

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS**

EDSON JOSÉ LIMA DA SILVA

**OBTENÇÃO DE COMPOSIÇÕES CERÂMICAS Mn-Ni-Co VIA SÍNTESE POR
LIOFILIZAÇÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA COMO SENSOR DE
TEMPERATURA.**

**PONTA GROSSA
2011**

EDSON JOSÉ LIMA DA SILVA

**OBTENÇÃO DE COMPOSIÇÕES CERÂMICAS Mn-Ni-Co VIA SÍNTESE POR VIA
SÍNTESE POR LIOFILIZAÇÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA COMO SENSOR
DE TEMPERATURA.**

**Dissertação de Mestrado apresentado
para obtenção do título de Mestre Na
Universidade estadual de Ponta Grossa.
Área de Engenharia e Ciência de
Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Sidnei A. Pianaro

**PONTA GROSSA
2011**

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S586o Silva, Edson José Lima da
Obtenção de composições cerâmicas Mn-Ni-Co via síntese por via
síntese por liofilização e sua caracterização elétrica como sensor de
temperatura / Edson José Lima da Silva. Ponta Grossa, 2012.
84 f. : il ; color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei A. Pianaro.

Coorientador: Prof. Dr. Alfredo J. Zara.

1. Nanopartículas de estrutura espinélio. 2. Liofilização. 3.
Sensores de temperatura. 4. Cerâmicas – composição. I. Pianaro,
Sidnei A. II. Zara, Alfredo J. III. Universidade Estadual de Ponta
Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais. IV. T.

CDD: 666.04

EDSON JOSÉ LIMA DA SILVA

OBTENÇÃO DE COMPOSIÇÕES CERÂMICAS Mn-Ni-Co VIA SÍNTESE POR VIA
SÍNTESE POR LIOFILIZAÇÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA COMO
SENSOR DE TEMPERATURA.

Dissertação de Mestrado apresentado para obtenção do título de mestre na
Universidade estadual de Ponta Grossa. Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 22 de Dezembro de 2011

Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro (Orientador)
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Departamento de Engenharia de
Materiais

Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Coordenação de Engenharia
Mecânica

Prof. Dr. Alfredo José Zara
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Departamento de Engenharia de
Materiais

Dedico

Aos meus queridos pais, José Paulo e Maria Lima,
e aos meus irmãos Paulo Willian e Elis Regina.

AGRADECIMENTOS

As pessoas importantes e que contribuíram para a realização deste trabalho, quero expressar aos meus sinceros agradecimentos:

Principalmente a Deus por ter me proporcionado oportunidade e pela presença constante em todos os momentos da minha vida.

Ao Professor Doutor Sidnei Antônio Pianaro pela orientação, pelas críticas construtivas, pela amizade, por seu exemplo de dedicação, profissionalismo, a sua paciência, as horas dedicadas ao refinamento da pesquisa, pela ética e seus ensinamentos durante a realização do Mestrado.

Ao professor Doutor Alfredo José Zara pela orientação, pela amizade e pela contribuição de seus conhecimentos e sugestões circunstâncias para obter os resultados.

Ao Professor Doutor Milton pelas micrografias de MEV, pelas horas e horas de trabalho retirando as imagens das amostras.

Ao Professor Doutor Sergio Mazurek Tebecherani, por acreditar que poderia dar seqüência na formação acadêmica me indicando a realizar o mestrado, pelas orientações desde a graduação até os ajustes necessários para refinar ainda mais a linha de pesquisa.

Aos Colegas de Mestrado de antes Eduardo, Aldo Przybysz, Ana, Cristian, Guilherme Bacci, Juliana Ciórciero, e os atuais Josiane Souza, Ederson Pauletti, Hudson Loch Haskel, também a pós doutoranda Nadja Kahled Zurpa e ao Professor Pós Doutor Gino Capobiano.

Aos meus familiares pelo apoio e incentivo na realização desse mestrado em especial aos meus pais por fornecerem um lar saudável, uma educação pautada na educação e no trabalho.

Ao grande amigo Professor Doutorando Vagner, por acreditar, que poderia dar a volta por cima nas adversidades encontradas no caminho, desde a graduação, passando pelo concurso público, até chegar ao Mestrado.

Ao grande amigo Professor Doutorando Jorge Delezuk que me ajudou nos momentos críticos e mesmo durante o seu Doutorado em Lion na França, longe do Brasil, manteve contato.

"Você pode encarar um erro como uma besteira a ser esquecida,
ou como um resultado que aponta uma nova direção".
Steve Jobs

RESUMO

Este trabalho descreve a preparação de nanopartículas de estrutura espinélio, feitas a partir de óxidos de Manganês, Níquel e Cobalto, via processo de liofilização, o qual foi comparado ao processo de obtenção convencional, mistura de óxidos, afim de se analisar diferentes formas de preparação e sua influência nas propriedades elétricas (resistência característica, coeficiente de temperatura, estabilidade do termistor), através das medidas obtidas aplicando-se uma tensão de 5 volts nas pastilhas e submetendo-as a uma variação de temperatura de 20°C a 300°C, aferidos com um termopar tipo K. As Microestruturas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), o tamanho médio das partículas ficaram entre 60 a 93 nm. Espectroscopia de raios X para determinação das fases presentes nas amostras e análise de infravermelho para se identificar em que fase do processo os resíduos orgânicos e as transições de fases orgânicas foram totalmente volatilizados ao longo do aquecimento controlado das pastilhas em forno de alta temperatura (com resistência de siliceto de molibdênio) (Lindenberg). Através dos resultados obtidos notou-se uma certa vantagem em todas as temperaturas das amostras que tinham na composição Mn Ni e Co sobre as que tinham apenas Mn Ni dando valores de β maiores, entre 4335 e 4571 para as amostras feitas a partir do processo de liofilização.

Palavras-Chave: Sensores de Temperatura, Freeze drying, Liofilização, óxidos de Mangânes Niquel e Cobalto.

ABSTRACT

This work describes the preparation of nanoparticles of spinel structure, made from oxides of Manganese, Nickel and Cobalt, via lyophilization process, which was compared to the process of obtaining conventional mixture of oxides, in order to analyze different forms of preparation and its influence on electrical properties (characteristic resistance, temperature coefficient, stability of the thermistor), through the measures obtained by applying a voltage of 5 volts on pads and subjecting them to a temperature range of 20 ° C to 300 ° C, measured with a thermocouple type K. The microstructures were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), the average particle size ranged from 60 to 93 nm. X-ray spectroscopy to determine the phases present in the samples and analysis of infrared to identify in the process, organic waste and the organic phase transitions were completely volatilized during the controlled heating pad on high-temperature furnace (with resistance molybdenum silicide) (Lindenberg). Through the obtained results it was noted a certain advantage at all temperatures of the samples had the composition Ni Mn and Co on the Mn Ni which had only giving larger β values between 4335 and 4571 for samples made from the process lyophilization.

Keywords: Temperature Sensors, Freeze drying, lyophilization, manganese oxides Nickel and Cobalt.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Varição da resistência com a temperatura de diferentes sensores.....	18
Figura 2 -	Estrutura espinélio.....	21
Figura 3 -	Curva característica de um típico termistor tipo NTC.....	22
Figura 4 -	Fluxograma do processo de obtenção por processo convencional.....	27
Figura 5 -	Mecanismos de acomodação da forma dos grãos e de sinterização via fase líquida: (a) formação de contatos planos, (b) dissolução de grãos pequenos e (c) difusão no estado sólido.....	28
Figura 6 -	Mecanismos de sinterização via estado sólido (a) estágio inicial de sinterização representado por esferas em contato tangencial, (b) etapa final do estágio inicial; crescimento de pescoço, (c) estágio intermediário; os grãos apresentam a forma de tetradecaedros. (d) poros são isolados.....	29
Figura 7 -	Esquema representativo dos fenômenos básicos que ocorrem durante o processo de sinterização, relacionando a densificação e o crescimento de grão a mudanças na energia superficial e a área de contato entre as partículas do compacto.....	30
Figura 8 -	Fluxograma do processo de obtenção por precursores de complexos de coordenação.....	32
Figura 9 -	Fluxograma da preparação do pó por método de auto combustão do gel.....	34
Figura 10 -	Esquema microscópico da secagem da suspensão pelo processo crioquímico.....	38
Figura 11 -	Fluxograma dos pós obtidos via processamento convencional....	42
Figura 12 -	Esquema representativo da nebulização utilizando pistola nebulizadora Bosch.....	44
Figura 13 -	Fluxograma das etapas do processo de liofilização.....	45
Figura 14 -	Fotografia da amostra sendo pulverizada no nitrogênio líquido....	46
Figura 15 -	Fotografia da retirada da solução + nitrogênio líquido e posterior calcinação nos frascos do liofilizador.....	46
Figura 16 -	Fotografia do liofilizador quando em atividade com o material na árvore do liofilizador.....	47

Figura 17 - Desenho esquemático representativo do frasco de nebulização de vidro e do processo de nebulização.....	48
Figura 18 - Fotografia do frasco de nebulização de vidro.....	49
Figura 19 - Fotografia do frasco de vidro durante processo de liofilização na bandeja do liofilizador.....	49
Figura 20 - Espectros de infravermelho da composição MnNi obtida por liofilização calcinada em diferentes temperaturas.....	54
Figura 21 - Difratoograma de raios X do sistema MnNi obtido por liofilização e calcinado em diferentes temperaturas.....	55
Figura 22 - Difratoograma de raios X do sistema MnNi obtido por mistura de óxidos e calcinado em diferentes temperaturas.....	55
Figura 23 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 94%MnO ₂ - 6%NiO tratadas termicamente a 350°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).....	56
Figura 24 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 94%MnO ₂ - 6%NiO tratadas termicamente a 500°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).....	57
Figura 25 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 94%MnO ₂ - 6%NiO tratadas termicamente a 750°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).....	57
Figura 26 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 94%MnO ₂ - 6%NiO tratadas termicamente a 1100°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).....	58
Figura 27 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 94%MnO ₂ -6%NiO sinterizadas a 1250°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).....	58
Figura 28 - Comparação entre as curvas NTC da composição Mn-Ni obtida via processo de liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1100°C.....	59
Figura 29 - Comparação entre as curvas NTC da composição Mn-Ni obtida via processo de liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1250°C.....	60
Figura 30 - Curva mostrando a regressão linear dos pontos na região de validade da equação termistora para o cálculo da constante β , para a temperatura de sinterização de 1100°C.....	61

Figura 31 - Curva mostrando a regressão linear dos pontos na região de validade da equação termistora para o cálculo da constante β , para a temperatura de sinterização de 1250°C.....	62
Figura 32 - Espectros de infravermelho da composição MnNiCo obtida por liofilização calcinado em diferentes temperaturas.....	64
Figura 33 - Difratoograma de raios X do sistema MnNiCo obtido por liofilização e calcinado em diferentes temperaturas.....	65
Figura 34 - Difratoograma de raios X do sistema MnNiCo obtido por mistura de óxidos e calcinado em diferentes temperaturas.....	66
Figura 35 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co sinterizadas a 350°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).....	67
Figura 36 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co sinterizadas a 500°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).....	68
Figura 37 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co sinterizadas a 750°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).....	68
Figura 38 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co sinterizadas a 1100°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).....	68
Figura 39 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co sinterizadas a 1250°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).....	69
Figura 40 - Micrografia do compacto da composição 94%Mn-6%Ni obtida via liofilização e sinterizada a 750°C destacando a formação de nanopartículas.....	70
Figura 41 - Micrografia do compacto da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co obtida via liofilização e sinterizada a 750°C destacando a formação de nanopartículas e maior densificação em comparação com o sistema sem cobalto.....	70
Figura 42 - Comparação entre as curvas NTC da composição Mn-Ni-Co obtida via processo de liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1100°C.....	71
Figura 43 - Comparação entre as curvas NTC da composição Mn-Ni-Co obtida via processo de liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1250°C.....	72
Figura 44 - Curva mostrando a regressão linear dos pontos na região de	

validade da equação termistora para o cálculo da constante β ,
para a temperatura de sinterização de 1100°C..... 73

Figura 45 - Curva mostrando a regressão linear dos pontos na região de
validade da equação termistora para o cálculo da constante β ,
para a temperatura de sinterização de 1250°C..... 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Matérias-primas utilizadas para a preparação das cerâmicas termistoras via processamento convencional.....	41
Tabela 2 -	Matérias-primas utilizadas para a preparação das cerâmicas termistoras via processamento não convencional.....	43
Tabela 3 -	Parâmetros físicos calculados dos termistores das composições Mn-Ni obtidas por liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1100°C e 1250°C.....	62
Tabela 4 -	Parâmetros físicos calculados dos termistores das composições Mn-Ni-Co obtidas por liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1100°C e 1250°C.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX.....	DIFRAÇÃO DE RAIOS X
EDX.....	ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X
ERE.....	ELÉTRONS RETROESPALHADOS
ES.....	ELÉTRONS SECUNDÁRIOS
FRX.....	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X
Lio.....	VIA MÉTODO NÃO CONVENCIONAL DE LIOFILIZAÇÃO
MEV.....	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
MnNi.....	MANGANÊS NÍQUEL
MnNiCo.....	MANGANÊS NIQUEL E COBALTO
NTC.....	SENSOR DE TEMPERATURA NEGATIVO
Oxi.....	VIA MÉTODO CONVENCIONAL DE MISTURA DE ÓXIDOS

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS	19
3	REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS TERMISTORES.....	20
3.2	APLICAÇÕES	23
3.3	PREPARAÇÃO E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO.....	24
3.3.1	Processo convencional de mistura de óxidos.....	26
3.4	MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS DE OBTENÇÃO.....	30
3.4.1	Processo de síntese de partículas por precursores de complexos de coordenação (método não convencional)	31
3.4.2	Processo por sol gel (método não convencional)	33
3.4.3	Influência do pH na preparação de pós	36
3.4.4	Processo de liofilização	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS E PROCESSAMENTO	40
4.2	PROCESSO DE MISTURA DE ÓXIDOS	40
4.3	PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO.....	42
4.4	CARACTERIZAÇÕES	50
4.4.1	Difração de Raios X, DRX	50
4.4.2	MEV	50
4.4.3	Infravermelho.....	51
4.4.4	Medidas elétricas.....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	COMPOSIÇÃO Mn-Ni	53
5.2	COMPOSIÇÃO Mn-Ni-Co	63
6	CONCLUSÕES.....	76
7	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

O grande interesse nas propriedades que surgem quando um determinado material atinge a escala nanométrica faz com que muitos pesquisadores busquem formas alternativas para sintetizar esta classe de material [1]. Como exemplos podemos citar os filmes finos, fios, tubos e partículas que possuem pelo menos uma de suas dimensões menor que 100 nm (nanômetros) [2-4].

Há uma grande variedade de nanomateriais, com destaque aos nanotubos de carbono descobertos em 1991 por Sumio Iijima [3]. Em 1985 Kroto e colaboradores sintetizaram os fulerenos, uma forma de bloco de construção de carbono também chamada de buckminster [3]. Os Fulerenos conduziram a descoberta dos nanotubos de carbono, basicamente constituído por uma folha de carbono enrolada de modo a conectar suas extremidades formando um tubo. Os nanotubos de carbono são 100 mil vezes mais finos que um fio de cabelo, possuem alta resistência mecânica, e não quebram nem deformam quando submetidos a alta pressão [2]. Dependendo da forma com que os anéis hexagonais são arranjados na superfície tubular, os nanotubos podem ser condutores ou semicondutores [4] além de serem excelentes condutores de calor. Devido as suas propriedades extraordinárias os nanotubos de carbono podem ser utilizados para diversas aplicações em nanotecnologia [5], tais como pontas de prova em microscópios de força atômica.

A nanotecnologia também trouxe grandes avanços aos materiais eletrocerâmicos. São materiais cerâmicos com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas específicas, podendo apresentar características isolante, semicondutora, condutora, supercondutora, ferroelétrica e ferromagnética. Estes materiais apresentam um forte apelo tecnológico, tendo as mais variadas aplicações, tais como, sensores, atuadores, substratos, capacitores, transdutores piezoelétricos e uma grande variedade de termistores [1].

Os sensores cerâmicos apresentam uma grande quantidade de funções devido as suas características físicas e elétricas. Sensores de temperatura

convencionais utilizam metais, como platina, cobre e níquel. Os termistores semicondutores cerâmicos, por definição, são materiais que exibem uma elevada variação da resistência elétrica com a variação da temperatura [6]. São usados em aplicações médicas, siderúrgicas e em uma infinidade de aplicações industriais a fim de se determinar com exatidão a temperatura desejada, em alguns casos, uma precisão de até centésimos de grau ($0,001^{\circ}\text{C}$) pode ser atingida. Vem daí a sua grande vantagem frente aos sensores de temperatura metálicos cuja precisão é bem inferior [7]. As principais aplicações são em elementos associados a proteção de motores e circuitos elétricos, interruptores térmicos para a proteção de sistemas, acionadores de mecanismos e sensores de temperatura (principalmente em condicionadores de ar, frigoríficos, congeladores, desumidificadores, aquecedores, cafeteiras, portas de fornos e termostatos). São também utilizados como compensadores de temperatura para transistores, na proteção contra aquecimento excessivo de conversores de frequência e leitores de todos os tipos [8].

Os termistores são amplamente utilizados como sondas de temperatura em aplicações industriais, em aparelhagem médica, em eletrodomésticos, em instrumentação para investigação científica, no setor automobilístico, em telecomunicações, etc. Em algumas aplicações, servem para medir valores absolutos de temperatura, como é o caso das aplicações médicas, ao passo que em outras, como as aplicações industriais, para aferir altas temperaturas. Outra distinção importante consiste na precisão da medida de temperatura. Em alguns casos, uma precisão de 1°C na medição da temperatura é suficiente, ao passo que em outras é necessária uma precisão da ordem de décimos ou, até mesmo, de centésimos de grau [9]. A sua faixa de aplicações é bastante ampla, sendo capazes de operar à temperaturas negativas até temperaturas superiores a 1000°C . Por causa de suas características estáveis, são os mais recomendados para medida de temperatura e controle de equipamentos eletrônicos nos mais diversos ramos de aplicação [7].

Na figura 1 é apresentada a curva típica de sensores cerâmicos tipo coeficiente de temperatura negativo (NTC -“negative temperature coefficient”), no qual, é possível observar a diminuição da resistência com o aumento da temperatura

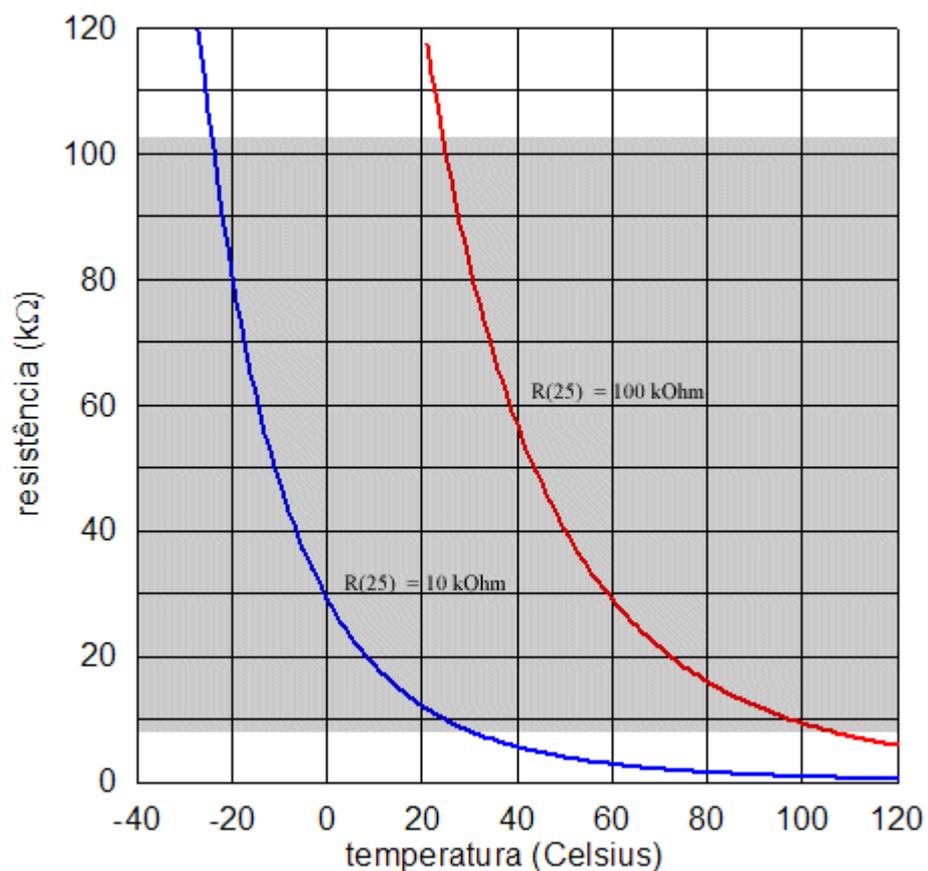


Figura 1 – Variação da resistência com a temperatura de diferentes sensores [9].

Os termistores são capazes de operar em uma faixa bastante ampla de temperatura, desde temperaturas negativas até temperaturas superiores a 1000°C, justamente por causa de suas características estáveis, sendo os mais recomendados para a medida de temperatura e controle de equipamentos eletrônicos [9].

2 OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho foram os seguintes:

- Sintetizar e caracterizar estruturas cerâmicas do tipo espinélio com composições básicas de sensores tipo NTC. Via processo de liofilização e mistura de óxidos.
- Estudar as propriedades elétricas e microestruturais dos compostos sinterizados, (resistência característica β , coeficiente de temperatura α).
- Avaliar as propriedades das cerâmicas obtidas para uso como sensores de temperatura em comparação com os obtidos via processo convencional (mistura de óxidos), em diferentes temperaturas de sinterização.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS TERMISTORES

Desde 1947, quando o laboratório Philips publicou o trabalho “Semiconductors with large negative temperature coefficient of resistance” [10], as pesquisas sobre sensores de temperatura (termistores NTC) tornaram-se mais intensas e mudaram o foco de aplicação ao longo dos anos, levando em consideração os seguintes aspectos:

- Preparação;
- Estudos das propriedades elétricas;
- Aplicações.

Além destes, mais recentemente, as pesquisas tem considerado os aspectos microestruturais e sua relação com as propriedades elétricas finais. Todas as pesquisas e desenvolvimento realizados nos últimos anos levam em consideração a grande aplicabilidade, pequenos custos, altos valores de resistência elétrica, disponibilidade com tamanhos cada vez menores, variedade das formas como pode ser apresentado e pequeno tempo de resposta que os termistores apresentam [11].

