



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Rosimeire Bemvides Zampiere

Desenvolvimento de Sensores de Gases
à base de Fe – Bi₂O₃

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

Maringá - PR
2008



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Rosimeire Bemvides Zampiere

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

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

Maringá - PR
2008

DEDICO ESTE TRABALHO

Ao meu marido Rodrigo, aos meus pais Ademir e Leonilda e ao meu irmão Adriano, pelo incentivo,
carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

A professora Dr^a. Suzana Nóbrega de Medeiros, meus sinceros agradecimentos, não apenas pela orientação firme e segura demonstrada na elaboração deste trabalho, mas também pela paciência, incentivo, confiança e amizade nesses anos de convivência.

Ao professor Wilson Ricardo Weinand, pelos conhecimentos transmitidos e bom humor dispensado durante as medidas realizadas para este trabalho.

Aos colegas do laboratório do Grupo de Materiais Especiais do DFI e aos colegas de pós-graduação, pela ajuda oferecida e pelos momentos agradáveis que passamos juntos.

Agradeço também ao CNPq pela bolsa oferecida.

A ciência está longe de
conhecer o mundo de uma
maneira perfeita e
adequada; ela tem, no
entanto, a pretensão
legítima de descobrir para
nós, em parte, a natureza e
as suas leis.
(Jovielt)

RESUMO

Compósitos metal-cerâmicos foram sintetizados via moagem de alta energia, a partir de ferro metálico (α -Fe) e óxido de bismuto (Bi_2O_3), variando-se a concentração nominal relativa e usando-se dois moinhos diferentes. Os produtos da moagem foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado. As amostras de $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x \leq 0,40$), preparadas através do moinho planetário, revelaram a formação das fases BiFeO_3 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Para as amostras com $x > 0,40$, observa-se uma estrutura desordenada e a formação da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, além de Fe e Bi. Os espectros Mössbauer para essas amostras ($x = 0,50$ e $x = 0,60$) foram ajustados com um sexteto (α -Fe) e um dubleto atribuído à fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. As curvas de magnetização por campo obtidas são características de um sistema que apresenta superparamagnetismo em conjunto com uma pequena fração de ferromagnetismo. Já, para o moinho vibratório, os resultados mostraram que a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ é a única fase obtida para todas as amostras entre $0,05 \leq x \leq 0,20$. As medidas do sistema de termoeletresistometria mostraram que a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ é sensível ao gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

Palavras-Chave: Sensor de gás. Termoeletresistometria. Moagem de alta energia.

Magnetização. Raios X.

ABSTRACT

Metal-oxide composites were synthesized in high-energy ball-milling of metallic iron (α -Fe) and bismuth oxide (Bi_2O_3) powders, varying the starting relative concentration and using two different mills. The samples were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetization versus field measurements. For the $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x \leq 0,40$) samples, prepared in a planetary mill, the results revealed the formation of the BiFeO_3 and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ phases. For $x > 0,40$, was observed the formation of a disordered structure, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, Bi and Fe phases. The Mössbauer spectrum for this samples ($x = 0,50$ and $x = 0,60$) was fitted with a sextet (α -Fe) and a doublet assigned to the $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ phase. The obtained magnetization versus field loops are characteristic of a system exhibiting superparamagnetism together with a small magnetically ordered fraction attributed to iron precipitates. In the case of shaker mill, the results showed that $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ phase is the main phase in all the samples ($0,05 \leq x \leq 0,20$). Thermoelectroresistometry measurement showed that $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ phase is sensitive to methane gas (CH_4) and carbon dioxide (CO_2).

Keywords: Gas sensor. Thermoelectroresistometry. High-energy ball mill. Magnetization.

X-ray.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| FIGURA 2.1 | Resumo geral das temperaturas em que as fases α , β , γ e δ são obtidas a partir do óxido de bismuto (Bi_2O_3) em conjunto com impurezas | 12 |
| FIGURA 2.2 | Células unitárias das diferentes fases do óxido de bismuto..... | 13 |
| FIGURA 2.3 | Esquema de um sensor de fotoionização..... | 18 |
| FIGURA 2.4 | Estrutura de um sensor eletroquímico..... | 20 |
| FIGURA 3.1 | Ilustração de uma colisão entre esfera-pó-esfera durante um processo de moagem de alta energia..... | 24 |
| FIGURA 3.2 | Moinho Pulverisette e dinâmica de moagem..... | 25 |
| FIGURA 3.3 | Moinho Spex e vaso de moagem..... | 26 |
| FIGURA 3.4 | Radiografia da mão da esposa de Rontegen, a primeira da história..... | 29 |
| FIGURA 3.5 | Difração de raios X dos planos de átomos..... | 31 |
| FIGURA 3.6 | Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X..... | 33 |
| FIGURA 3.7 | Representa a intensidade de emissão em função da energia de transição..... | 35 |
| FIGURA 3.8 | Efeito de recuo causado pela emissão e absorção de raios γ | 36 |
| FIGURA 3.9 | Deslocamento isomérico representado por um singlete..... | 37 |
| FIGURA 3.10 | Desdobramento quadrupolar representado por um dubleto..... | 38 |
| FIGURA 3.11 | Espectro Mossbauer correspondente ao Fe^{57} (sexteto)..... | 39 |
| FIGURA 3.12 | Representação da amostra, lâmina de mica e cilindro de cobre..... | 41 |
| FIGURA 3.13 | Câmara cilíndrica, suporte metálico onde o cilindro de cobre é preso válvulas de entrada e saída de gases e cilindro com reservatório..... | 41 |
| FIGURA 3.14 | Conexões para entrada e saída de gases..... | 42 |
| FIGURA 3.15 | Sistema de Termoeletroresistometria completo..... | 42 |
| FIGURA 3.16 | Curva de histerese..... | 44 |
| FIGURA 4.1a | Difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$ | 47 |
| FIGURA 4.1b | Difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{0,30}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,70}$ | 48 |
| FIGURA 4.1c | Difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{0,40}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,60}$ | 48 |
| FIGURA 4.1d | Difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{0,50}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,50}$ | 49 |
| FIGURA 4.1e | Difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{0,60}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,40}$ | 49 |
| FIGURA 4.1f | Difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{0,70}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,30}$ | 50 |
| FIGURA 4.1g | Difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{0,80}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,20}$ | 50 |

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| FIGURA 4.2 | Difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{0,50}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,50}$ refeita..... | 52 |
| FIGURA 4.3 | Gráfico geral de todos os difratogramas apresentados anteriormente. | 53 |
| FIGURA 4.4a | Bismuta pura moída em atmosfera livre..... | 54 |
| FIGURA 4.4b | Bismuta pura moída em atmosfera inerte..... | 55 |
| FIGURA 4.5a | $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ com $x = 0,05$, moída em atmosfera livre..... | 55 |
| FIGURA 4.5b | $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ com $x = 0,05$, moída em atmosfera inerte..... | 56 |
| FIGURA 4.6a | $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ com $x = 0,10$, moída em atmosfera livre..... | 56 |
| FIGURA 4.6b | $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ com $x = 0,10$, moída em atmosfera inerte..... | 57 |
| FIGURA 4.7a | $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ com $x = 0,20$, moída em atmosfera livre..... | 57 |
| FIGURA 4.7b | $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ com $x = 0,20$, moída em atmosfera inerte..... | 58 |
| FIGURA 4.8a | $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ com $x = 0,30$, moída em atmosfera livre..... | 58 |
| FIGURA 4.8b | $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ com $x = 0,30$, moída em atmosfera inerte..... | 59 |
| FIGURA 4.9 | Gráfico geral de todos os difratogramas das amostras moídas através do moinho Spex..... | 60 |
| FIGURA 4.10a | Espectros Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{0,50}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,50}$ | 61 |
| FIGURA 4.10b | Espectros Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{0,60}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,40}$ | 62 |
| FIGURA 4.11 | Gráfico geral dos espectros Mössbauer..... | 63 |
| FIGURA 4.12 | Gráfico das curvas de histerese do sistema $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ | 64 |
| FIGURA 4.13 | Curva de magnetização em 10 KOe com relação a porcentagem de Fe do sistema..... | 65 |
| FIGURA 4.14a | Gráfico de R x T da amostra $\text{Fe}_{0,05}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,95}$ moída em ar..... | 66 |
| FIGURA 4.14b | Curva de sensibilidade da amostra $\text{Fe}_{0,05}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,95}$ moída em ar..... | 66 |
| FIGURA 4.15a | Gráfico de R x T da amostra $\text{Fe}_{0,05}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,95}$ moída em argônio..... | 67 |
| FIGURA 4.15b | Curva de sensibilidade da amostra $\text{Fe}_{0,05}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,95}$ moída em argônio..... | 67 |
| FIGURA 4.16a | Gráfico de R x T da amostra $\text{Fe}_{0,10}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,90}$ moída em ar..... | 68 |
| FIGURA 4.16b | Curva de sensibilidade da amostra $\text{Fe}_{0,10}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,90}$ moída em ar..... | 68 |
| FIGURA 4.17a | Gráfico de R x T da amostra $\text{Fe}_{0,10}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,90}$ moída em argônio..... | 69 |
| FIGURA 4.17b | Curva de sensibilidade da amostra $\text{Fe}_{0,10}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,90}$ moída em argônio..... | 69 |
| FIGURA 4.18a | Gráfico de R x T da amostra $\text{Fe}_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$ moída em ar..... | 70 |
| FIGURA 4.18b | Curva de sensibilidade da amostra $\text{Fe}_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$ moída em ar..... | 70 |
| FIGURA 4.19a | Gráfico de R x T da amostra $\text{Fe}_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$ moída em argônio..... | 71 |
| FIGURA 4.19b | Curva de sensibilidade da amostra $\text{Fe}_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$ moída em argônio..... | 71 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------------|---|-----------|
| TABELA 1 | Precursores e gás utilizado para moagem..... | 27 |
| TABELA 2 | Parâmetros seguidos nos processos de moagem..... | 27 |
| TABELA 3 | Espectro eletromagnético..... | 30 |
| TABELA 4 | Gases utilizados nas medidas de sensibilidade..... | 43 |
| TABELA 5 | Compostos e arquivos utilizados para análise dos difratogramas..... | 46 |
| TABELA 6 | Parâmetros hiperfinos referentes aos espectros Mössbauer..... | 62 |

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 12 |
| 2.1 | ÓXIDO DE BISMUTO | 12 |
| 2.2 | SENSORES | 15 |
| 2.2.1 | Sensores de Gases | 15 |
| 2.2.1.1 | Sensor catalítico..... | 16 |
| 2.2.1.2 | Sensor de gás por fotoionização | 17 |
| 2.2.1.3 | Sensor eletroquímico | 19 |
| 2.2.1.4 | Sensor infravermelho..... | 20 |
| 2.2.1.5 | Sensor de estado sólido..... | 21 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 24 |
| 3.1 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 24 |
| 3.2 | MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO | 28 |
| 3.2.1 | Difração de Raios X | 28 |
| 3.2.2 | Espectroscopia Mössbauer | 34 |
| 3.2.3 | Termoeletroresistometria (TER) | 40 |
| 3.2.4 | Magnetização | 43 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 46 |
| 4.1 | DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X | 46 |
| 4.1.1 | Amostras obtidas por moagem através do moinho Pulverisette | 47 |
| 4.1.2 | Amostras obtidas por moagem através do moinho Spex | 54 |
| 4.2 | ESPECTROS MÖSSBAUER | 61 |
| 4.3 | MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO | 64 |
| 4.4 | CURVAS DO SISTEMA DE TERMOELETRORESISTOMETRIA | 65 |
| 5 | CONCLUSÃO | 73 |
| | REFERÊNCIAS | 74 |

1 INTRODUÇÃO

Uma das principais preocupações contemporâneas da sociedade está relacionada à segurança e saúde públicas. É crescente o número de gases utilizados no comércio, indústrias e residências. Entretanto, para que seu uso seja seguro torna-se necessário à utilização de detectores destes gases, principalmente aos mais poluentes e tóxicos. Esses fatores influem no aumento significativo do interesse de pesquisadores sobre o assunto.

São inúmeros os tipos de sensores no mercado destinados a detectar gases, porém os mais comuns são sensores eletroquímicos, catalíticos, infravermelhos, de fotoionização e de estado sólido. Contudo, pode-se dizer que os sensores de estado sólido ou sensores resistivos são os de maior durabilidade e confiança para esse fim, isto porque, possuem um longo tempo de vida útil, são sensíveis a diferentes e pequenas quantidades de gases, entre outras características.

Os sensores resistivos são fabricados a partir de materiais nanoestruturados a base de metal-óxido e misturas de óxidos, pois estes apresentam alta área superficial e porosidade, essenciais para um bom sensor de gás. Um dos óxidos atualmente utilizado como sensor é a bismuta (Bi_2O_3), que é um material polimorfo. Uma de suas fases, a $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, é considerada metaestável, entretanto pode ser estabilizada com a introdução de outros elementos como o Fe, por exemplo. Na literatura, encontra-se a utilização desta fase para detectores de fumaça (ADAMIAN et. al., 1996) e NO (CABOT et al, 2004). Contudo, é possível que a mesma seja sensível a outros gases.

Portanto, o presente trabalho tem por finalidade obter a fase nanoestruturada $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a partir de Fe e Óxido de Bismuto, via moagem de alta energia, propiciando assim uma redução do tamanho de partícula. Também propõe-se à caracterização do material resultante da moagem por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e magnetização em função do campo magnético aplicado. Após a obtenção da fase desejada, sua sensibilidade ao dióxido de carbono (CO_2), que é um gás extremamente poluente e ao gás metano (CH_4), que além de poluente é inflamável, será colocada à teste utilizando-se um sistema de Termoeletresistometria.

Assim, uma revisão bibliográfica sobre o óxido de bismuto e suas diferentes fases é abordada no capítulo 02. Após, uma descrição completa dos procedimentos adotados e métodos de caracterização são apresentados. Em seguida apresentam-se os resultados obtidos, gráficos e análise dos mesmos. Por fim, o último capítulo é dedicado às conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDO DE BISMUTO

Recentemente, observa-se um crescente interesse de pesquisadores por óxidos metálicos semicondutores, puros ou misturados a outros compostos, como sensores de estado sólido. Nesse sentido, o sesquióxido Bi_2O_3 (óxido de bismuto), também conhecido por Bismuta, despertou interesse devido às suas aplicações industriais, principalmente como sensores de gases (ADAMIAN et. al., 1996).

