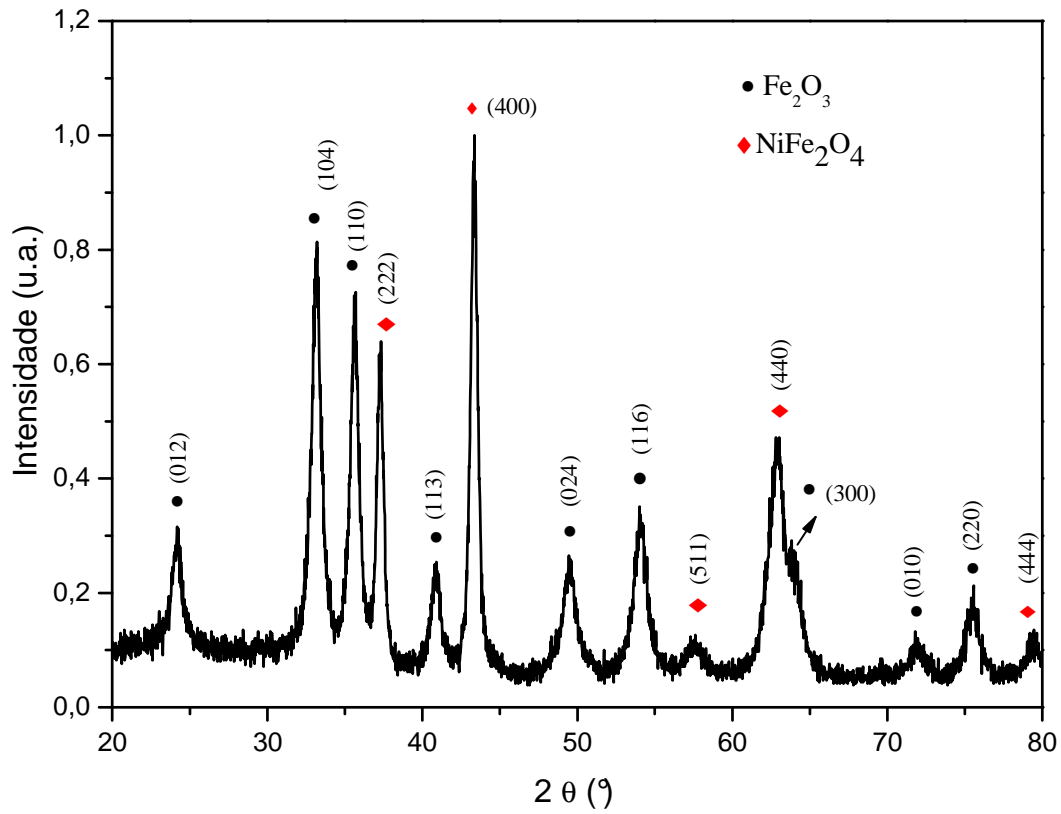


Figura 4.11: Precursores óxido de zinco e hematita, moídos por 1 hora.

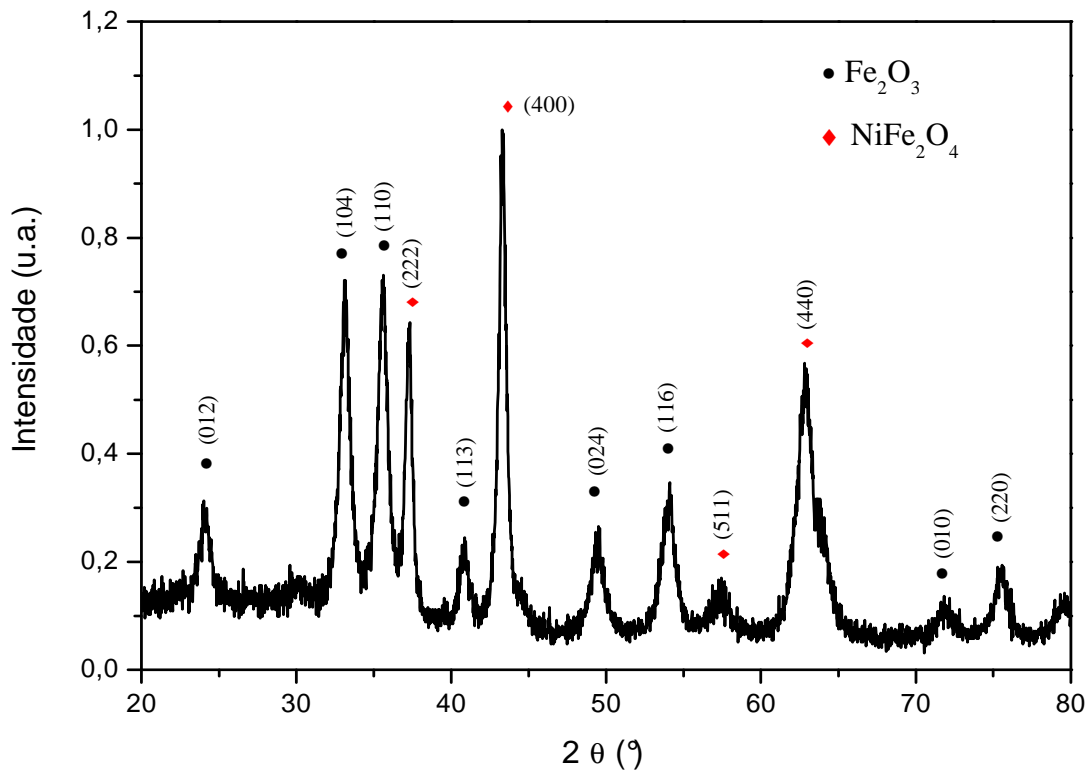


Figura 4.12: Precursores moídos em alta energia por 3 horas.

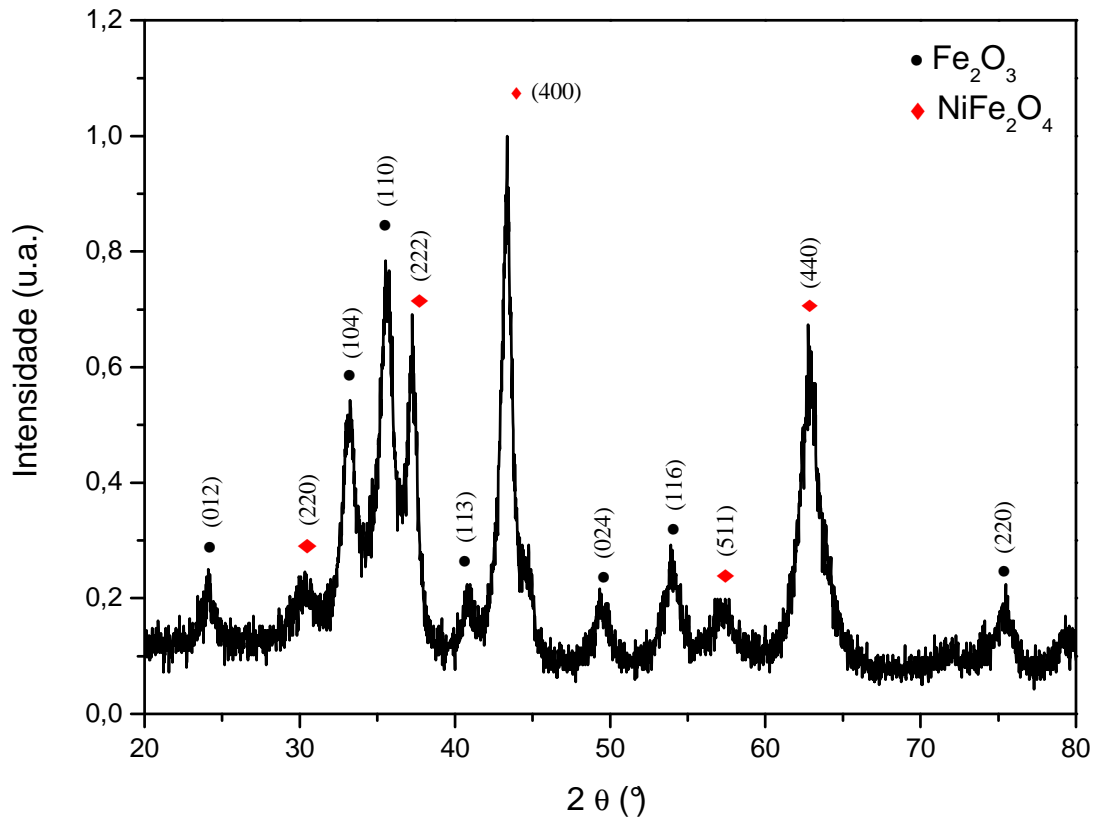


Figura 4.13: Precursores moídos em alta energia por 6 horas.

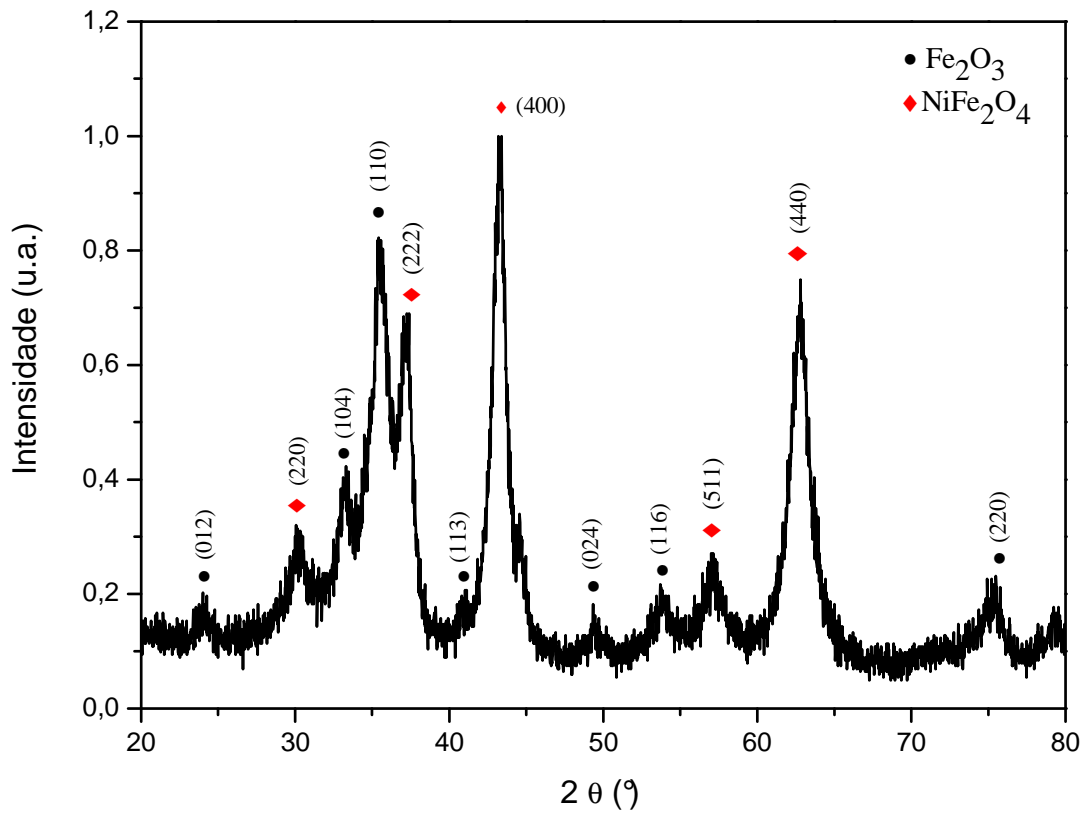


Figura 4.14: Precursores moídos em alta energia por 9 horas.