Quanto a composição química destes materiais, de uma maneira geral sabe-se que composições contendo a adição de íons Cu^{2+} podem promover o aumento da resistividade com diminuição da estabilidade elétrica da cerâmica [12]. Sabe-se também que pequenas quantidades de Fe^{3+} causam aumento significativo na resistividade e aceleram o processo de envelhecimento com menor estabilidade elétrica [13]. Por outro lado, adição de bismuto diminui a resistividade elétrica, aumentando o teor de defeitos na rede cristalina (cristais semicondutores controlados tipo n, que apresentam elétrons como portadores majoritários de carga elétrica) [14].

Em materiais que cristalizam em estruturas tipo espinélio (AB_2O_4), a presença da concentração adequada de íons Ni^{2+} na composição aumentam a estabilidade elétrica do termistor devido à maior ocupação de sítios na estrutura espinélio [15], na

figura 2 é apresentada uma estrutura espinélio (AB_2O_4).

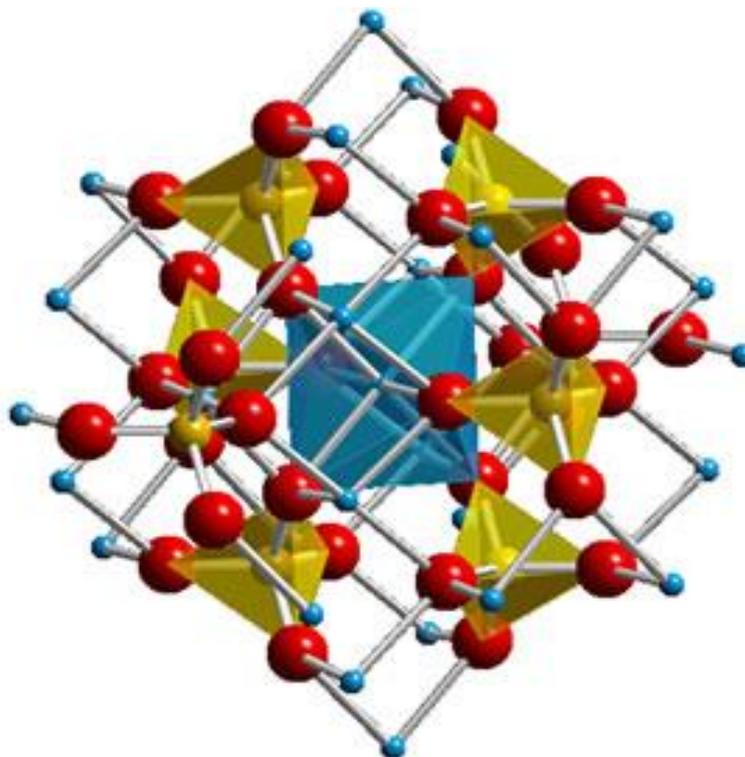


Figura 2 – Estrutura espinélio, na qual, um dos cátions está arranjado tetraedricamente e o outro está arranjado octaédricamente. Células unitárias contêm 32 ânions, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos, significando que metade dos sítios octaédricos está ocupada e apenas 1/8 dos sítios octaédricos estão ocupados [16].

Por outro lado, o envelhecimento de cerâmicas termistoras compostas pela associação dos óxidos de ferro, níquel e manganês está relacionado à migração de íons Fe^{3+} e de íons Mn^{3+} na estrutura cristalina, considerando que os íons Mn^{3+} , Mn^{4+} e Ni^{2+} têm ordem de ocupação preferencial para o sítio B [16], pois nessa posição eles se encontram mais estáveis por causa da sua melhor interação com os íons vizinhos.

Na figura 3 é apresentada a curva típica de um termistor cerâmico com coeficiente de temperatura negativo (NTC -“negative temperature coefficient”).

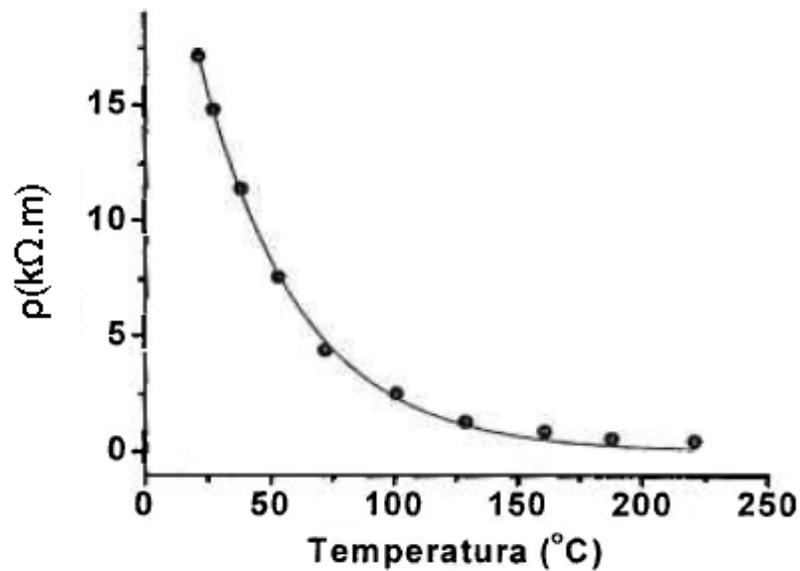


Figura 3 - Curva característica de um típico termistor tipo NTC [7,9].

A qualidade das propriedades de termistores NTC é avaliada basicamente a partir das seguintes caracterizações elétricas:

- Determinação de sua resistência característica

O cálculo da **resistência característica** é obtida a partir da dependência da resistência com a temperatura pela expressão:

$$R = R_0 \cdot e^{\beta \left\{ \left(\frac{1}{T} \right) - \left(\frac{1}{T_0} \right) \right\}}, \quad (3.1)$$

aplicando-se \ln tem-se:

$$\beta = \left[\frac{T_0 \cdot T}{T - T_0} \right] \cdot \ln \left(\frac{R_0}{R} \right) \quad (3.2)$$

sendo R e R_0 os valores de resistência elétrica nas temperaturas T e T_0 , respectivamente. O fator β depende da temperatura e os valores para materiais NTC comerciais estão na faixa de 2000 a 6000 K. Sabendo-se que:

$$\beta = -Ea/k \quad (3.3)$$

em que E_a é a energia de ativação para o transporte eletrônico e k é a constante de Boltzmann. Assim, conhecendo-se o valor de β a energia de ativação é facilmente calculada pela equação 3.3.

- Determinação do coeficiente de temperatura (α)

O coeficiente de temperatura, α , fornece a mudança relativa da resistência elétrica em relação a elevação da temperatura, ou seja, representa a sensibilidade elétrica do termistor. A sensibilidade de um termistor pode ser obtida pela equação que relaciona resistência elétrica e temperatura, calculada em pequenos intervalos de temperatura [17,18], conforme apresentado abaixo pelas equações 3.4 e 3.5.

$$\alpha = (1/R_T) \cdot (dR_T/dT) \quad (3.4)$$

$$\alpha = -\beta/T^2 \quad (3.5)$$

em que R_T é a resistência elétrica à temperatura T .

- Determinação da estabilidade do termistor

A **estabilidade** é a propriedade de um termistor de manter características especificadas após ser submetido às condições de testes ambientais ou elétricos em função do tempo. Termistores de boa qualidade apresentam variação de no máximo 1 % de sua resistividade em um ano [19].

Levando em consideração esses três parâmetros (resistência característica, coeficiente de temperatura e estabilidade) os sensores de temperatura vem se destacando quando são necessárias medidas precisas a temperaturas elevadas e por longos períodos de tempo [20].

3.2 APLICAÇÕES

As principais aplicações são em elementos associados a proteção de

motores, circuitos elétricos, interruptores térmicos e sistemas, acionadores de mecanismos e sensores de temperatura (principalmente em condicionadores de ar, frigoríficos, congeladores, desumidificadores, aquecedores, cafeteiras, portas de fornos e termostatos). São também utilizados como compensadores de temperatura para transistores, na proteção contra aquecimento excessivo de conversores de frequência e leitores de todos os tipos [21].

Os termistores são amplamente utilizados como sondas de temperatura em aplicações industriais, em aparelhagem médica, em eletrodomésticos, em instrumentação para investigação científica, no setor automobilístico, em telecomunicações, etc. Em algumas aplicações, servem para medir valores absolutos de temperatura, como é o caso das aplicações médicas, ao passo que em outras, como as aplicações industriais, para medições a elevada temperatura. Outra distinção importante consiste na precisão da medida de temperatura. Em alguns casos, uma precisão de 1°C na medição da temperatura é suficiente, ao passo que em outros é necessário uma precisão da ordem de décimos ou, até mesmo, de centésimos de grau [22].

3.3 PREPARAÇÃO E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

Estruturas cerâmicas do tipo espinélio são normalmente sintetizadas para fabricação de termistores. Estas estruturas muitas vezes apresentam elevado valor do coeficiente α . Tradicionalmente, soluções sólidas a base de óxidos de metais de transição são usadas com o objetivo de obter estruturas espinélio (AB_2O_4) [23].

Em particular, as composições de termistores (NTC) são preferencialmente formados a partir dos sistemas ternários de óxidos de Mn-Cu-Co, Mn-Co-Ni e Mn-Cu-Ni [24]. Os materiais mais utilizados comercialmente são obtidos a partir de composições que resultam em estruturas a base de espinélio de manganês, tais como: $CuMn_2O_4$, $MnCo_2O_4$ e $NiMn_2O_4$. Outras variações de composições são as soluções sólidas de cátions de composição variável, por exemplo, $(Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2y}O_4)$ em que as quantidades dos cátions podem aumentar ou diminuir [9].

O principal problema para o termistor NTC encontra-se na diminuição de sua resistividade com o tempo, geralmente chamada de envelhecimento. Foi demonstrado que o envelhecimento do termistor NTC é largamente afetado pela densidade e homogeneidade das cerâmicas. Portanto, a síntese de partículas via processos não convencionais (sol gel, síntese de partículas por precursores de complexos de coordenação) garantem uma melhor homogeneidade de composição e microestrutura, sendo de fundamental importância para a melhoria da qualidade das propriedades dos sensores de temperatura NTC [24].

As propriedades dos materiais, em particular das eletrocerâmicas, são fortemente influenciadas pela qualidade das matérias-primas a partir das quais são fabricadas, e pela microestrutura final. Qualquer tentativa de controle das propriedades de um produto deve passar pelo entendimento das características físico-químicas dos materiais empregados, bem como pelo processo de fabricação, durante o qual a microestrutura final se desenvolve. O papel de cada uma dessas etapas e, principalmente, a inter-relação entre elas no desenvolvimento da microestrutura responsável pelas propriedades finais do material, tem sido objeto de intensos estudos.

A preparação de materiais eletrocerâmicos é feita, em sua grande maioria, a partir de matérias primas que necessitam de elevado controle, tanto no processo de obtenção do pó, para garantir características importantes (teor de pureza e granulometria), quanto durante a conformação e tratamento térmico para a produção de peças e produtos finais (sinterização). O sucesso comercial das cerâmicas depende basicamente da qualidade e baixo custo das matérias primas (pós, aditivos, etc), o que deve ocorrer com o aperfeiçoamento dos métodos de processamento [25].

A preparação de materiais cerâmicos pelo método convencional pode ser dividida em mistura, cominuição (moagem) e homogeneização dos pós, conformação e sinterização. A mistura e a homogeneização podem ocorrer por mistura de pós (via processamento cerâmico convencional) ou por derivações desta técnica de processamento. A síntese de estado sólido ou por mistura de pós consiste no tratamento térmico de uma mistura de sólidos para se obter estequiometria inicial preservada e adequada microestrutura.

Estas propriedades refletem a capacidade difusional dos íons dentro ou entre

as partículas dos sólidos. A extensão de formação do produto depende da área interfacial de contato e da facilidade de difusão das espécies; estas dependem dos defeitos estruturais, dos contatos de contornos de grão e de impurezas. A ordem de grandeza da difusão em sólidos é muitas vezes menor que em líquidos ou gases, exigindo temperaturas altas para que as reações ocorram em uma escala de tempo razoável.

Os produtos obtidos pela técnica de mistura de óxidos apresentam geralmente inadequada homogeneidade química, diferentes formas e ampla faixa de distribuição de tamanho de partículas. Tais características influenciam o processamento e as propriedades do corpo sólido sinterizado, dificultando sua reprodutibilidade. Em compensação, esta técnica é de simples operação e usa óxidos de fácil obtenção [25].

3.3.1 Processo convencional de mistura de óxidos

O método convencional tem a vantagem de possuir um número relativamente baixo de etapas e relativo baixo custo final, porém, as partículas são menos reativas na sinterização necessitando de temperaturas elevadas e, mesmo assim, podem surgir fases cerâmicas indesejadas devido ao insuficiente grau de homogeneidade dos componentes da composição. A figura 4 apresenta o fluxograma do processo [26].

Para facilitar o manuseio após mistura, os pós são geralmente preparados em uma forma mais próxima possível para o uso a que se propõe (conformação). O objetivo desta etapa do processamento cerâmico é conferir ao pó um formato preliminar e estabelecer os pontos de contato entre as partículas para sua efetiva consolidação durante o tratamento térmico de sinterização. Existem varias técnicas de conformação tais como compactação uniaxial e isostática, colagem de barbotina, moldagem por injeção, extrusão e outras.

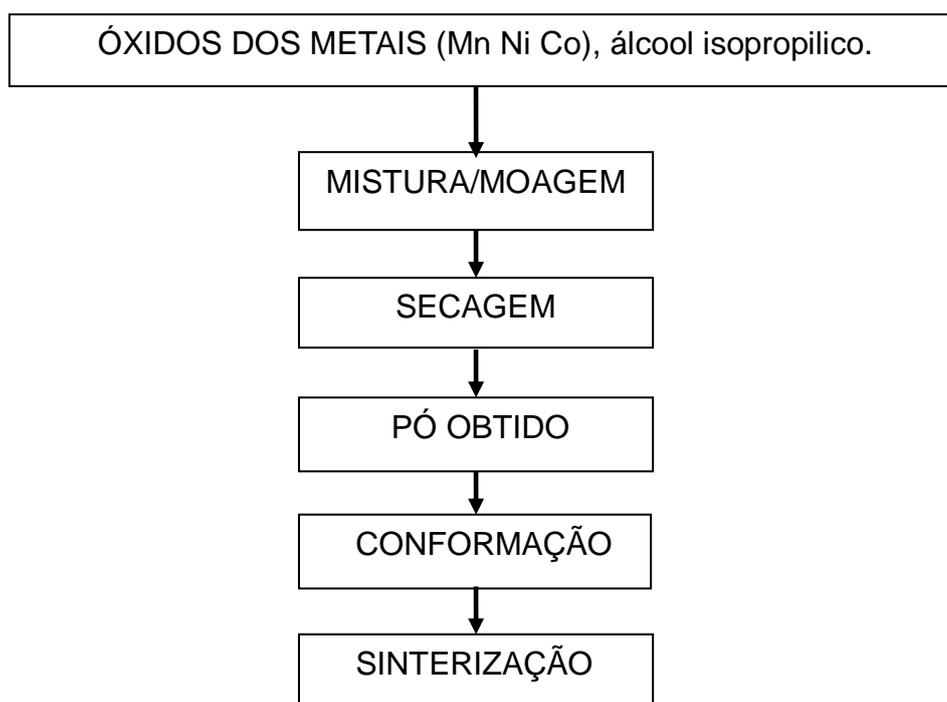


Figura 4 – Fluxograma do processo de obtenção por processo convencional [26].

A compactação uniaxial consiste na aplicação de pressão sobre um molde contendo o material na forma de pó, através de punções. Podem ocorrer variações na densidade devido ao atrito entre as partículas e as paredes do molde, o que pode ser minimizado ou evitado com o uso de lubrificantes. A forma e a pressão na conformação também são parâmetros importantes, influenciando a microestrutura final. Após a conformação o material é submetido ao processo de sinterização, geralmente para ser densificado [27].

Este é o processo mais utilizado industrialmente para a fabricação de termistores, principalmente para a obtenção de materiais com geometria simples.

Sinterização é um processo em que compactos de partículas de pós de um composto, são submetidos a tratamento térmico a temperaturas em que não ocorre fusão, geralmente há união entre as partículas do composto por meio de transporte atômico no estado sólido, sendo que em alguns casos envolve a formação parcial de uma fase líquida. A sinterização é a etapa mais importante na fabricação de peças cerâmicas, pois é quando geralmente ocorre densificação, que definirá suas propriedades mecânicas e elétricas.

A sinterização por reação de estado sólido em cerâmicas pode ser dividida em três estágios: inicial, intermediário e final.

O primeiro é caracterizado pela formação de pescoço entre as partículas, por mecanismos de transporte de superfície e/ou volume. O transporte não conduz à densificação da cerâmica, mas apenas a um rearranjo das partículas e no segundo caso o transporte conduzirá a uma densificação inicial por difusão volumétrica e de contorno de grão, Figura 5.

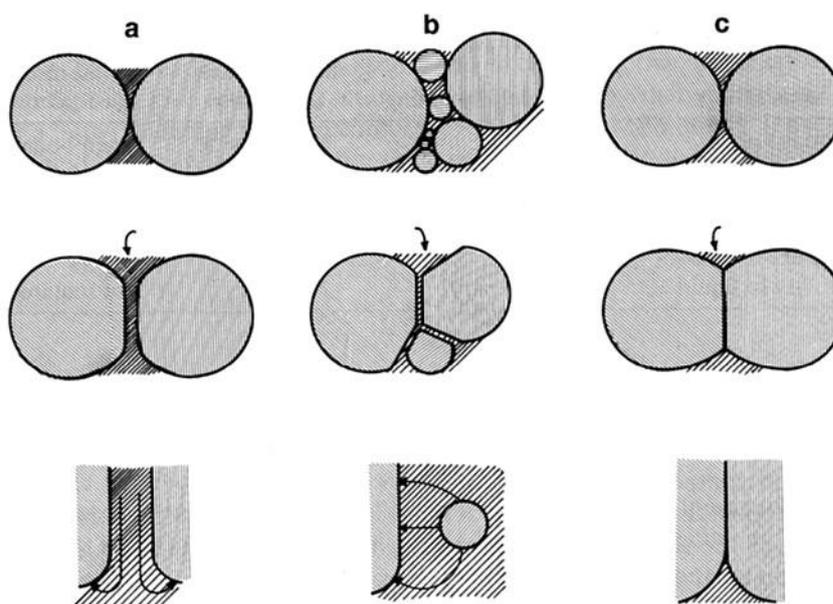


Figura 5 – Mecanismos de sinterização via fase líquida: (a) formação de contatos planos, (b) dissolução de grãos pequenos e (c) difusão no estado sólido [8].

O estágio intermediário é caracterizado por uma alta taxa de retração. Neste estágio, os poros são ainda interconectados, ocorrendo difusão pelos contornos de grão e diminuição de tamanho de poros. É comum ocorrer o crescimento de grãos na parte final do estágio intermediário, sendo possível o isolamento de poros e a lenta taxa de sinterização.

O estágio final de sinterização é caracterizado pela diminuição de porosidade, aumento da razão de crescimento de grãos e coalescência dos poros com seu consequente arredondamento, (Figura 6), [28].

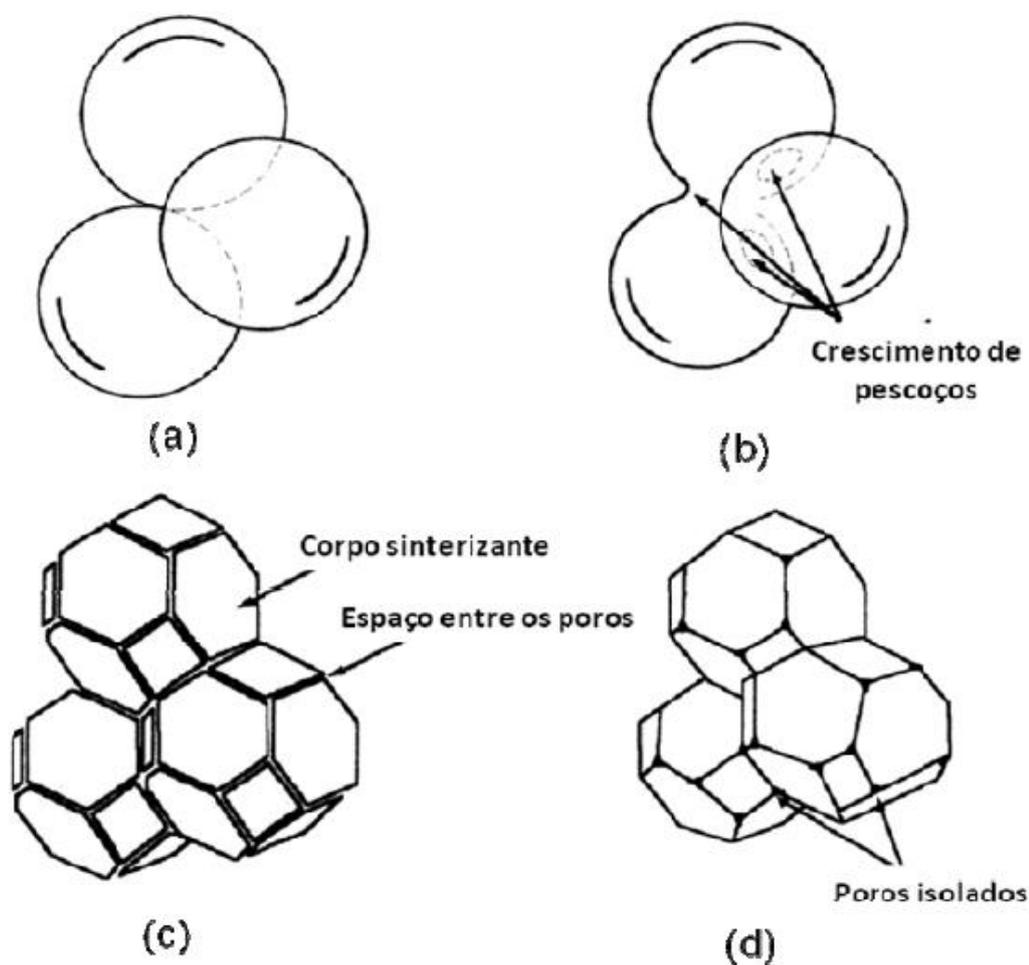


Figura 6 – Mecanismos de sinterização via estado sólido (a) Estágio inicial de sinterização representado por esferas em contato tangencial, (b) etapa final do estágio inicial; crescimento de pescoço, (c) estágio intermediário; os grãos apresentam a forma de tetradecaedros. (d) poros são isolados (Barsoum, 2003) Adaptado.

A sinterização é influenciada por vários fatores: tamanho e distribuição de tamanho das partículas, temperatura e tempo de tratamento térmico, atmosfera e outros, figura 7, [28].