A Bismuta pode ser encontrada em quatro fases distintas: α , β , γ e δ - Bi_2O_3 sendo, portanto, um material polimorfo. Baseando-se no conceito das redes de Bravais (KITTEL, 1978), a fase α é do tipo monoclinica, a fase β é tetragonal, e as fases δ e γ são cúbica de face centrada (fcc) e cúbica de corpo centrado (bcc), respectivamente. A figura 2.1 ilustra um resumo geral, encontrado na literatura, das temperaturas em que as fases α , β , γ e δ são obtidas a partir do óxido de bismuto no estado líquido. Os diferentes resultados apresentados estão relacionados a possível presença de impurezas juntamente com o Bi_2O_3 e a figura 2.2 ilustra as células unitárias das fases α , β , γ e δ - Bi_2O_3 . As fases α e δ são fases estáveis em altas temperaturas, enquanto β e γ são fases metaestáveis (POLETI et. al., 2004).

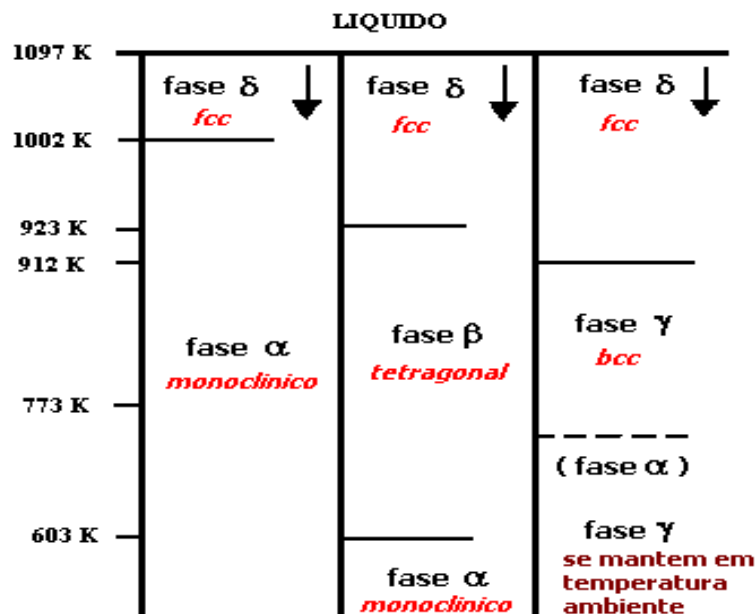


Figura 2.1: Resumo geral das temperaturas em que as fases α , β , γ e δ são obtidas a partir do Óxido de Bismuto (Bi_2O_3) em conjunto com impurezas (SHUK et. al., 1996).

A estrutura do Bi_2O_3 é facilmente modificada pela introdução de pequenas porcentagens de diferentes elementos (ARSEN et. al., 2003). Assim, além de algumas das fases anteriormente citadas, outra fase não menos importante, conhecida como BiFeO_3 , é obtida com a introdução de Fe ao Bi_2O_3 . Esse composto é um multiferróico, isto é, material que tem acoplado parâmetros de ordem elétrico, magnético e estruturas que resultam em ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade (ARSEN et. al., 2003). A fase BiFeO_3 é um ferroelétrico em $T = 1103\text{K}$, antiferromagnético a $T = 643\text{K}$, e apresenta magnetismo fraco à temperatura ambiente. Além disso, a fase BiFeO_3 pode ser utilizada na fabricação de memórias não-voláteis, cujas informações armazenadas não são perdidas quando a energia é desligada (CABOT et. al., 2004).

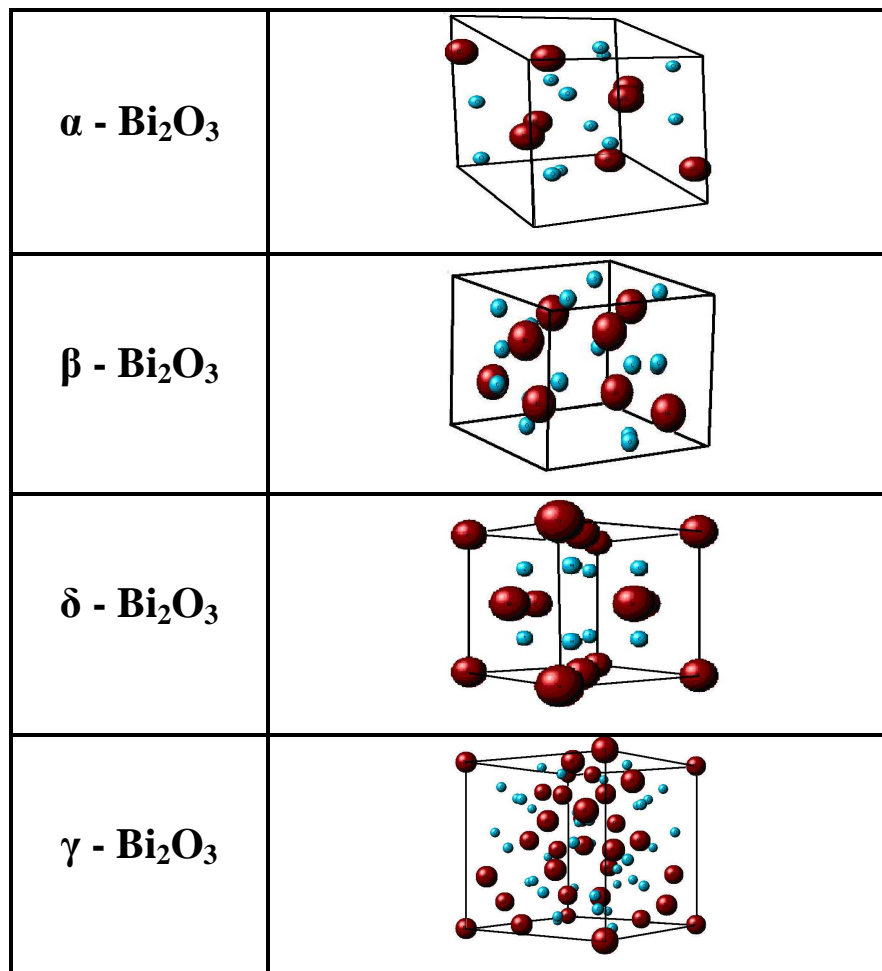


Figura 2.2: Células unitárias das diferentes fases do óxido de Bismuto.

De todas essas fases pode-se destacar a $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que é um ótimo condutor iônico em altas temperaturas, senão um dos melhores, e a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que é um óxido semiconductor do tipo-p, também usada como sensor, obtida em altas temperaturas (ARSEN et. al., 2003). Mas

sem dúvida, a fase mais desejada do óxido de Bismuto é a $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, também conhecida como $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, devido às suas características e diversas aplicações. Como dito anteriormente, a fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ é uma fase metaestável, sendo que a mesma pode ser estabilizada com a adição de outro óxido ou metal tornando-se a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Por isso, em 1974, por CRAIG & STEPHENSON, propuseram que a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ é a fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estabilizada pelo Fe, mas ao contrário das demais fases da Bismuta, a $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pode se manter estável em temperatura ambiente. Esse material pode ser usado em eletro-óptica, técnicas piezoelétricas, dielétricos, varistores e aplicações industriais no campo de células combustíveis e catálise, além de sensores de gás (DEPERO & SANGALETTI, 1996).

POLETI et. al. (2004) estudaram a influência da moagem de alta energia nos compostos $12\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$, $6\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{ZnO}$, $6\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ e $6\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{PbO}$. Em todos os casos, obtiveram a fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pura ou em conjunto com a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Realizaram também um estudo sobre uma possível contaminação do vaso de moagem de aço endurecido. Para isso, submeteram à moagem amostras de bismuta pura e observou-se a formação da $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, concluindo assim que uma pequena quantidade de Fe é suficiente para a obtenção da fase.

Em 1996, Z. N. Adamian e seus colaboradores propuseram que filmes finos de sesquióxido de bismuto eram sensíveis à fumaça da queima de: madeira; tabaco; carvão e algodão, entre outros. Foram criados filmes finos através da evaporação de feixes de elétrons de Bi_2O_3 . A sensibilidade dos filmes surgiu entre 460°C até 750°C , sendo a máxima sensibilidade ocorrida em torno de $670\text{-}730^\circ\text{C}$ (ADAMIAN et. al., 1996).

No ano de 2003 Arsen e colaboradores investigaram a influência de umidade em sensores de fumaça no formato de filmes finos à base de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Estes filmes foram aquecidos em temperatura igual ou maior a 720°C e observou-se que o aumento da concentração de fumaça e umidade provocou uma diminuição abrupta da resistência do sensor, o que não aconteceu quando a umidade era de baixa concentração, mostrando assim que a umidade tem influência sobre a sensibilidade dos filmes (ARSEN et. al., 2003).

CABOT et. al. 2004 estudaram o sesquióxido Bi_2O_3 como sensor de NO. A bismuta foi obtida da co-precipitação de um nitrato de bismuto por meio de uma solução da amônia. Esse material foi submetido a tratamento térmico de $200\text{-}800^\circ\text{C}$ onde observou-se a presença das fases α em 729°C , da fase β em 650°C e a fase γ em 639°C . Após, introduziram à mesma outros compostos como, por exemplo, Fe e observaram a formação da fase γ , utilizada neste caso como sensor. Sua resposta para NO foi analisada em temperaturas entre $200\text{-}500^\circ\text{C}$, mostrando-se sensível.

2.2 SENSORES

Um sensor pode ser definido como um material capaz de receber um sinal ou estímulo e responder a ele. Esse estímulo pode ser uma quantidade, propriedade ou condição (luz, temperatura, pressão, vibração, velocidade, concentração de íons, etc.) que é sentido e convertido em sinal elétrico, ou seja, quando sensores são submetidos à ação de uma quantidade física não elétrica, apresentam uma característica de natureza elétrica (sinal elétrico), compatível com um circuito eletrônico. É importante salientar que o termo “elétrico” é usado aqui como um sinal que pode ser canalizado, amplificado e modificado por equipamentos eletrônicos (FRADEN, 2003).

A resposta do sensor a qualquer estímulo pode ser chamada de sinal de saída. Este sinal é obtido na forma de tensão, corrente, etc. É através dele que defini-se a sensibilidade do sensor como sendo a relação entre a variação do sinal de saída e a variação correspondente da grandeza a se medir.

Uma qualidade desejável nos sensores é que este possua uma elevada, e se possível constante, sensibilidade. Deve depender o menos possível do valor do estímulo, de possíveis desgastes e envelhecimento, bem como de grandezas que podem influenciar o sistema mesmo não sendo objeto de medida. Pode-se dizer também que um sensor tem grande sensibilidade quando uma pequena variação do estímulo provoca uma grande variação em seu sinal de saída (COELHO, 2004/2005).

São inúmeros os tipos de sensores existentes, sendo que todos eles têm suas particularidades e são utilizados para determinados fins. Entretanto, será destacado aqui os sensores utilizados para a detecção e monitoramento de gases inflamáveis ou tóxicos, assim como gases produzidos por combustão e oxidação entre outros.

2.2.1 Sensores de Gases

Diversos gases são utilizados hoje no dia-a-dia das indústrias, comércios, hospitais e residências. É de grande importância, por exemplo, medir a quantidade de gás inflamável e oxigênio que entram na caldeira de uma indústria, permitindo a otimização da queima através de uma combustão mais completa, ou ainda, no campo médico, o controle da quantidade de oxigênio e nitrogênio consumidos por um paciente durante uma cirurgia. Destaca-se também,

a crescente criação de normas de segurança em edifícios, tornando obrigatório o uso de determinados tipos de sensores de gases.

Assim, pode-se definir um sensor de gás como um dispositivo que detecta moléculas de gases e produz um sinal elétrico proporcional à concentração desse gás (CHOU, 2000). São capazes de detectar a concentração de um único gás ou de diversos gases ao mesmo tempo, e sua sensibilidade está ligada à mudança de suas propriedades físicas e/ou químicas entre os gases e sua superfície. Logo, é pré-requisito para um bom sensor de gás que este tenha alta área superficial e também porosidade (MACIEL, et. al., 2003).

Os tipos de sensores mais utilizados para detectar gases inflamáveis, tóxicos ou aqueles que contaminam o ar, geralmente são sensíveis a um grupo ou família de gases. São eles: catalítico; de fotoionização; eletroquímico; infravermelho e do estado sólido (PONZONI, 2007).

2.2.1.1 Sensor Catalítico

Um sensor catalítico é relativamente fácil de ser fabricado. Detectam principalmente gases combustíveis e foram inicialmente utilizados em minas para monitorar metano e monóxido de carbono entre outros gases tóxicos (PONZONI, 2007).

Sabe-se que as misturas de gases combustíveis não queimam até que alcancem sua temperatura de ignição. Entretanto, influenciado por certas condições químicas, o gás começará a queimar a temperaturas mais baixas. Este fenômeno é conhecido como combustão catalítica. A maioria dos óxidos de metal e suas combinações têm esta propriedade, como, por exemplo, platina e paládio. Este tipo de sensor de gás é feito com base no princípio catalítico, e por isto é chamado de sensor catalítico de gás (MOSELEY, 1991).

Os sensores catalíticos são compostos por um filamento ativo e um de referência, geralmente ambos de platina. Medem a concentração de gás pela elevação de temperatura produzida pelo calor da combustão, provocado pelo filamento ativo na superfície catalítica do sensor, ou seja, quando o gás queima na superfície do sensor, o calor da combustão causa um aumento na temperatura que muda a resistência do sensor, de forma proporcional à concentração de gás existente no ambiente (MOSELEY, 1991).

Os materiais eletricamente condutores mudam sua condutividade com variações de temperatura, isto é chamado coeficiente de resistência de temperatura e é expresso como a porcentagem de mudança por grau de variação de temperatura (PONZONI, 2007). A platina é

um material muito utilizado em sensores por apresentar um elevado coeficiente de resistência de temperatura em comparação a outros metais, é resistente à corrosão e pode ser operado a temperaturas elevadas por um longo período de tempo sem mudar suas propriedades físicas, além de ser capaz de produzir um sinal seguro e proporcional à concentração do gás no ambiente (CHOU, 2000).