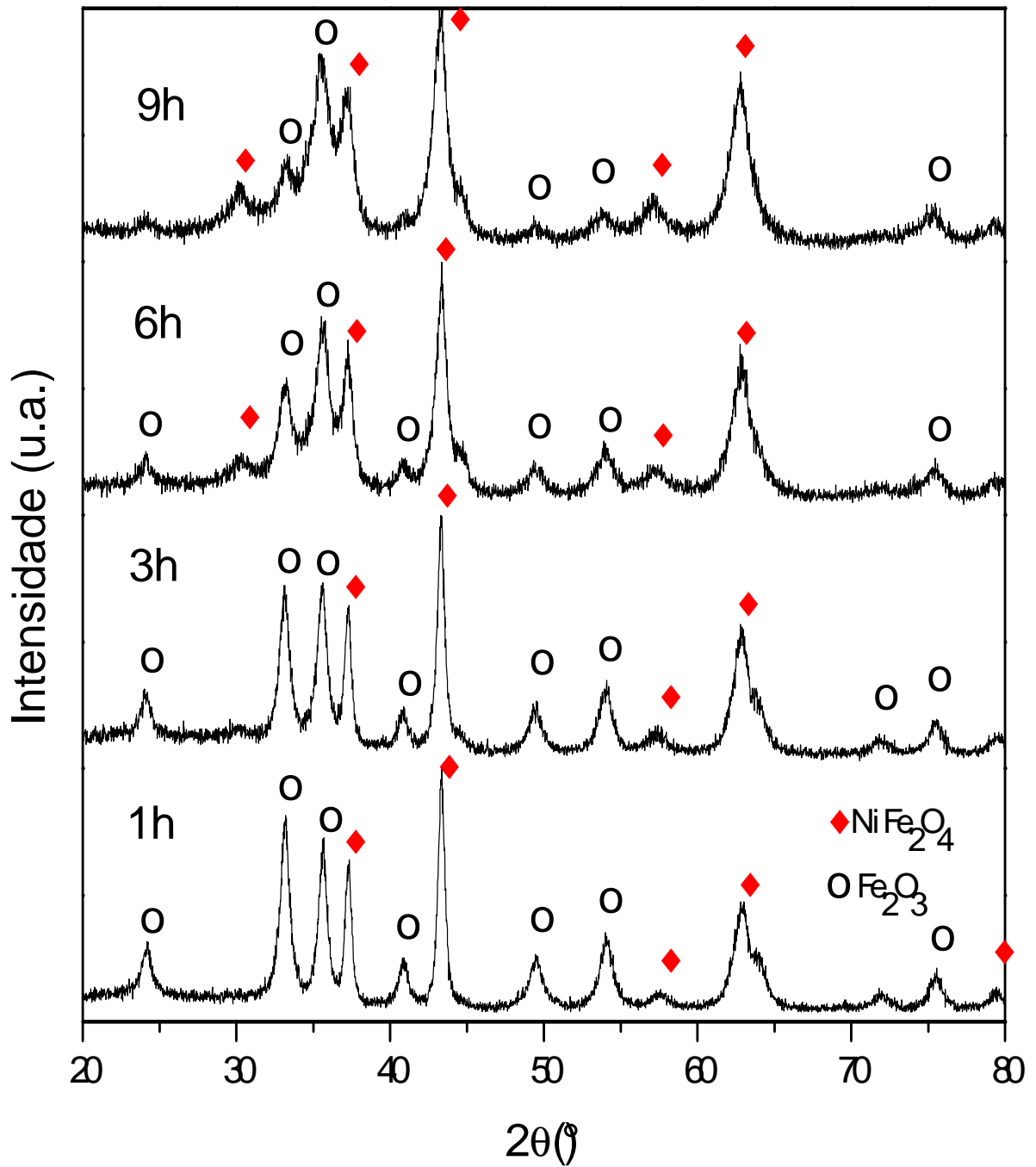


Figura 4.15: Comparação geral das amostras contendo os precursores óxido de Níquel e hematita, moídas por 1h, 3h, 6h e 9h.

4.2 SENSIBILIDADE

Após a comprovação por difratometria de raios x da obtenção da fase ferrita através da moagem de alta energia, as amostras (tabela 04) foram testada no sistema TER (Termoeletroresistometria) para verificar a sensibilidade dos composto aos gases disponíveis que neste caso são o dióxido de carbono (CO₂) e o gás metano (CH₄).

As curvas de sensibilidade para as séries citadas na tabela 02 foram obtidos através da equação 01.

$$S = \frac{|R_{Ar} - R_{gás}|}{R_{AR}} \quad (01)$$

Onde:

S → Sensibilidade;

R_{Ar} → Resistência elétrica da amostra em atmosfera livre;

R_{Gás} → Resistência elétrica da amostra em atmosfera com gás.

Tabela 04: Amostras, referências e tempo de moagem para cada amostra utilizada.

Precusores	Amostra	Tempo de Moagem
MnO + Fe ₂ O ₃	M ₁ ; M ₂ ; M ₃ ;	3H; 6H; 9H.
ZnO + Fe ₂ O ₃	Z ₁ ; Z ₂ ; Z ₃ ;	3H; 6H; 9H.
NiO + Fe ₂ O ₃	N ₁ ; N ₂ ; N ₃ ;	3H; 6H; 9H.

4.2.1 TER – Amostras Com Manganês

Nas figuras 4.16, 4.18 e 4.20 estão apresentados os resultados obtidos através do sistema TER, das amostras M₁, M₂ e M₃, e nas figuras 4.17, 4.19 e 4.21 estão apresentados os resultados da sensibilidade obtidas para as mesmas amostras, através da equação 01.

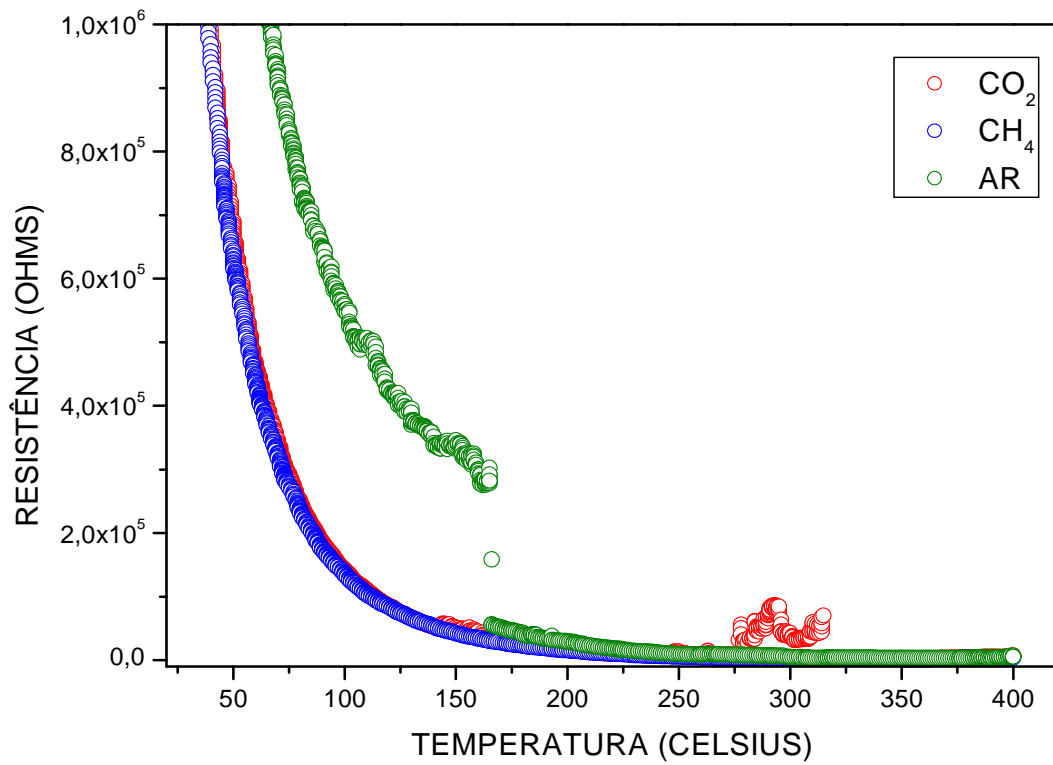


Figura 4.16: Medidas TER da amostra M1, em ar atmosférico e com os gases CH_4 e CO_2 .