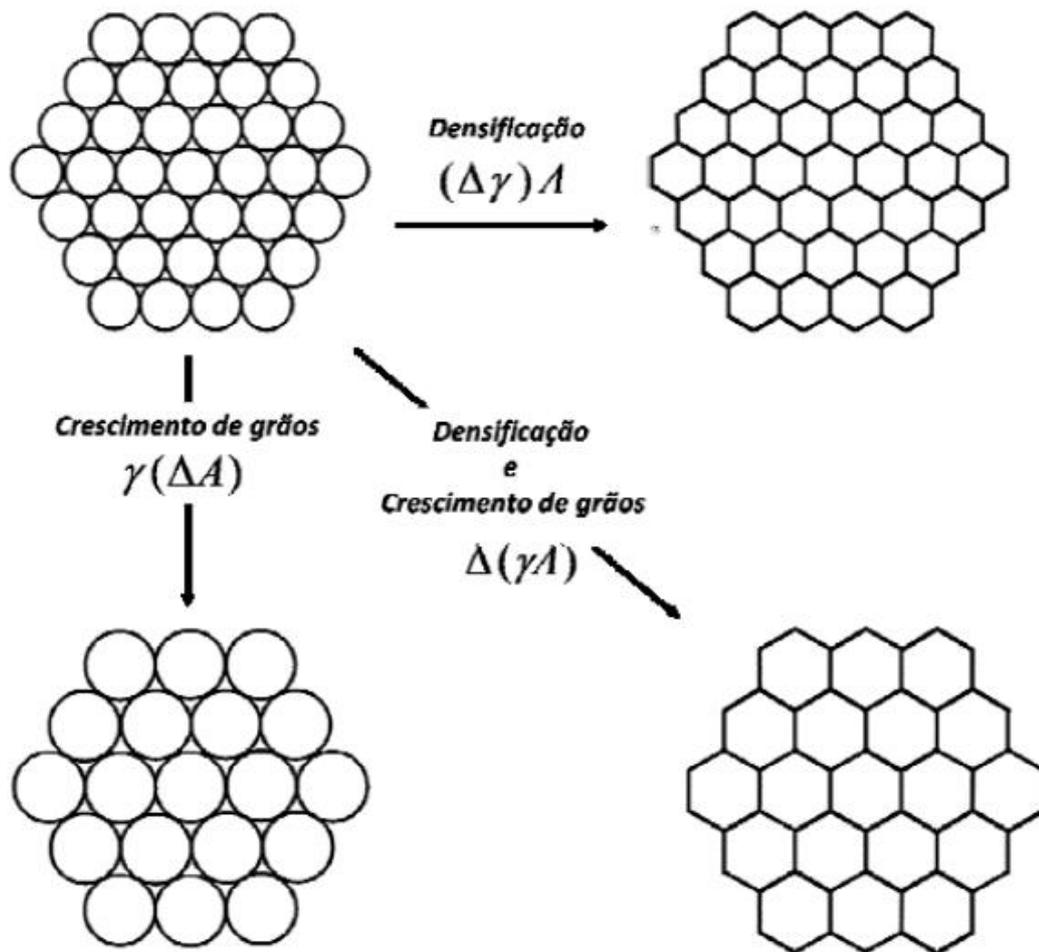


Figura 7 - Esquema representativo dos fenômenos básicos que ocorrem durante o processo de sinterização, relacionando a densificação e o crescimento de grão a mudanças na energia superficial e a área de contato entre as partículas do compacto [29].

3.4 MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS DE OBTENÇÃO

As rotas químicas são muito utilizadas na obtenção de eletrocerâmicas por apresentarem algumas vantagens em relação à técnica de mistura de pós (óxidos), como controle estequiométrico e a microestrutura final. No entanto, apresentam desvantagens como preço elevado (comparado a mistura de óxidos) e processos especiais para adequada reprodutibilidade.

Há várias técnicas de síntese química como co-precipitação, sol-gel, síntese

hidrotérmica, decomposição evaporativa de soluções dos precursores poliméricos [29].

3.4.1 Processo de síntese de partículas por precursores de complexos de coordenação (método não convencional)

O método químico via úmida geralmente envolve a preparação da composição intermediária a partir de uma solução precursora e posterior calcinação em temperaturas elevadas. O pó preparado pelo processo químico via úmida apresenta uma melhor sinterização, atividade e homogeneidade química, mas o método tem um maior número de etapas, o que o deixa em desvantagens comparando-o com o processo de mistura de óxidos, incluindo etapas mais complexas de processamento e dificuldade em se conseguir a estequiometria desejada dos óxidos, devido à diferença de solubilidade entre vários íons.

O método de reação com compostos de coordenação encontra-se entre o método de estado sólido e o método químico de via úmida, ou seja, um meio termo [30].

A figura 8 apresenta o fluxograma deste processo.

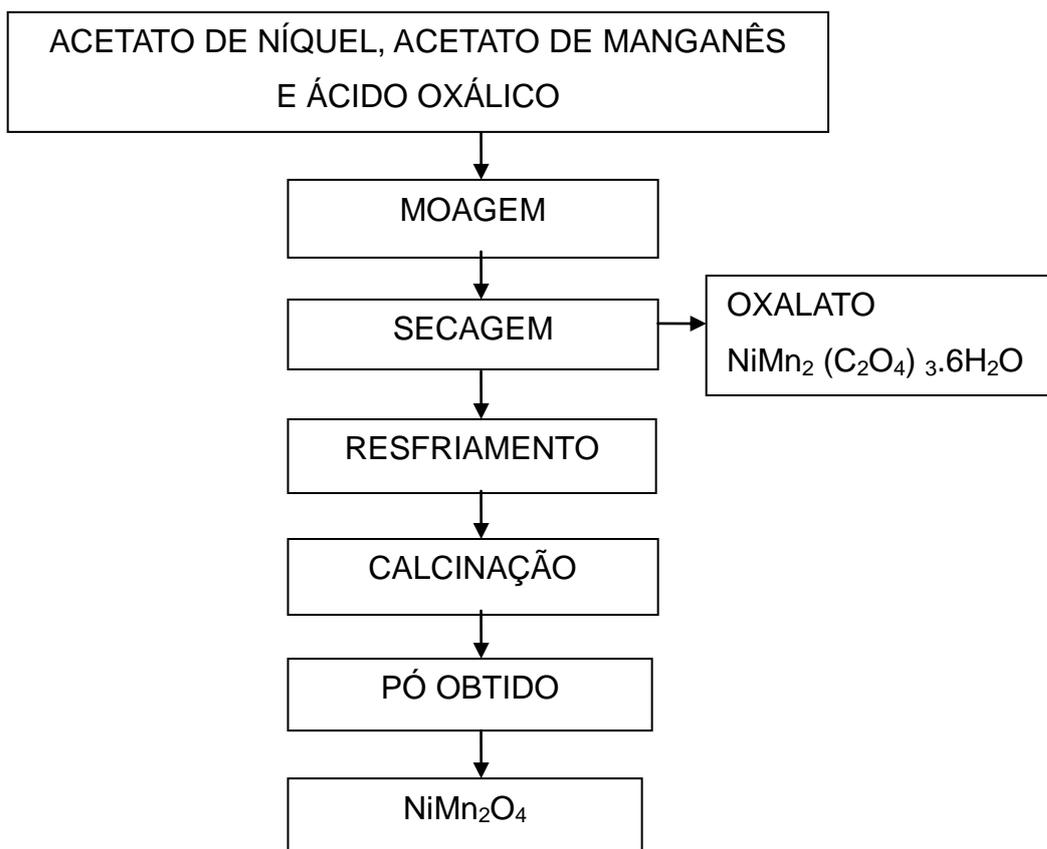


Figura 8 – Fluxograma do processo de obtenção por precursores de complexos de coordenação [30].

Neste método, um complexo de coordenação no estado sólido é formado por via seca a partir de pós-precursores em temperatura ambiente, que é então submetido a calcinação em elevadas temperaturas para produzir pós com alta reatividade durante a sinterização e estequiometria controlada. Este método é adotado para a preparação de cerâmicas NTC NiMn_2O_4 , como observado no fluxograma acima.

Por exemplo, um misto de oxalato $\text{NiMn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sintetizado por moagem de uma mistura de acetato de níquel, acetato de manganês, e ácido oxálico por 5 horas em temperatura ambiente, após a calcinação do oxalato misto ao ar a 850°C por 2 horas, resulta num pó ultra fino de NiMn_2O_4 . Compactos cerâmicos com uma densidade relativa superior a 97% sinterizados em temperaturas inferiores a 1050°C por 5 horas resultam em NTCs com valor de β de 3884 K, (resultado significativamente bom, se comparado com a mistura de óxidos). O desvio da resistividade após envelhecimento na temperatura de 150°C por 1000 horas foi de 3,0% [31].

As cerâmicas NTC dissipam potência devido ao aquecimento produzido pela passagem da corrente elétrica. Esta característica pode assumir um caráter destrutivo, pois o seu efeito é de avalanche térmica. Pela elevação da temperatura, a resistência ôhmica diminui, aumentando a circulação de corrente que, por sua vez, produz mais aquecimento. Esta situação poderá levar a mais calor, menor resistência, maior consumo, maior aquecimento, o que pode provocar a degradação precoce do termistor [32].

3.4.2 Processo por sol gel (método não convencional)

Pós nanocristalinos $\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ podem ser sintetizados através de processo de auto-combustão de gel de nitrato - citrato. Um sol gel estável pode ser formado pela adição de etileno glicol (EG) e posterior ajuste dos valores de pH. O gel seco depois de ser sinterizado a 1150°C resulta num material NTC bem densificado com valores de β altos, superiores a 3600 K [33].

O processo de combustão do gel seco pode ser dividido em duas etapas. O primeiro passo é a auto-combustão e decomposição do gel. A combustão e decomposição ocorrem em cerca de 200°C . A segunda etapa é a combustão e decomposição de restos de carboxilato por volta de 290°C . Acima de 300°C não ocorre mais reação de decomposição, pois o peso da amostra permanece inalterado. Sabe-se também que o processo de auto-combustão de gel de nitrato - citrato é do tipo combustão catalítica e que a síntese de combustão de baixa temperatura tem provado ser uma maneira simples e econômica para preparar pós ultrafinos [34].

A figura 9 ilustra o fluxograma do processo.

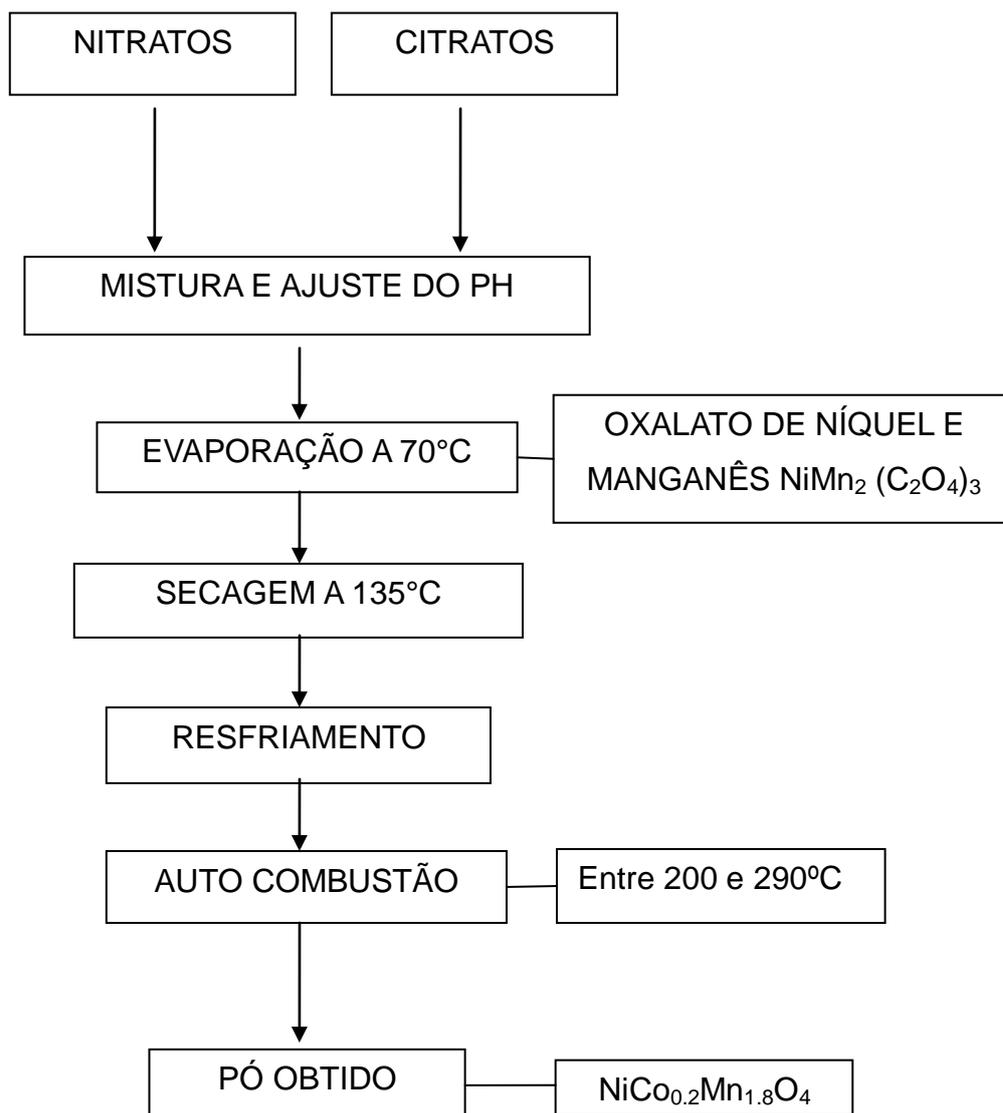


Figura 9 - Fluxograma da preparação do pó por método de auto combustão do gel [35].

Segundo a literatura atual [35], algumas tentativas já foram feitas para sintetizar o pó NiCoMnO_4 através do nitrato por processo de auto-combustão de sol gel. O processo com etileno glicol foi utilizado com sucesso para baixa temperatura de síntese (600-700°C) de nanopartícula monofásica do espinélio $\text{CoNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. Afirma-se que durante o processo de polimerização da solução precursora contendo etilenoglicol, ácido nítrico, nitratos de metais, na temperatura de 80°C, a oxidação parcial do etilenoglicol ocorre dando origem à formação de grupos de ácido carboxílico. Os cátions metálicos seriam desta maneira presos dentro da complexa

rede de gel polimérico coordenada para o grupo COO^- estabilizado através da interação com os grupos hidroxilas remanescente na solução aquosa [36,37].

Compostos de oxalato foram detectados após a polimerização e a solução precursora, após secagem a 130°C originou-se um composto CoNiMnNO_3 amorfo [38].

O espinélio monofásico foi formado somente após reação de auto-combustão em 250°C , contudo, a fase espinélio foi decomposta acima de 300°C com base nos resultados de DTA/TG. Estudos de difração de raios X mostram que as nanopartículas $\text{CoNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ foram estabilizadas com aumento da temperatura de calcinação entre 600° e 700°C . A estrutura cristalina da fase espinélio sintetizada apresentou uma simetria cúbica para as composições $(\text{Co}_{0.2}\text{NiMn}_{1.8})\text{O}_4$ e $(\text{Co}_{0.6}\text{NiMn}_{1.4})\text{O}_4$, simetria tetragonal para a composição $\text{Co}_{1.2}\text{NiMn}_{0.8}\text{O}_4$, e uma significativa diminuição do volume da célula cúbica com o aumento do teor de Co na composição [39].

Certos compostos de metais de transição que tem um elemento presente com mais de um estado de oxidação apresentam propriedades de condutividade elétrica dependentes da concentração destes estados de valência. O controle da valência dos semicondutores encontra aplicação em termistores para aplicação em diferentes faixas de temperatura [40]. Para esses materiais conduzirem eletricamente, seus sítios espinélio octaédricos devem conter pelo menos um elemento com dois estados de oxidação diferentes e essas valências devem diferir pelo menos uma carga. Para uma primeira aproximação, as propriedades semicondutoras das manganitas têm sido descritas por um mecanismo de salto eletrônico (transferência eletrônica) entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} em sítios octaédricos B. A condutividade atinge o máximo quando o número de íons Mn^{3+} é igual ao número de íons Mn^{2+} . Foi demonstrado que nestes sólidos, a substituição de manganês por outros cátions na posição A tetraédrica (por exemplo, zinco, magnésio), permite que o íon Ni^{2+} ocupe preferencialmente os sítios B, o que melhora a estabilidade térmica desses sólidos [41,42].

Diversas vias são propostas para a síntese monofásica de cerâmicas semicondutoras formadas no sistema Mn-Ni-Co-O. Entre elas a oxidação à 1000°C do sal dos óxidos Mn-Ni-Co e sinterização à 1400°C [37], e a decomposição térmica

da mistura de co-precipitados de precursores na forma de oxalatos. Em pesquisas anteriores, estudou-se a síntese, em baixas temperaturas de espinélio tetragonal de manganês e níquel por co-precipitação de cátions Ni^{2+} e Mn^{2+} com uma solução de n-butilamina. Este procedimento tem sido utilizado para a síntese de outras estruturas espinélio cúbico/tetragonal de óxidos, resultando materiais muito reativos [39].

3.4.3 Influência do pH na preparação de pós

O tamanho de partículas da estrutura espinélio e a aglomeração das partículas aumentam com o aumento do valor de pH. Em pHs 7 e 9, a estrutura morfológica dos grãos formados da fase $\text{Co}_{2-x}(\text{MnNi})_x\text{O}_4$ é resultado da separação entre as fases cúbica e tetragonal, sendo que este sistema apresentou excelente densificação quando sinterizado, sendo o melhor pH para síntese igual a 8 [43]. Pode-se concluir então que o processo de síntese da fase em função do pH e a preparação dos pós tem relação íntima com a microestrutura e as propriedades dos termistores [44].

O processo de precipitação aquosa tem sido usado para preparar partículas de ZnO esférica. Os pós obtidos por esta técnica mostraram-se adequados para uso na preparação de varistores, que são dispositivos com resistência variável em função do campo elétrico aplicado. A distribuição de grãos com tamanho uniforme, bem como a distribuição de dopantes pela microestrutura, permitiu a fabricação de varistores com propriedades melhoradas em comparação com aqueles fabricados a partir do processo convencional [45].

Outro processo de preparação do pó varistor por co-precipitação em solução ácida utilizando solução de dietilamina como co-precipitante resultou na formação de pós ativos e uniformes, os quais produziram varistores com elevado coeficiente de não-linearidade ($\alpha \sim 50$) [46].

Pós nanocristalinos BaTiO_3 preparados por um processo sol-gel simples são muito afetados por variações do pH do solvente tendo uma grande influência sobre a formação do colóide. Foi observado uma pseudo estrutura cúbica com tamanho

médio de grãos de 13 nm [47].

3.4.4 Processo de liofilização

Como já descrito anteriormente os métodos químicos para preparação de materiais cerâmicos têm apresentado interesse crescente devido à possibilidade de obtenção de produtos com características especiais como menor tamanho de partículas, e conseqüentemente maior reatividade. Uma das etapas mais críticas dos métodos químicos é a secagem dos materiais [48].

O processo crioquímico é constituído dos seguintes passos principais:

Primeiro – a solução é preparada, contendo os cátions desejados. Nesta etapa, cuidados devem ser tomados quanto a solubilidade do material, uma vez que se deve evitar a sedimentação e agregação durante a preparação. Caso o composto empregado não apresente solubilidade em água, é preciso encontrar meios de estabilizar esta suspensão para evitar precipitação (adicionando-se ácido ou base para aumentar a solubilidade).

Segundo – o congelamento. Nos primeiros trabalhos desenvolvidos na síntese crioquímica de materiais cerâmicos havia a preocupação de obter o material congelado em forma de gotas, o que facilitaria o processo de sublimação.

Atualmente existem outras formas alternativas de congelamento, de maneira a facilitar o processo global, uma vez que o aparato para a atomização da solução é complexo e o congelamento era realizado empregando-se componentes tóxicos [49, 50].

O congelamento contínuo rotativo se mostra mais eficiente em evitar a segregação durante o congelamento [51]

A figura 10 mostra o esquema de secagem por congelamento.

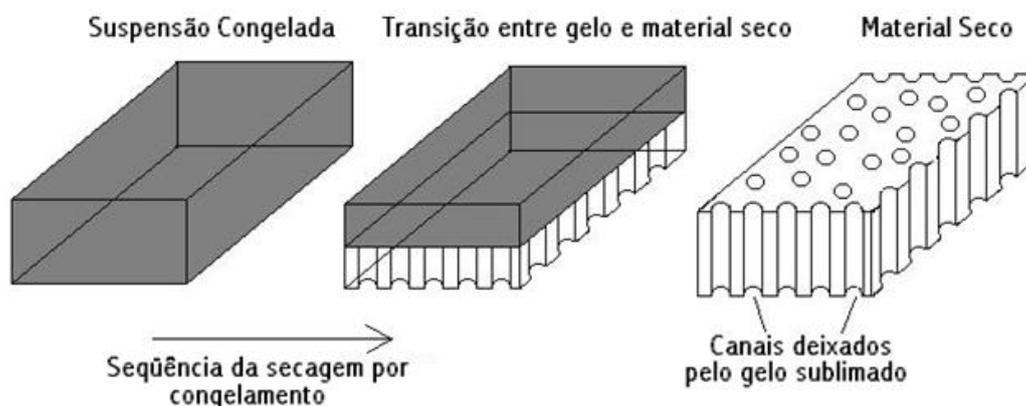


Figura 10 – Esquema microscópico da secagem da suspensão pelo processo crioquímico [51].

O processo de liofilização consiste na sublimação da água após o congelamento do precipitado. Para tanto, é necessário um controle rigoroso da temperatura do processo. A liofilização age reduzindo a pressão circunvizinha, o que permite à água congelada no material passar diretamente da fase sólida ao gás. A aplicação do vácuo elevado na liofilização faz com que o gelo sublime muito mais rapidamente, tornando um processo de secagem deliberado. Uma câmara fria do condensador e/ou as placas do condensador fornecem uma superfície para o vapor se solidificar. Estas superfícies devem estar mais frias do que a temperatura da superfície do material que está sendo secado, ou o vapor não migrará ao coletor. As temperaturas são tipicamente abaixo de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os poros são criados pelos cristais de gelo que sublimaram, deixando aberturas ou poros em seu lugar. Isto é especialmente importante quando o uso em cerâmicos, pois irão conferir pós finamente divididos e, conseqüentemente, altamente reativos [18].

O processo de liofilização para a produção de materiais cerâmicos foi inicialmente investigado por *Schnettler Et Al* [52] em 1968 evidenciando uma nova alternativa para a síntese de materiais com excelente desempenho em termos de elevada área específica de superficial e distribuição estreita de tamanho de partículas. Este menor tamanho de partículas favorece a reatividade das mesmas, facilitando a formação de corpos mais densos, com grãos uniformes, sinterizados em temperaturas mais baixas. Al_2O_3 e Fe_2O_3 foram obtidos através de liofilização e posterior calcinação de sulfatos destes cátions metálicos. Foi observado que estes produtos geraram nucleação e crescimento em forma de cadeias durante a

calcinação, o que evitou a agregação das partículas. No caso do Al_2O_3 , o crescimento de cadeias ocorre durante a transformação da fase γ para α Al_2O_3 . A fase α - Fe_2O_3 (hematita) é formada diretamente a partir do oxi-sulfato de ferro, com pequena aglomeração e crescimento da cadeia.