A resposta de um sensor catalítico é diretamente proporcional à taxa de oxidação. Contudo, essa resposta pode sofrer influência causada por uma eventual contaminação do catalisador como, por exemplo, substâncias químicas que contém silicone, sulfeto de hidrogênio, fosfato, fósforo ou chumbo causando a perda de sensibilidade do sensor. Pode-se citar também as substâncias utilizadas em extintores de incêndio que inibem temporariamente o sensor, além da deterioração causada por exposição a uma concentração excessiva de gás, calor e processos de oxidação na sua superfície (PONZONI, 2007).

Um sensor catalítico desenvolvido para detectar um tipo de gás pode detectar outros utilizando fatores de correção. Geralmente os fabricantes dos sensores fornecem um conjunto destes fatores, que permitem ao usuário medir diferentes gases simplesmente multiplicando a leitura constatada no sensor pelo fator de correção apropriado (MOSELEY, 1991).

2.2.1.2 Sensor de gás por fotoionização

Os detectores de fotoionização (PID – Photo Ionization Detector) são instrumentos que detectam concentrações de gases e vapores através da utilização de uma fonte de luz ultravioleta ionizando as moléculas do gás no ar. Essa fonte ultravioleta é essencialmente uma lâmpada. Atualmente encontram-se diversos modelos destes sensores pequenos e portáteis, que demonstraram serem práticos e seguros oferecendo uma resposta rápida e confiável na tarefa de detectar gases a baixas concentrações.

Quando um fóton de radiação ultravioleta atinge o gás, este ioniza sua molécula se a energia de radiação da lâmpada for igual ou maior do que o potencial de ionização do referido gás. O potencial de ionização é a energia necessária para remover o elétron mais externo de uma molécula e é específico para cada gás. A luz ultravioleta utilizada para ionizar os gases é emitida por uma lâmpada de descarga gasosa. Estas lâmpadas contêm gás a baixa pressão que permite a passagem de corrente de alta intensidade (POSSEBOM, 1984). Os íons então, podem ser coletados em uma placa carregada produzindo corrente elétrica. A corrente medida será diretamente proporcional ao número de moléculas ionizadas, isto é, o fotoionizador

utiliza uma bomba para captar a amostra para o interior do instrumento, expondo o gás a luz ultravioleta e criando partículas carregadas negativamente (íons) que são coletadas pelos eletrodos resultando em uma corrente proporcional à concentração de gás (figura 2.3) (POSSEBOM, 1984).

Estes sensores oferecem uma resposta muito rápida, com alta precisão e boa sensibilidade para detecção de baixas concentrações de gás. A principal falha destes instrumentos é que a fonte luminosa (lâmpada) requer limpeza frequente, isto porque ela é exposta diretamente ao fluxo do gás. A limpeza influenciará diretamente na leitura do sensor. Devido a isto, e ainda por ter uma expectativa de vida relativamente pequena, aproximadamente 6000 horas, estes sensores não são utilizados no monitoramento de gases que exigem uma leitura constante, normalmente eles são utilizados em aplicações que necessitam leituras periódicas, ainda favorecidos por serem portáteis e muito compactos (PONZONI, 2007).

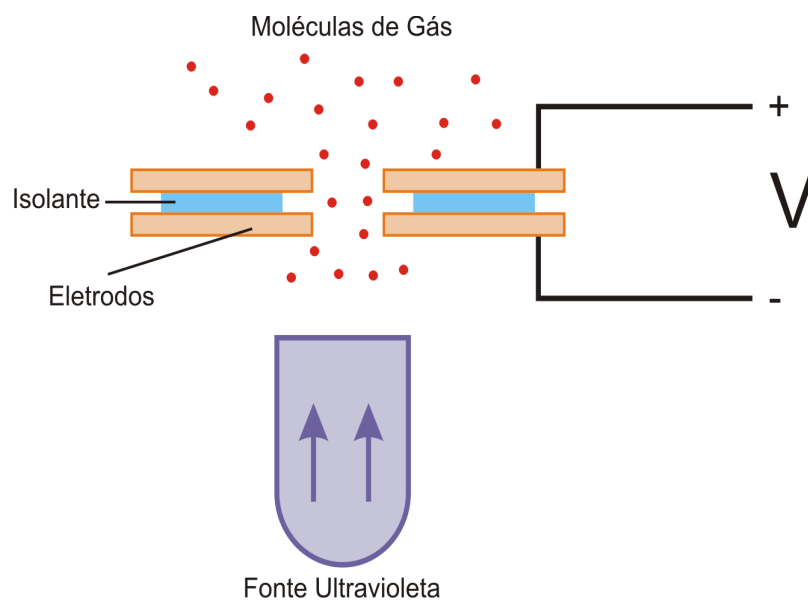


Figura 2.3: Esquema de um sensor de fotoionização (PONZONI, 2007).

As lâmpadas empregadas no fotoionizador utilizam fluoreto de magnésio e fluoreto de lítio. O fluoreto de magnésio é empregado nas lâmpadas de energia mais baixa e o fluoreto de lítio para lâmpadas de energia mais alta. Entretanto o fluoreto de lítio sofre interferência da umidade do ar, reduzindo assim a vida útil da lâmpada (POSSEBOM, 1984).

O gás metano pode agir como interferente deste sensor, devido à absorção de energia ultravioleta, sem sofrer ionização. Isso reduz a ionização de outras substâncias químicas, que

eventualmente, estejam presentes no local da medição. A umidade é também outro fator de interferência, podendo causar alguns problemas, por exemplo, quando o instrumento ainda não estiver aquecido e for levado a uma atmosfera quente e úmida, essa umidade pode condensar-se na lâmpada, reduzindo assim a luz emitida. A umidade do ar também reduz a ionização das substâncias a serem monitoradas provocando uma redução na medição.

O fotoionizador não responde a determinados hidrocarbonetos de baixo peso molecular, e certos gases e vapores tóxicos como tetracloreto de carbono e gás cianídrico também não podem ser detectados por apresentarem alto potencial de ionização (CHOU, 2000).

2.2.1.3 Sensor Eletroquímico

Os sensores eletroquímicos exigem pouco conhecimento para operá-los, sendo que entre todos os tipos de sensores disponíveis para monitorar gases, esse é o de mais fácil operacionalização, sendo extensamente utilizado nas mais diversas aplicações e diferentes ambientes. De maneira geral os sensores eletroquímicos são bastante seletivos, sendo projetados para detectar um determinado gás.

As células eletroquímicas são construídas de forma similar a uma bateria, sendo a principal diferença a presença de uma membrana semipermeável. Consiste basicamente de um eletrodo de detecção e um eletrodo reagente separados pelo eletrólito, que tem por objetivo facilitar a reação e transportar a carga iônica de maneira eficaz através dos eletrodos. O gás entra em contato com o sensor depois de atravessar uma pequena abertura do tipo capilar e então se difunde por uma barreira hidrofóbica (membrana semipermeável – permite que só o gás a ultrapasse) e alcança a superfície do eletrodo que reage com o gás (figura 2.4). Essa reação é do tipo oxidação e redução, gerando a circulação de uma corrente entre os eletrodos, a qual é proporcional à concentração do gás que se deseja mensurar (CHOU, 2000).

Para potencializar a ionização do gás que se deseja medir no eletrólito os eletrodos dos sensores são construídos normalmente de metais como Platina, Ouro e Prata em função de suas propriedades catalíticas. A membrana de separação entre a fase líquida e gasosa dos sensores é feita através de materiais porosos e hidrofóbicos. O material mais utilizado para este fim é PTFE (Poli Tetra Flúor Etileno) (MOSELEY, 1991).

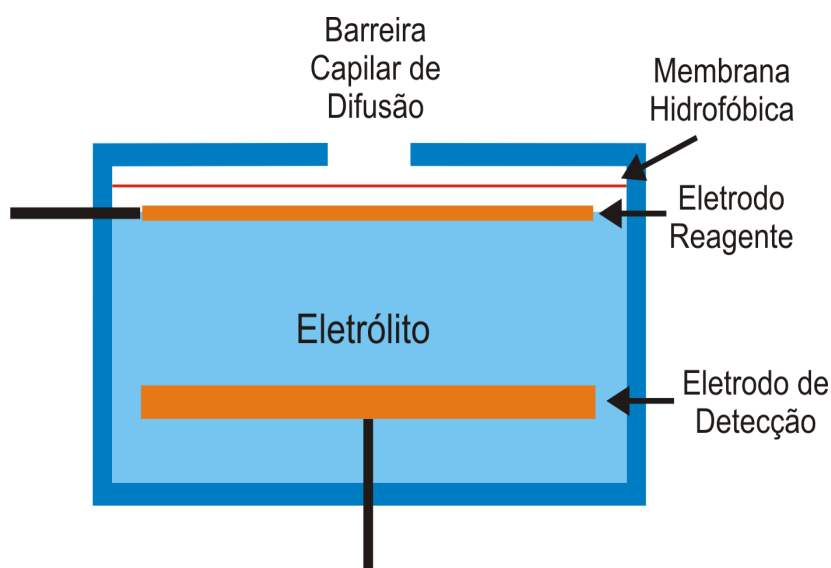


Figura 2.4: Estrutura de um sensor eletroquímico (PONZONI, 2007).

Todos os sensores eletroquímicos possuem uma dependência na temperatura, pois quase todas as reações eletroquímicas têm sua velocidade dependente da temperatura. Em função disto a maior parte dos sensores eletroquímicos possui detectores de temperatura associados para promover a compensação.

2.2.1.4 Sensor Infravermelho

Muitos tipos de gases absorvem radiação no espectro do infravermelho (0,7 a 300 μm) e isto ocorre em função da agitação entre as moléculas de alguns materiais. Para cada tipo de material a absorção varia com o comprimento de onda em torno de seu espectro e diferentes materiais absorvem radiações em diferentes espectros (CHOU, 2000).

O princípio de detecção infravermelho abrange somente uma pequena porção do espectro eletromagnético. A porção usada é a que sentimos como calor. A região infravermelha é muito útil para análise do gás porque a absorção das moléculas do gás é única e seletiva nesta região (MOSELEY, 1991).

A complexidade das moléculas do gás determina o número de pontos de absorção da radiação. Quanto mais átomos formam uma molécula, maior a faixa de absorção que esta terá. A região na qual esta absorção acontece, a quantidade absorvida e o caráter específico da curva de absorção são únicos para cada gás. As moléculas de gás podem ser identificadas

usando suas curvas características e arquivando as mesmas. Uma biblioteca destas curvas pode ser armazenada então na memória do instrumento, logo quando um determinado gás é identificado pelo detector, seu gráfico é comparado então com as curvas que estão armazenadas na sua memória para identificar as moléculas do gás.

A radiação infravermelha tem um conteúdo espectral largo. Quando esta radiação interage com moléculas de gás, parte da energia tem a mesma frequência que a frequência natural das moléculas do gás e é absorvida enquanto o resto da radiação é transmitida. Como as moléculas de gás absorvem esta radiação, elas ganham energia e vibram mais vigorosamente. Esta vibração resulta em uma elevação na temperatura das moléculas. A temperatura aumenta em proporção a concentração do gás, e é então detectada pelo detector (PONZONI, 2007).

O detector infravermelho é essencialmente um sensor de temperatura sendo potencialmente sensível a mudanças na temperatura do local que está instalado. Entretanto, trabalha normalmente em temperatura ambiente, pois esta varia lentamente. Por outro lado, a umidade ambiente tem pouco efeito sobre o detector, entretanto altas umidades podem ocasionar erros no mesmo.

Os gases mais comuns, medidos através de sensores por absorção no infravermelho, são o Metano (CH_4) e o gás carbônico (CO_2). A aplicação destes sensores está voltada principalmente para a análise de combustão industrial, pois estes podem medir em concentrações altas e os gases mensurados são essenciais para o controle de eficiência de queima (CO_2) e controle de desperdício de combustível (CH_4). Outra grande aplicação do sensor infravermelho de medição de gás carbônico (CO_2) é o controle de qualidade de ar em salas e ambientes interiores, pois o gás carbônico é um dos subprodutos da respiração humana (MOSELEY, 1991).

2.2.1.5 Sensor de Estado Sólido

Este tipo de sensor surgiu no fim da década de sessenta, na tentativa de ocupar o lugar dos sensores catalíticos, muito utilizados em residências para detecção de gás de cozinha. A partir de então, foi ocupando um espaço maior no mercado, principalmente devido as suas vantagens com relação ao seu concorrente. Enquanto os sensores catalíticos se desgastavam com maior facilidade, além de serem influenciados pelos gases detectados, os sensores de estado sólido apresentaram uma longa vida útil, pois após detectarem um determinado gás,

quando o mesmo não estivesse mais presente, retornavam a sua condição original. Isso indicava que o material do sensor não era consumido no processo, oferecendo assim um longo tempo de vida útil. Recentemente, há um crescente interesse pelo desenvolvimento deste tipo de sensor, principalmente pelas vantagens que o mesmo possui.

O sensor de estado sólido consiste basicamente em um ou mais óxidos metálicos, como por exemplo, óxido de estanho, óxido de alumínio, óxido de bismuto, etc., sendo esses metais de transição. Um elemento de aquecimento é usado para regular a temperatura do sensor, que é elevada a valores altos possibilitando a determinação de suas características. Na presença de gás, o óxido metálico dissocia-o em íons carregados que resultam na transferência de elétrons. A fonte de aquecimento interna que aquece o sensor é regulada e controlada por um circuito específico.

Um par de eletrodos é introduzido no sensor para medir a mudança de condutividade. Esta mudança é resultado da interação do óxido metálico com as moléculas de gás. Normalmente um sensor de estado sólido produz um sinal muito forte, especialmente em altas concentrações de gás (PONZONI, 2007).

Outra característica importante desses sensores é que apresentam uma enorme capacidade de detecção, sendo sensíveis a centenas de gases e com diversas aplicações. Sua vida útil pode ser longa, 10 anos ou mais, e possuem a vantagem de detectar pequenas e também grandes concentrações de gases em um ambiente.