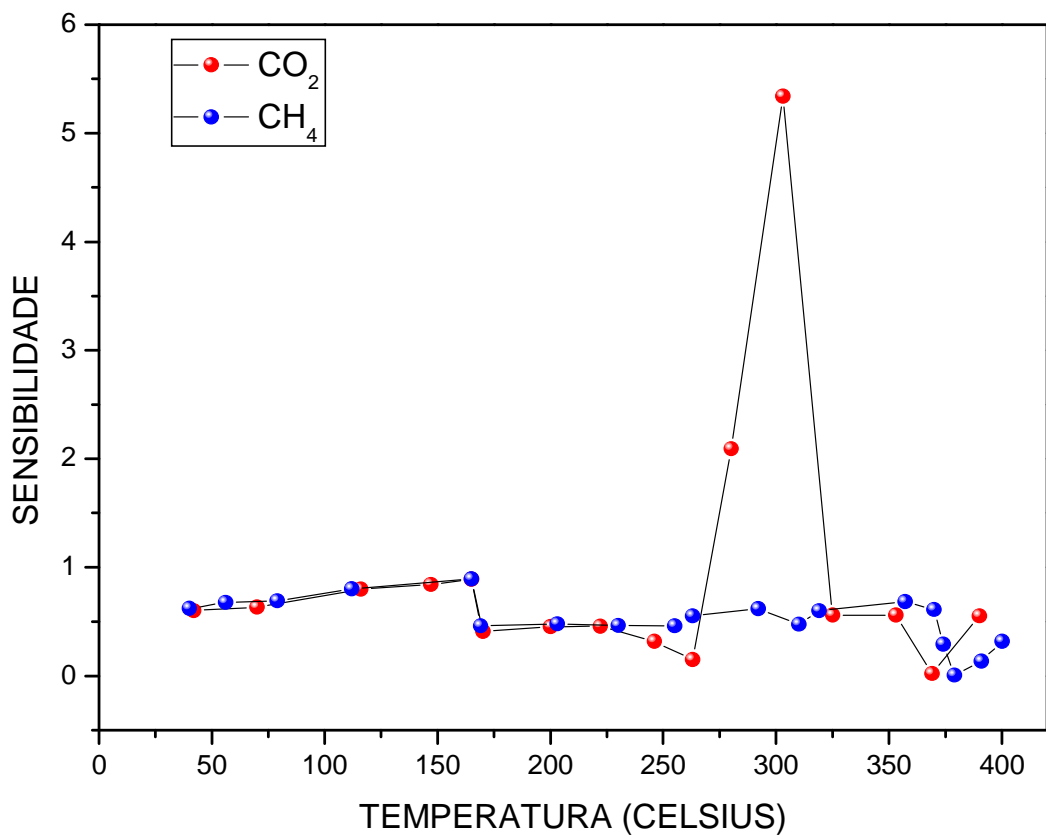


Figura 4.17: Gráfico de sensibilidade versus temperatura para M1

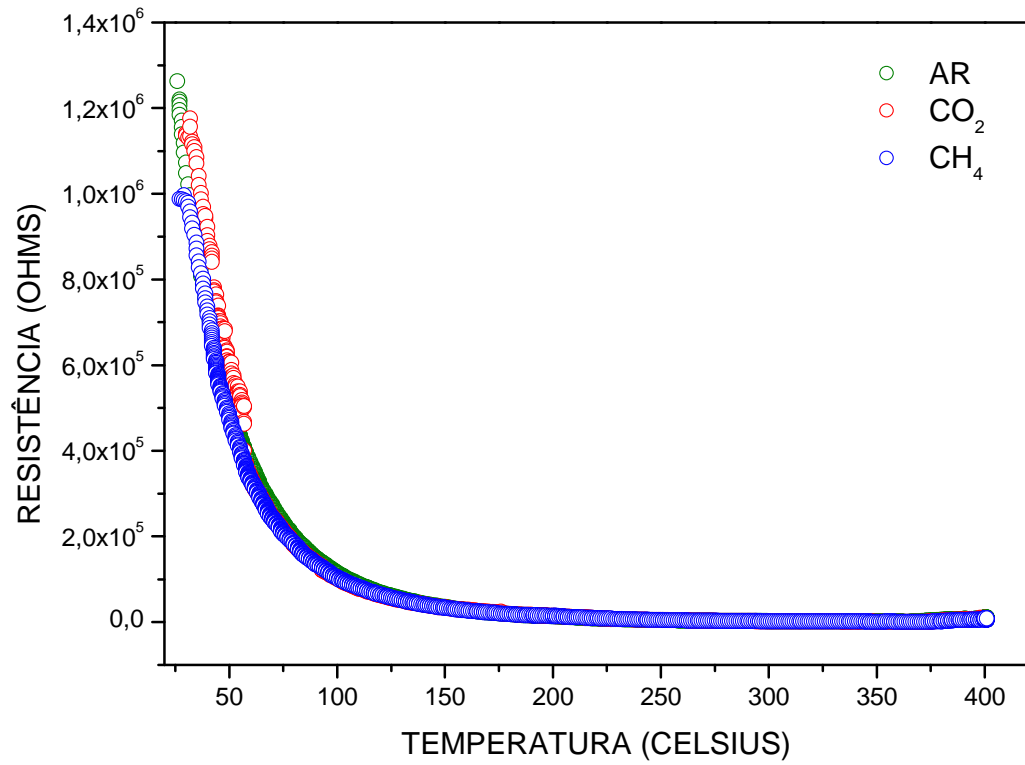


Figura 4.18: Medidas TER da amostra M2, em ar atmosférico e com os gases CH₄ e CO₂.

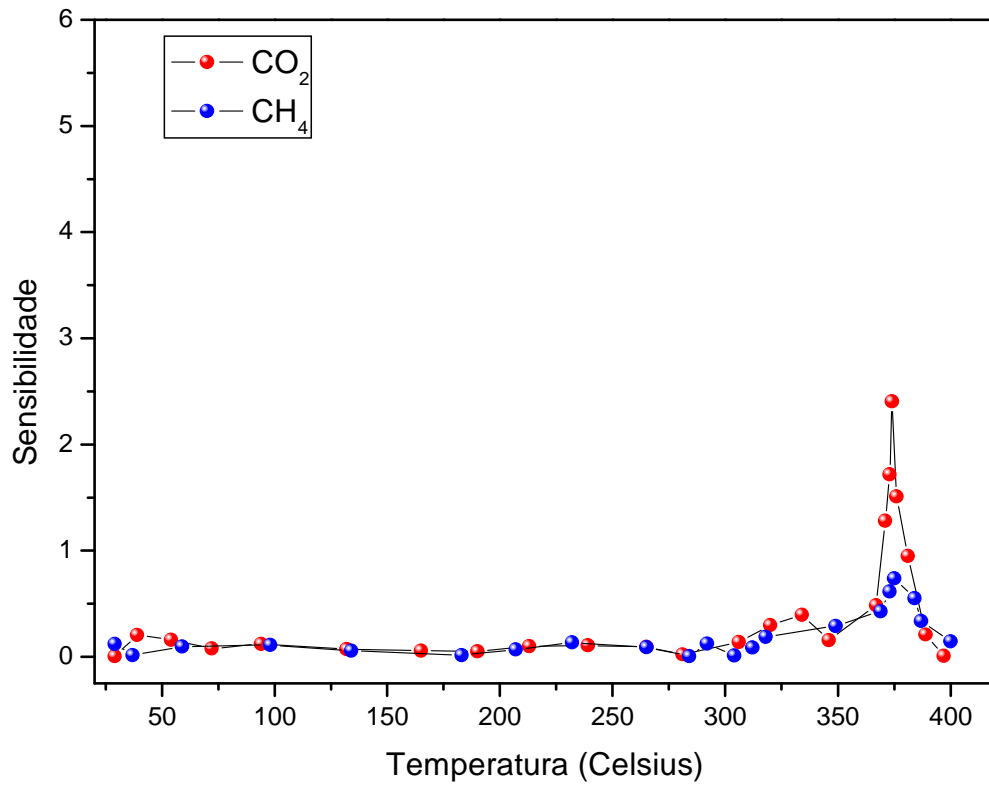


Figura 4.19: Gráfico de sensibilidade versus temperatura para M₂

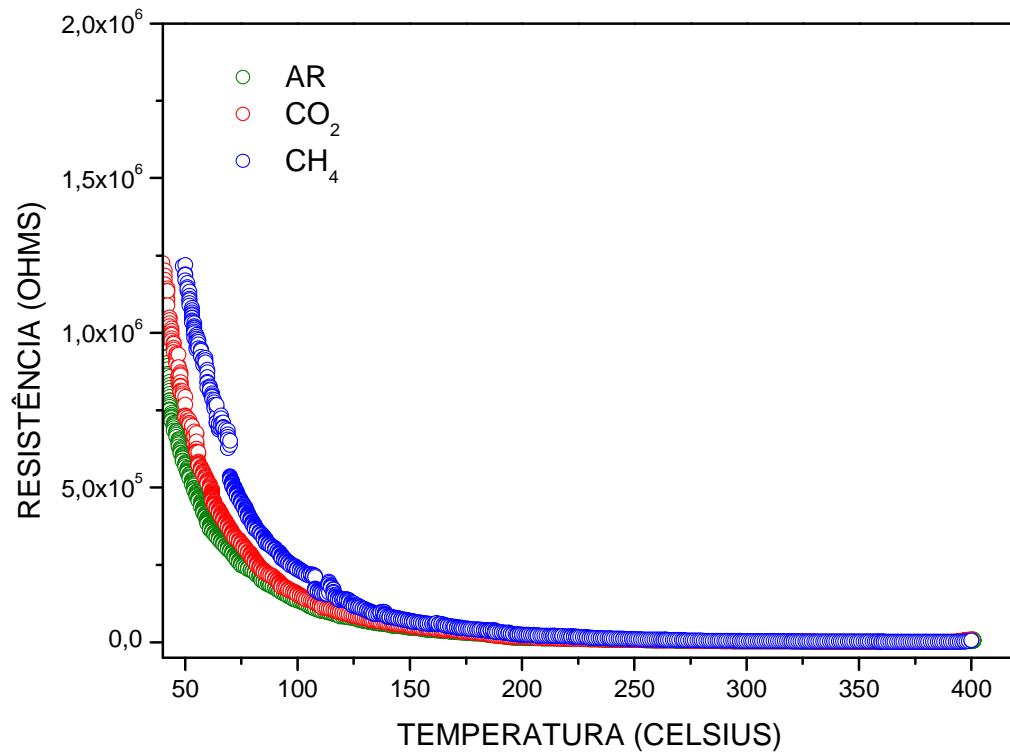


Figura 4.20: Medidas TER da amostra M3, em ar atmosférico e com os gases CH₄ e CO₂.

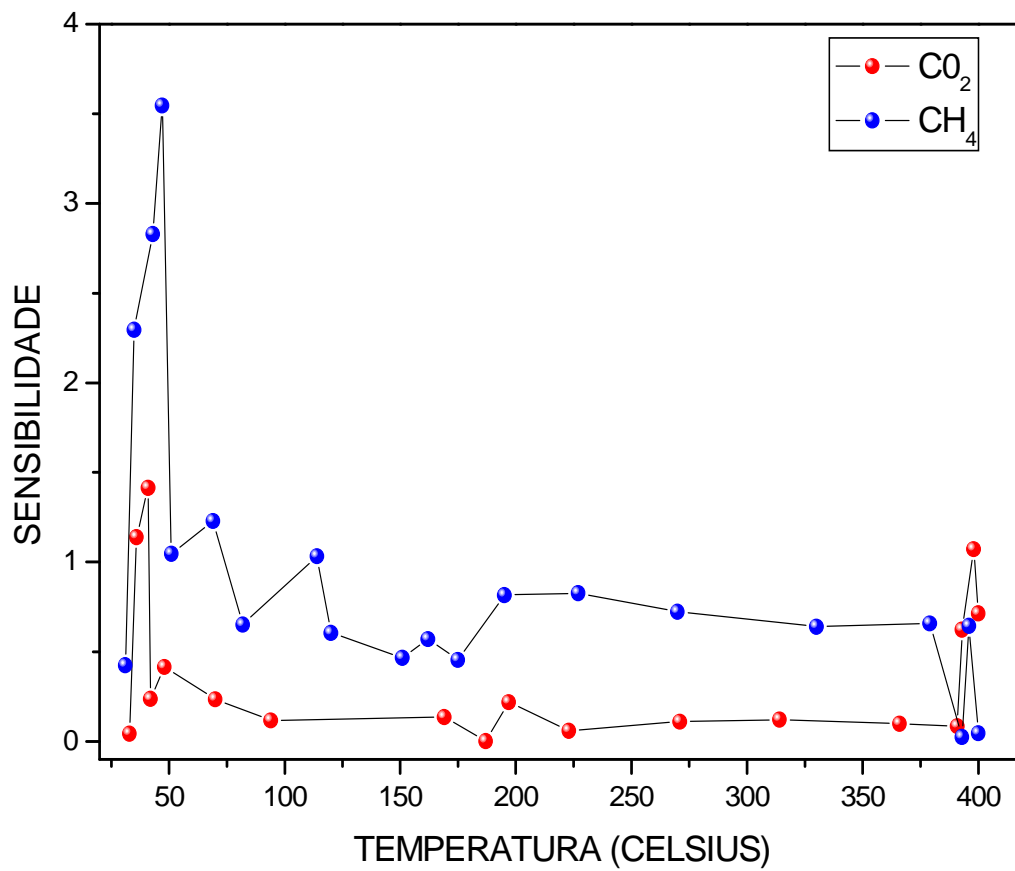


Figura 4.21: Gráfico de sensibilidade versus temperatura para M₃

Nas figuras 4.16, 4.18 e 4.20, observa-se o comportamento da resistência elétrica das amostras M_1 , M_2 e M_3 , pela variação da temperatura que foi de 25°C a 400°C. A resistência elétrica das amostras teve uma acentuada redução com a elevação de temperatura, o que já era esperado pois com o aquecimento mais elétrons passam para a banda de condução do material, que é um comportamento típico de materiais semi condutores. As amostras foram testadas em ar atmosférico ($p \approx 1 \text{ atm}$), em uma mistura entre ar e gás dióxido de carbono (CO_2), e em ar e gás metano (CH_4). Pode-se observar que existe uma diferença entre as resistências elétricas das amostras M_1 , M_2 e M_3 para todos os gases medidos. As amostras M_1 e M_3 apresentam uma diferença mais acentuada entre os valores medidos para o gás metano, em relação ao ar e ao dióxido de carbono. Para a amostra M_2 há uma diferença que já não é tão acentuada. A amostra M_1 apresenta uma descontinuidade na medida da resistência elétrica para o gás metano que ocorre por volta de 160°C, que aparentemente representa uma súbita redução no valor da resistência elétrica da amostra.