Na comparação entre três técnicas: liofilização, “spray-drying” e precipitação, a síntese de espinélios ferromagnéticos de LiFe_5O_8 , a liofilização foi melhor que o “spray drying” em termos de diminuição da temperatura necessária para a sinterização por permitir maior controle do tamanho médio das partículas [51]

A fase β ’- Al_2O_3 , empregada como eletrólito em células de Na/S, desenvolvida através da técnica de spray/freeze-drying, gera pós sinterizados com elevada densificação (100% da densidade teórica), com grãos uniformemente finos. Sua alta resistência à flexão esta de acordo com os resultados de densidade e microestrutura, assim como sua resistividade e energia de ativação para a condução de Na^+ , características importantes em materiais usados como eletrólitos. Processo semelhante é empregado para a síntese de espinélio MgAl_2O_4 , partindo de precursores alcóxidos. Como consequência, é obtido um pó com excelente sinterabilidade, pequeno tamanho e cristalino, da ordem de 500 Å, mesmo após calcinação a 1150°C [53].

A liofilização também pode ser empregada como uma alternativa ao processo de desidratação alcoólica para a síntese de PLZT (titanato zirconato de chumbo e lantânio), já que esta técnica demanda grandes volumes de álcool, tornando o processo mais caro. Como resultado é obtido diretamente a fase PLZT, sem qualquer formação de fase intermediária, comum em outros métodos de síntese. É importante que haja a dissolução completa do material no solvente de modo a evitar a segregação ou aglomeração durante a síntese pelo processo crioquímico [54].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS E PROCESSAMENTO

Para desenvolvimento desse trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: acetato de manganês P.A (VETEC); acetato de cobalto P.A (RIEDEL- DE HAEN AG SEELZE - HANNOVER); sulfato de níquel PA (VETEC), óxido de manganês IV (VETEC), óxido de Níquel (VETEC) e óxido de cobalto (IV) (VETEC). A síntese da estrutura espinélio foi feita por 2 vias: via processo convencional de mistura de óxidos e via processo não convencional a partir da solubilização química dos reagentes (obtenção de partículas via processo de liofilização).

O procedimento para obtenção das quantidades de óxidos e posteriormente das soluções dos acetatos e sulfatos (para a liofilização) consistiu primeiramente em se definir as porcentagens de cada óxido no pó final. Considerando as porcentagens em mol dos cátions dos sais:

1 - 94% Mn^{2+} , 6% Ni^{2+}

2 - 90% Mn^{2+} , 6% Ni^{2+} e 4% Co^{2+}

A escolha dessas porcentagens se deu, pelo fato de se tratarem de composições comerciais, de uso comum em cerâmicas semicondutoras.

Essas mesmas porcentagens foram usadas tanto na obtenção do pó por mistura de óxidos, quanto na liofilização.

4.2 PROCESSO DE MISTURA DE ÓXIDOS

Composições de Mn – Ni, a partir dos óxidos MnO_2 – NiO (30g) e Mn – Ni – Co, a partir dos óxidos MnO_2 - NiO – Co_3O_4 (30 g), foram feitas calculando-se as massas das proporções estequiométricas dos óxidos dos metais. A Tabela 1 apresenta os

óxidos precursores e demais materiais usados para a obtenção de cerâmicas termistoras, seus fornecedores e teores de pureza especificados.

Tabela 1 – Matérias-primas utilizadas para a preparação das cerâmicas termistoras via processamento convencional.

Matérias-Primas	Fórmula	Fornecedor	Pureza %
Óxido de manganês	MnO ₂	Vetec	99,0
Óxido de níquel	NiO	Vetec	99,0
Óxido de cobalto	Co ₃ O ₄	Vetec	99,0
Polietileno glicol	HO (CH ₂ CH ₂) _n H	Vetec	99,5
Álcool etílico P.A	C ₂ H ₆ O	Vetec	99,5
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	Vetec	99,5

As composições Mn Ni (94% Mn²⁺, 6% Ni²⁺) e Mn Ni Co (90% Mn²⁺, 6% Ni²⁺ e 4% Co²⁺) foram homogeneizadas em frascos de polietileno de alta densidade de 250 ml juntamente com álcool isopropílico na proporção de 1:3 e esferas de zircônia como agentes de moagem. O conjunto foi transferido para uma máquina giramoinhos e moído por 12 horas a 100 rpm. Posteriormente, a suspensão foi retirada do jarro e seca a 120°C. O pó resultante foi desagregado em peneira malha 60 mesh, posteriormente compactado sob pressão uniaxial de 100 MPa em forma de discos com 1 mm de espessura e 13 mm de diâmetro e tratado termicamente em forno elétrico nas temperaturas de 350°C, 500°C, 750°C, 1100°C e 1250°C. Na figura 11 é apresentado o Fluxograma das etapas do processamento convencional.

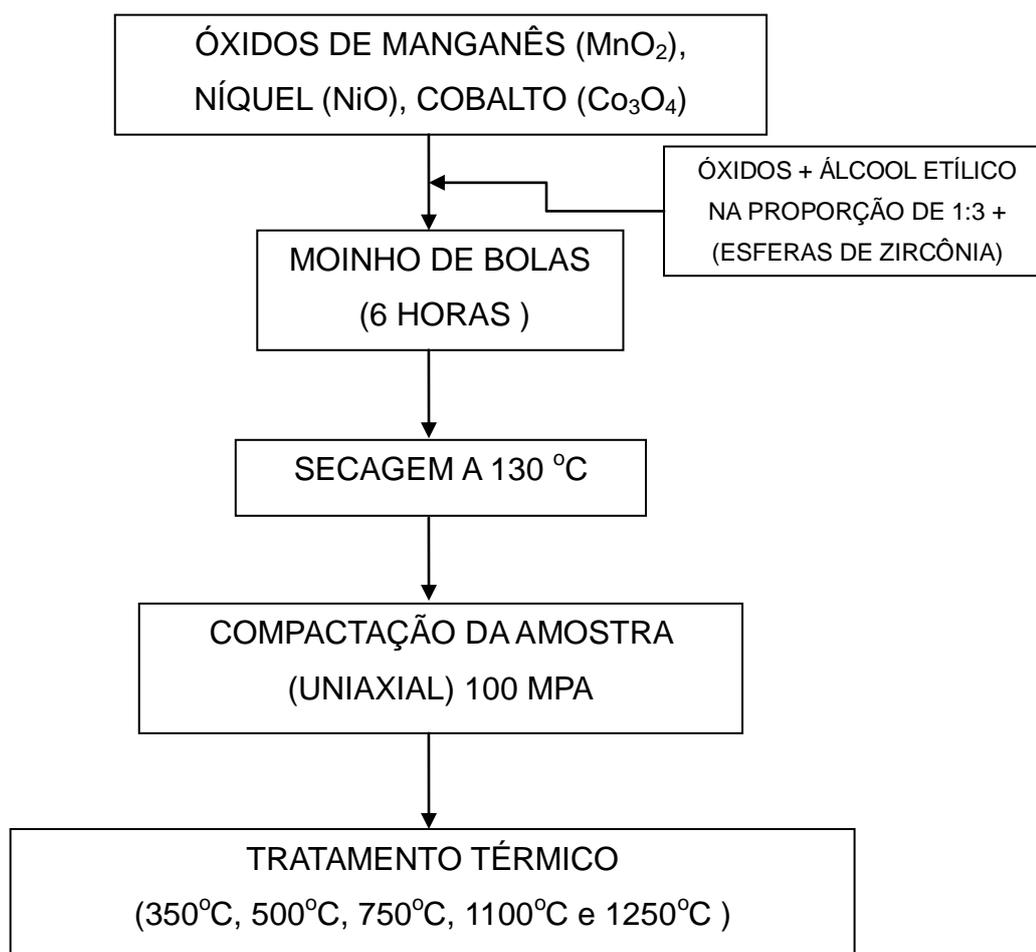


Figura 11 - Fluxograma dos pós obtidos via processamento convencional.

4.3 PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO

Composições $\text{MnO}_2 - \text{NiO}$ (15g) (Mn-Ni) e $\text{MnO}_2 - \text{NiO} - \text{CoO}$ (15 g) (Mn - Ni - Co), assim como feito anteriormente na mistura de óxidos, ou seja, Mn Ni (94% Mn^{2+} , 6% Ni^{2+}) e Mn Ni Co (90% Mn^{2+} , 6% Ni^{2+} e 4% Co^{2+}), foram calculadas estequiometricamente a partir dos sais dos óxidos precursores. A Tabela 2 apresenta os sais precursores e demais reagentes usados para a obtenção das cerâmicas termistoras.

Tabela 2 - Matérias-primas utilizadas para a preparação das cerâmicas termistoras via processamento não convencional.

Materiais	Fórmula	Fornecedor	Pureza %
Acetato de Manganês	$C_6H_9MnO_6 \cdot 2H_2O$	Vetec	99,0
Sulfato de Níquel	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Vetec	99,0
Acetato de Cobalto	$Co (CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	Riedel	99,0
Polietileno glicol	$HO (CH_2CH_2)_n H$	Synth	99,5
Álcool isopropílico	C_3H_8O	Vetec	99,5

Após a preparação das soluções as quais foram levemente acidificadas com ácido acético para melhor solubilização dos componentes, as mesmas foram transferidas para o frasco da pistola de nebulização (Bosch) e borrifadas em nitrogênio líquido dentro de um recipiente reacional, tal como mostrado na figura 12.

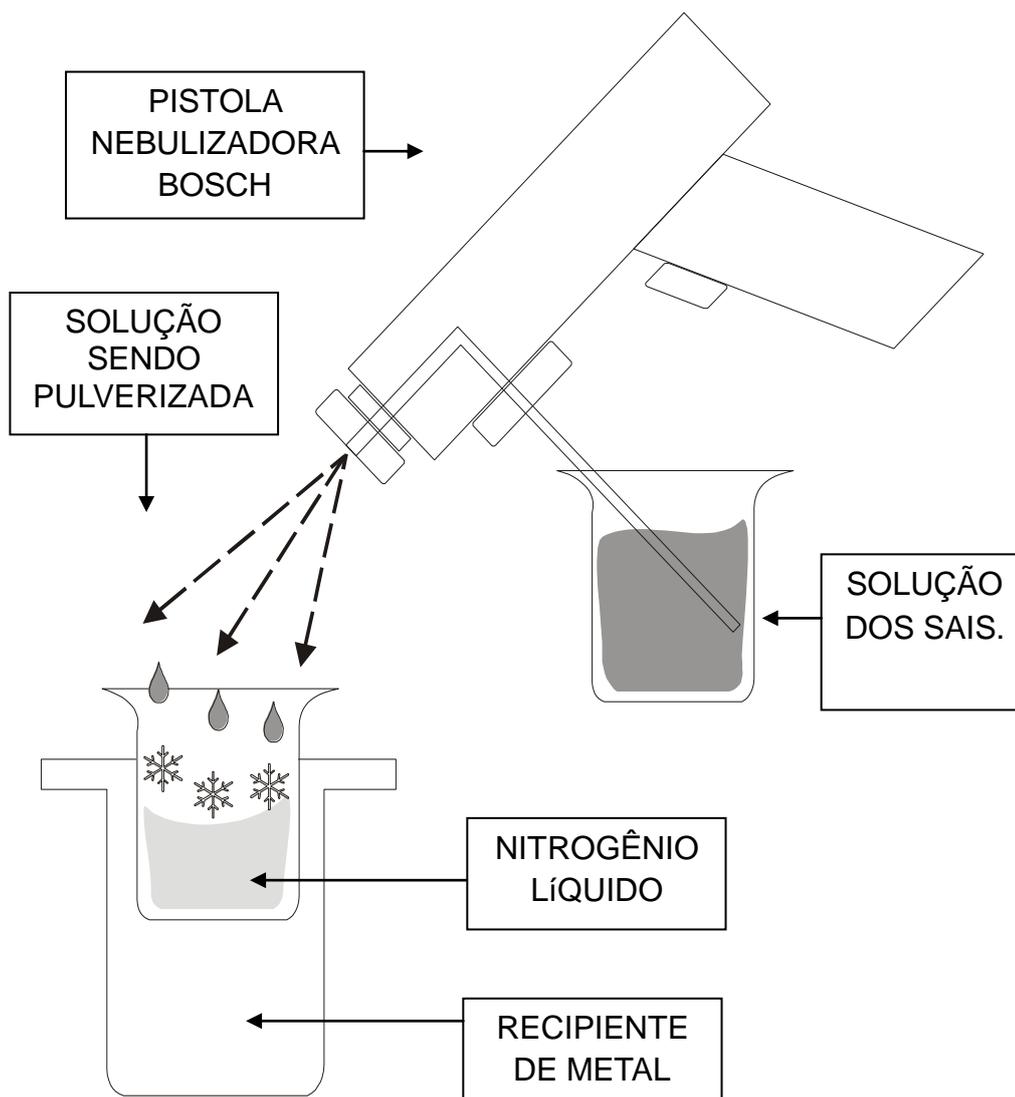


Figura 12 – Esquema representativo da nebulização utilizando pistola nebulizadora Bosch.
FONTE: O Autor.

A solução congelada obtida foi imediatamente transferida para frascos de 100 ml e embutidos nos compartimentos próprios do liofilizador (LD 1500, 1150 W terrori), o qual foi previamente programado para atingir a temperatura final de -50°C sob alto vácuo (até o limite de $0,0 \mu\text{Hg}$). Os recipientes foram deixados no equipamento liofilizador até que toda a água presente nos frascos fosse removida (observado pelo $0,0 \mu\text{Hg}$ no mostrador do equipamento). Decorrido esse tempo, retirou-se a amostra do liofilizador e colou-se imediatamente na estufa à 130°C para evitar a re-hidratação do sistema. O pó resultante foi então desaglomerado em almofariz e pistilo de ágata, conformado e sinterizado em diferentes temperaturas, tal como mostrado no esquema da figura 13. Na figura 14 é apresentada a fotografia da

pistola elétrica utilizada, Na figura 15 o procedimento de retirada do material do béquer que continha nitrogênio líquido para os frascos do liofilizador.

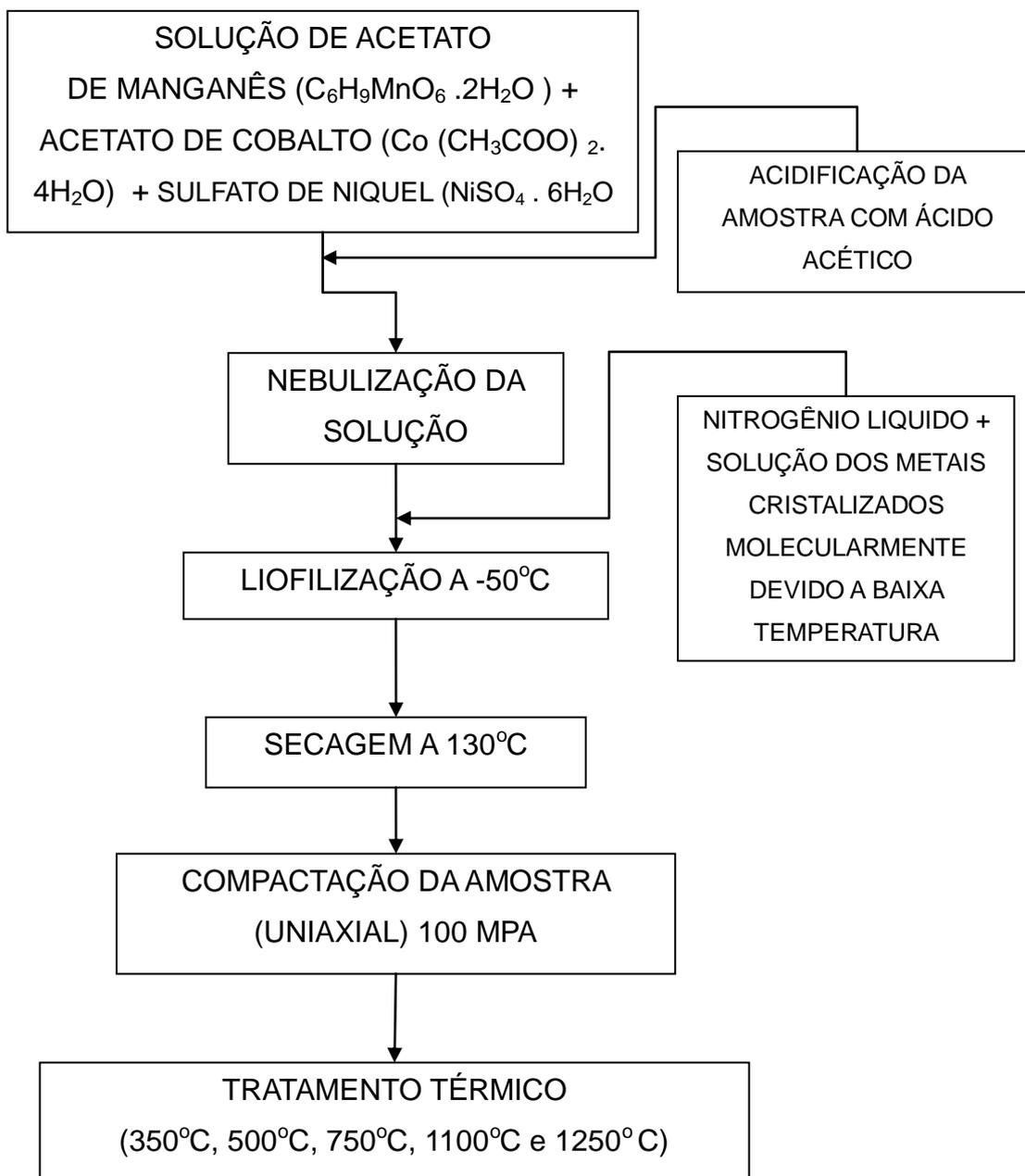


Figura 13 – Fluxograma das etapas do processo de liofilização.

Abaixo apresenta-se a sequência da nebulização feita com a pistola Bosch no nitrogênio líquido (figuras 14, 15). Na figura 16 o liofilizador em atividade com a amostra.



Figura 14 – Fotografia da amostra sendo pulverizada no nitrogênio líquido.
FONTE: O Autor.



Figura 15 – Fotografia da retirada da solução + nitrogênio líquido sendo retirado do béquer e colocado nos frascos do liofilizador
FONTE: O Autor.

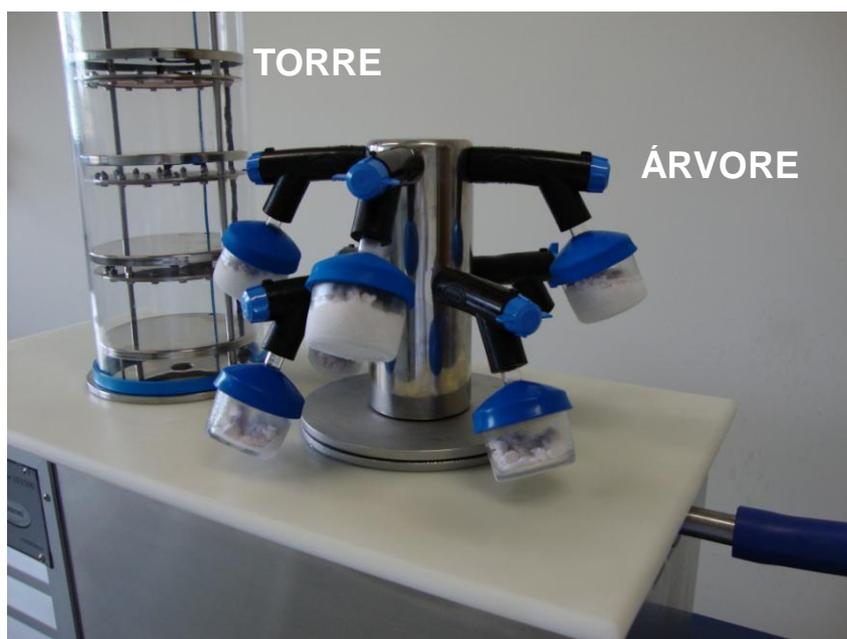


Figura 16 – Fotografia do liofilizador quando em atividade com o material contido no frasco na árvore do liofilizador.

FONTE: O Autor.

Foram previamente testados os dois processos de liofilização. O processo na árvore do liofilizador não se mostrou tão eficiente na manutenção da temperatura, por isso, usou-se a torre do liofilizador para todas as composições preparadas neste trabalho.

Em um segundo momento repetiu-se o experimento, utilizando dessa vez um frasco de nebulização de vidro (projetado e desenvolvido para essa finalidade) com entrada de ar comprimido que impulsiona o líquido contido com maior pressão, resultando numa pulverização mais eficiente. A figura 17 ilustra o desenho esquemático do frasco de nebulização de vidro e o processo de nebulização, a figura 18 ilustra detalhes do frasco.

A solução congelada obtida foi imediatamente transferida para frascos de 100 ml próprios do liofilizador, tal como apresentado nas figura 14 e 15, porém desta vez, foi utilizado o compartimento tipo torre do liofilizador (figura 19). Após 12 horas de liofilização (vácuo 0,0 μ Hg) o material foi retirado e imediatamente levado para uma estufa a 130°C para prevenir a re-hidratação do sistema.