Entretanto, estes sensores são mais suscetíveis a gases de interferência que os outros tipos de sensores. Assim, em aplicações onde outros gases estão presentes, este sensor pode ativar falsos alarmes. Estas interferências podem ser minimizadas usando-se materiais filtrantes apropriados que absorvem todos os outros gases menos o gás a ser detectado (CHOU, 2000).

Contudo, além destas existem diversas outras tecnologias conhecidas, porém sua utilização está condicionada a restrições como alto custo, difícil operacionalização, aplicações a gases específicos, etc. Dentre estas tecnologias menos difundidas pode-se destacar as seguintes: detectores de chama ionizada - fornecem uma resposta rápida e precisa na detecção de baixas concentrações de hidrocarbonetos; detectores baseados na luminescência do gás - as moléculas de gás emitem uma luz quando excitadas com uma quantidade de energia suficiente, denominado luminescência; detectores de ionização radioativa - são usados isótopos radioativos para ionizar as moléculas do gás; analisadores paramagnéticos para oxigênio - a maioria das moléculas quando submetidas a um campo magnético serão repelidas

por este, embora algumas sejam atraídas pelo mesmo, e o oxigênio pode ser detectado por esta característica; detectores por condutividade térmica - seu funcionamento é baseado nos princípios da física, condução, convecção e radiação; método colorimétrico - este método é utilizado em laboratório onde o gás reage com o reagente produzindo uma cor característica; espectrômetros de massa - para análise química, quantitativa e qualitativa do gás este método fornece o melhor resultado; cromatografia do gás - é um aparelho que pode separar fisicamente os componentes de um gás ou mistura de gases (CHOU, 2000).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

São apresentados neste capítulo os procedimentos empregados na preparação e caracterização das amostras, bem como os equipamentos utilizados.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Desenvolvida no final da década de 60, a moagem de alta energia, internacionalmente conhecida como *high-energy ball-milling* (HEBM), despertou interesse da comunidade científica por ser uma técnica de processamento de fases fora do equilíbrio e também, devido à capacidade de sintetizar ligas amorfas.

A moagem consiste basicamente no processamento de materiais no estado sólido e na forma de pó, juntamente com o auxílio de esferas de aço endurecido ou de algum outro material de alta dureza. Estes são introduzidos em um recipiente, chamado vaso de moagem, geralmente feito com o mesmo material das esferas, e então o mesmo é submetido a um movimento energético. Por vibração ou rotação do vaso gera-se um número elevado de impactos que envolvem as esferas, as paredes do recipiente e o pó. A cada impacto, ocorre um intenso processo de transferência de energia que possibilita transformações estruturais como a nanoestruturação (figura 3.1).

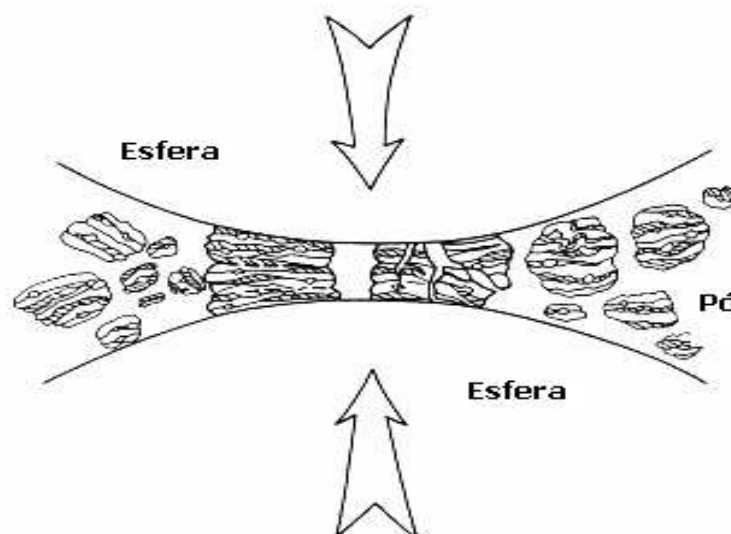


Figura 3.1: Ilustração de uma colisão entre esfera-pó-esfera durante um processo de moagem de alta energia (BIONDO, 2005).

São vários os fatores que influenciam no processo de moagem. Um deles é a razão entre a massa do pó e a massa das esferas. Quanto menos esferas se utilizar, menor será a transferência de energia para a amostra, e conseqüentemente, maior será o tempo de moagem. Entretanto, a utilização de muitas esferas pode causar o aumento de temperatura dentro do vaso, e provocar possíveis modificações das fases formadas (BIONDO, 2005).

A capacidade máxima dos vasos de moagem também deve ser respeitada, para que não ultrapassem 50% da capacidade total do recipiente. Se o volume de preenchimento for muito pequeno em relação ao tamanho do recipiente, a taxa de produção de material será muito baixa e a possibilidade de contaminação com o material do vaso aumenta. Por outro lado, se for muito alta, o pequeno espaço restringe o movimento das bolas e a transferência de energia é prejudicada, ou simplesmente deixa de ocorrer. Outro fator a ser considerado é a atmosfera utilizada no momento da moagem. Alguns compostos, quando submetidos à moagem em atmosfera livre sofrem oxidação. Por isso, frequentemente, faz-se uso de gases inertes para atmosfera de moagem, sendo argônio e hélio os gases mais utilizados (BIONDO, 2005).

Para a preparação das amostras deste trabalho, utilizou-se dois moinhos distintos. Um deles é dito de média energia, do tipo planetário, da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6 (figura 3.2).

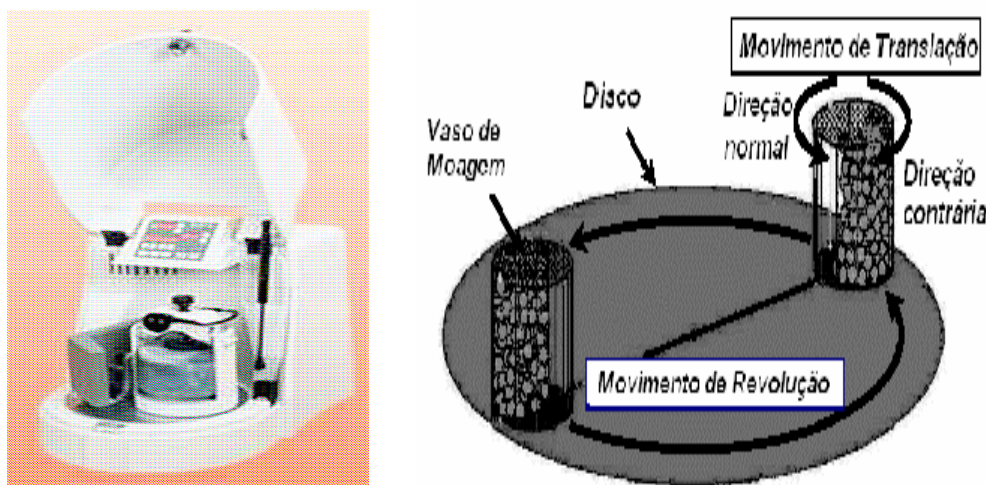


Figura 3.2: Moinho Pulverisette e dinâmica de moagem (BIONDO, 2005).

Este é o modelo mais comum entre os moinhos planetários, sendo muito utilizado nos laboratórios de pesquisa. Neste tipo de moinho, o vaso rotaciona a uma velocidade angular ω ,

em um movimento oposto ao do suporte, que possui uma velocidade Ω (de onde se originou o termo planetário). Normalmente neste tipo de moinho pode-se programar o tempo de moagem, a velocidade de rotação e também as pausas, que são imprescindíveis para o controle do aquecimento, pois o vaso não costuma dispor de um sistema de refrigeração.

Utilizando este moinho, preparou-se a partir do Fe e da Bismuta, amostras do tipo $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ com concentração nominal no intervalo $0,20 \leq x \leq 0,80$. Inicialmente, os precursores foram mensurados individualmente em uma balança analítica de acordo com as relações estequiométricas pré-estabelecidas. A seguir foram submetidas à moagem, sendo então processadas pelo moinho Pulverisette 6. A rotação aplicada ao vaso de moagem feito de aço endurecido foi de 300 r.p.m. durante 24 horas, respeitando um intervalo de 10 minutos a cada 1 hora. A razão entre a massa das amostras (MA) e a massa das esferas (ME) (também de aço endurecido) utilizadas no vaso de moagem foi de 1:30, mantida constante em toda a série utilizando-se atmosfera livre (ar).

O outro moinho utilizado, dito de alta energia, é do tipo vibratório da marca Sempleprep, modelo Spex 8000M Mixer/Mill (figura 3.3).



Figura 3.3: Moinho Spex e vaso de moagem (BIONDO, 2005).

O moinho vibratório (*shaker*), é um aparelho com pequena capacidade de pó, também muito utilizado em laboratórios de pesquisa. O vaso de moagem é submetido a um enérgico movimento oscilatório lateral, levando as bolas a impactar entre si e as paredes do recipiente. É possível programar o tempo, e a força de impacto das bolas é alta, devido à velocidade alcançada por elas (aproximadamente 5 m/s), por isso ele é classificado como um moinho de alta energia.

Amostras do tipo $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, sendo $0 \leq x \leq 0,30$, foram preparadas e processadas utilizando o moinho Spex. O vaso de moagem e as esferas utilizadas eram de aço endurecido e a razão entre massa da amostra e massa das esferas foi mantida constante em 1:10. O tempo de moagem foi estabelecido em 6 horas. Para a moagem, utilizou-se atmosfera livre e inerte. A tabela 1 mostra a procedência e a pureza dos precursores e do gás utilizado durante a moagem. A tabela 2 ilustra os parâmetros seguidos no processo de preparação das amostras.

Tabela 1: Precursores e gás utilizado para a moagem.

| PRECURSOR | FABRICANTE | PUREZA |
|---|--------------------------|---------------|
| Bi_2O_3 | Aldrich Chemical Company | 99,9 % |
| Fe | Alfa Aesar | 99,9 % |
| Argônio | White Martins | Ultra Puro |

Tabela 2: Parâmetros seguidos nos processos de moagem.

| PARÂMETROS | PULVERISETTE | SPEX |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------|
| Tempo de Moagem (h) | 24 | 6 |
| Pausa por hora (min.) | 10 | 10 |
| Velocidade | 300 r.p.m. | 5 m/s (esferas) |
| Razão MA/ME | 1/30 | 1/10 |
| Material do Vaso e Esferas | Aço Endurecido | Aço Endurecido |
| Atmosfera de Moagem | Ar | Ar/Argônio |

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização estrutural e magnética das amostras utilizou-se as técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado. Para a caracterização das amostras como sensor, utilizou-se um sistema de Termoeletroresistometria. Todos esses métodos de caracterização serão apresentados a seguir.

3.2.1 Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos acidentalmente pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), ao fim da tarde do dia 8 de novembro de 1885, sexta-feira. A descoberta recebeu inicialmente esse nome, pois até então sua natureza era desconhecida e rendeu ao pesquisador o Prêmio Nobel de Física em 1901 (ROMER, 1959).

Rontgen era reitor da Universidade Wurzburg na Alemanha e tinha como temas prediletos para estudo às propriedades físicas dos cristais e a física aplicada. Na época, dispensava seu tempo na observação da condução de eletricidade através de um tubo de Crookes, que nada mais era que um tubo de raios catódicos inventado pelo inglês William Crookes (1832-1919). O tubo era constituído de vidro dentro do qual um condutor metálico aquecido emitia elétrons, então chamados raios catódicos, em direção a outro condutor. Essa emissão de elétrons produzia luz, iluminando todo o tubo. Este dispositivo foi envolvido por uma caixa de papelão negro e guardado em uma câmara escura. Quando Rontgen ligou o tubo, uma placa de material fluorescente recoberto por platino cianeto de bário, que se encontrava próximo ao tubo, brilhou. Intrigado, ele expôs materiais opacos à luz visível entre o tubo e a placa. Percebeu que a luz emitida foi diminuída, mas não totalmente eliminada, indicando assim, que a energia atravessava facilmente os objetos e se comportava como luz visível (ROMER, 1959).

Após exaustivas experiências com objetos inanimados, Rontgen pediu a sua esposa para colocar a mão entre o tubo e um papel fotográfico. Passados 15 minutos, a foto revelou a estrutura óssea da mão, com todas as suas formações ósseas, se tornando a primeira radiografia da história (figura 3.4). Posteriormente Wilhelm descobriu que a exposição aos raios X sem proteção causa vermelhidão na pele, ulcerações e em casos mais graves sérias lesões cancerígenas, morte das células e leucemia (ROMER, 1959).



Figura 3.4: Radiografia da mão da esposa de Rontgen, a primeira da história (SANTOS, 1995).

Assim, pode-se definir os raios X como ondas eletromagnéticas de natureza semelhante à luz visível. Possuem valor energético alto e comprimento de onda (λ) curto, da ordem de 1\AA (10^{-10} m) aproximadamente (Tabela 3). Além disso, como toda energia eletromagnética de natureza ondulatória, os raios X sofrem interferência, polarização, refração entre outros efeitos. São produzidos por feixes de elétrons acelerados em direção a um alvo metálico (anodo). O choque destes feixes com o alvo produz dois tipos de raios X, o espectro contínuo resultante da desaceleração dos elétrons durante a penetração no alvo e o raio-X característico do material do anodo, devido a excitação dos elétrons do alvo. Logo, cada espectro de raios X é a superposição de um espectro contínuo e de uma série de linhas espectrais características do anodo (CULLITY, 1956).

Desde sua descoberta, os raios X são utilizados na medicina para análise das condições dos órgãos internos, pesquisas de fraturas, tratamentos de tumores, câncer, doenças ósseas, etc. Na indústria, são utilizados no exame de fraturas de peças, condições de fundição, entre outros empregos correlatos. É também, de longe, a ferramenta mais importante na investigação de estruturas cristalinas, estrutura de líquidos e de moléculas orgânicas.