Nas figuras 4.17, 4.19 e 4.21, observa-se o comportamento da sensibilidade das amostras M_1 , M_2 e M_3 . Todas as amostras são sensíveis tanto ao gás metano, quanto ao dióxido de carbono, mas o nível de sensibilidade se altera de acordo com o tempo de moagem. A amostra M_1 apresenta nas proximidades de 250°C uma elevação no valor da sensibilidade até atingir um pico em torno de 5,5, decaindo novamente para valores menos acentuados de sensibilidade em torno de 350°C. Para o aquecimento fora deste intervalo a sensibilidade do dióxido de carbono acompanha a do gás metano, oscilando entre os valores 0,0 e 1,0. A amostra M_1 ainda apresenta fortes traços dos precursores, e a fase ferrita é bem visível. Para a amostra M_2 a sensibilidade tanto para o gás metano, quanto para o dióxido de carbono é muito discreta, apresenta valores inferiores a 0,5 até a temperatura assumir valores próximos a 300°C, onde ocorre um pico na sensibilidade para o gás dióxido de carbono e para o gás metano, com valores próximos a 2,5 para o CO_2 e 0,75 para o CH_4 . Após este pico a sensibilidade decai retornando aos patamares iniciais. A amostra M_2 apresenta uma grande predominância de ferrita de manganês, e apresenta traços discretos dos precursores. A amostra M_3 apresenta uma sensibilidade maior para o gás metano comparada ao gás dióxido de carbono, e esta sensibilidade se mostra maior em temperaturas que se aproximam de 50°C, este pico que chega a pouco mais de 3,5 ocorre para o CH_4 . Em presença do CO_2 há um pico por volta de 50°C, mas um pouco discreto, a sensibilidade neste caso é de aproximadamente 1,5. Sendo assim pode-se concluir que as amostras testadas apresentam sensibilidade aos

gases testados em intervalos de temperatura diferentes e com intensidades diferentes dependendo do tempo de moagem.

4.2.2 TER – Amostras com Zinco

As figuras 4.22, 4.24 e 4.26 apresentam os resultados obtidos da resistência elétrica das amostras Z_1 , Z_2 e Z_3 em relação à variação de temperatura. Nas figuras 4.23, 4.25 e 4.27, estão representados os resultados obtidos para a sensibilidade destas amostras aos gases dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), através da equação 01, no intervalo de temperatura de 25°C a 400°C .

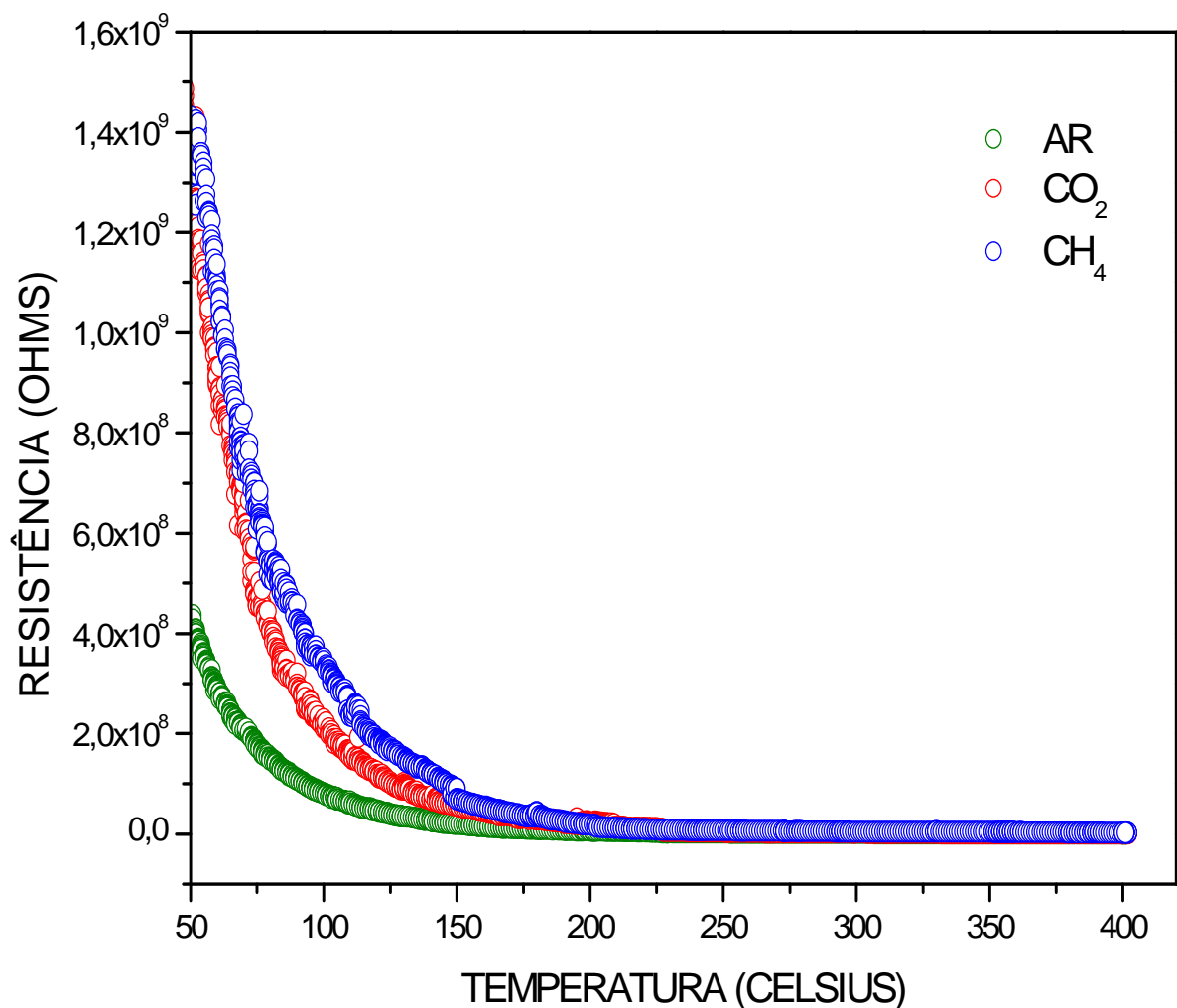


Figura 4.22: Medidas TER da amostra Z1, em ar atmosférico e com os gases CH_4 e CO_2 .

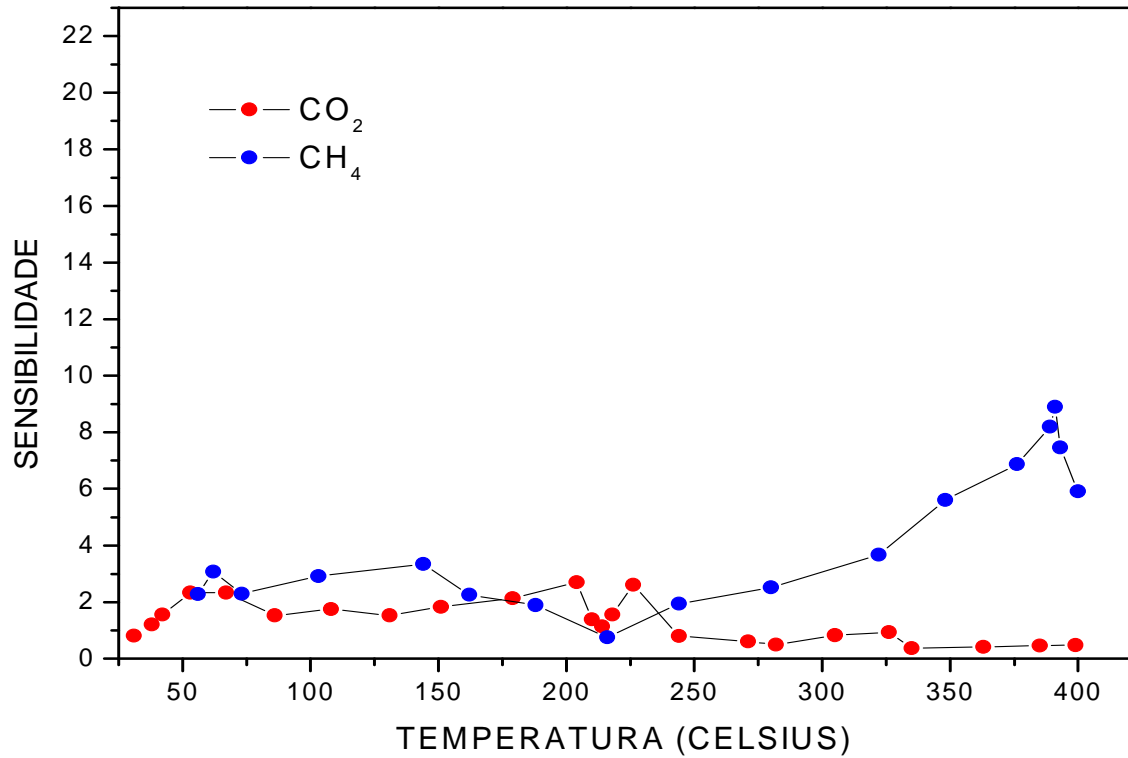


Figura 4.23: Gráfico de sensibilidade versus temperatura para Z1

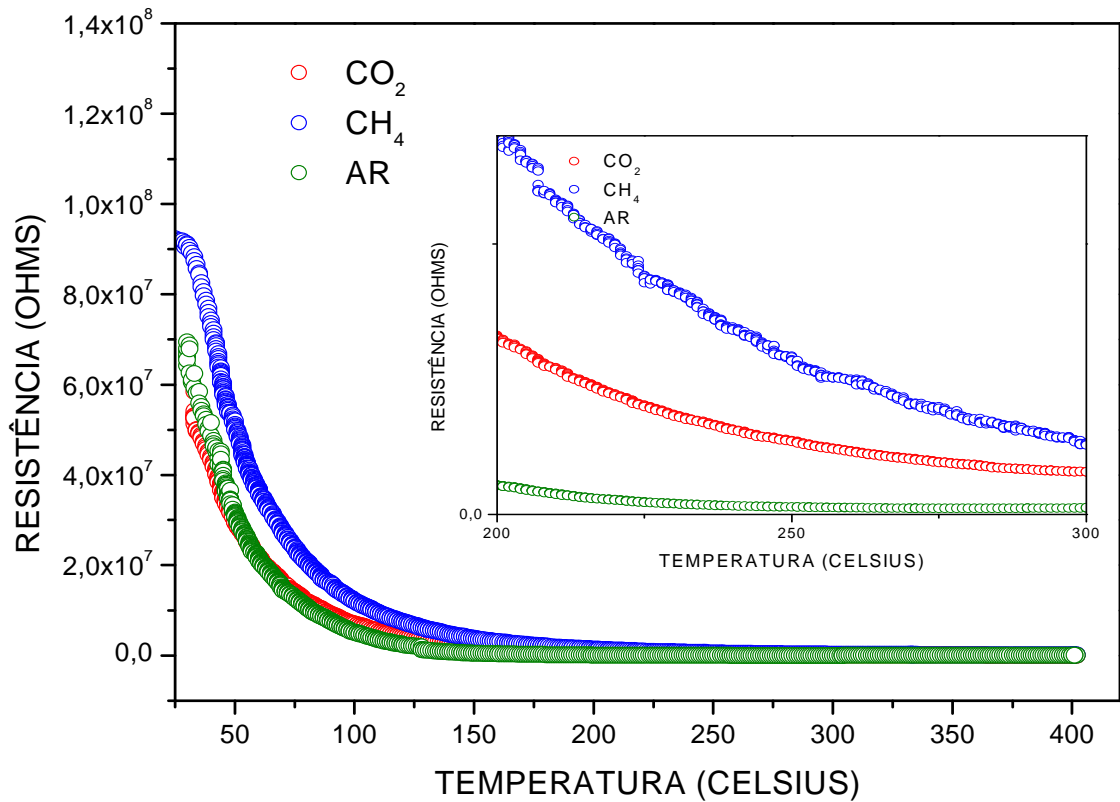


Figura 4.24: Medidas TER da amostra Z2, em ar atmosférico e com os gases CH_4 e CO_2 .