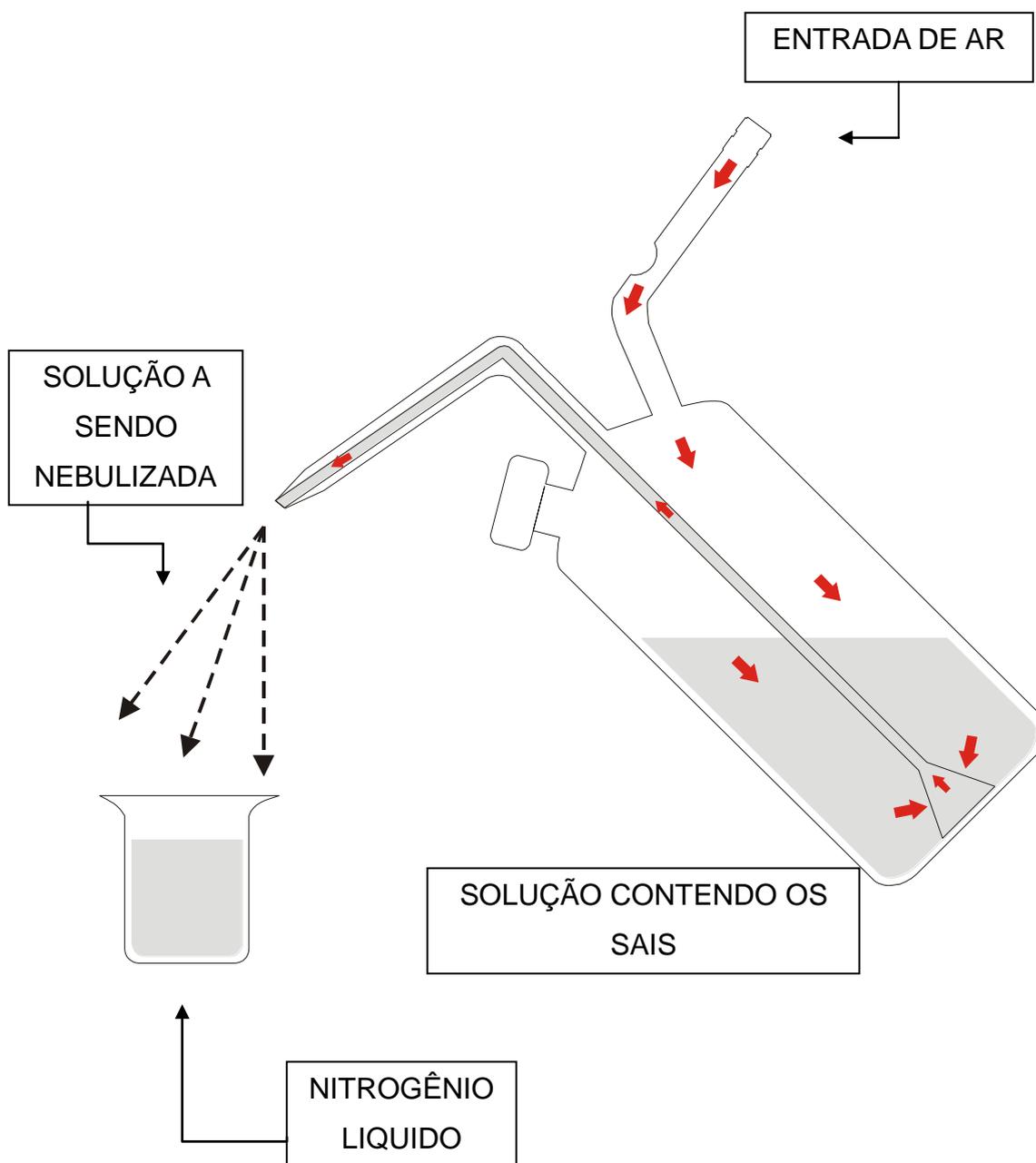


Figura 17 – Desenho esquemático representativo do frasco de nebulização de vidro e do processo de nebulização.

FONTE: O Autor.



Figura 18 – Fotografia do frasco de nebulização de vidro.

FONTE: O Autor.



Figura 19 – Fotografia do frasco de vidro durante processo de liofilização na bandeja do liofilizador.
FONTE: O Autor.

4.4 CARACTERIZAÇÕES

Os pós finamente particulados das composições MnNi e MnNiCo obtidos por mistura de óxidos e liofilizada, foram caracterizados por difração de raios X, absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, além de medidas elétricas em função da temperatura.

4.4.1 Difração de Raios X, DRX

A técnica de difração de Raios X, DRX, foi empregada para caracterizar a formação de fases cristalinas dos sistemas após a sinterizações (350°C, 500°C, 750°C, 1100°C e 1250° C). Esta caracterização foi realizada num equipamento Shimadzu modelo XRD 6000, utilizando-se radiação CuK α ($\lambda = 0,154$ nm), potência no tubo de 40 Kv e corrente de 40 mA a temperatura ambiente. Os difratogramas foram obtidos com a varredura na faixa de $2\theta = 5 - 75^\circ$, velocidade de varredura igual a $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ [55].

A análise por difração de raios X baseia-se no fato dos raios X serem radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de 1 \AA e que podem ser difratados por cristais. A condição para interferência construtiva da radiação X difratada pelos planos cristalinos de um material é:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (4.1)$$

Lei fundamental da cristalografia de raios X, lei de Bragg. Nesta relação, fica evidente que para um comprimento de onda λ a radiação será difratada nos ângulos θ para que seja satisfeita a relação de Bragg. Desta forma, o feixe difratado apresenta picos de máximos, produzidos por conjuntos de planos separados por uma distância interplanar d [55, 56].

4.4.2 MEV

A análise das superfícies das amostras fraturadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um equipamento marca

Shimadzu, modelo SSX-550. O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste em incidir na amostra um feixe de elétrons de alta energia e se obter uma imagem. Considerando que o feixe eletrônico pode sofrer uma interação inelástica com a amostra, com uma pequena mudança de direção e conseqüente perda de energia, origina-se um sinal de imagens por elétrons secundários (ES).

Outro tipo de interação permitida entre os elétrons e a amostra também ocasiona mudança de direção sem, no entanto, perda de energia. Esta interação elástica dá origem à imagem por elétrons retroespalhados. Por fim, a interação inelástica produz raios X, que podem ser utilizados para a identificação analítica. A imagem por ES é mais utilizada por fornecer maior resolução e uma grande profundidade de campo, sendo também de mais fácil interpretação.

As amostras foram caracterizadas utilizando-se elétrons secundários e retroespalhados e também foi realizado mapeamento dos componentes da microestrutura por microsonda eletrônica EDX, para qualificar e quantificar percentualmente os elementos químicos presentes, acoplada ao MEV [57].

4.4.3 Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrômetro Nicolet, modelo 4700, resolução de 4 cm^{-1} para verificar a presença ou não de espécies orgânicas, (resquícios de acetatos das soluções precursoras) e sua efetiva eliminação após o processo de liofilização nas etapas de calcinação dos pós.

4.4.4 Medidas elétricas

As amostras foram retificadas para deposição dos eletrodos de ouro por “sputtering” e caracterizadas eletricamente em função da temperatura. As medidas elétricas foram obtidas usando-se uma fonte analógica SUPLIER de 5 âmpères de 0 – 100 volts, na qual foi acoplado um multímetro digital MINIPA MDM – 8146 e, na câmara de ensaio da amostra, um termopar tipo K ligado a um multímetro HP – 34401A.

A partir destas medidas foram construídas as curvas características do

termistor e calculado os parâmetros elétricos β e α e também a energia de ativação para o transporte eletrônico utilizando-se equações específicas de emissão termiônica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 COMPOSIÇÃO Mn-Ni

Na figura 20 são apresentados os espectros de infravermelho do pó calcinado nas temperaturas de 350°C, 500°C, 750°C, 1100°C e 1250°C. Percebe-se na região de comprimento de onda entre 1120 e 1180 cm^{-1} um pico de absorbância bastante intenso cuja intensidade diminui drasticamente com o aumento da temperatura de calcinação entre 350°C e 750°C embora esteja bem evidente nesta última temperatura. Na temperatura de 1100°C, este pico ainda pode ser observado, apesar de aparecer com uma intensidade muito baixa, o qual desaparece totalmente na temperatura de calcinação de 1250°C.

Os picos de absorbância característicos nesta região podem ser associados a sub-produtos da decomposição de sulfatos, sendo que os sub-produtos mais prováveis de adsorção estão relacionados ao estiramento simétrico SO_2 ou SO_3 de um composto $\text{C-SO}_3\text{-H}_3\text{O}^+$, correspondendo a decomposição do sulfato de níquel e do acetato de manganês utilizados como matérias-primas. As bandas características do acetato de manganês não foram caracterizadas indicando que este foi totalmente decomposto em temperaturas inferiores a 350°C [58].

A banda na região do infravermelho caracterizada em 2350 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do CO_2 presente na atmosfera o qual também encontra-se adsorvido na amostra. As bandas associadas ao comprimento de onda de 1655 cm^{-1} e entre 3000 a 3700 cm^{-1} estão associadas a presença umidade indicando a adsorção de grupos O-H na amostra [57]. A ligação Mn-O foi caracterizada pelos picos de absorbância nos comprimentos de onda de 668 e 572 cm^{-1} [59], caracterizados em todas as temperaturas de calcinação.

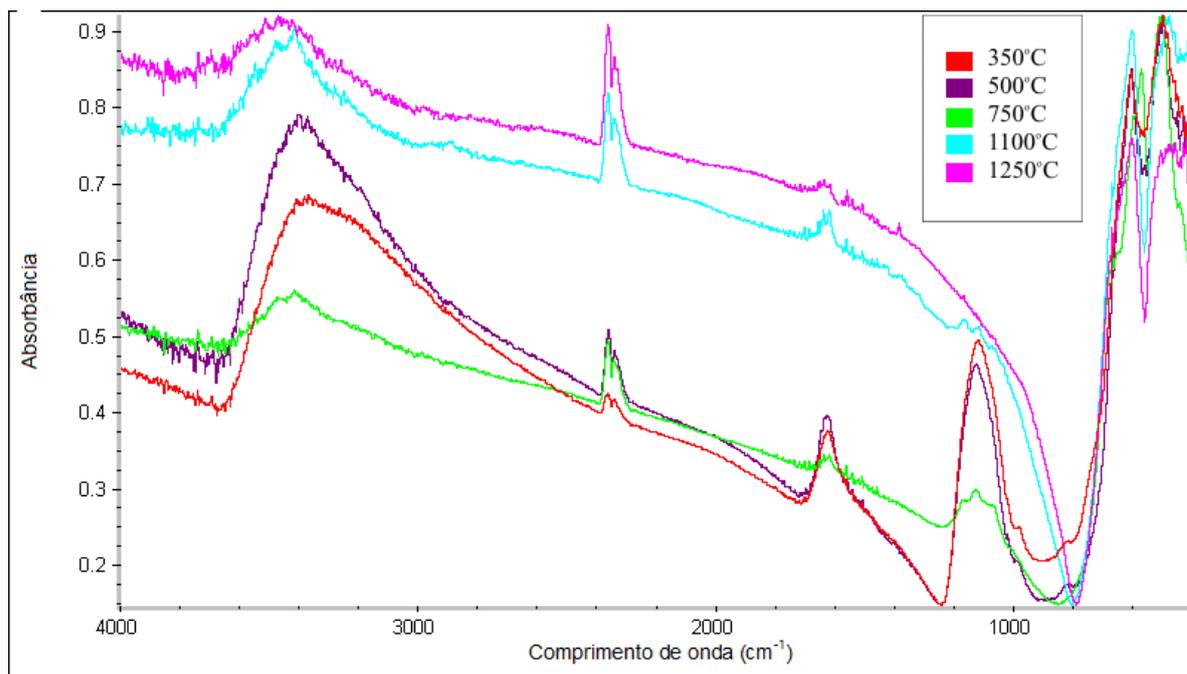


Figura 20 - Espectros de infravermelho da composição MnNi obtida por liofilização calcinada em diferentes temperaturas.

Na figura 21 são apresentados os espectros de difração de raios X da composição MnNi obtida por liofilização e, na figura 22, os espectros de difração dos sistemas obtidos por mistura de óxidos, ambos calcinados nas temperaturas de 350°, 500°, 750°, 1100° e 1250°C. Duas fases cerâmicas foram caracterizadas, a fase Mn_2O_3 cúbica (“Bixbyite” JCPDS 01-1061) nas temperaturas de 350°C, 500°C e 750°C e a fase Mn_3O_4 tetragonal (“Hausmannite” JCPDS 24-734) nas temperaturas de 1100°C e 1250°C.

Na composição liofilizada, nas temperaturas de 350°C e 500°C a fase Mn_2O_3 apresentou baixa cristalinidade devido a presença de subprodutos de sulfatos oriundos da decomposição do sulfato de níquel, como identificado nos espectros de infravermelho. A não caracterização do óxido de níquel nos espectros de difração de raios X indica a formação de solução sólida na rede do Mn_3O_4 e, num segundo momento, devido a transição de fase, na rede do Mn_2O_3 .

Na composição obtida por mistura de óxidos a mesma transição de fase foi observada para temperaturas de calcinação acima de 750°C, apresentando elevada cristalinidade mesmo para temperatura de calcinação de 350°C, o que já era esperado devido a elevada cristalinidade dos óxidos empregados. Não foi observado picos relativos a fase NiO, a qual pode estar mascarada pela fase Mn_2O_3 presente

em maior quantidade na composição.

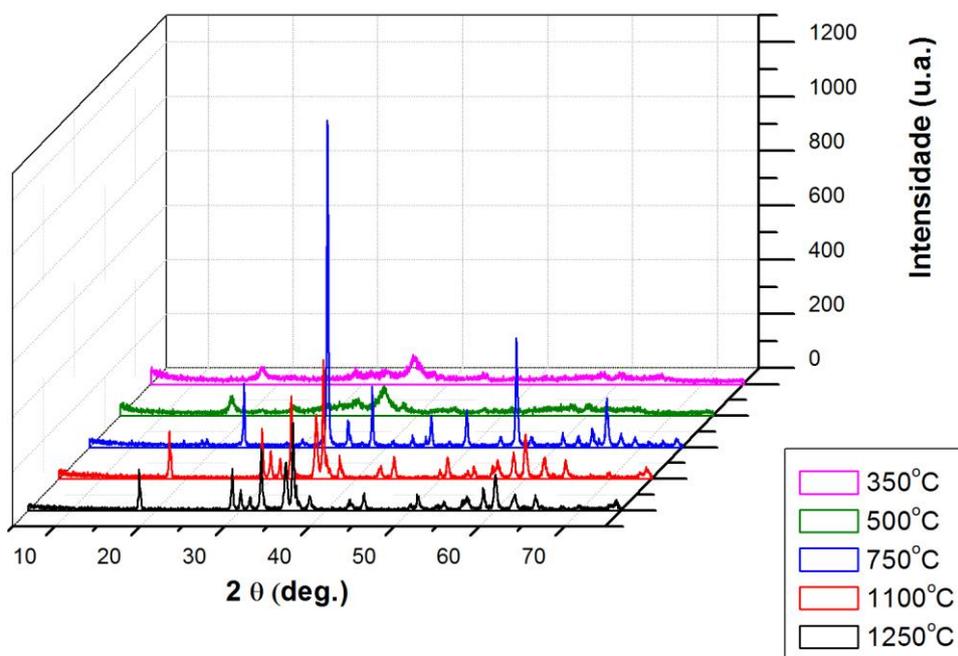


Figura 21 – Difratoograma de raios X do sistema MnNi obtido por liofilização e calcinado em diferentes temperaturas.

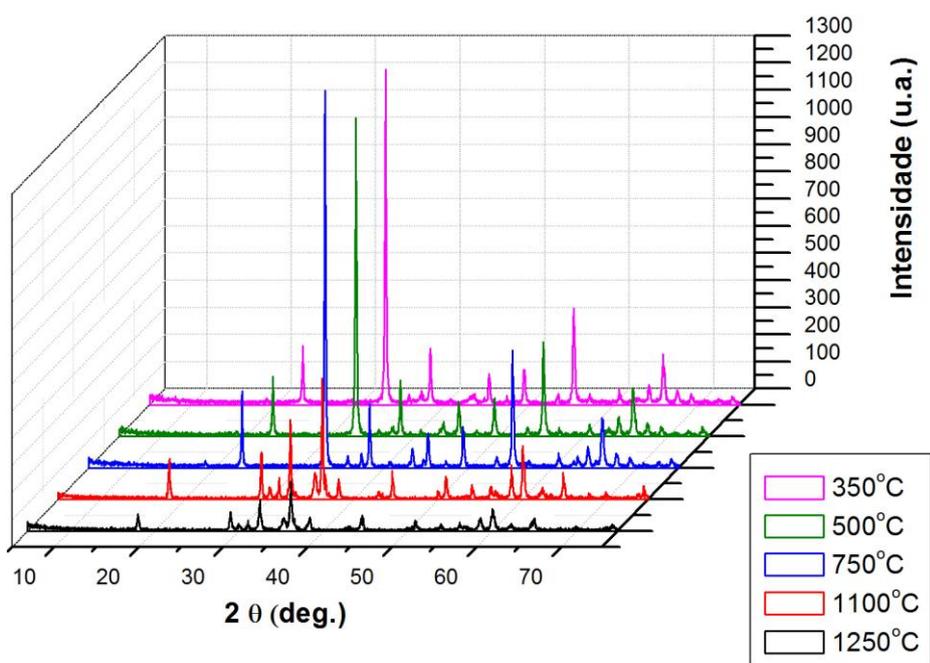


Figura 22 – Difratoograma de raios X do sistema MnNi obtido por mistura de óxidos e calcinado em diferentes temperaturas.

Na figura 23 é apresentado a microestrutura característica dos compactos da composição 94% MnO_2 - 6% NiO obtida por mistura de óxidos (esquerda) e por liofilização (direita), calcinados a 350°C . No sistema de mistura de óxidos, observa-se claramente por contraste de cor duas fases distintas oriundas da mistura, formada por aglomerados ou grânulos individualizados, muitos deles com tamanho inferior a $1\ \mu\text{m}$. No sistema liofilizado nesta temperatura, fica evidente um conglomerado de nanopartículas ladeado por uma fase mais clara que pode estar associada a formação de cristais oriundos da decomposição dos sais precursores.

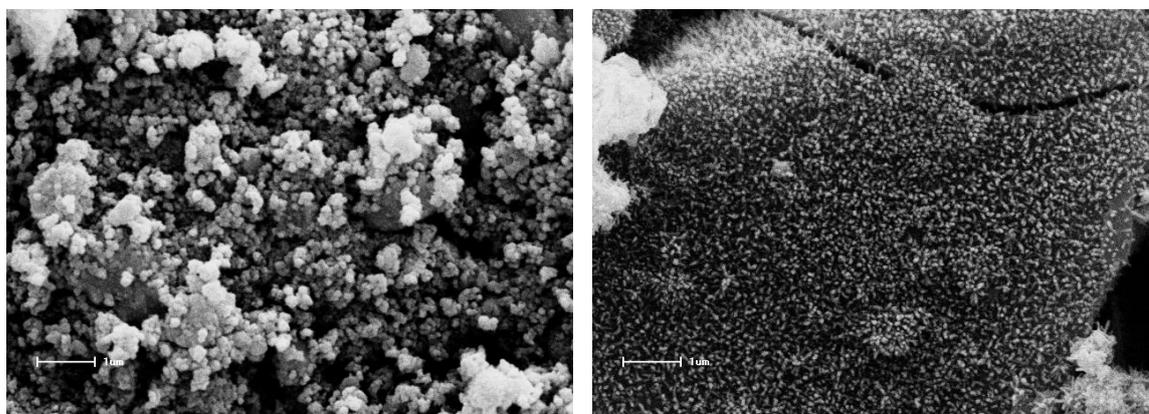


Figura 23 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 94% MnO_2 - 6% NiO tratadas termicamente a 350°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).

Com o aumento da temperatura para 500°C (figura 24), aglomerados maiores são percebidos no sistema de mistura de óxidos e diminuição do contraste entre fases distintas, o que pode ser atribuído ao início do processo difusional de formação de solução sólida de NiO na matriz Mn_2O_3 . Esta temperatura já foi suficiente para decompor os sais precursores da composição liofilizada, formando aglomerados de partículas em que fica evidente o contraste entre as fases distintas. Percebe-se que estes aglomerados são de tamanhos muito superiores aos caracterizados no sistema de mistura de óxidos em que observa-se a formação de placas mais compactas (fase cinza) devido ao maior poder reativo das nanopartículas.

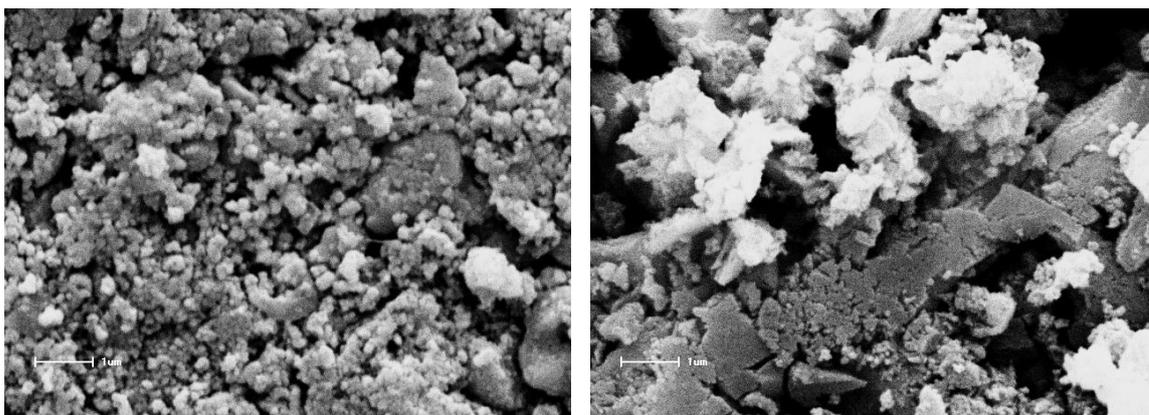


Figura 24 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 94%MnO₂- 6%NiO tratadas termicamente a 500°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).

Na figura 25, com o aumento da temperatura de tratamento para 750°C, nota-se que no sistema de mistura de óxidos os grãos ainda continuam individualizados, ao passo que no sistema obtido por liofilização já percebe-se uma densificação muito maior, pois a maioria dos grãos já não encontram-se individualizados, caracterizando uma maior reatividade entre eles. Mesmo assim, ainda nota-se o contraste entre fases não reagidas.

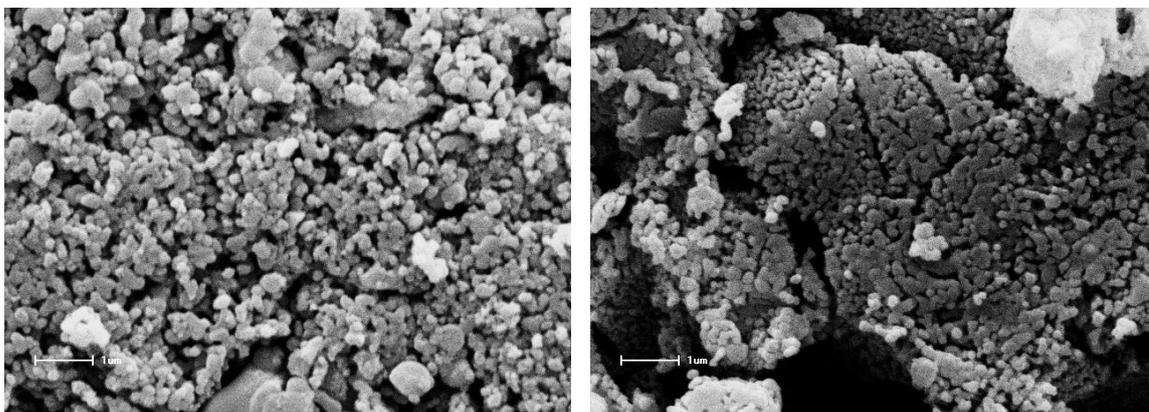


Figura 25 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 94%MnO₂- 6%NiO tratadas termicamente a 750°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).