Tabela 3: Espectro eletromagnético.

| REGIÃO | λ (Å) | FREQUÊNCIA (Hz) | ENERGIA (eV) |
|----------------------|---------------------------------|---|---------------------|
| Rádio | $> 10^9$ | $< 3 \times 10^9$ | $< 10^{-5}$ |
| Micro-ondas | $10^9 - 10^6$ | $3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$ | $10^{-5} - 0.01$ |
| Infravermelho | $10^6 - 7000$ | $3 \times 10^{12} - 4.3 \times 10^{14}$ | $0.01 - 2$ |
| Visível | $7000 - 4000$ | $4.3 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$ | $2 - 3$ |
| Ultravioleta | $4000 - 10$ | $7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$ | $3 - 10^3$ |
| Raios X | $10 - 0.1$ | $3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$ | $10^3 - 10^5$ |
| Raios Gama | < 0.1 | $> 3 \times 10^{19}$ | $> 10^5$ |

Contudo, até o fim do século XIX e início do século XX, cristalógrafos e mineralogistas haviam acumulado uma série de informações a respeito dos cristais pelos ângulos formados pelas faces, composição química e propriedades mecânicas, mas pouco se sabia sobre sua estrutura atômica. Os átomos do século XIX eram considerados esferas perfeitas, agrupadas lado a lado e unidas pelas ligações químicas que se assemelhavam a molas. Assim, em 1848, o cristalógrafo francês Bravais determinou matematicamente que esferas poderiam ser arranjadas no espaço através de no máximo 14 arranjos. Estes arranjos ficaram conhecidos como os 14 sólidos de Bravais (KITTEL, 1978).

Entretanto, ainda era necessário comprovar todas as teorias apresentadas. Foi então que em 1912 a Física do Estado Sólido surgiu como ramo autônomo da Física associado à publicação do primeiro artigo sobre difração de raios X em cristais, que tinha como autores Walther Friedrich, Paul Knipping e Max von Laue. Eles sugeriram que os átomos apresentam uma estrutura cristalina, organizados de forma a apresentarem periodicidade ao longo do espaço e que se os raios X eram ondas eletromagnéticas com comprimento de onda menor que os espaços interatômicos, então os núcleos atômicos que concentram a massa dos átomos poderiam difratar os raios X, formando franjas de difração. Em suas experiências, fizeram passar por uma amostra monocristalina um feixe de raios X, sendo que atrás dessa amostra havia um filme fotográfico, que apresentou pontos sensibilizados pelos raios X difratados. Isso ocorreu porque, a radiação interage com as nuvens eletrônicas dos átomos das substâncias e com os diferentes constituintes da estrutura cristalina, produzindo padrões de difração característicos da forma como os átomos se distinguem nessa estrutura, permitindo também estimar a distribuição eletrônica e a partir daí, estimar a estrutura cristalográfica, ou

seja, a localização dos átomos no espaço. Esta publicação rendeu a Max von Laue o Prêmio Nobel de Física em 1914.

Um pouco antes, em 1913, Willian Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg estudavam a difração de radiação eletromagnética na matéria quando notaram que as substâncias cristalinas produzem padrões de difração de raios X muito nítidos, ao contrário do que acontece em líquidos ou sólidos não cristalinos, isto é, observaram que iluminando um cristal com raios X em um dado comprimento de onda, a radiação é reemitida apenas, segundo certas direções bem determinadas, sendo que repetida a experiência em substâncias não cristalinas a radiação era difundida em todas as direções. Para explicarem este fato, os Bragg supuseram que esta reemissão da radiação é resultado da reflexão especular (como em um espelho) nos diferentes planos cristalinos e que as reflexões em planos paralelos consecutivos devem interferir construtivamente para que se possam observar estes padrões de interferência (CULLITY, 1956). A figura 3.5 representa o percurso de um feixe incidente de raios X sofrendo difração pela estrutura cristalina. Ela apresenta dois planos paralelos de átomos A e B, que são separados por uma distância d .

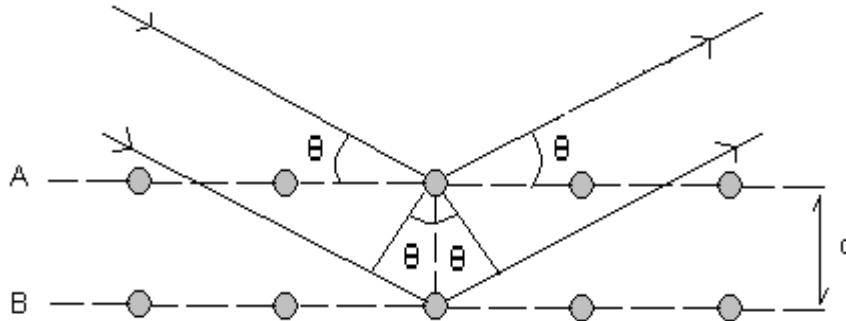


Figura 3.5: Difração de raios-X por planos de átomos A e B (CALLISTER, 2002).

O comprimento de onda do raio-X é λ e o ângulo do feixe incidente e do feixe refletido com relação ao plano de átomos é θ . A diferença de caminhos percorridos pelos dois raios é de $2d\text{sen}\theta$ e a relação de interferência construtiva é:

$$2d\text{sen}\theta = m\lambda \quad (3.1).$$

Essa relação é conhecida como lei de Bragg. A reflexão de Bragg só ocorre para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$, relacionando o comprimento de onda do raio-X e o

espaçamento interatômico (espaço d , entre os planos de átomos) com ângulo do feixe difratado. Na equação 3.1 temos também m , que é definido como o número de ordem do máximo de intensidade da reflexão do raio-X, sendo consistente com o fato de que $\sin\theta$ não pode ser maior que um (KITTEL, 1978).

Quando radiação de comprimento de onda bem definido incide em um cristal, somente as famílias de planos que apresentam uma dada distância interplanar e uma dada orientação relativa à radiação incidente, satisfazendo a lei de Bragg, participam na reflexão que contribui para a interferência construtiva da radiação numa dada região do plano de observação. Porém, pode não haver reflexão se não houver nenhuma família de planos nestas condições e para este caso a radiação incidente não é espalhada pelo cristal.

Há, basicamente, três métodos para a obtenção de padrões de difração de cristais: o de Laue; do pó e do cristal rotativo. O método de Laue faz-se incidir raios X com uma gama contínua de comprimentos de onda sobre um cristal imóvel. Este cristal espalha as componentes da radiação incidente para os quais existem no cristal famílias de planos com distâncias interplanares capazes de satisfazer a lei de Bragg. Estes componentes irão, após a difração, incidir em uma placa fotográfica ou um detector eletrônico de raios X, para análise posterior. Se a radiação for monocromática poderá não se verificar qualquer interferência construtiva, por não haver no cristal nenhuma família de planos orientados de forma a satisfazer a lei de Bragg. Os padrões de interferência consistem em uma série de distribuições de intensidade, dispostas de forma simétrica relativamente ao ponto onde a direção da radiação incidente intercepta o plano do alvo (CALLISTER, 2002).

Já, o método do pó consiste em se usar um grande número de cristais ou um cristal fragmentado em grãos, na região de incidência do feixe monocromático, onde cada cristal fique orientado de maneira arbitrária, assim, mesmo com a amostra fixa, qualquer família de planos em algum cristal teria a orientação necessária para satisfazer a lei de Bragg, podendo participar da difração.

Para o método do cristal rotativo, o cristal roda no interior de um cilindro cujas paredes interiores estão revestidas com uma película fotográfica. Um orifício na parede lateral do cilindro permite a entrada do feixe monocromático incidente. Em cada instante apenas algumas famílias de planos participam no processo de difração. Aquelas que estão corretamente alinhadas e que apresentam uma distância interplanar capaz de satisfazer a lei de Bragg.

Um aparelho usado para determinar o ângulo no qual ocorre a difração em amostras policristalinas é o difratômetro (consiste em muitas partículas finas e orientadas de maneira

aleatória onde cada partícula é um cristal). O difratômetro está representado na figura 3.6. O retângulo no ponto O é a amostra a ser analisada. Em T são gerados os feixes de raio-X e em C temos um contador onde os feixes difratados são detectados.

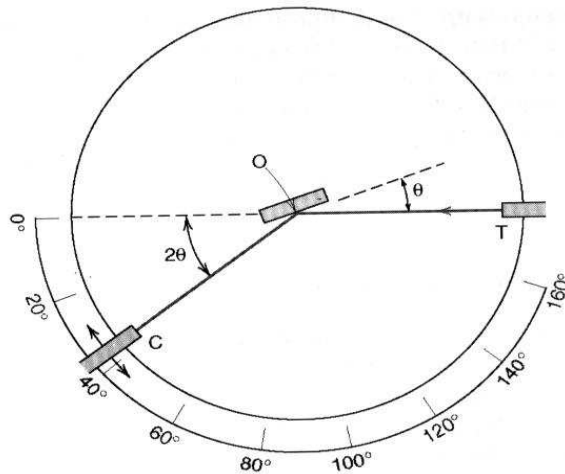


Figura 3.6: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X (CALLISTER, 2002).

A amostra gira em torno do eixo O, já o contador está montado sobre uma plataforma, mas que também gira em torno desse eixo. Essa amostra e o contador estão acoplados de tal forma que quando a rotação da amostra é θ o contador rotaciona de igual forma, mas com um ângulo 2θ , assegurando assim que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos iguais entre si. A velocidade angular do contador é mantida constante para que um registrador construa o gráfico automaticamente da intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração 2θ . Surgirão picos de alta intensidade quando a condição de difração de Bragg (equação 3.1) for satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos (CALLISTER, 2002).

As medidas de difratometria de raios X das amostras de $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ moídas através do moinho Pulverisette foram realizadas por um difratômetro automatizado da marca SIEMENS, modelo D-500, operando na geometria convencional θ - 2θ , em temperatura ambiente. A radiação utilizada foi a k_α do cobre ($\lambda_1=1,54060\text{\AA}$ e $\lambda_2= 1,54439\text{\AA}$). Já, as amostras do tipo $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ moídas através do moinho Spex foram realizadas por um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo 6000, operando na geometria convencional θ - 2θ , em temperatura ambiente, com radiação k_α do cobre ($\lambda_1=1,54060\text{\AA}$ e $\lambda_2= 1,54439\text{\AA}$).

3.2.2 Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer é assim conhecido devido a Rudolph L. Mössbauer, um professor alemão que durante a sua tese de doutorado (1955 a 1957) estudou o espalhamento de raios gama no núcleo de ^{191}Ir , através de um cristal natural de Irídio. Ele observou que realizando as suas experiências em baixas temperaturas a absorção ressonante aumentava. Essas observações iam contra as leis clássicas da época e serão explicadas posteriormente. Rudolph recebeu o prêmio Nobel em 1961 por sua descoberta e é atuante na área até hoje.

Quando um núcleo passa de um estado excitado para um outro estado de menor energia (estado fundamental), ele emite um fóton de radiação γ (denominado núcleo emissor) que muitas vezes, é absorvido por um núcleo idêntico (mesmo número atômico e mesmo número de nêutrons) não excitado, fazendo com que esse núcleo (denominado absorvedor) ocupe o nível de energia do núcleo que emitiu o fóton (OLIVEIRA & GUIMARÃES, 2000).

Entre dois estados distintos (fundamental e excitado) existe uma diferença de energia dada por:

$$E_{\gamma} = E_e - E_f \quad (3.2),$$

onde E_e e E_f são as energias dos estados excitado e fundamental, respectivamente. No estado fundamental a energia é bem definida, já no estado excitado tem-se uma indefinição na energia da ordem de $\Gamma = h / 2\pi\tau$, baseado no princípio de incerteza de Heisenberg, onde τ é o tempo de vida finita do estado excitado. Um núcleo possui uma linha espectral de emissão ou absorção descrita pela relação de Breit – Wigner (equação 3.3) ilustrado pela figura 3.7,

$$I(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E-E_R)^2 + [(1/2)\Gamma]^2} \quad (3.3),$$

onde $I(E)$ é a probabilidade do decaimento ou da excitação do núcleo, E é a energia com que ocorre a probabilidade de emissão ou absorção. A grandeza E_R será definida a seguir.

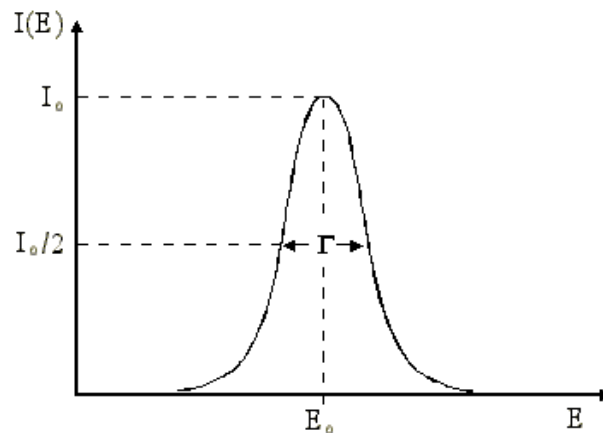


Figura 3.7: Representa a intensidade de emissão em função da energia de transição E_0 (LUCIANO, 2004).

Se os núcleos pertencerem a átomos livres, o átomo irá recuar quando emitir o raio- γ , baseado no princípio de conservação de momento. Essa energia de recuo é dada por:

$$E_R = \frac{E_\gamma}{2 M c^2} \cong \frac{E_0^2}{2 M c^2} \quad (3.4),$$

onde c é a velocidade da luz, M é a massa do átomo e E_0 é a energia média ou energia de transição. Pode-se reescrever a equação 3.2 da seguinte forma:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (3.5).$$

Pela equação 3.5 percebe-se que o decréscimo na energia do raio- γ desloca a centróide da linha de emissão pela quantidade E_R . Já o processo de absorção do fóton- γ requer uma energia $E_\gamma = E_0 + E_R$, compensando a energia de recuo e deslocando o centróide da linha de absorção por uma quantidade E_R , como mostrado na figura 3.8.

R. L. Mössbauer concluiu que não ocorria o recuo dos átomos em baixas temperaturas, porque estes ficam rigidamente presos em sua rede cristalina. Contudo, na época acreditava-se que aquecendo o núcleo emissor aumentava-se a energia térmica do sistema e aumentava-se também o limite de velocidade máxima dos átomos, causando um alargamento nas linhas de emissão e absorção, fazendo com que ocorra uma sobreposição de suas respectivas linhas espectrais (OLIVEIRA & GUIMARÃES, 2000).