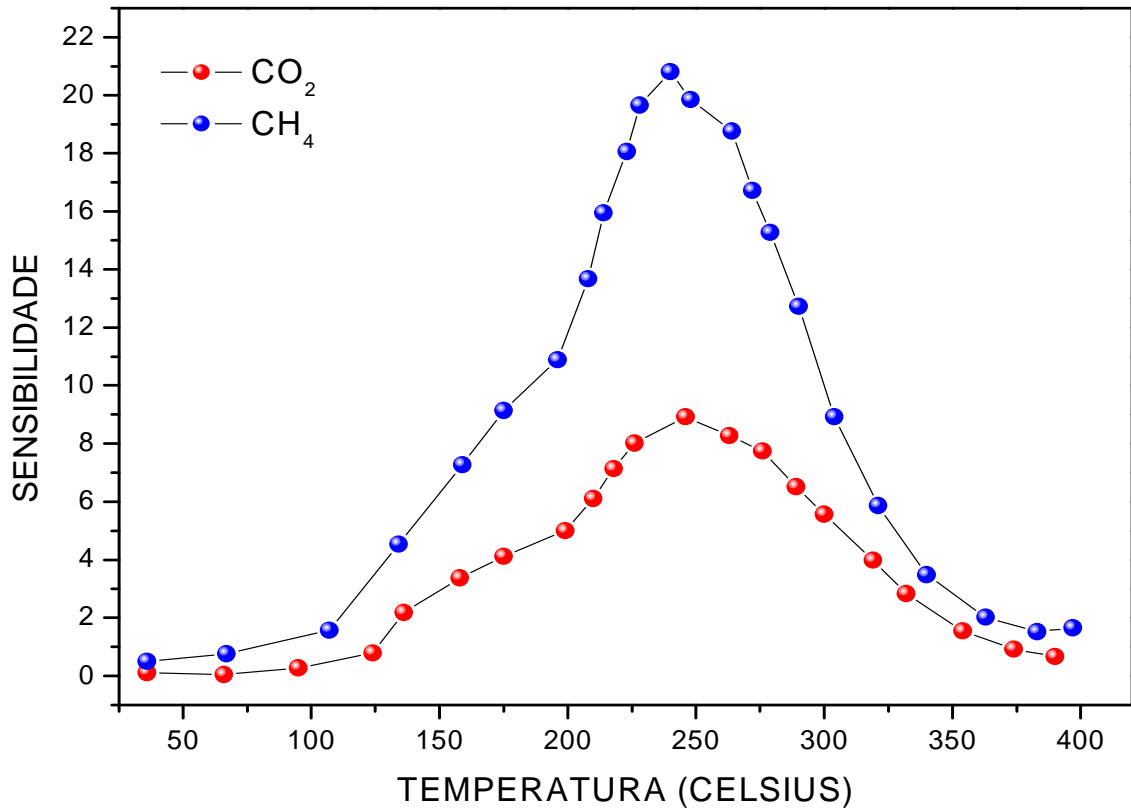


Figura 4.25: Gráfico de sensibilidade versus temperatura para Z2

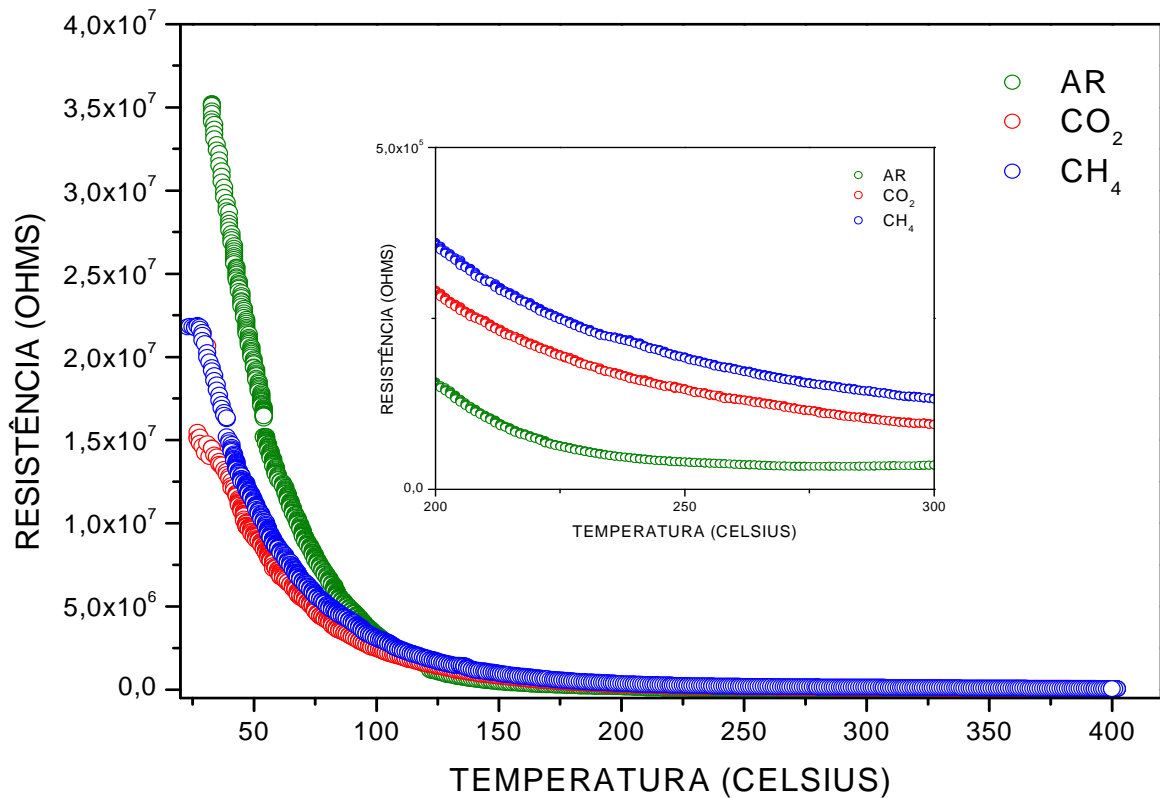


Figura 4.26: Medidas TER da amostra Z3, em ar atmosférico e com os gases CH₄ e CO₂.

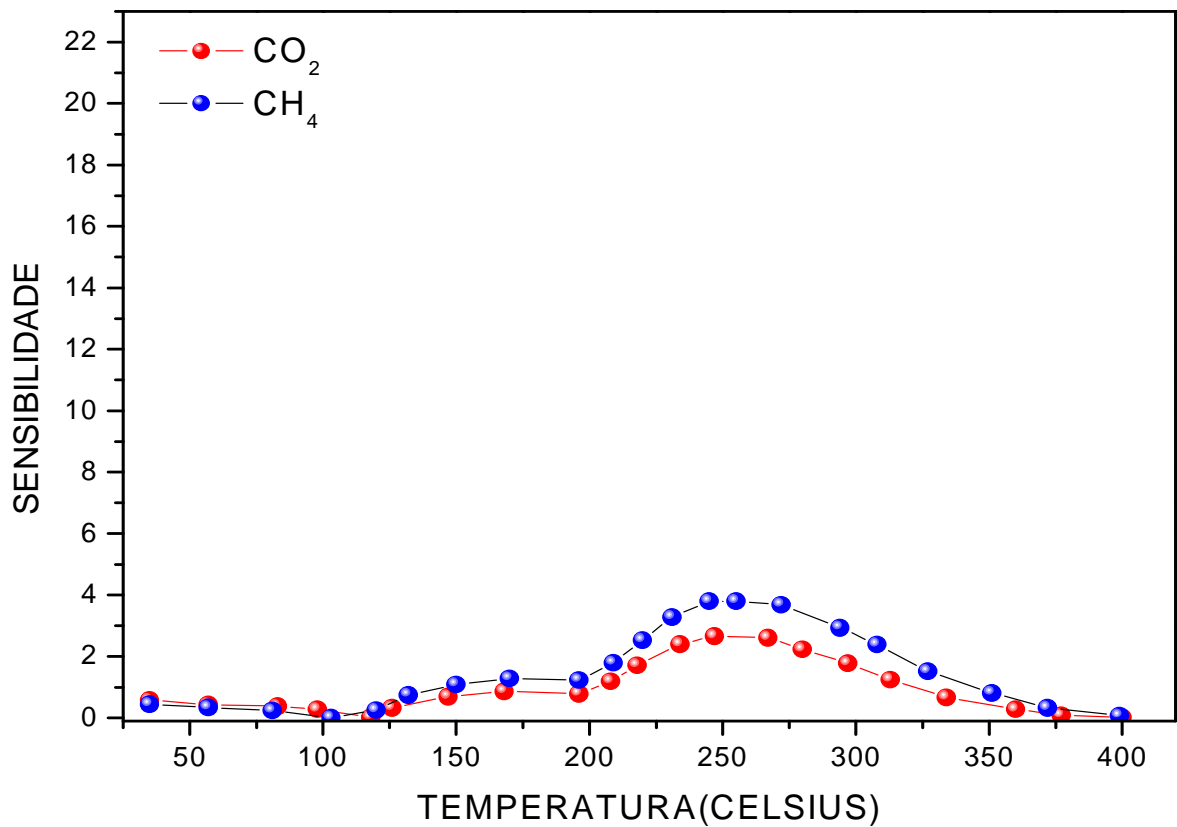


Figura 4.27: Gráfico de sensibilidade versus temperatura Z3

Os resultados apresentados nas figuras 4.22, 4.24 e 4.26, demonstram o comportamento da resistência elétrica das amostras Z_1 , Z_2 e Z_3 , em relação à temperatura, e pode-se constatar que a resistência elétrica da amostra diminui com o aumento de temperatura, e também se tornam menores para cada amostra em relação ao tempo de moagem, ou seja, com a crescente passagem dos precursores para a fase ferrita. Observando-se as amostras constata-se uma alternância na resistência elétrica das medidas realizadas com gás metano, com dióxido de carbono e com ar, respectivamente para as amostras Z_1 , Z_2 e Z_3 . Nesta alternância pode-se observar que a medida que a resistência elétrica diminui, muda o comportamento da mesma frente ao gás a que esta exposta, pois para a amostra Z_1 tem-se em ordem decrescente a resistência elétrica para o gás metano, o dióxido de carbono e o ar, para a amostra Z_2 também na mesma ordem decrescente tem-se o dióxido de carbono, o gás metano e o ar, já para Z_3 o ar ocupa na ordem decrescente o primeiro posto seguido pelo gás metano e o dióxido de carbono. Embora existam as reduções na medida de resistência elétrica observa-se que para as amostras Z_2 e Z_3 a medida realizada para o ar são muito próximas, parecendo

ser mais estável e que a alternância se deve a redução mais brusca da resistência elétrica da amostra para os gases testados.