Com o aumento da temperatura para 1100°C (figura 26) já não observa-se grande diferença entre as microestruturas obtidas pelos diferentes processamentos, sendo que evidencia-se claramente um crescimento de grão, em relação a temperaturas menores, embora ambas as microestruturas sejam caracterizadas por elevada porosidade. Verifica-se uma maior densificação aparente no sistema obtido

por liofilização.

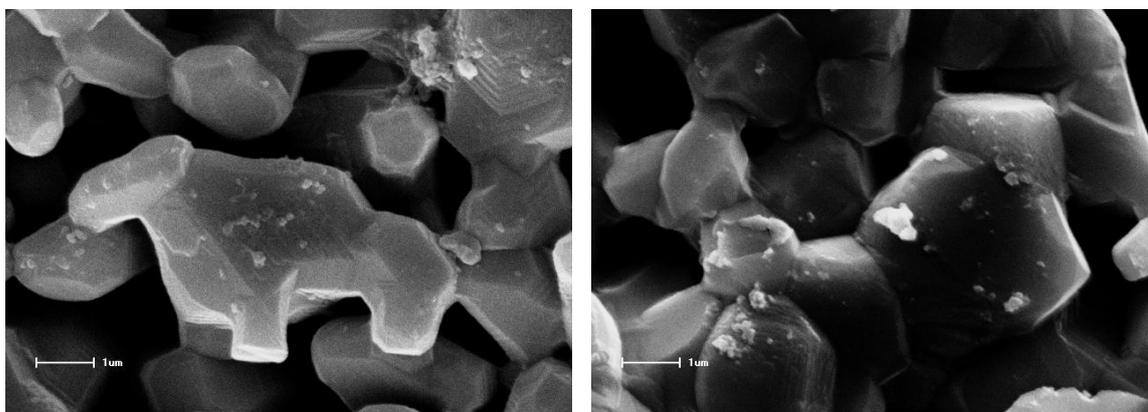


Figura 26 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 94%MnO₂- 6%NiO tratadas termicamente a 1100°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).

Na composição sinterizada a 1250°C, (figura 27), caracterizou-se uma elevada densificação nos dois sistemas, a qual pode ser notada pela redução da porosidade e grande crescimento de grão, que é muito maior no sistema liofilizado.

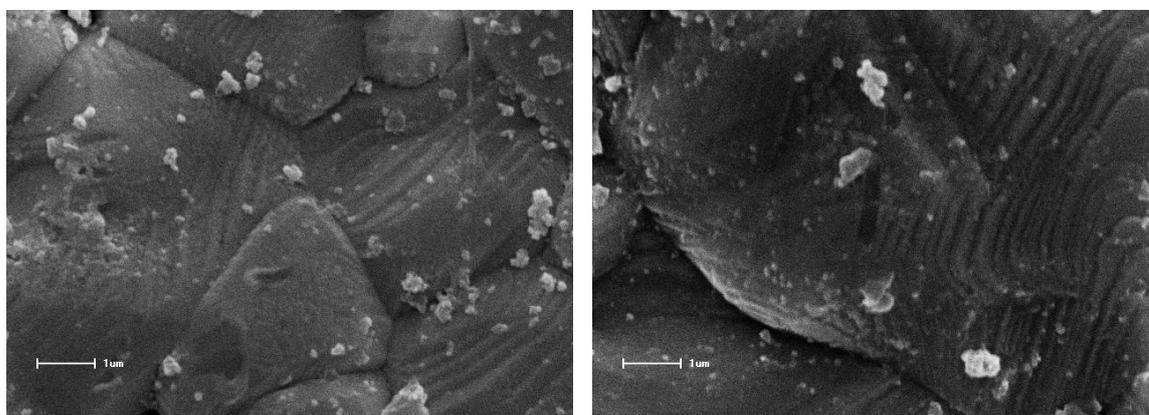


Figura 27 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 94%MnO₂-6%NiO sinterizadas a 1250°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).

As medidas elétricas de resistência em função da temperatura foram realizadas nos compactos sinterizados a 1100°C e 1250°C devido a maior densificação apresentada nesta temperatura para as composições obtidas por liofilização e mistura de óxidos. Nas figuras 28 e 29, são apresentadas as curvas para a temperatura de 1100°C e 1250°C, respectivamente, comparando a composição obtida por liofilização com a obtida por mistura de óxidos.

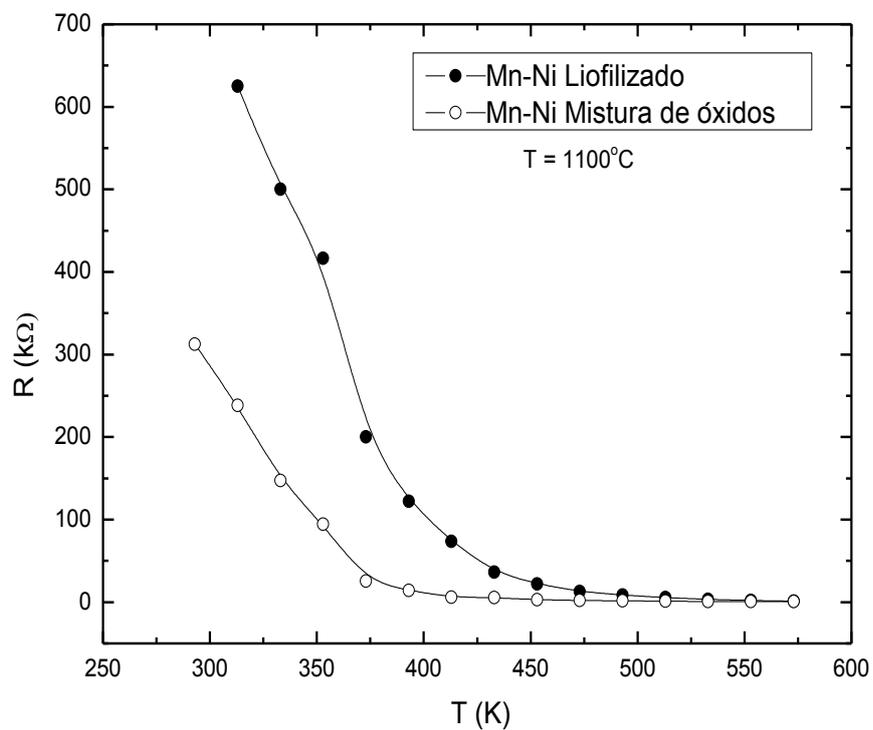


Figura 28 – Comparação entre as curvas NTC da composição Mn-Ni obtida via processo de liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1100°C.

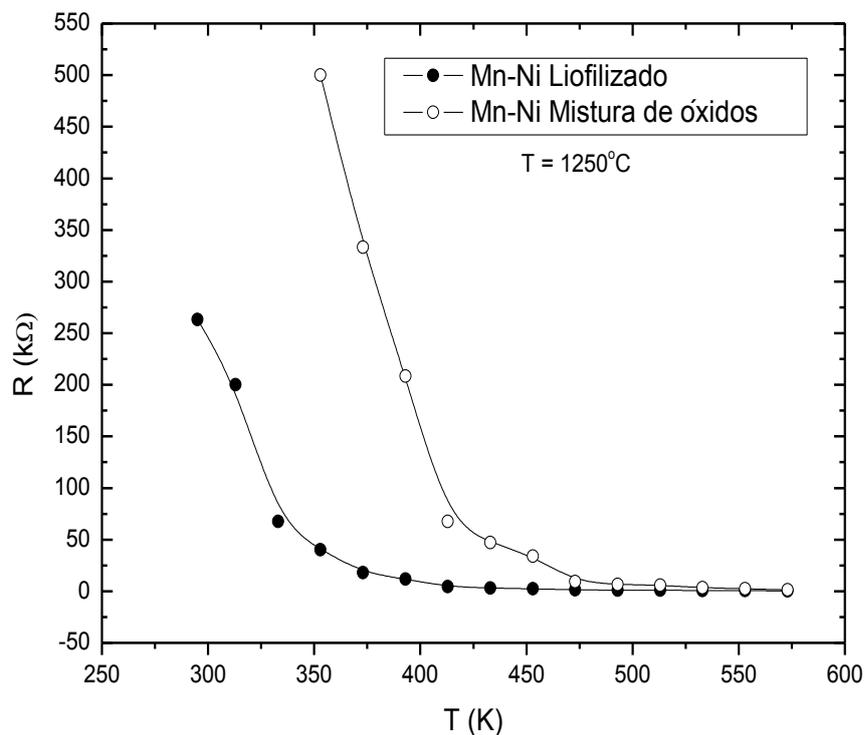


Figura 29 – Comparação entre as curvas NTC da composição Mn-Ni obtida via processo de liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1250°C.

Percebe-se nestas curvas o comportamento típico de termistores NTC cuja resistência elétrica diminui drasticamente com a temperatura. Verificou-se também diferentes comportamentos entre as composições em função da temperatura. Na composição sinterizada a 1100°C, a resistência inicial da composição liofilizada foi superior a da obtida por mistura de óxidos, sendo este comportamento oposto ao verificado na sinterização a 1250°C.

As figuras 30 e 31 foram construídas para o cálculo da constante β do termistor, definida previamente nas equações 3.1 e 3.2. Assim, pela construção do gráfico de $\ln R$ em função de $1/T$ foi calculado este parâmetro. Para a construção da curva, selecionou-se a faixa de temperatura em que a equação é válida e que caracteriza comportamento NTC, de acordo com a equação 3.4.

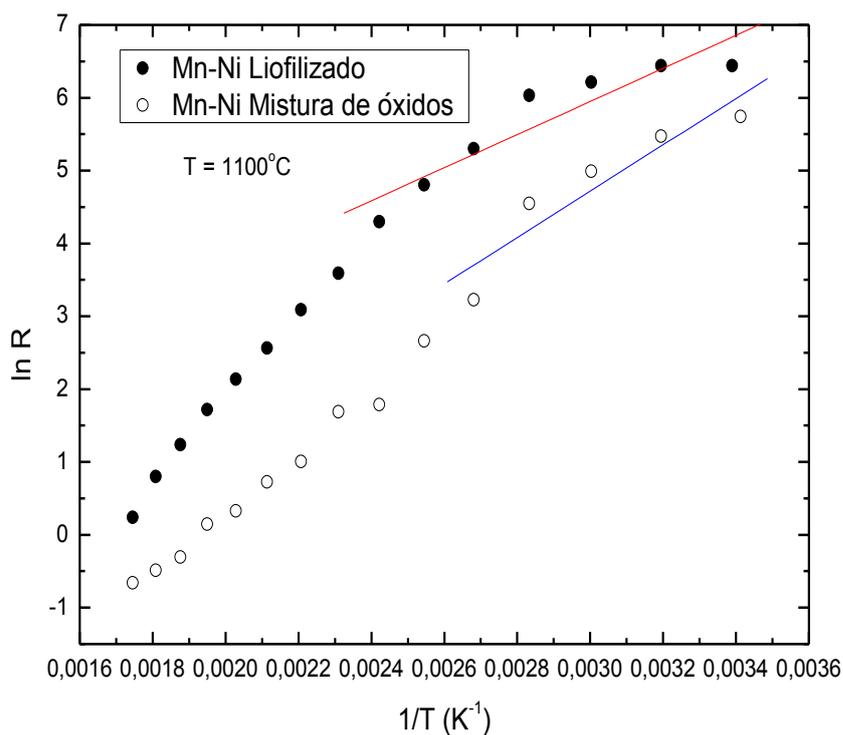


Figura 30 – Curva mostrando a regressão linear dos pontos na região de validade da equação termistora para o cálculo da constante β , para a temperatura de sinterização de 1100°C.

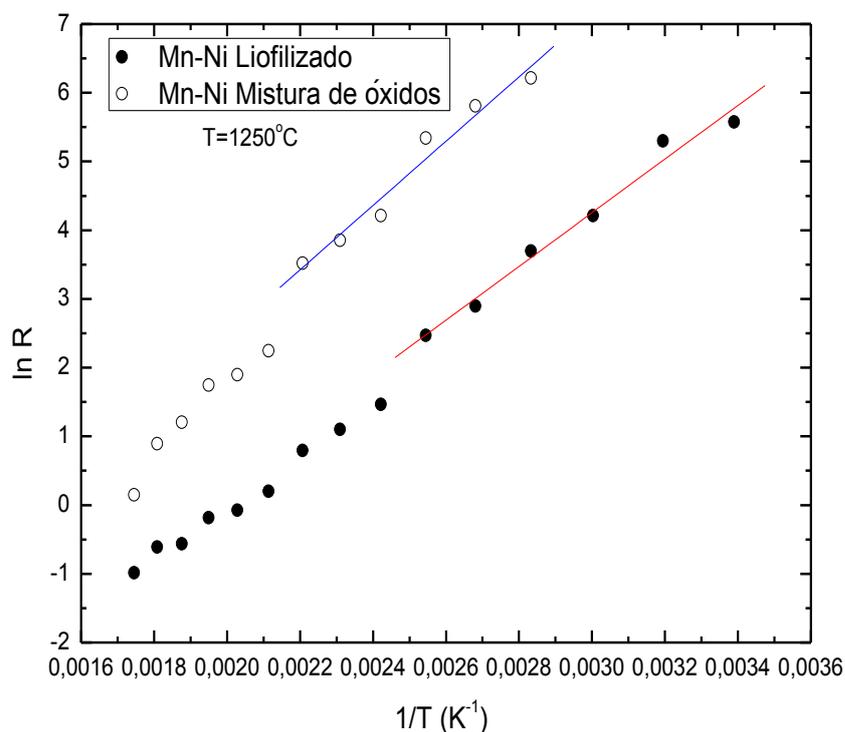


Figura 31 – Curva mostrando a regressão linear dos pontos na região de validade da equação termistora para o cálculo da constante β , para a temperatura de sinterização de 1250°C.

A partir dos valores da constante β para os diferentes casos, calculou-se a energia de ativação para o transporte eletrônico (E_a) e o coeficiente de sensibilidade do sensor α , utilizando-se as equações 3.3 e 3.4, respectivamente. Os resultados são apresentados na Tabela 3, juntamente com o fator de correlação da regressão linear dos pontos para a obtenção de β . Para o cálculo do valor de α , considerou-se o valor da temperatura ambiente em Kelvin ($T=298$ K).

Tabela 3 – Parâmetros físicos calculados dos termistores das composições Mn-Ni obtidas por liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1100°C e 1250°C.

Processo	T_s (°C)	B (K ⁻¹)	$-\alpha$ (%dR/K)	E_a (eV)
Liofilização	1100	2270	2,5	0,20
Mistura de óxidos		3180	3,5	0,27
Liofilização	1250	3905	4,4	0,34
Mistura de óxidos		4673	5,3	0,40

Pelo conjunto de resultados apresentados na tabela 3 pode-se destacar o seguinte:

- Independentemente do processo de obtenção, as propriedades melhoram com o aumento da temperatura de sinterização.
- O processo de liofilização não contribui para a obtenção de melhores propriedades termistoras.

Apesar do processo ser muito eficiente na obtenção de nanopartículas a baixas temperaturas, para temperaturas mais altas, acima de 1100°C ocorre a rápida densificação e as microestruturas são muito parecidas, principalmente para a temperatura de 1250°C onde obteve-se o sistema altamente densificado, o que resultou em propriedades muito semelhantes, independente do processo utilizado.

Como apresentado no difratograma da figura 21, a fase caracterizada nas temperaturas de 1100°C e 1250°C, foi a fase tetragonal Mn_3O_4 . Esta fase foi caracterizada por apresentar estrutura do tipo espinélio a temperatura ambiente, com Mn^{+3} localizado nas posições octaédricas e Mn^{+2} nas posições tetraédricas [53]. Os íons Ni^{+2} provavelmente substituem o íon Mn^{+2} nas posições tetraédricas devido a maior semelhança entre seus raios iônicos. Com o aumento da temperatura de sinterização é de se esperar uma maior solubilização deste óxido na estrutura. Sendo este mais estável eletronicamente, aos substituir parcialmente o Mn^{+2} , levou ao aumento da energia de ativação para o transporte eletrônico, resultando em cerâmicas mais resistivas. Isto foi refletido no aumento do valor de β o qual foi drasticamente aumentado na temperatura de 1250°C. Os valores de β obtidos estão na faixa dos valores encontrados em termistores comerciais, os quais variam de 2000 a 6000K [1]. Em relação aos valores de α que ditam a variação da resistividade com a temperatura, verificou-se também que sensores mais eficientes e sensíveis foram caracterizados nos sistemas sinterizados a 1250°C, considerando que os valores de variação da resistência por grau de temperatura foi continuamente aumentada, independentemente do processo de obtenção.

5.2 COMPOSIÇÃO Mn-Ni-Co

Esta composição, constituída ionicamente por 90 % Mn^{2+} , 6 % Ni^{2+} e 4% Co^{2+} , foi estudada também pelos dois processos anteriormente discutidos, empregando-se as mesmas temperaturas de calcinação e sinterização dos compactos. Na figura 32, são apresentados os espectros de infravermelho da composição obtida por liofilização em função da temperatura de calcinação.

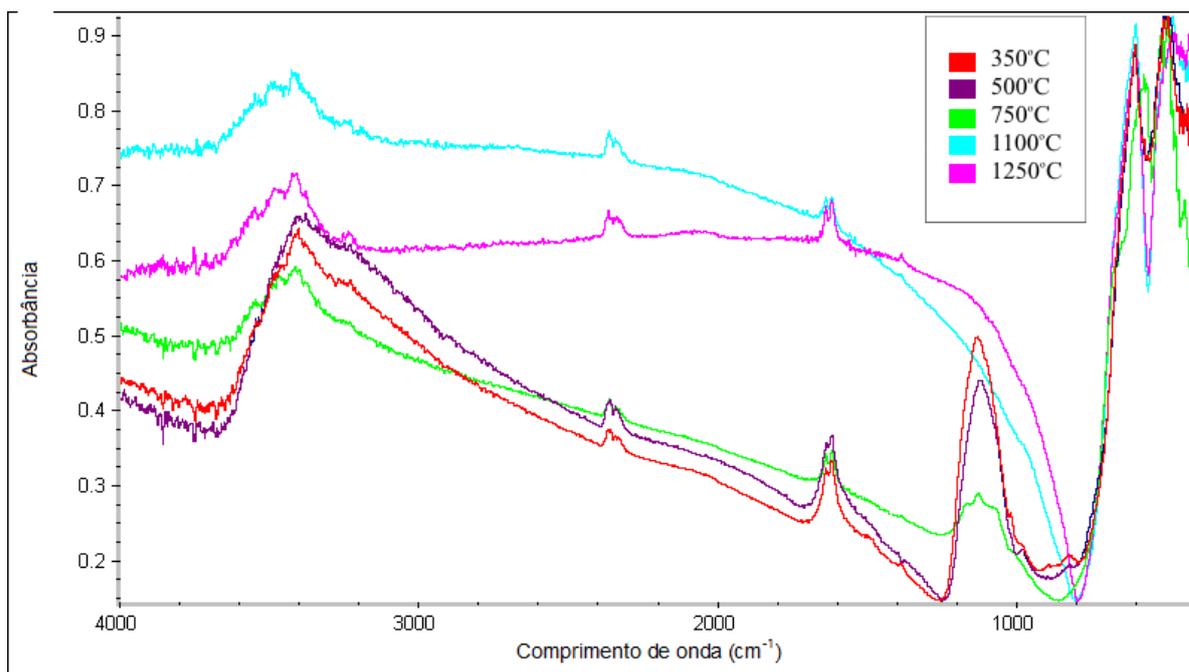


Figura 32 - Espectros de infravermelho da composição MnNiCo obtida por liofilização calcinado em diferentes temperaturas.

Praticamente não ocorreu variação na posição das bandas de absorção com a adição do cobalto na composição, exibindo o mesmo comportamento verificado no espectro anterior da composição MnNi. Um fato a ser destacado é o de que, para a temperatura de 1100°C, não foi caracterizada a banda de absorção de baixa intensidade na faixa de comprimento de onda de 1120 e 1180 cm^{-1} , a qual foi associada a formação de subprodutos da decomposição do sulfato de níquel e acetato de manganês no sistema anterior. Possivelmente este comportamento esteja associado à diminuição de concentração do acetato de manganês com a introdução do acetato de cobalto, vindo a favorecer a decomposição dos sais a temperaturas mais baixas, eliminando completamente qualquer resquício de sulfato ou carbono na

temperatura de 1100°C. Também não foram caracterizadas bandas de estiramento relacionadas a ligação Co-O, somente aquelas caracterizadas na composição anterior, correspondentes a ligação Mn-O.

Nas figuras 33 e 34 , são apresentados os espectros de difração de raios X da composição obtida por liofilização e mistura de óxidos, respectivamente.

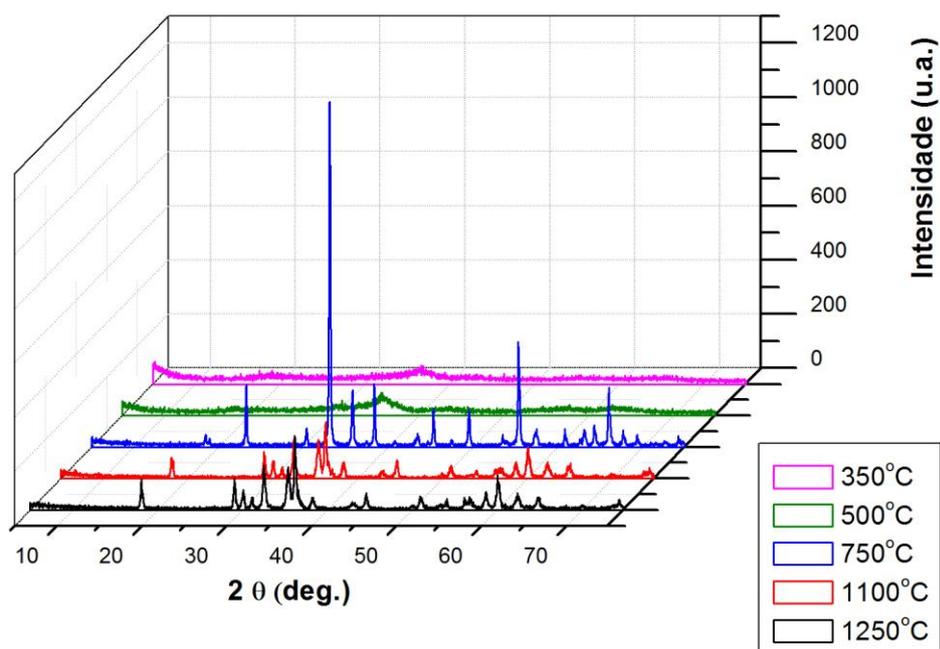


Figura 33 – Difratoograma de raios x do sistema MnNiCo obtido por liofilização e calcinado em diferentes temperaturas.