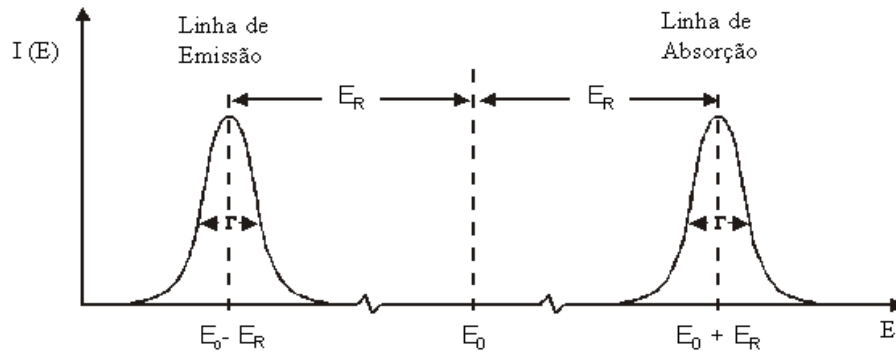


Figura 3.8: Efeito do recuo causado pela emissão e absorção de raio- γ (LUCIANO, 2004).

A probabilidade de observação do efeito Mössbauer é dado pelo fator f , ou fração sem recuo. O fator f é representado por:

$$f = \exp(-4\pi^2/\lambda^2 \langle x^2 \rangle) \quad (3.6),$$

onde λ é o comprimento de onda do fóton gama emitido e $\langle x^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio de vibração do núcleo emissor, na direção de emissão do fóton gama. A equação 3.6 também pode ser escrita da seguinte forma:

$$f = \exp \left[\frac{E_R}{k_B \Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\Theta_D} T^2 \right) \right] \quad (3.7),$$

onde T é a temperatura utilizada no experimento, k_B é a constante de Boltzmann e Θ_D a temperatura de Debye, considerada como uma medida da ligação entre o átomo e sua respectiva estrutura cristalina. Nota-se por esta expressão que f aumenta com o decréscimo da energia de recuo, da temperatura utilizada no experimento e da temperatura de Debye.

Enfim, pode-se dizer que como a excitação do núcleo é um processo quantizado, existe então a probabilidade não nula de que uma dada transição nuclear não transfira energia para a rede produzindo emissão sem recuo. Algumas definições serão apresentadas a seguir, pois serão necessárias posteriormente.

Interações entre distribuições de cargas e correntes nucleares, caracterizadas por momentos de multipolos, com campos eletromagnéticos gerados pelo próprio átomo ou por átomos ou íons vizinhos são chamadas interações hiperfinas (LUCIANO, 2004).

i) Deslocamento isomérico (δ): É a interação energética entre a nuvem eletrônica e o monopólo da carga nuclear. Pode-se dizer que δ é diferente para cada nível energético nuclear e é representado por:

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 \left[|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right] \left(\frac{\delta R}{R} \right) R^2 \quad (3.8),$$

onde R é o raio do núcleo atômico com simetria esférica, $|\psi(0)|^2$ é a densidade eletrônica na região nuclear, sendo os índices A e S respectivos a fonte e absorvedor, Ze é a carga nuclear e $\delta R = R_e - R_f$ que representa a diferença entre os raios dos estados excitado e fundamental (OLIVEIRA & GUIMARÃES, 2000).

Baseando-se na equação 3.8 pode-se afirmar que o deslocamento isomérico informa a densidade eletrônica no absorvedor (amostra) e com isso revela propriedades de valência e de ligação química do átomo. As medidas do deslocamento isomérico são feitas em mm/s e um gráfico ilustrativo é apresentado na figura 3.9.

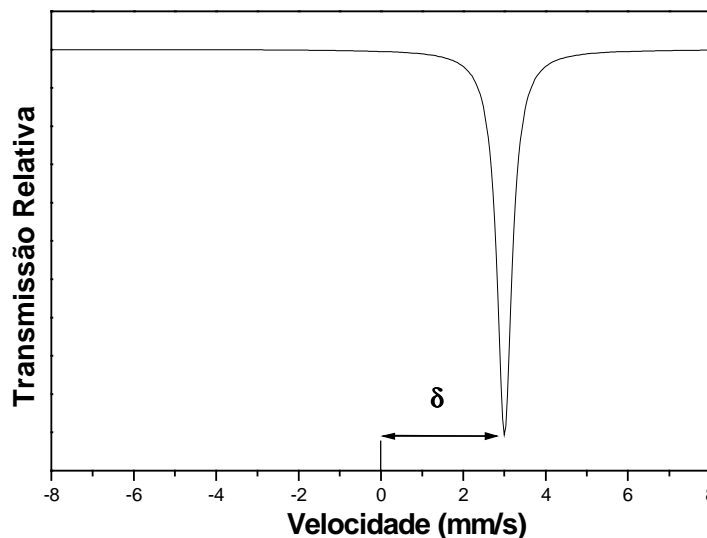


Figura 3.9: Deslocamento isomérico representado por um singlete (LUCIANO, 2004).

ii) Desdobramento Quadrupolar (ΔE_Q): O momento de quadrupolo elétrico (eQ – onde e é a carga fundamental) de um núcleo é a medida da distribuição de carga nuclear, não possuindo simetria esférica. Pode-se dizer que para $Q = 0$ tem-se uma distribuição de cargas esférica. Mas se $Q > 0$, a distribuição será alongada sobre o eixo Z e no caso em que $Q < 0$ será achatada em relação a Z . Somente núcleos com spin $I > 1/2$ possuem momento de quadrupolo elétrico observável que podem interagir com gradientes de campo elétrico (G.C.E.) (OLIVEIRA & GUIMARÃES, 2000). A figura 3.10 ilustra o desdobramento quadrupolar representado por um dubleto.

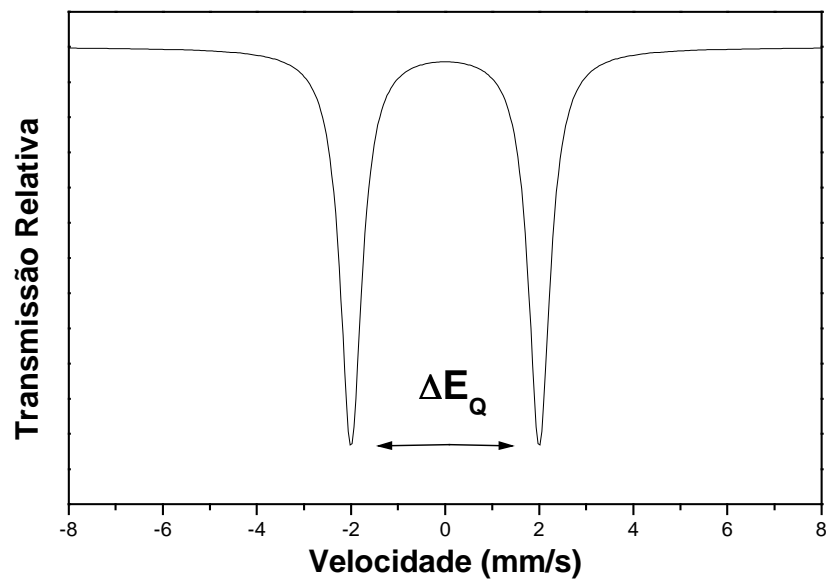


Figura 3.10: Desdobramento quadrupolar representado por um dubleto (LUCIANO, 2004).

A Hamiltoniana que expressa a interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e o (G.C.E.) é dada por:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)}{2} \right] \quad (3.9),$$

onde V_{zz} é a componente Z do gradiente de campo elétrico, I é o número quântico de spin, \hat{I} é o seu operador, \hat{I}_+ e \hat{I}_- são operadores de levantamento e rebaixamento e

$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ é um parâmetro de assimetria. Sendo E_Q um auto valor para o operador H_Q , ΔE_Q é a diferença de energia entre dois subníveis dado pela relação 3.10:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{eQV_{zz}}{2} \quad (3.10).$$

Se o núcleo possuir um momento de quadrupolo elétrico e estiver sob ação de um gradiente de campo elétrico, ocorrerá um desdobramento dos níveis de energia do núcleo, originando o desdobramento quadrupolar que se denomina ΔE_Q .

iii) Desdobramento magnético ou interação magnética (B_{hf}): Os elétrons das camadas incompletas de um átomo produzem um campo magnético \mathbf{B} no núcleo. Se esse núcleo possui um número de spin $I > 0$ tem-se então um momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ que interage com o campo \mathbf{B} . Essa interação é conhecida como desdobramento magnético ou interação magnética.

Devido a esta interação, um desdobramento dos estados nucleares acontece, passando para $(2I + 1)$ subestados, igualmente espaçados, caracterizados individualmente por um número quântico magnético nuclear de spin.

Usando-se uma fonte de Fe^{57} obtém-se um $I_f = 1/2$ para o estado fundamental, desdobrando-se em dois subestados e $I_e = 3/2$ para o estado excitado desdobrando-se em quatro subestados. O espectro Mössbauer correspondente ao Fe^{57} é representado pela figura 3.11 (OLIVEIRA & GUIMARÃES, 2000).

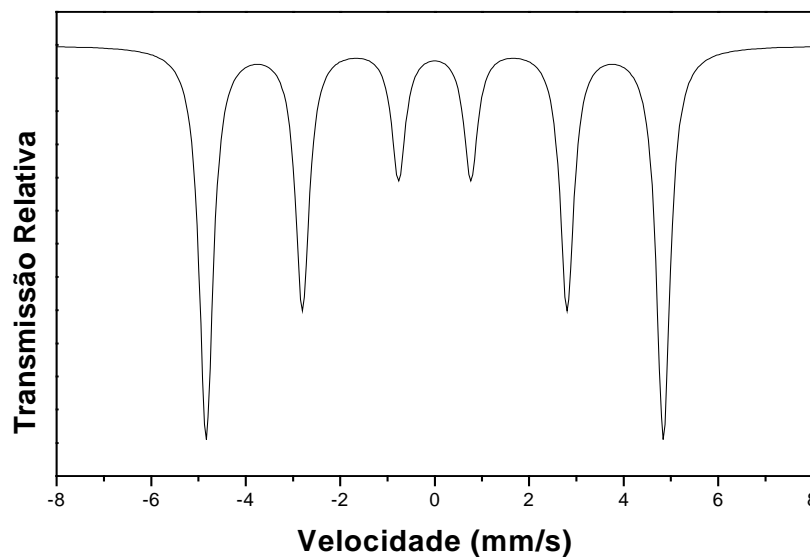


Figura 3.11: Espectro Mossbauer correspondente ao Fe^{57} (sexteto) (LUCIANO, 2004).

Para a caracterização das amostras de $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ utilizou-se um espectrômetro operando na geometria convencional de transmissão com uma fonte radioativa de Co^{57} em uma matriz de Rh fornecida pela Ritverc GmbH-V. G. Khlopin Radium Institute-Russia, com atividade nominal de 25mCi.

3.2.3 Termoeletroresistometria (TER)

O sistema de Termoeletroresistometria é utilizado para o desenvolvimento de sensores de gases via estudos do comportamento elétrico de materiais em diferentes atmosferas. Consiste na medida de resistência elétrica de um material em função da temperatura aplicada, isto é, são realizadas medidas sucessivas de sua resistência relativas ao aquecimento da mesma.

Seu funcionamento se dá através do uso de uma resistência elétrica de 127 V e 700 W de potência, podendo alcançar 600°C. Esta resistência é revestida por um cilindro de cobre com aproximadamente 220 mm de comprimento e 26 mm de diâmetro, sendo este revestido em sua parte lateral por cimento refratário constituído de Cast 96, frequentemente utilizado em fornos de altas temperaturas, minimizando a perda de calor do cilindro para o ambiente. Ligada ao cilindro de cobre por um orifício em sua parte superior encontra-se um termopar do tipo K (Cromel/Alumel), de boa sensibilidade, capaz de suportar temperaturas de até 1200 °C.

A resistência e o termopar são conectados a um controlador de temperatura da marca Dhacel, modelo DH100B e a um multímetro digital da marca Agilent, modelo 34401A. Além desses, uma resistência é colocada em paralelo com a amostra a ser medida, pois o multímetro utilizado possui como limite superior nas medidas de resistência o valor de 100 M Ω . Em geral, as amostras a serem medidas apresentam resistência superior ao limitado pelo multímetro. O valor da resistência em paralelo é de 50 M Ω , com tolerância de 1%.

Para a realização das medidas, as amostras são prensadas em formato de pastilhas cilíndricas e então colocadas na parte superior do cilindro de cobre sobre uma lâmina de mica (ótimo condutor térmico e mau condutor elétrico), para que a amostra não entre em contato direto com o tubo de cobre, evitando contato elétrico mas permitido o aquecimento da mesma (figura 3.12). Além disso, a amostra é conectada ao sistema por fios de cobre e tinta de prata, que são ótimos condutores elétricos, permitindo que a corrente atravesse o material a ser medido. Todo esse sistema está fixado em um suporte metálico preso a base.

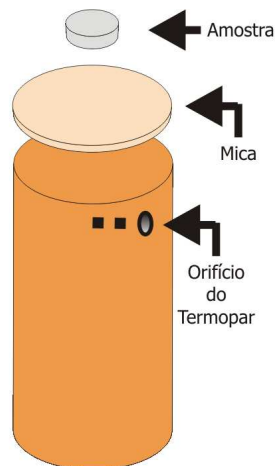


Figura 3.12: Representação da amostra, lâmina de mica e cilindro de cobre (PONZONI, 2007).

Para medidas com atmosferas específicas utiliza-se uma câmara cilíndrica metálica, com volume de 4082 cm^3 , que envolve todo o sistema e é vedada em sua base. Em sua parte superior, há duas válvulas e um reservatório. Uma das válvulas é utilizada para a entrada de gás no reservatório e a outra é a responsável pela entrada desse gás na câmara. O reservatório pode ser utilizado também para a mistura de diferentes gases, e possui um volume de $2797,74 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ (figura 3.13).