Nas figuras 4.23, 4.25 e 4.27 estão apresentados os resultados da sensibilidade para as amostras Z_1 , Z_2 e Z_3 , obtidas através da relação 01. Desta forma observa-se que a sensibilidade para a amostra Z_1 ao dióxido de carbono possui um pico máximo entre 200°C e 250°C, e para o intervalo de 250°C a 400°C a sensibilidade se mantém estável em valores próximos de 01. Para o gás metano os valores aumentam gradativamente com o aumento de temperatura e conseqüente redução da resistência elétrica. Esta elevação ocorre até temperaturas próximas a 150°C em que a sensibilidade atinge valores próximos a 4,0. Entre o intervalo de temperatura de 150°C a aproximadamente 225°C, ocorre uma redução na sensibilidade, mas que acima de 225°C aumenta novamente até a sensibilidade atingir um pico máximo, valor próximo de 9,0, em temperaturas próximas de 375°C.

A amostra Z_2 demonstra uma sensibilidade maior ao gás metano em relação ao dióxido de carbono, que persiste durante todo o aquecimento, pode-se observar que para o gás metano o maior pico para a sensibilidade ocorre nas proximidades de 250°C, e atinge valores próximos a 21. Para o dióxido de carbono o maior pico de sensibilidade ocorre também nas proximidades de 250°C, mas o valor é bem inferior ao registrado para o gás metano, ficando em torno de 9,0. Após atingir a temperatura de 250°C, a sensibilidade a ambos os gases começa a cair, reduzindo-se aos patamares iniciais quando atingem as proximidades de 400°C.

Para a amostra Z_3 a sensibilidade para os gases testados apresenta o mesmo comportamento, sendo a amostra mais sensível ao gás metano após a temperatura de 125°C aproximadamente. Inicialmente a sensibilidade é melhor ao dióxido de carbono. A sensibilidade máxima aos dois gases ocorrem por volta de 250°C, sendo a sensibilidade ao gás metano por volta de 4,0 e para o dióxido de carbono próxima a 3,0.

Observando as três amostras vemos que em Z_1 temos o nível mais alto de sensibilidade ao gás metano, e também ao dióxido de carbono.

4.2.3 TER – Amostras com Níquel

Nas figuras 4.28, 4.30 e 4.32, estão apresentados os resultados obtidos pelo sistema TER para a resistência elétrica em função da temperatura para as amostras N_1 , N_2 e N_3 , e as figuras 4.29, 4.31 e 4.33, mostram os resultados obtidos para a sensibilidade das amostras.

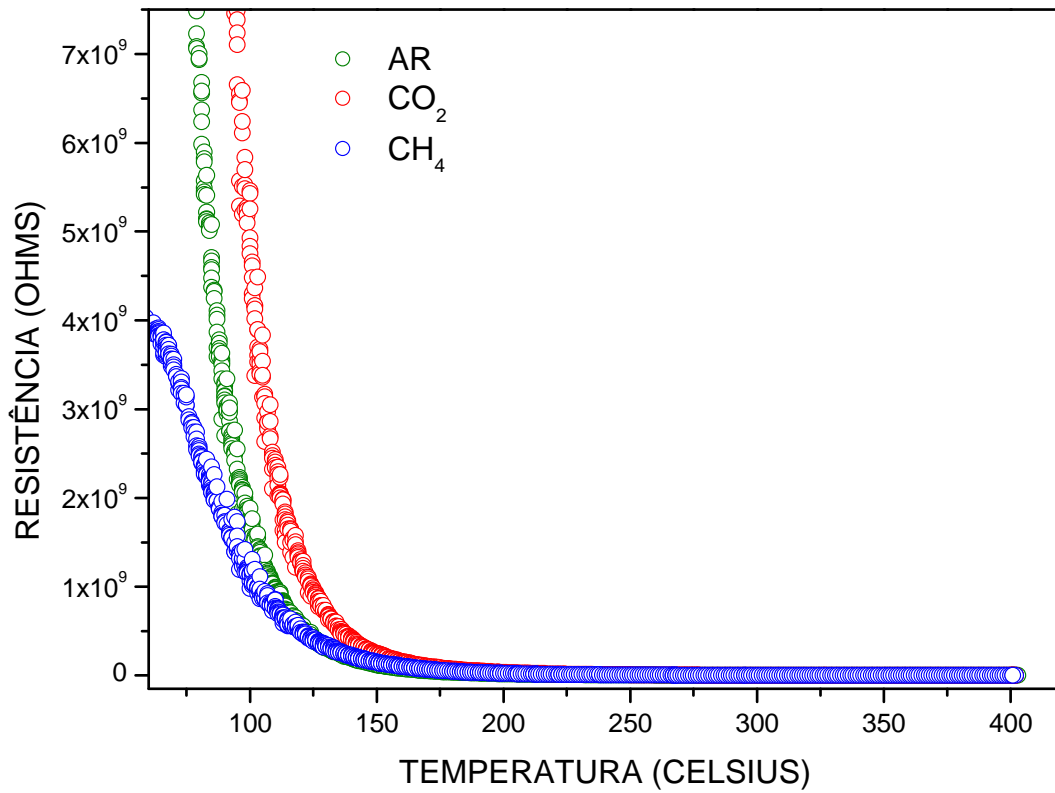


Figura 4.28: Medidas TER da amostra N1, em ar atmosférico e com os gases CH₄ e CO₂.

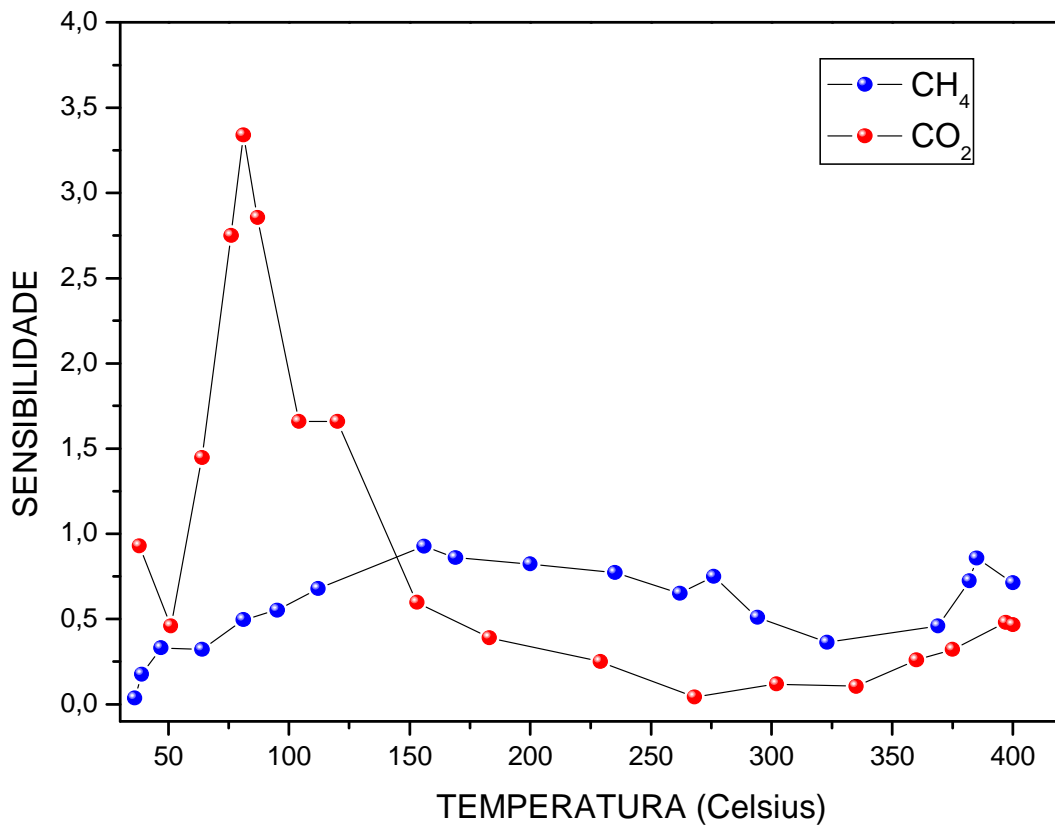


Figura 4.29: Gráfico de sensibilidade versus temperatura para N1

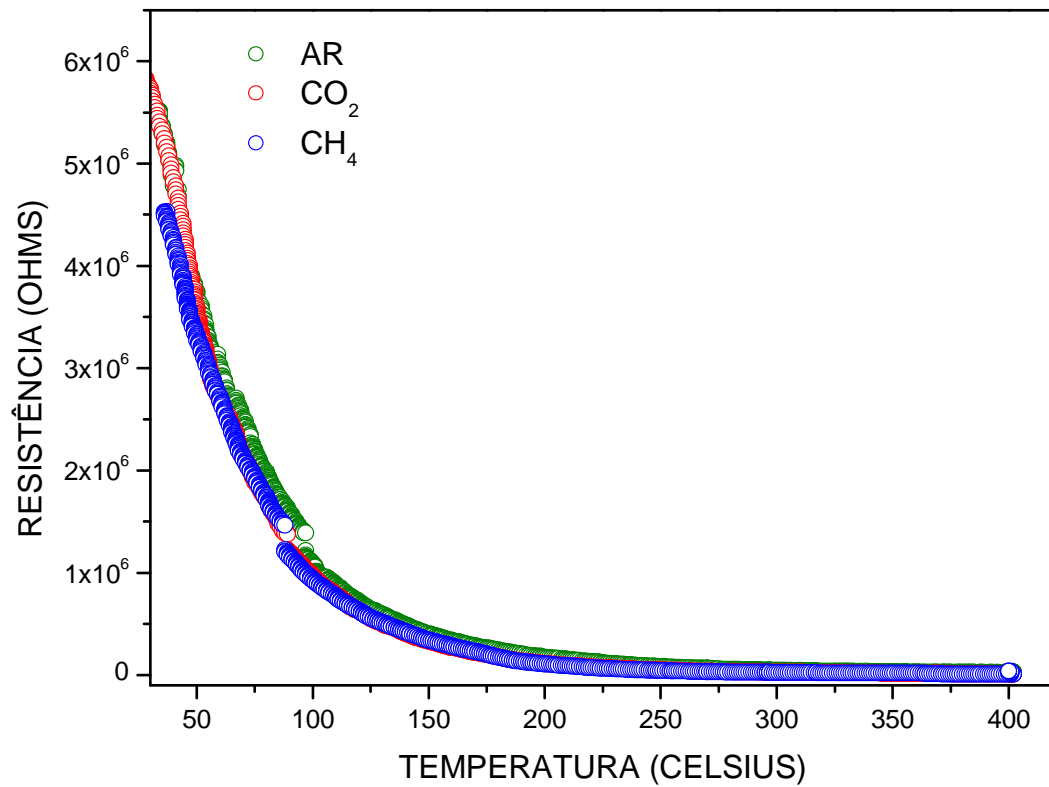


Figura 4.30: Medidas TER da amostra N2, em ar atmosférico e com os gases CH₄ e CO₂.