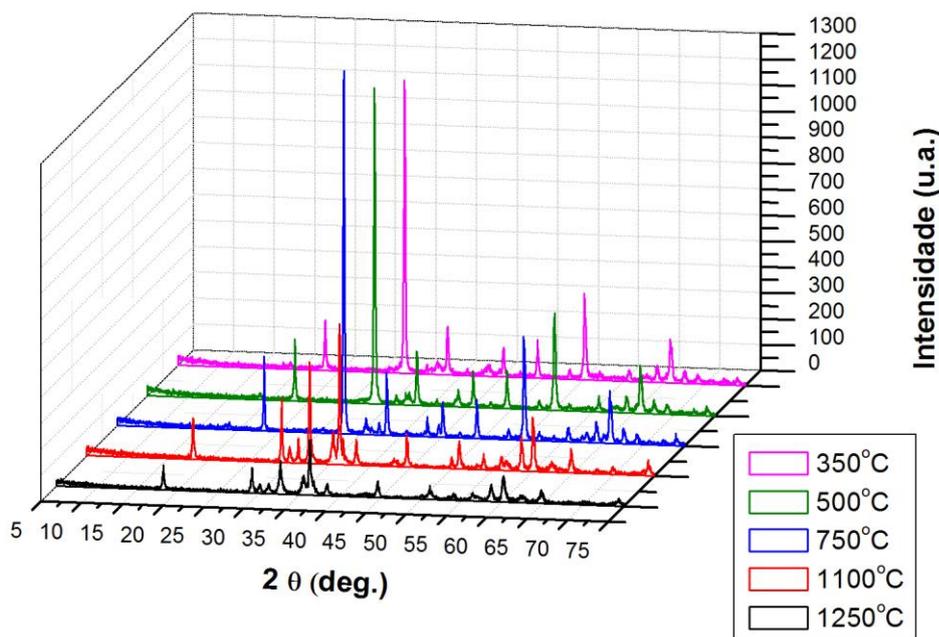


Figura 34 – Difratograma de raios X do sistema MnNiCo obtido por mistura de óxidos e calcinado em diferentes temperaturas.

Destaca-se no espectro da composição liofilizada, para as temperaturas de 350° e 500°C, uma cristalinidade ainda mais baixa daquela observada na figura 21 para a composição MnNi, contudo, na temperatura de 750°C o sistema apresentou-se completamente cristalino, tal como observado no sistema anterior. Também, da mesma forma que constatado na composição MnNi, ocorreu mudança de fase, a qual transformou-se de Mn_2O_3 (fase cúbica “Bixbyite” JCPDS 01-1061), caracterizada em 750°C, para Mn_3O_4 (fase tetragonal “Hausmannite” JCPDS 24-734) nas temperaturas de 1100°C e 1250°C.

O não aparecimento de picos relativos a fase contendo cobalto ou níquel nos espectros sugere que ambos formaram solução sólida na estrutura cúbica e tetragonal da matriz Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 , respectivamente. Nos espectros da composição obtida por mistura de óxidos, também não foi caracterizada nenhuma fase secundária relativa ao cobalto, mesmo em baixas temperaturas de calcinação.

Neste caso, provavelmente, os picos relativos a fase cobalto estejam mascarados por aqueles da fase majoritária.

Nas figuras 35 a 36, são apresentadas as micrografias dos compactos dos

sistemas Mn-Ni-Co sinterizados a 350°C, 500°C, obtidos por liofilização e mistura de óxidos.

Considerando a temperatura de 350°C e fazendo-se uma comparação entre os métodos de preparação, verifica-se o contraste de fases no sistema de mistura de óxidos com partículas na forma granular, enquanto que no sistema obtido por liofilização estas partículas granulares não estão muito evidentes, visualizando-se um aglomerado constituído por nanopartículas (fase acinzentada) e aglomerados de partículas maiores mais claras, contudo, estas partículas são maiores do que aquelas caracterizadas no sistema sem cobalto.

Com o aumento da temperatura de sinterização, o contraste das fases foi diminuindo indicando um maior grau de formação de solução sólida, acompanhado do aumento da densificação das composições obtidas pelos diferentes processos, de maneira muito semelhante ao que ocorreu nas composições Mn-Ni.

Verificou-se que a introdução do cobalto ajudou na cinética de sinterização por produzir sistemas mais densificados (menor porosidade) em temperaturas mais baixas em comparação aos sistemas estudados sem cobalto.

Nota-se na figura 37 uma semelhança muito grande entre as microestruturas, embora o tamanho de grão do sistema obtido por liofilização seja menor. Contudo, para as temperaturas mais elevadas, 1100°C e 1250°C, as microestruturas obtidas pelos diferentes processos foram muito semelhantes, sendo que ambas atingiram a máxima densificação em 1250 °C, como pode ser verificado pelas figuras 38 e 39.

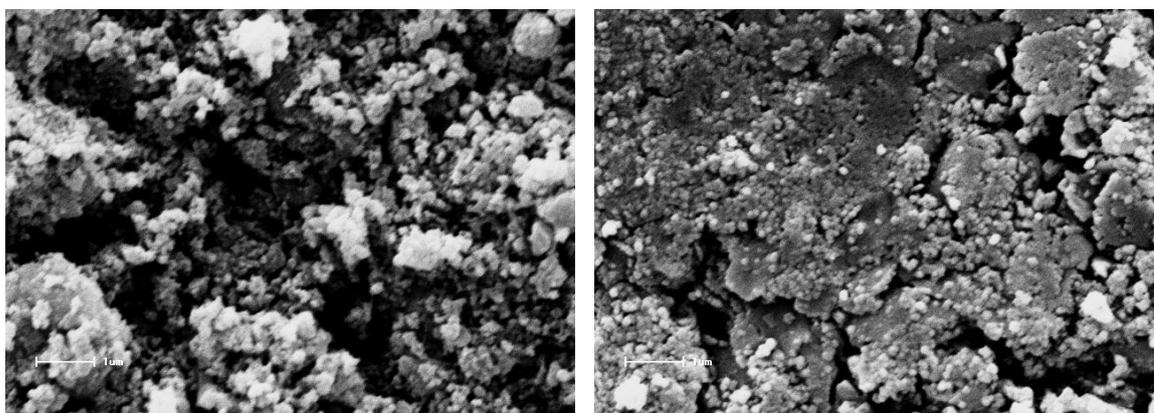


Figura 35.- Micrografias comparativas das microestruturas da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co sinterizadas a 350°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).

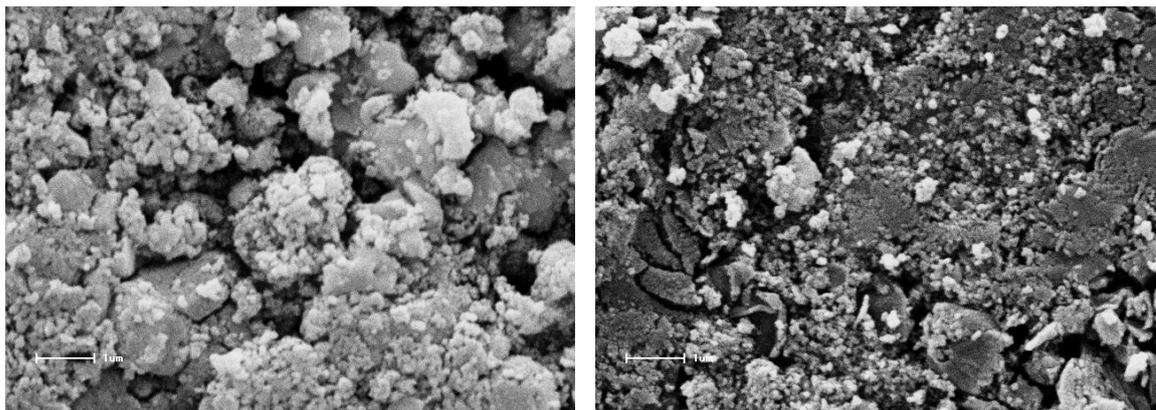


Figura 36 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co sinterizadas a 500°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).

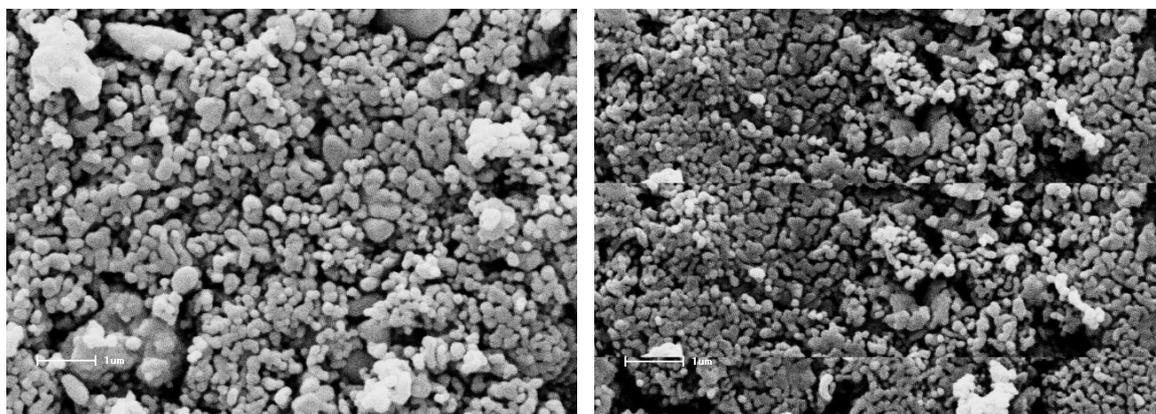


Figura 37 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co sinterizadas a 750°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).

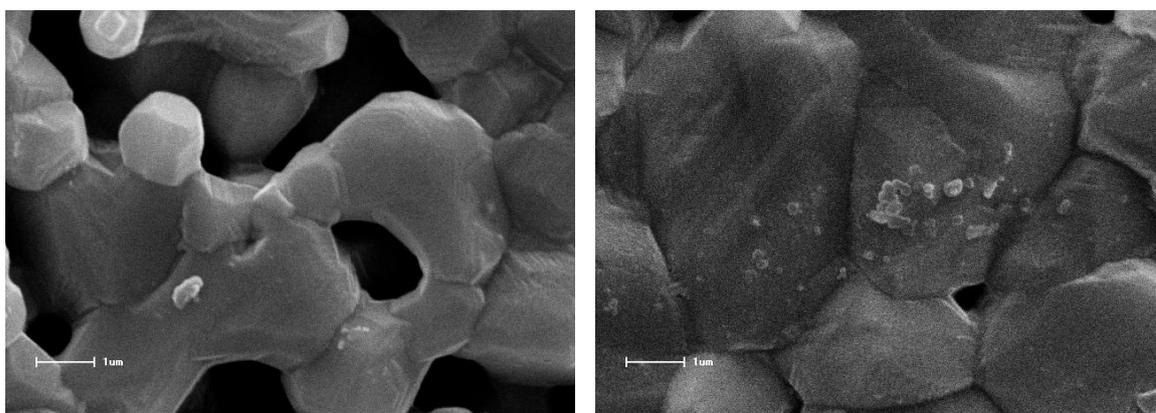


Figura 38 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co sinterizadas a 1100°C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).

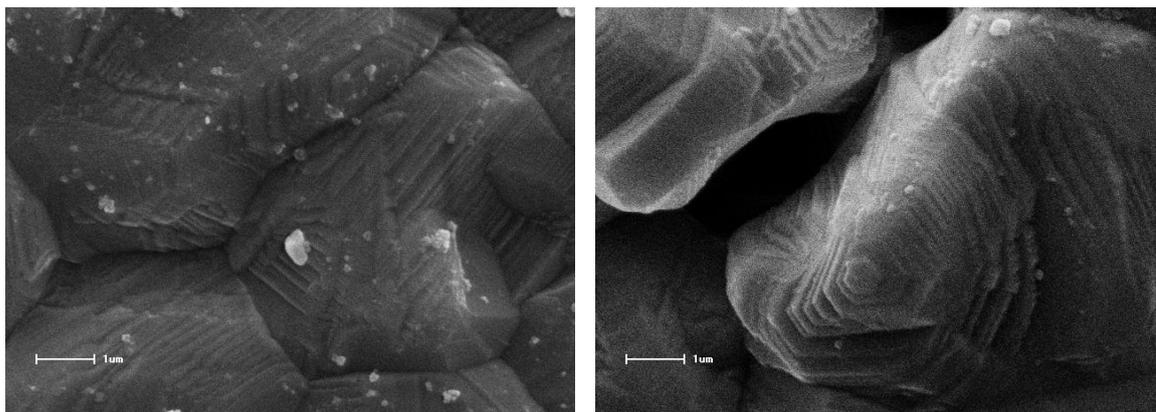


Figura 39 - Micrografias comparativas das microestruturas da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co sinterizadas a 1250 °C obtidas por mistura de óxidos (esquerda) e liofilização (direita).

Com o objetivo de se fazer uma análise comparativa do efeito do cobalto na composição Mn-Ni e, ao mesmo tempo, evidenciar a eficiência do processo para obtenção de partículas nanométricas, são apresentadas as figuras 40 e 41 em que visualiza-se as microestruturas dos sistemas Mn-Ni e Mn-Ni-Co, respectivamente, obtidas via processo de liofilização. Algumas partículas foram marcadas para caracterizar seu tamanho nanométrico, as quais estão na ordem de 100 nm aproximadamente. Verifica-se também a formação de placas compactas evidenciando já a densificação nesta temperatura. No sistema contendo cobalto, um maior número destas placas podem ser visualizadas e também uma menor porosidade aparente, o que confere ao sistema com cobalto um maior poder densificante.

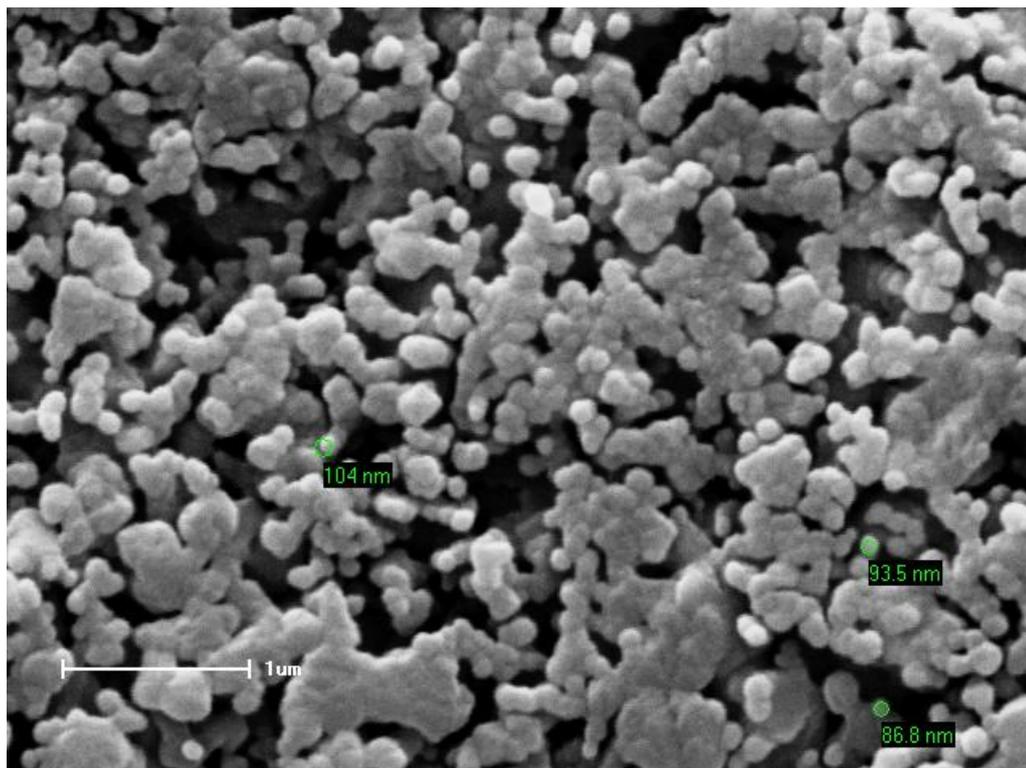


Figura 40 – Micrografia do compacto da composição 94%Mn-6%Ni obtida via liofilização e sinterizada a 750°C destacando a formação de nanopartículas.

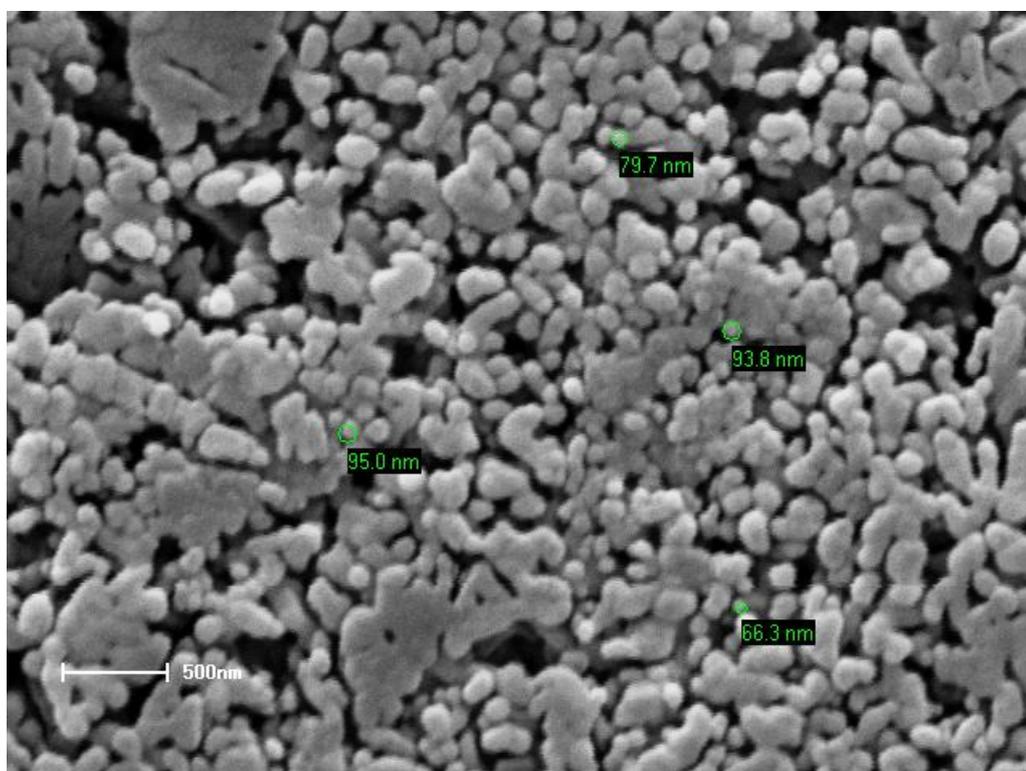


Figura 41 - Micrografia do compacto da composição 90%Mn-6%Ni-4%Co obtida via liofilização e sinterizada a 750°C destacando a formação de nanopartículas e maior densificação em comparação com o sistema sem cobalto.

Com o objetivo de comparação das propriedades elétricas destes sistemas ternários, obtidos via liofilização e por mistura de óxidos, foram caracterizadas as amostras que apresentaram maior densificação, ou seja, aquelas sinterizadas a 1100°C e 1250°C. Na figura 42 são apresentadas as curvas características dos compactos sinterizados a 1100°C e na figura 43 as curvas dos compactos sinterizados a 1250°C.

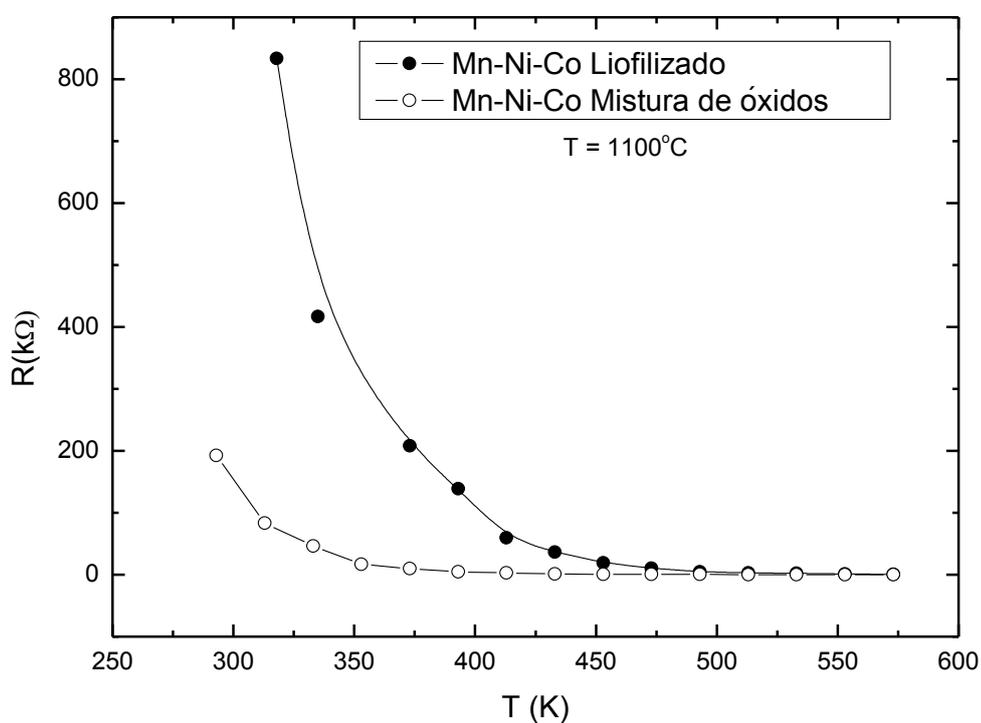


Figura 42 – Comparação entre as curvas NTC da composição Mn-Ni-Co obtida via processo de liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1100°C.