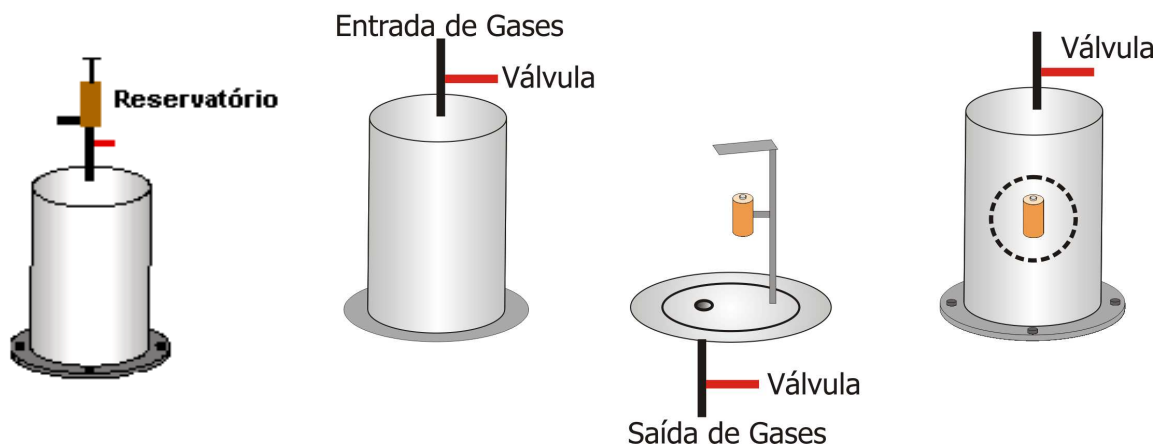


Figura 3.13: Câmara cilíndrica, suporte metálico onde o cilindro de cobre é preso, válvulas de entrada e saída de gases, cilindro com o reservatório (POZONI, 2007).

Existe também, na parte inferior da câmara, uma saída para os gases, conectada a uma bomba de vácuo mecânica da marca Edwards, modelo E2M2, um sensor acoplado a saída dos

gases de mesma marca, modelo PR10 – S, e um medidor de pressão também da marca Edwards, modelo PIRANI 77/2, tornando possível o controle dessa grandeza no interior da câmara (figura 3.14). Todo esse sistema é controlado por um software e está conectado a um microcomputador que armazena os dados obtidos. A figura 3.15 ilustra o sistema completo e pronto para uso.

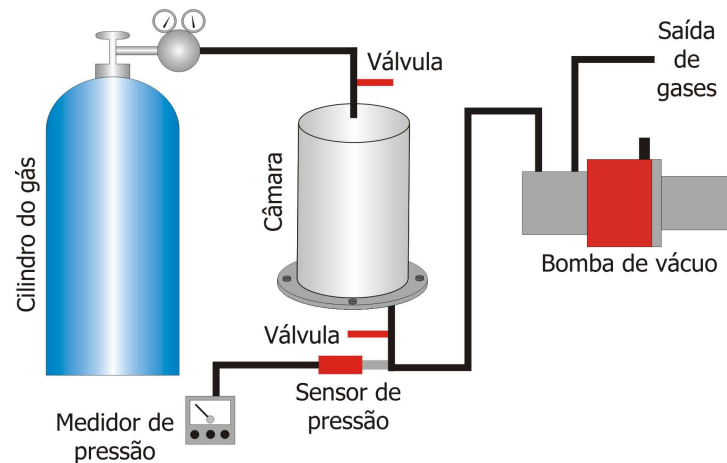


Figura 3.14: Conexões para a entrada e saída dos gases (PONZONI, 2007).

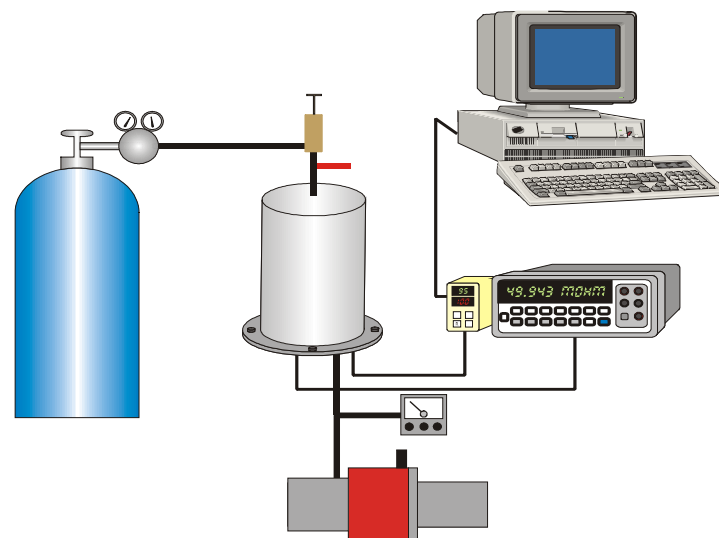


Figura 3.15: Sistema de Termoeletroresistometria completo (PONZONI, 2007).

Neste trabalho, as amostras testadas foram compactadas em formato de pastilhas cilíndricas com 10,15 mm de diâmetro em uma matriz de efeito simples e testada sua

sensibilidade ao gás metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) (tabela 4). A pressão exercida sobre as pastilhas foi de 271 MPa. As amostras foram aquecidas até 600°C com uma taxa de aquecimento de 3°C/min.

Tabela 4: Gases utilizados nas medidas de sensibilidade.

| GÁS | FABRICANTE | PUREZA | CONCENTRAÇÃO |
|--|-------------------|---------------|---------------------|
| Metano (CH₄) | White Martins | Ultra Puro | 99,97% |
| Dióxido de Carbono (CO₂) | White Martins | Ultra Puro | 99,97% |

A sensibilidade (S) do sensor é definida como a razão entre ΔR e R_A , representada pela relação:

$$S = \frac{\Delta R}{R_A} = \frac{(|R_A - R_G|)}{R_A} \quad (3.11),$$

onde R_A é a resistência elétrica da amostra medida em ar e R_G é a resistência elétrica da amostra medida com gás. ΔR é a diferença entre R_A e R_G .

3.2.4 Magnetização

Quando se aplica um campo magnético (**H**) em um determinado material, neste ocorre um alinhamento dos momentos magnéticos, gerando outro campo magnético. Esse fenômeno recebe o nome de magnetização (**M**) (FARIA & LIMA, 2005).

Em materiais diamagnéticos não há a presença de pólos magnéticos, como em um ímã permanente, mas se submetidos a um campo externo produzem seu próprio campo magnético, com polaridade oposta. Para estes materiais, o campo magnético produzido (**M**) é pequeno, e tende a reduzir o campo (**H**) aplicado. Já os materiais paramagnéticos são aqueles que possuem átomos com elétrons desemparelhados, produzindo um momento magnético resultante e apresentando seu próprio campo magnético se submetido a outro campo externo. Pode-se destacar também os materiais ferromagnéticos, que apresentam magnetização espontânea ou alinhamento dos momentos magnéticos (FARIA & LIMA, 2005).

Se no processo de magnetização se reduzir o campo \mathbf{H} a zero, quando havia saturação magnética, perceber-se-á que a densidade de fluxo magnético \mathbf{B} não vai à zero. Chama-se então de remanência (B_r) o campo magnético que permanece no material. Mas se magnetização de saturação (M_s) não tivesse sido atingida, então esse campo magnético seria denominado retentividade ou remanente. Para reduzir a remanência até zero, aplica-se então um campo desmagnetizante ($-H$). Esse campo é chamado coercividade indutiva (H_c). Conforme se aumenta o campo desmagnetizante, se obtém uma magnetização com polaridade oposta e todo o processo se repete originando, graficamente, uma curva fechada denominada ciclo ou curva de histerese (figura 3.16) (FARIA & LIMA, 2005). Esse processo é possível para materiais como o Fe_3O_4 , Co, Ni, aço, ferro fundido e ferro puro, entre outros, que são materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

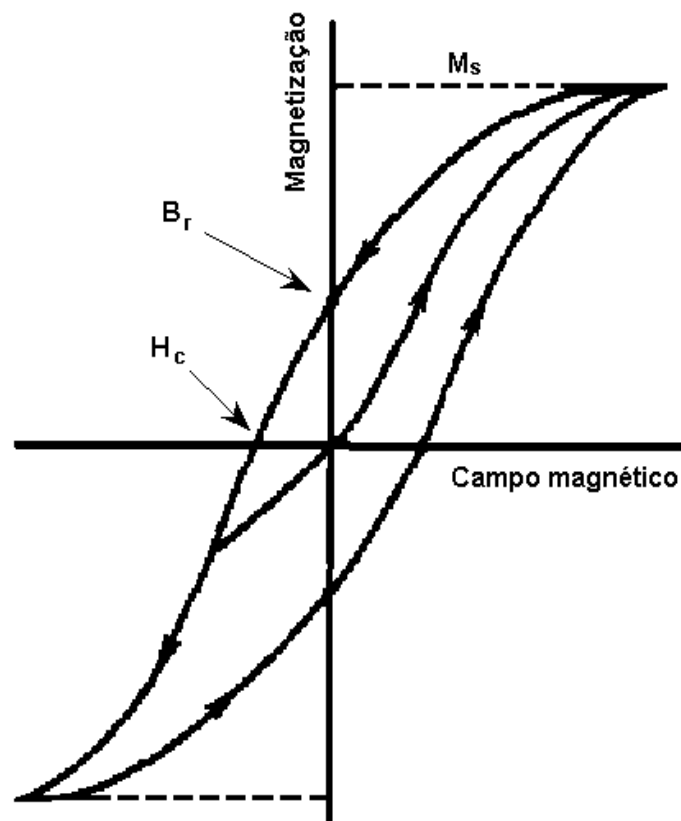


Figura 3.16: Curva de histerese (FARIA & LIMA, 2005).

Para este trabalho as medidas de magnetização foram realizadas por um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), que consiste em colocar a amostra em um campo magnético,

submetendo a amostra a vibrações. Sensores são colocados próximos à amostra para que qualquer campo magnético produzido por ela possa ser captado. Este campo se manifesta como uma tensão proporcional à magnetização da amostra, permitindo a obtenção de curvas de histerese. Para este caso, o campo aplicado variou de -15kOe a 15kOe , com as medidas realizadas em temperatura ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo central do presente trabalho baseou-se em sintetizar compostos do tipo $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, via moagem de alta energia, com o intuito de obter a fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, também conhecida como $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, e posteriormente utilizá-la como sensor de gás.

Neste capítulo apresentam-se os produtos da síntese resultante, caracterizados por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, Magnetização por campo magnético aplicado e Termoeletresistometria, assim como a análise de todos os resultados, apresentados na seguinte ordem:

- i) Difratoogramas de Raios X;
 - Amostras moídas no moinho Pulverisette
 - Amostras moídas no moinho Spex
- ii) Espectros Mössbauer;
- iii) Magnetização por campo aplicado;
- iv) Curvas do Sistema de Termoeletresistometria;
 - Curvas de Resistência (ohms) x Temperatura (°C)
 - Curvas de Sensibilidade x Temperatura (°C)

4.1 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X apresentados abaixo revelam as posições angulares referentes aos picos de reflexão de fases que estão presentes nas amostras preparadas.

Tabela 5: Compostos e respectivos arquivos utilizados para análise dos difratogramas.

| NOME DO COMPOSTO | FÓRMULA QUÍMICA | ARQUIVO N°. |
|------------------------|---------------------------------|-------------|
| Bismuto | Bi | 85-1329 |
| Ferro | Fe | 87-0721 |
| Óxido de Bismuto | Bi_2O_3 | 71-2274 |
| Óxido de Ferro Bismuto | BiFeO_3 | 71-2494 |
| Óxido de Ferro Bismuto | $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ | 46-0416 |

A identificação dos respectivos picos de reflexão está baseada no Software Xpert HighScore, que contém um banco de dados para padrões preparados e caracterizados por outros autores, sendo essas fases identificadas textualmente nas figuras. A tabela 5 apresenta o número dos arquivos de identificação das fases utilizadas, retiradas do banco de dados.

4.1.1 Amostras obtidas pela moagem através do moinho Pulverisette

Como dito anteriormente, uma série de amostras do tipo $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, onde $0,20 \leq x \leq 0,80$, foi submetida à moagem de alta energia através do moinho Pulverisette 6. O tempo e a rotação do vaso de moagem, mantidos constante durante toda a série, são de 24 horas e 300 r.p.m. respectivamente. Os difratogramas apresentados a seguir ilustram tal série (figura 4.1).