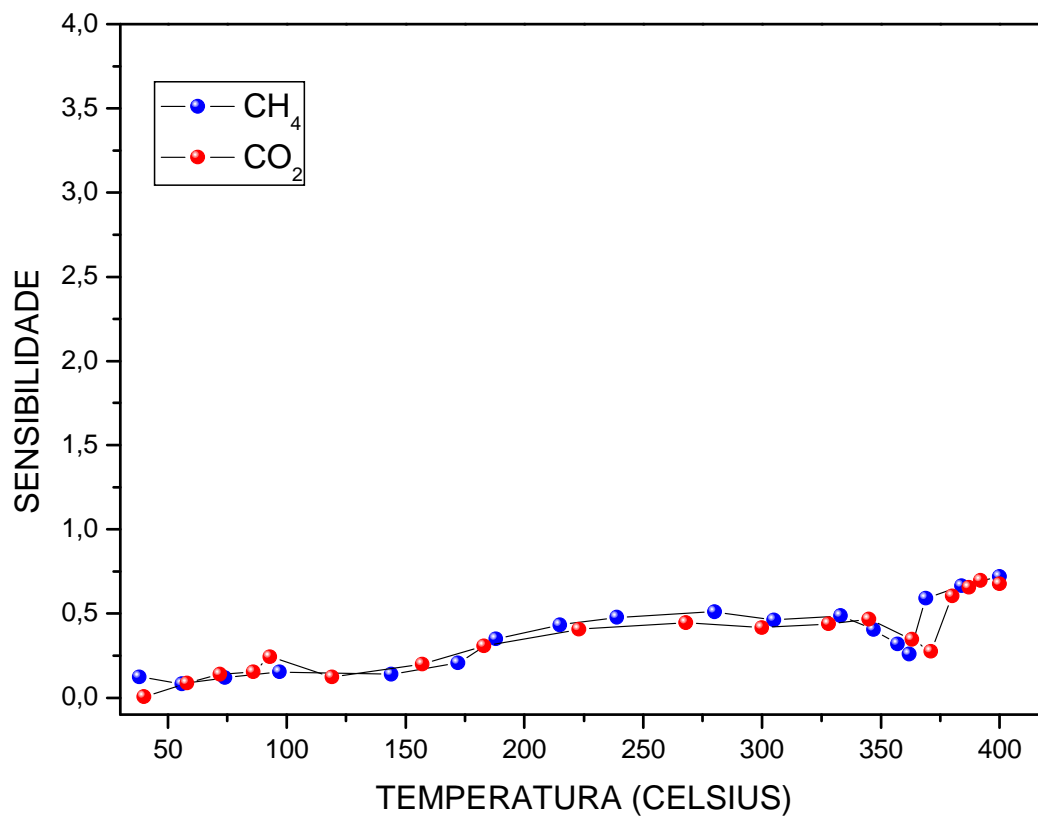


Figura 4.31: Gráfico de sensibilidade versus temperatura para N2

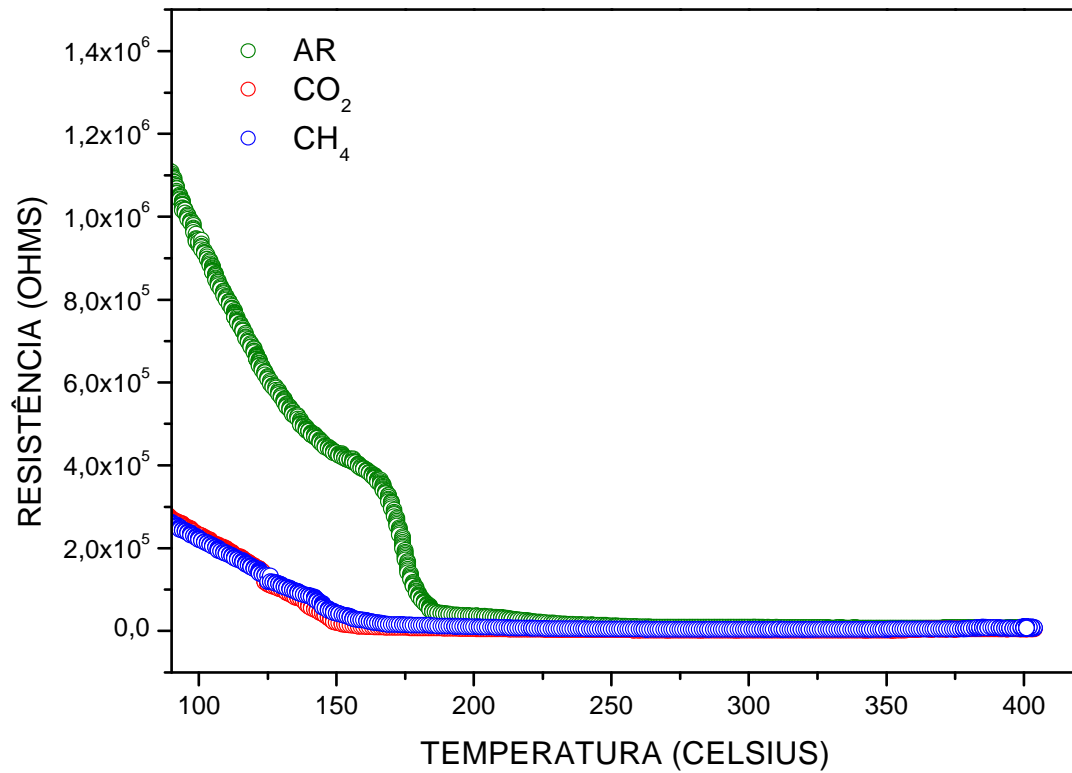


Figura 4.32: Medidas TER da amostra N3, em ar atmosférico e com os gases CH₄ e CO₂.

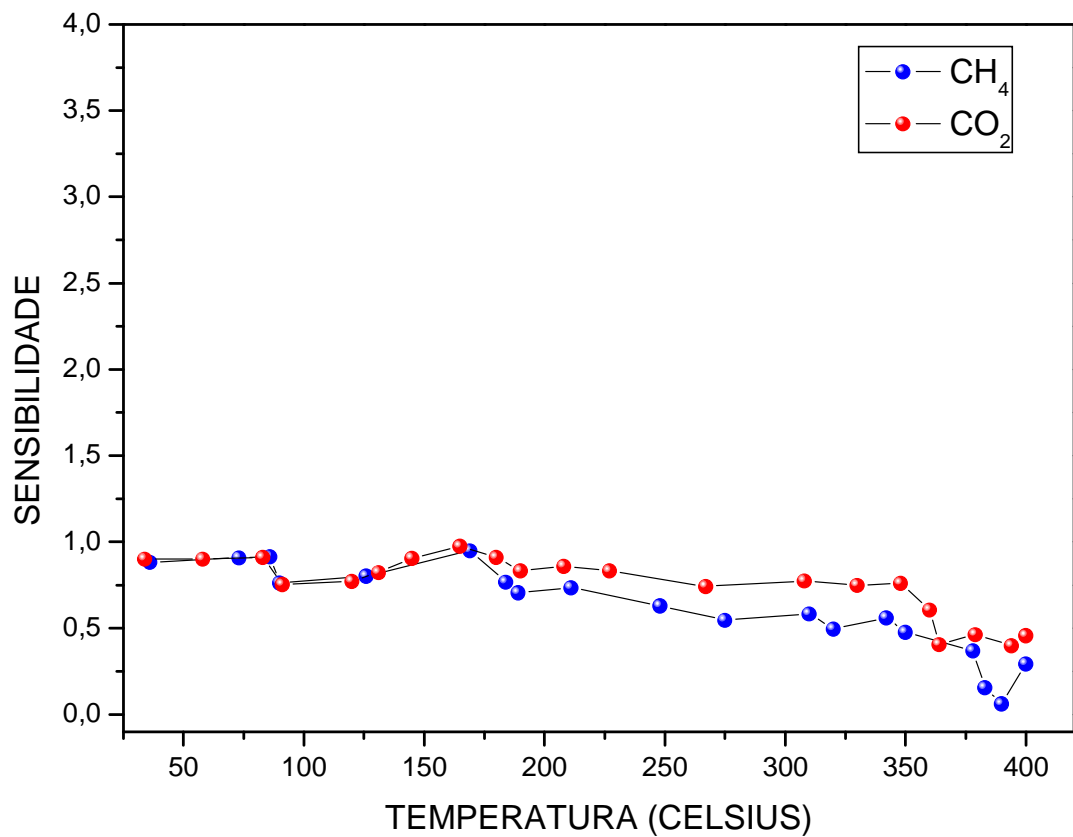


Figura 4.33: Gráfico de sensibilidade versus temperatura para N3

Nas figuras 4.28, 4.30 e 4.32, observa-se que a resistência elétrica para as amostras medidas N_1 , N_2 e N_3 , apresenta valores diferentes para as medidas em ar, gás metano e dióxido de carbono, e também se observa que com o aumento no tempo de moagem ocorre uma redução no valor da resistência elétrica das amostras em relação a temperatura, o que pode ser explicado pelo fato da maior quantidade de elétrons na banda de valência do material como também a presença maior da fase ferrita que é considerada um semi-condutor. Nas amostras N_1 e N_3 a diferença entre as resistências elétricas das amostras para o ar e para os gases testados são mais perceptíveis. Nota-se que a resistência elétrica das amostras ao gás metano é menor em comparação a do ar. Na comparação entre o dióxido de carbono e o ar, observa-se que a resistência elétrica do dióxido de carbono inicialmente é maior que a do ar e vai se reduzindo com o aumento no tempo de moagem até se tornar inferior na amostra N_3 .

Nas figuras 4.29, 4.31 e 4.33, está apresentada a sensibilidade para as amostras N_1 , N_2 e N_3 . Para a amostra N_1 observa-se que entre 50°C e próximo a 100°C , a sensibilidade ao dióxido de carbono é muito superior ao do gás metano atingindo um valor próximo a 3,5. Após esta temperatura a sensibilidade diminui e a partir de 150°C passa ser inferior a sensibilidade do gás metano que se mantém após esta temperatura em valores entre 0,5 e 1,0.

Para a amostra N_2 a sensibilidade varia entre valores próximos de 0,0 a 0,75. Observa-se que a sensibilidade aumenta com o aumento da temperatura, e ocorre uma redução próxima a 350°C e após esta temperatura a sensibilidade volta a subir atingindo um máximo para a sensibilidade aos gases testados por volta de 0,75. A amostra é mais sensível ao gás dióxido de carbono entre os intervalos de temperatura que vão de 50°C a valores próximos de 175°C , e nas proximidades de 325°C a 375°C , e nos intervalos de temperatura entre 25°C a 50°C , 175°C a 325°C e 375°C a 400°C , a sensibilidade é maior para o gás metano.

Sendo assim pode-se observar que para a amostra N_3 a sensibilidade aos gases testados esta entre 0,1 e 1,0, e que a amostra é um pouco mais sensível ao gás dióxido de carbono do que ao gás metano, mas que ambas atingem um valor máximo de sensibilidade muito próxima, em torno de 1,0, e com temperaturas pouco superiores a 150°C . Após atingirem este máximo a sensibilidade para ambos os gases se reduz, com uma redução mais expressiva para o gás metano que próximo de 375°C atinge valores próximos de 0,1. A sensibilidade mínima da amostra ao gás dióxido de carbono ficou em torno de 0,4.