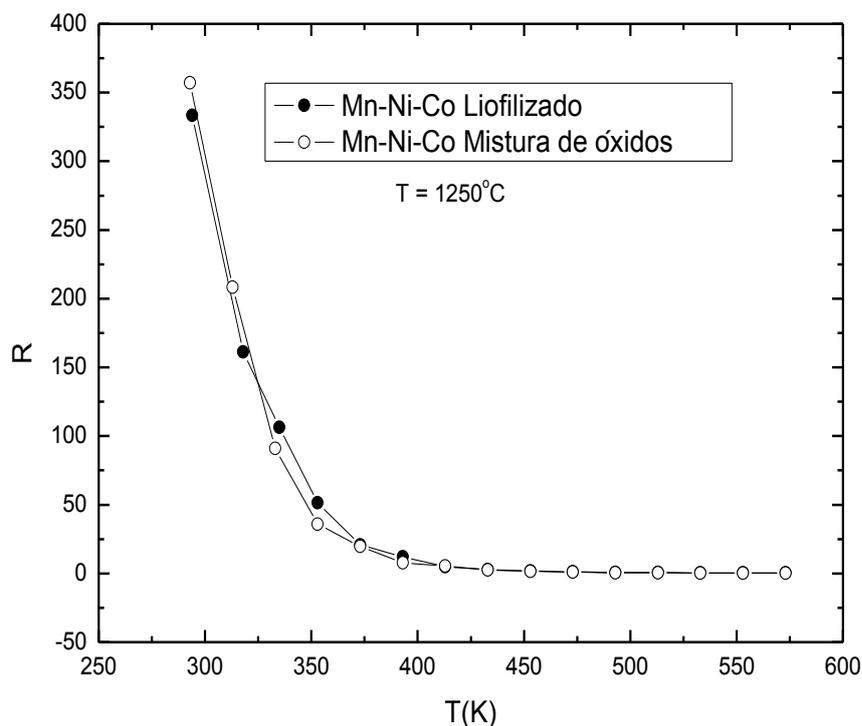


Figura 43 – Comparação entre as curvas NTC da composição Mn-Ni-Co obtida via processo de liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1250°C.

Dependendo da temperatura de sinterização, as curvas apresentaram diferentes comportamentos entre si. Na temperatura de sinterização de 1100°C, a composição liofilizada apresentou uma resistência inicial muito superior a da mistura de óxidos, contudo, para a sinterização de 1250°C, o comportamento das curvas NTC, independente do processo de obtenção dos compactos, foi muito parecido.

Este comportamento pode ser associado as semelhanças microestruturais caracterizadas nesta temperatura para os diferentes processos de obtenção, como já foi anteriormente discutido.

Da mesma forma que para o sistema Mn-Ni, novas curvas foram construídas considerando a faixa de temperatura de validade da equação termistora conforme equações 3.1 e 3.2 para o cálculo dos parâmetros β , α com as equações 3.4 e 3.5 e energia de ativação E_a , as quais são apresentadas nas figuras 44 e 45, respectivamente, para as temperaturas de sinterização de 1100° e 1250°C.

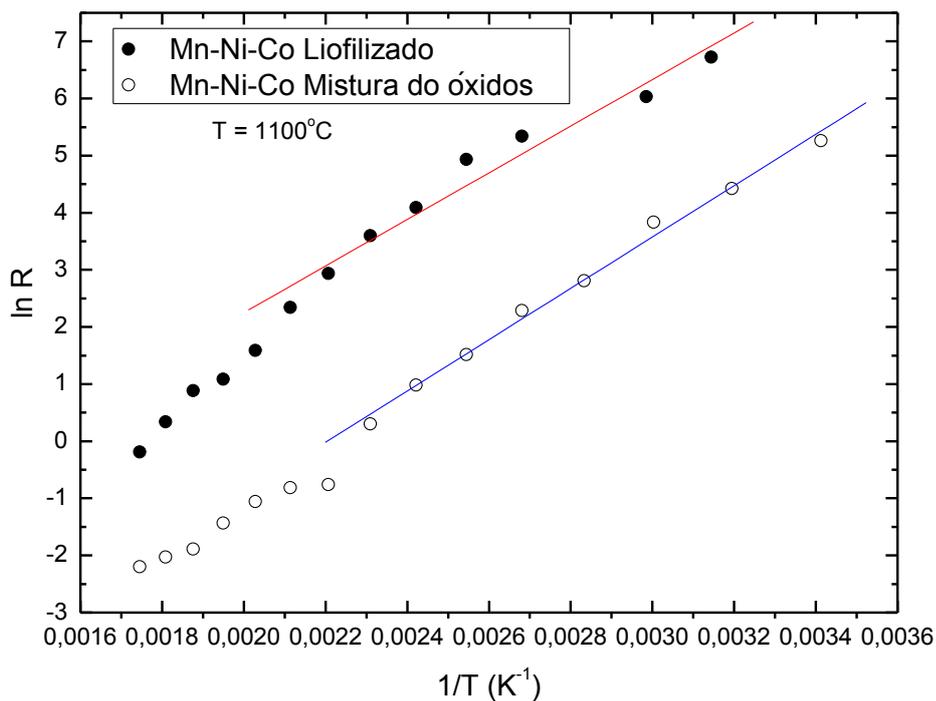


Figura 44 – Curva mostrando a regressão linear dos pontos na região de validade da equação termistora para o cálculo da constante β , para a temperatura de sinterização de $1100^{\circ}C$.

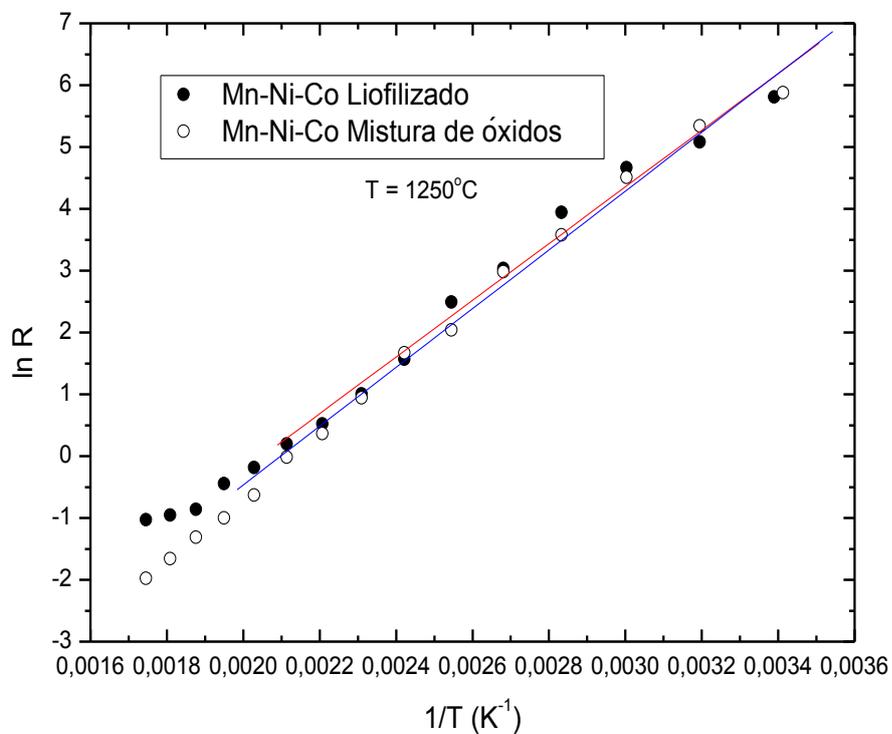


Figura 45 – Curva mostrando a regressão linear dos pontos na região de validade da equação termistora para o cálculo da constante β , para a temperatura de sinterização de $1250^{\circ}C$.

Pelo conjunto dos resultados obtidos do sistema Mn-Ni-Co apresentados na tabela 4, constata-se que a introdução do cobalto foi altamente favorável para a melhoria das propriedades de uma forma geral. Estas propriedades também foram melhoradas com o aumento da temperatura de sinterização.

Este óxido, além de promover uma melhoria da microestrutura deve estar substituindo o manganês na estrutura cristalina introduzindo defeitos favoráveis ao transporte de cargas pelo mecanismo de “hopping”. Considerando que a fase M_3O_4 cristaliza-se na forma da estrutura espinélio normal a temperatura ambiente, com íons Mn^{+3} nas posições octaédricas e íons Mn^{2+} nas tetraedrais, a substituição de cobalto na rede, que pode assumir carga +2 ou +3, deve favorecer o mecanismo de salto eletrônico entre os sítios da rede, contribuindo para a melhoria das propriedades termistoras.

Nos sistemas binários Mn-Ni, devido a maior estabilidade do íon níquel, a sua contribuição para o transporte eletrônico foi inferior a do cobalto, o que conduziu a uma menor sensibilidade do sensor, muito embora, os resultados são compatíveis com os valores de termistores comerciais existentes no mercado.

Tabela 4 – Parâmetros físicos calculados dos termistores das composições Mn-Ni-Co obtidas por liofilização e mistura de óxidos, sinterizadas a 1100°C e 1250°C.

Processo	T_s (°C)	B (K ⁻¹)	α (%dR/K)	Ea (eV)
Liofilização	1100	4082	4,60	0,35
Mistura de óxidos		4493	5,10	0,39
Liofilização	1250	4582	5,20	0,40
Mistura de óxidos		4752	5,40	0,41

Apesar da eficiência do processo de liofilização na obtenção de nanopartículas, com o aumento da temperatura de sinterização a densificação dos sistema nanoparticulados ocorre numa taxa bastante rápida acima de 750°C, resultando em microestruturas muito semelhantes as obtidas por mistura de óxidos nas temperaturas de sinterização convencionais de termistores do tipo NTC entre 1100°C e 1250°C. Este fato, associado aos custos envolvidos mais elevados quando se trata de processos não convencionais, em comparação com o processo de

mistura de óxidos, torna o processo de liofilização inviável para produção de termistores NTC na forma de compactos, já que suas propriedades foram muito semelhantes as obtidas por mistura de óxidos, principalmente para a temperatura de sinterização de 1250°C.

Contudo, como foi verificado nas composições tratadas termicamente até 750°C, sistemas nanoparticulados foram obtidos, o que motiva a continuação do estudo para produção de termistores na forma de filmes finos, os quais são sinterizados em temperaturas mais baixas. Além disso, este processo deve ser altamente viável em aplicações destes materiais em que se busca elevada área superficial específica de reação, tais como catalizadores e eletrodos.

6 CONCLUSÕES

- ✓ O processo de liofilização utilizado para obtenção de composições termistoras NTC a partir de acetatos e sulfatos de sais precursores, permite obter nanopartículas cerâmicas com estrutura Mn_2O_3 (fase cúbica “Bixbyite”), até a temperatura de $750^{\circ}C$, contudo, o sistema apresenta-se poroso nesta temperatura.
- ✓ Nas temperaturas de $1100^{\circ}C$ e $1250^{\circ}C$ foi caracterizada a fase espinélio Mn_3O_4 , tetragonal (“Hausmannite” JCPDS 24-734). Compactos das composições Mn-Ni e Mn-Ni-Co sinterizados nestas temperaturas, independentemente do método de obtenção, resultaram em propriedades adequadas para aplicação como termistores.
- ✓ Na temperatura de $750^{\circ}C$ ainda não foram eliminados totalmente os subprodutos da decomposição dos sais precursores oriundos do sulfato de níquel e acetatos.
- ✓ A introdução do cobalto na composição Ni-Mn contribuiu para o aumento da densificação em baixas temperaturas de calcinação.
- ✓ Composições contendo cobalto sempre resultaram em melhores propriedades elétricas devido a sua atuação sobre a microestrutura e criação de defeitos favoráveis a condução via “hopping” (salto eletrônico).
- ✓ O processo de liofilização é desaconselhado para produção de sensores de temperatura na forma de compactos, considerando que suas propriedades finais são muito semelhantes as obtidas pelo processo de mistura de óxidos, muito mais simples e barato.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obter filmes finos via deposição de substratos utilizando o processo nebulização-liofilização.
- Investigar as reações de óxido-redução por voltametria cíclica das nanopartículas obtidas e sua aplicação como eletro/baterias. Estudar este processo na obtenção de termistores PTC a partir de estruturas Perovskita, visando à obtenção desta fase em baixas temperaturas.

7 REFERÊNCIAS

- [1] FERREIRA J.M.J, MUCCILLO R., Síntese e caracterização elétrica de materiais com comportamento termistor base de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto, **Instituto de pesquisa e energias nucleares**, p 3 – 56, 2007
- [2] WOHNATH, K. et. al. Novel binuclear Ruthenium complex: spectroscopic and electrochemical characterization, and formation of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p.1634-1641, 2006.
- [3] KROTO H. W. J., HEATH R., et al. C-60 – Buckminsterfullerene. **Nature**, v 318, n 6042, p.16-163, 1985.
- [4] TESIS, TAGMATARCHIS D. N., et al. Chemistry of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, v.106, n.3, Mar, p. 1105-1136, 2006.
- [5] DRESSELHAUS M. S., AVOURIS E. P., Introduction to Carbon Materials research. **Carbon nanotubes**, v.80, p. 1-9, 2001.
- [6] FRITSCH S, SARRIAS J., BRIEU M., COUDERC J. J., BAUDOUR J. L., SNOECK E., ROUSSET A., Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors, **Solid State Ionics** 109, p. 229-237, 1998.
- [7] FAGAN J. G., AMARAKOON V. R. W., Reliability and reproductibility of ceramics sensors: **Part 1: NTC Thermistor**, **Am. Ceram. Soc. Bull.** 72, 70-78, 1993.
- [8] HOLMAN J. P., **Experimental methods for engineers**, 6th Ed., McGraw-Hill, New York .57, 1994.
- [9] SEMICONDUTORES Philips . Disponível em <<http://www.semiconductors4u.philips.com.br/revistas/114/pagina05.htm>>. Acesso em 20 de ago. 2007.

-
- [10] VERWEY E. J. W., HAAYAMAN P. W., ROMEYN F. C., Semiconductors with large negative temperature coefficient of resistance. **Philips Technical Review** 9, p. 239-248 1947.
- [11] SAVIAE S. M., ALEKSIAE O. S., NIKOLIAE P. M., LUKOVIAE D. T., Geometrical and electrical properties of NTC polycrystalline thermistors vs. changes of sintering parameters, **Science of Sintering** 38 p. 223-229, 2006.
- [12] MACKLEN E., **Thermistors**, Electrochem. Publ. Ltd., Scotland, p. 32, 1979.
- [13] HILL D. C., TULLER H. L., **Ceramic sensors: theory and practice**, in: R. C. Buchanan (Ed.), **Ceramic Materials for Electronics**, Marcel Dekker Inc., New York, p. 30, 1991.
- [14] KUZMA E., KOZLOWSKI L., The synthesis of spinels and solid solution of thermistor manganese-cobalt compounds with liquid phase participation, **Electronic Technology** 10,2, p. 63-73, 1977.
- [15] BATAULT, LEGROS R., ROUSSET A. J., **Eur. Ceram. Soc.** 15, p. 1141, 1995.
- [16] BATAULT T., LEGROS R., BRIEU M., COUDERC J. J., BERNARD L., ROUSSET A., PHYS J., **European Ceramic Society** 1117, p.979, 1997.
- [17] PAULO H. G., VÂNIA E. B., **Rev. Bras. Ensino de Física** 27, ed. 3, p. 369-375, 2005.
- [18] FELTZ A., TOUPFER J., SCHIRRMEISTER F., Conductivity data and preparation routes for NiMn₂O₄ thermistor ceramics, **J. Eur. Ceram. Soc.** 9, p. 187-191, 1997.
- [19] FELTZ A., Spinel forming ceramics of the system Fe_xNi_yMn_{3-x-y}O₄ for high temperature NTC thermistor applications. **J.Eur. Ceram. Soc.** 20. 14 – 15 p. 2353 –

2366, 2000.

[20] LAVENUTA G., Negative temperature coefficient thermistors. **Sensors (Peterborough, Nh)** 14, pp. 46–55, 1997.

[21] EDWARDS L., MURTHY R., Versatile thermistors for wide-ranging applications. **Electrotechnology** 15, pp. 89–91, 1987.

[22] OLIVEIRA I. R., STUDART A. R., PILEGGI R. G., PANDOLFELLI V. C., Dispersão e empacotamento de partículas: princípios básicos e aplicações em processamento cerâmico, **Fazendo Arte Editorial**, São Paulo, p. 33 – 45, 2000.

[23] VARELA J. A., Processos químicos para produção de pós cerâmicos, **Revista UNESP**, p. 15 – 22, 1992.

[24] RICCI , AMBROZIO F., **Cerâmica 30**, p. 337, 1994.

[25] OLIVEIRA I. R., STUDART A. R., PILEGGI R. G., PANDOLFELLI V. C., Dispersão e empacotamento de partículas: princípios básicos e aplicações em processamento cerâmico, **Fazendo Arte Editorial**, São Paulo, 2000.

[26] GERMAN R. M., Sintering: Theory and Practice, **J. Wiley & Sons**, Inc., New York

p. 181, 1996.

[27] SAVIAE S. M., ALEKSIAE O. S., NIKOLIAE P. M., LUKOVIAE D. T., Geometrical and electrical properties of NTC polycrystalline thermistors vs. changes of sintering parameters, **Science of Sintering** 38,p. 223-229, 2006.

[28] SCHENEIDER S. J. JR., **Engineered Materials Handbook – Ceramics and Glasses 4**, ASM International, Ohio, EUA , 1987.

-
- [29] SHEFTEL I.T., Thermistors. , **Nauka**, Moscow, p. 24-25, 1973.
- [30] JUNG J. S., KIM J. W., KIM M. S., JANG J. S., RYU D. S., Reliability evaluation and failure analysis for NTC thermistor, **Int. J. Mod. Phys. B**17, 8-9, p. 1254-1260, 2003.
- [31] REED J. S., Introduction to the principles of ceramic processing, **John Wiley & Sons**, New York, EUA, p. 135, 1988
- [32] DYNES F. W., HALLORAN J.W., **Jornal of American Ceramic Society** **65**, p.9, 442 1982.
- [33] WANG W., GAO X., TIAN C., Synthesis of nanocrystalline $\text{Ni}_1\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ powders for NTC thermistor by a gel combustion process, **Ceramics International**, Vol. 33 pp.459, 2007.
- [34] YUE Z., LI L., ZHOU J.I., ZHANG H., GUI Z.. Preparation and characterization of NiCuZn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate–citrate gels **Mater. Sci. Eng. B** 64, p. 68, 1999.
- [35] P. Duran, J. Tartaj, F. Rubio, C. Moure and O. Pena, Preparation and powder characterization of spinel-type $\text{Co}_x\text{NiMn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$) by the ethylene glycol–metal nitrate polymerized complex process, **J. Eur. Ceram. Soc.** 24 (2004), pp. 3035–3042.
- [36] YUE Z., ZHOU J., LI L., WANG X., GUI Z.. Effect of copper on the electromagnetic properties of Mg–Zn–Cu ferrites prepared by sol–gel auto-combustion method, **Mater. Sci. Eng. B** 86, p. 64, 2001.
- [37] YUE Z., ZHOU J., LI L., ZHANG H., GUI Z.. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method J. Magn.. **Mater. Sci Eng.** 208,

p. 55, 2000.

[38] YUE Z., ZHOU J., WANG X., GUI Z., LI L., Preparation and magnetic properties of titanium-substituted LiZn ferrites via a sol-gel auto-combustion process **J. Eur. Ceram. Soc.** 23, p. 189, 2003.

[39] YUE Z., QI X., WANG X., ZHOU J., GUI Z., LI L., Low-temperature sintered Ni-Zn manganite NTC ceramics prepared by a gel auto-combustion method **J. Mater. Sci. Lett.** 21, p. 375, 2002.

[40] MARTIN DE VIDALES J.L., GARCIA-CHAIN P., ROJAS R.M., Preparation and characterization of spinel-type Mn-Co-Ni-O negative temperature coefficient ceramic thermistors, **J. Mater. Sci.** p. 33, pp. 1491–1496, 1998.

[41] WEST A. R., in Solid state chemistry and its applications, **Wiley**, New York, p. 734, 1984.

[42] MEGURO T., YOKOHAMA T., KOMEYA K., **J. Mater. Sci.** p. 27 , 5529, 1992.

[43] ZHUANG, J.W., CHANG, A.M., JIA, Z., ZHUANG, S.C., JIA, D.Z., The effects of pH value on the characterization of CoMnNiO NTC thermistor nanopowders, **Ceramics International**, Vol. 30 pp.1661-3, 2004.

[44] YUE Z., GUO W., ZHOU J., GUI Z., LI L., Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of pH value of solution, **J. Magn. Mater.** 270, pp. 216–223, 2004.

[45] HAILE S.M., JOHNSON D.W. JR., G.H. WISEMAN, BOWEN H.K., Aqueous precipitation of spherical zinc oxide powders for varistor applications. **J. Am. Ceram. Soc.** 72, p.10, pp. 2004–2008, 1989.

[46] SHUNICHI H., YAO Y., SHIN-ICHI S., Zinc oxide varistors made from powders prepared by amine processing. **J. Am. Ceram. Soc.** 72, p. 20, pp. 338–340, 1989.

-
- [47] LUAN W.L., GAO L., GUO J.K., Influence of pH value on preparation of nanocrystalline BaTiO₃ powder by sol–gel method. **Ceram. Int.** 27, p.6, pp. 645–649, 2001.
- [48] LUAN W. I., GAO L., GUO K. J., **Nanostructured Materials** p. 7 10 1119, 1998.
- [49] JOHNSON D.W., SCHNETTLER F.J., **Journal of American Ceramic Society**, p. 8, 53 440, 1970.
- [50] RIGTERINK D.W., **Ceramic Bulletin**, p. 2, 51, 158, 1972.
- [51] JHONSON-JR D.W., GALLAGHER P.K., NITTI D.J., SCHREY F., **Ceramic Bulletin** p. 2, 53, 163, 1974.
- [52] SCHNETTLER F.J., MONFORTE F.R., RHODES W.W., **Science of Ceramics**, 4, 79 1968.
- [53] WANG C.T., LIN L.S., YANG S.J., **Journal of American Ceramic Society**, p. 8,75, 2240, 1992
- [54] AKBAS M.A., LEE W.E., **Journal of European Ceramic Society**, p. 15, 57, 1995.
- [55] JUSMAR V. BELLINI, MÁRCIO R. MORELLI, RUTH H. KIMINAMI G. A., Physical changes of sintered ceramics obtained from freeze-dried ZnO+(CH₃COO)₂Cu-H₂O powders, *Materials Letters*, Volume 57, Issues 22-23, July 2003, Pages 3325-3329. B. D. Cullity, **Elements of X-ray Diffraction**, 2nd Ed., Addison-Wesley, Massachusetts p. 86, 1978.
- [56] CULLITY B. D., **Elements of X-ray Diffraction**, 2nd Ed., Addison-Wesley, Massachusetts, p. 86, 1978.

[57] KESTENBACH H. J., BOTTA FILHO W. J., Microscopia eletrônica: transmissão e varredura. **Associação Brasileira de Metais**, São Paulo p. 23, 1989.

[58] ALLISON M. TOMS, The Utilization of FT-IR for Army Oil Condition Monitoring, Joint Oil Analysis Program Technical Support Center 296 Farrar Road, Pensacola, Florida 32508-5010, Jay R. Powell, **Bio-Rad Digilab Division**, 237 Putnam Avenue, Cambridge, Massachusetts 02139, 2007.

[59] SHAO G., GUAN H., LIU Y., LI X., YANG X., Preparation of Mn_2O_3 and Mn_3O_4 nanofibers via an electrospinning technique, **Journal of Solid State Chemistry** 177 2628–2631, 2004.