Pode-se notar que as amostras são sensíveis aos gases testados e que embora haja um pico muito perceptível a sensibilidade ao dióxido de carbono na amostra N_1 , a sensibilidade

aos gases está compreendida entre valores que ocupam um intervalo de sensibilidade entre 0,1 e 1,0.

5. CONCLUSÕES

A síntese de ferritas do tipo MFe_2O_4 ($M = Mn, Ni$ e Zn) através da moagem de alta energia, utilizando-se um moinho do tipo vibratório, mostrou-se bastante eficaz. Pois o tempo necessário à obtenção das mesmas é menor que os encontrados na literatura, onde em geral são utilizados moinhos planetários, cuja energia por ser menor exige um maior tempo de moagem para se conseguir a fase desejada. Além disso, as amostras obtidas não revelaram a presença de impurezas e apresentaram tamanhos de partículas da ordem de micro, fator relevante no desenvolvimento de sensores de gases, visto que há um aumento significativo da área superficial dos compostos obtidos.

Os produtos da moagem também foram analisados via medidas de resistência elétrica e sensibilidade versus temperatura em atmosfera livre e na presença dos gases dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4). Para tal utilizou-se um sistema de termoeletoresistometria. Todas as amostras testadas mostraram-se sensíveis a ambos os gases. Entretanto, é importante notar que há mudanças significativas nas curvas de sensibilidade não somente entre os vários sistemas estudados, mas também entre as amostras da mesma série sintetizadas em diferentes tempos.

Constatou-se que o maior pico de sensibilidade ocorreu para a amostra Z_2 ($ZnFe_2O_4$ + hematita) na presença do gás metano. Já as amostras à base de manganês e níquel não apresentaram valores significativos de sensibilidade em largas faixas de temperaturas, entretanto os valores obtidos são bastante estáveis praticamente em todo o intervalo de temperatura estudado. Isso é interessante em aplicações onde gases mudam de temperatura com relativa frequência.

Todas as séries foram testadas em atmosfera livre e com uma subsequente mistura de CH_4 ou CO_2 , sob pressão atmosférica. Tentou-se reproduzir um ambiente real onde a presença de um gás nocivo poderia causar danos consideráveis às pessoas. Todos os testes apresentaram reprodutibilidade e confiabilidade, sendo assim conclui-se que os compostos obtidos podem ser utilizados como sensores de gases de estado sólido. Entretanto, faz-se necessário ainda, aumentar a gama de gases testados e aprimorar os estudos referentes à seletividade e à velocidade de resposta dos sensores.

REFERÊNCIAS

- ARSHAK, K.; GAIDAN, I. Gas sensing properties of $ZnFe_2O_4$ screen-printed thick films. *Sensors and Actuators B*, v. 111 – 112, p. 58 – 52, 2005.
- ARSHAK, K.; GAIDAN I. Development of a novel gas sensor based on oxide thick films. *Materials Science and Engineering B*, v. 118, p. 44 – 49, 2005.
- ARSHAK, K.; GAIDAN I. Gas sensing properties of $ZnFe_2O_4$ screen-printed thick films. *Sensors and Actuators B*, v. 111, p. 58 – 56, 2005.
- ARSHAK, K.; GAIDAN, I. NiO /Fe_2O_3 polymer thick films as room temperature gás sensor. *Thin Solid Films*, v. 496, p. 286 - 291, 2006.
- ARSHAK, K.; GAIDAN, IBRAHIM, MOORE, E.G.; CUNNIFFE, C.. The effect of the addition of carbon black and the increase in film thickness on the sensing layers of $ZnO/ZnFe_2O_4$ in polymer thick film gas sensors. *Superlattices and Microstructures*, v. 42, p. 348 – 356, 2007.
- ARSHAK, K.; MOORE, E.; CUNNIFFE, C.; NICHOLSON, M.; ARSHAK, A.. Preparation and characterisation of $ZnFe_2O_4/ZnO$ polymer nanocomposite sensors for the detection of alcohol vapours. *Superlattices and Microstructures*, v. 42, p. 479 – 488, 2007.
- BERBENNI, V.; MILANESE, C.; BRUNI, G.; MARINI, A.; PALLECCHI, I. Synthesis and magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ obtained by mechanochemically assisted low-temperature annealing of mixtures of Zn and Fe oxalates. *Thermochimica Acta*, v. 447, p. 184 – 189, 2006.
- BID, S.; PRADHAN, S.K.. Preparation of zinc ferrite by high-energy ball-milling and microstructure characterization by Rietvel's analysis. *Materials Chemistry and Physics*, v. 82, p. 27 – 37, 2003.
- BID, S.; SAHU, P.; PRADHAN, S.K. Microstructure characterization of mechanosynthesized nanocrystalline $NiFe_2O_4$ by Rietveld's analysis. *Physica E*, v. 39, p. 175 – 184, 2007.
- BIONDO, Valdecir. Caracterização estrutural e magnética do sistema $Fe_x(Cr_2O_3)_{1-x}$ submetido à moagem de alta energia. 2005, 141 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2005.
- BOTTA, P. M.; BERCOFF, P.G.; AGLIETTI, E.F.; BERTORELLO, H.R.; LÓPEZ, PORTO J.M. Two alternative synthesis routes for MnZn ferrites using mechanochemical treatments. *Ceramics International*, v. 32, p. 857 – 863, 2006.
- BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. *Cerâmica*, v. 52, nº 324, 2006.

CHOU, Jack. Hazardous gas monitor: a practical guide to selections, operation and applications. New York: Mack Graw-Hill Book Company, 2000, 258

CHU, XIANGFENG; JIANG, DONGLI; ZHENG, CHNMOU. The gas-sensing properties of thick film sensors based on nano-ZnFe₂O₄ prepared by hydrothermal method. *Materials Science and Engineering B*, v. 129, p. 150 – 153, 2006.

CALLISTER JR., W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994.

CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, INC, p. 01 – 25, 1967.

EHRHARDT, H.; CAMPBELL, S.J.; HOFMANN, M. Structural evolution of ball-milled ZnFe₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 339, p. 255 – 260, 2002.

FRANCISCO, REGINA H. PORTO. OS RAIOS X. *Revista Eletrônica de Ciências*. Nº 05, 2002.

GARCIA, F. PRIETO; JESUS, FELIX SANCHES DE, MENDEZ-MARZO, MARIA AURORA, GARCIA-BARREIRA, GRACIELA, GORKILLO-MARTINEZ, ALBERTO JOSE. Obtención y caracterización de ferritas ternárias de manganeso por mecanosíntesis. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, Tomo LIX, v. 1, p. 125 – 132, 2007.

GHINI, ERNESTO G. Conheça as diferenças entre os métodos de detecção de gases. *Clean News*, 2002.

GOPAL REDDY, C.V.; MANORAMA, S.V.; RAO, V.J.. Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite. *Sensors and Actuators B*, v. 55, p. 90 – 95, 1999.

IVASHITA, Flávio Francisco. Caracterização estrutural e das propriedades hiperfinas de compostos UO₂-Eu₂O₃ sinterizados. 2006, 119 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2006.

JING, ZHIHONG. Fabrication and gas sensing properties of Ni-doped gamma-Fe₂O₃ by anhydrous solvent method. *Materials Letters*, v. 60, p. 3315 – 3318, 2006.

JING, ZHIHONG. Synthesis, characterization and gas ensing properties of undoped and Zn-diped γ -Fe₂O₃- based gas sensors. *Materials Science and Engineering A*, v. 441, p. 176 – 180, 2006.

LI, FASHEN; WANG, HAIBO; WANG, LI; WANG, JANBO. Magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method. *Journal of Magnetism an Magnetic Materials*, v. 309, p. 295 – 209, 2007.

LIU, YAN-LI; WANG, HUA; YANG, YU; LIU, ZHI-MIN; YANG, HAI-FENG; SHEN, GUO-LI; YU, RU-QIN. Hydrogen sulfide sensing properties of Ni Fe₂O₄ nanopowder doped with noble metals. *Sensor and Actuators B*, v. 102, p. 148 - 154, 2004.

LOWINSOH, DENISE; BERTOTTI, MAURO. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Química Nova*, v. 29, nº 6, 2006.

LUCIANO, Arquimedes. Síntese e caracterização de compostos obtidos por moagem de alta energia do sistema $\text{Fe-Mn}_2\text{O}_3$. 2004, 141 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2004.

MADHUSADAN REDDY, K.; SATYANARAYANA, L.; MANORAMA, SUNKARA V.; MISRA, R.D.K.. A comparative study of the gas sensing behavior of nanostructured nickel ferrite synthesized by hydrothermal and reverse micelle techniques. *Material Research Bulletin*, v. 39, p. 1491 - 1498, 2004.

OZCAN, SADAN; KAYNAR, BURAK; CAN, MUSA MUTLU; FIRAT TEZER. Synthesis of ZnFe_2O_4 from metallic zinc and iron by wet-milling process. *Materials Science e Enginnering B*, v. 121, p. 278 – 281, 2005.

PONZONI, André Luiz de Lima. Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gás. 2007, 105 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2007.

REZLESCU, N.; IFTIMIE, N.; REZLESCU, E.; DOROFTEI, C.; POPA, P.D.. Semiconducting gas sensor ofr acetone based on the fine grained nickel ferrite. *Sensor and Actuators B*, v. 114, p. 427-432, 2006.

ROCHA, MARIA A.. Caracterização estrutural e magnética na síntese do espinélio $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$. 2003, 103 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2003.

SARAVIA, D. C.; HAMAGUCHI, H.; ONO, L. K. Reprodução do experimento de raio-x, difração, emissão, fluorescência, e absorção. Departamento de Física USP – FNC 313, 2003.

SATYANARAYANA, L.; MADHUSUDAN REDDY, K.; MANORAMA, Sunkara V. Nonosized spinel NiFe_2O_4 : A novel material for the detection of liquefied petroleum gas air. *Material Chemistry and Physics*, v. 82, p. 21 - 26, 2003.

SORESCU, MONICA; DIAMANDESCU, L.; WOOD, J. Synthesis and characterization of the $x\text{ZnO}-(1-x)\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles system. *Journal of Physics and chemistry of Solids*, v. 68, p. 426 – 430, 2007.

XIANGFENG, CHU; XINGQIN, LIU; GUANGYAO, MENG. Preparation and gas sensitivity properties of ZnFe_2O_4 semiconductors. *Sensors and Actuators B*, v. 55, p. 19 – 22, 1999.

XIANGFENG, CHU; DONGLI, JIANG; CHENMOU, CHENMOU. The preparation and gas-sensing properties of NiFe_2O_4 nanocubes and nanorods. *Sensors and Actuators B*, v. 123, p. 793 – 797, 2007.

YANG, HUAMING; ZHANG, XIANGCHAO; HUANG, CHENGHUAN; YANG, WUGUO; QIU, GUANZHOU. Synthesis of ZnFe_2O_4 nanocrystallites by mechanochemical reaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solides*, v. 65, p. 1329 – 1332, 2004.

ZHANG, GUOYING; LI, CHUNSHENG; CHENG, FANGYI; CHEN, JUN. Ni Fe_2O_4 tubes: Synthesis and application to gas sensors with sensitivity and low-energy consumption. *Sensors and Actuators B*, v. 120, p. 403 – 410, 2007.