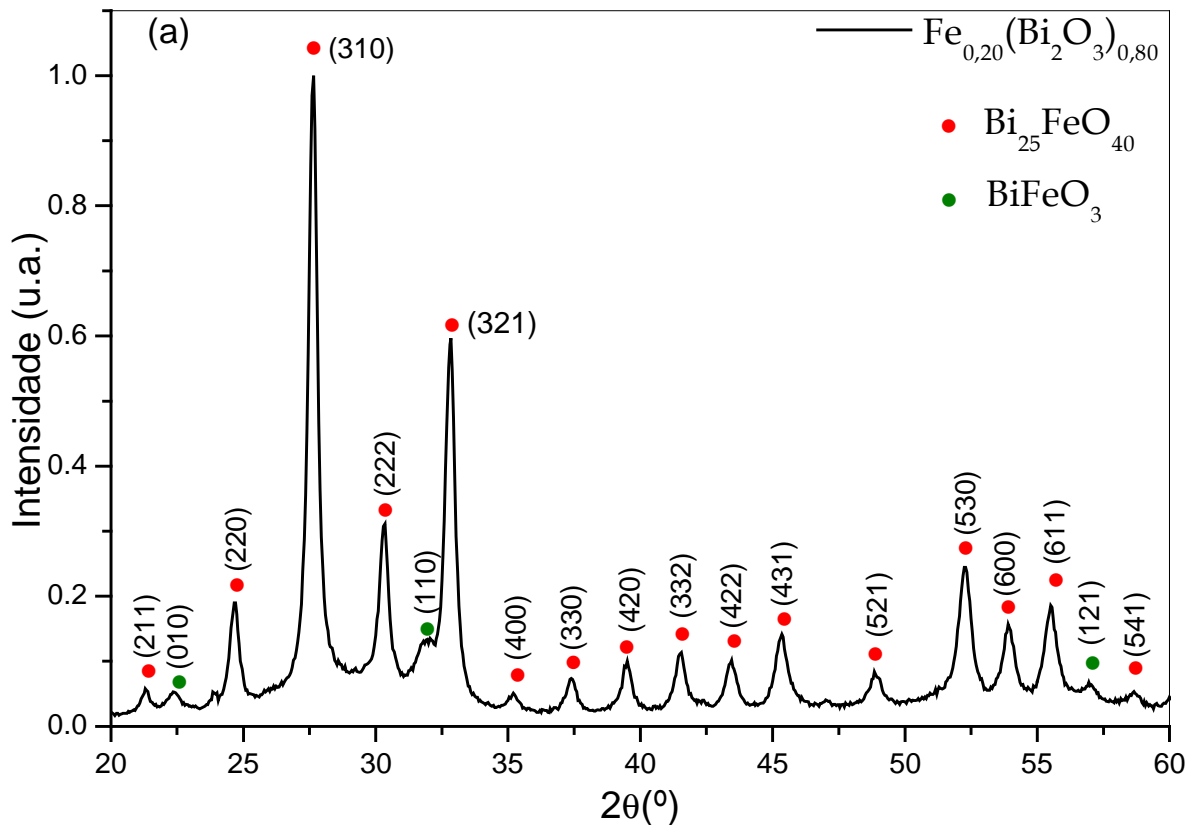
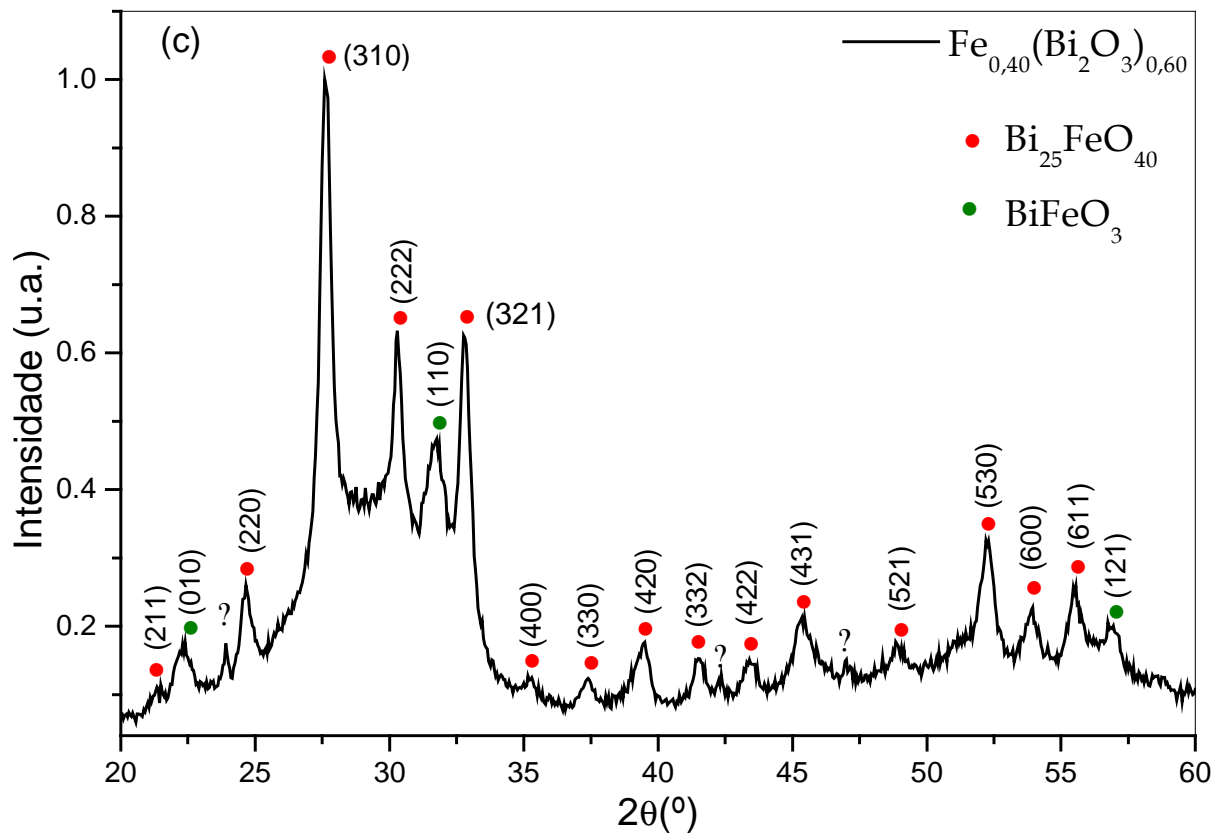
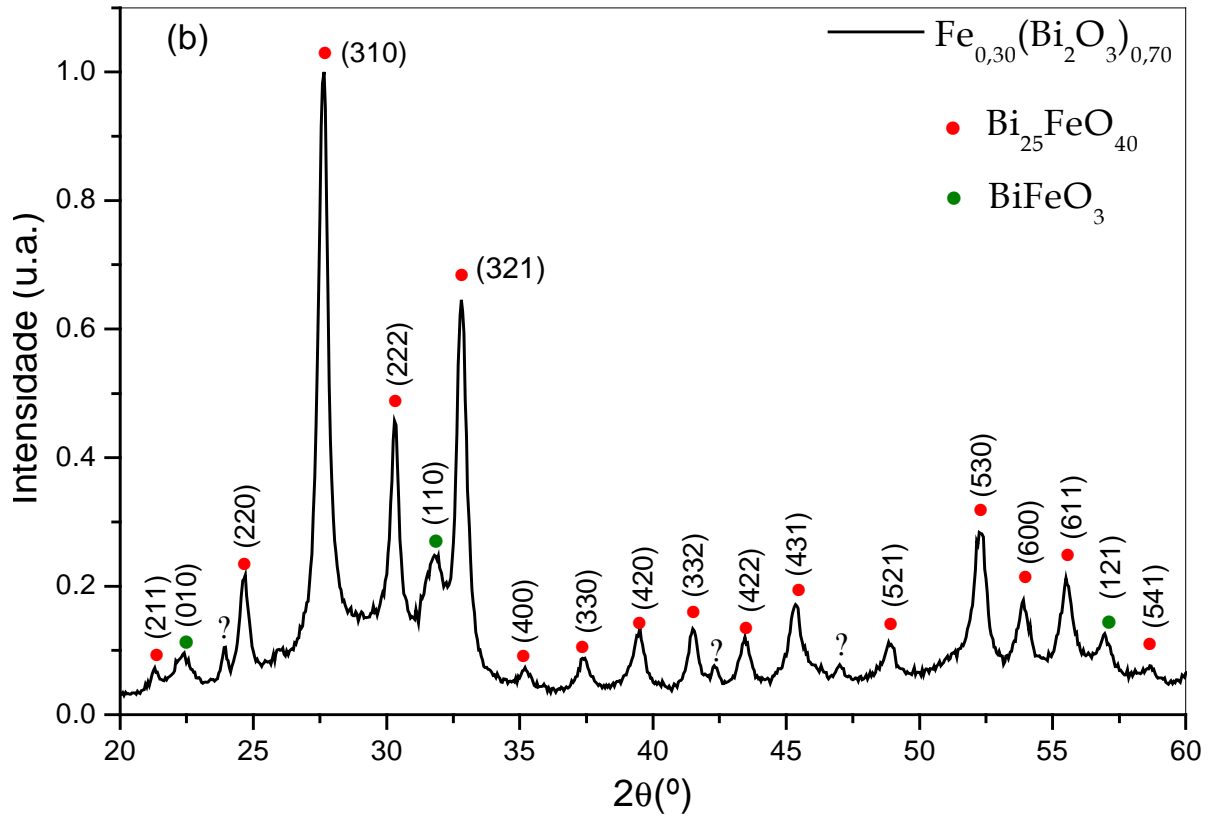
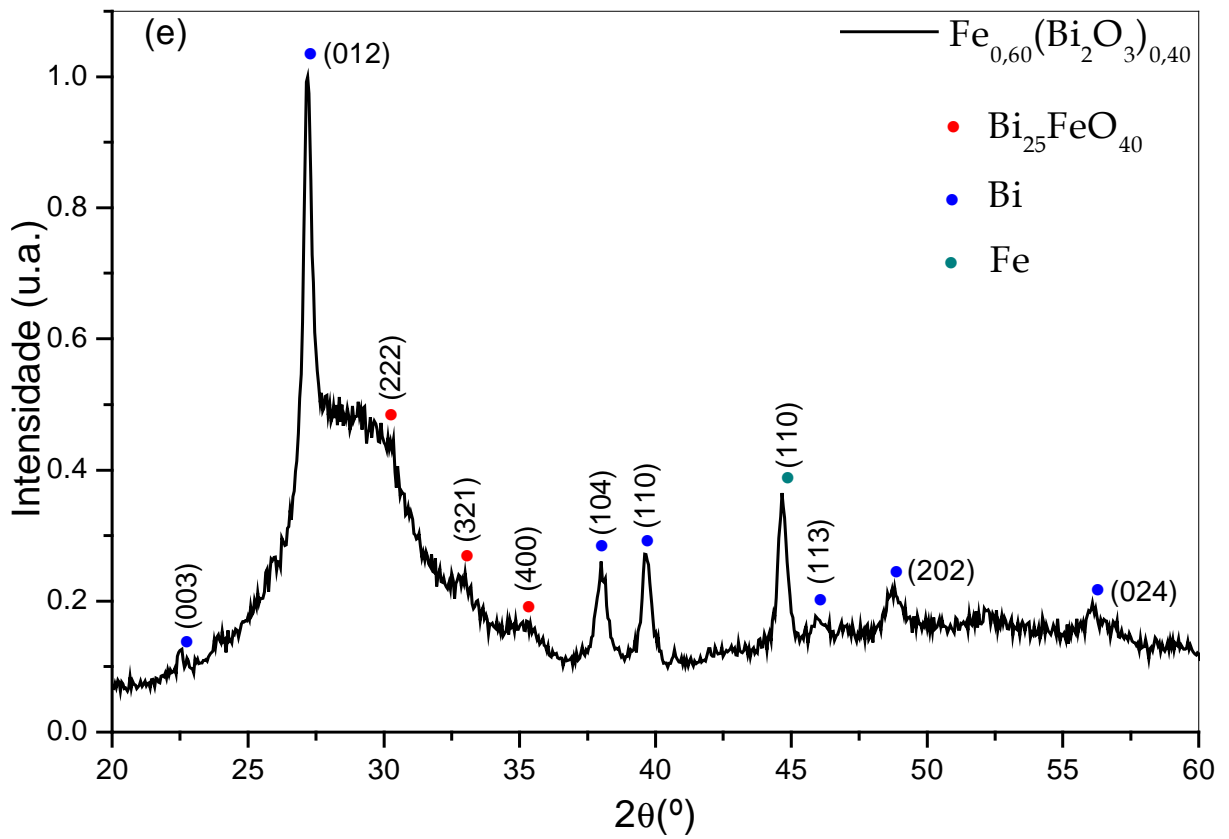
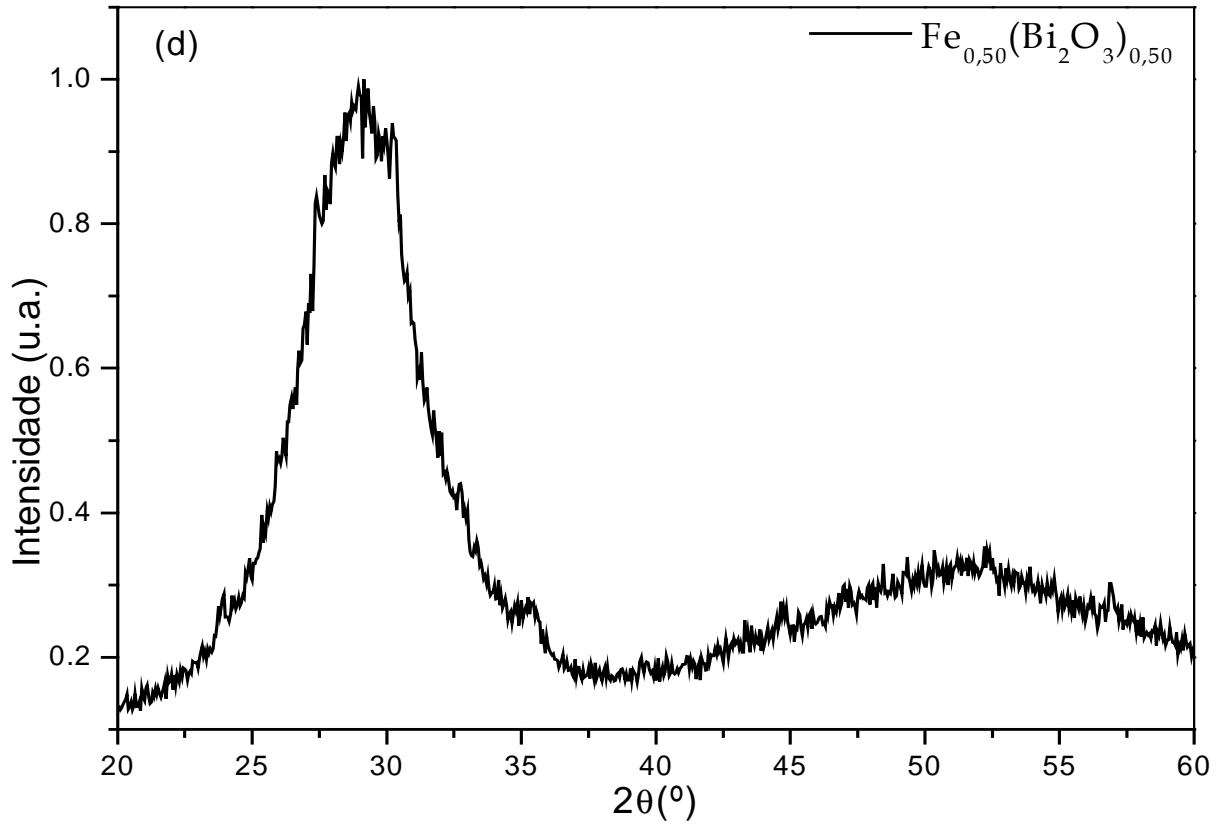
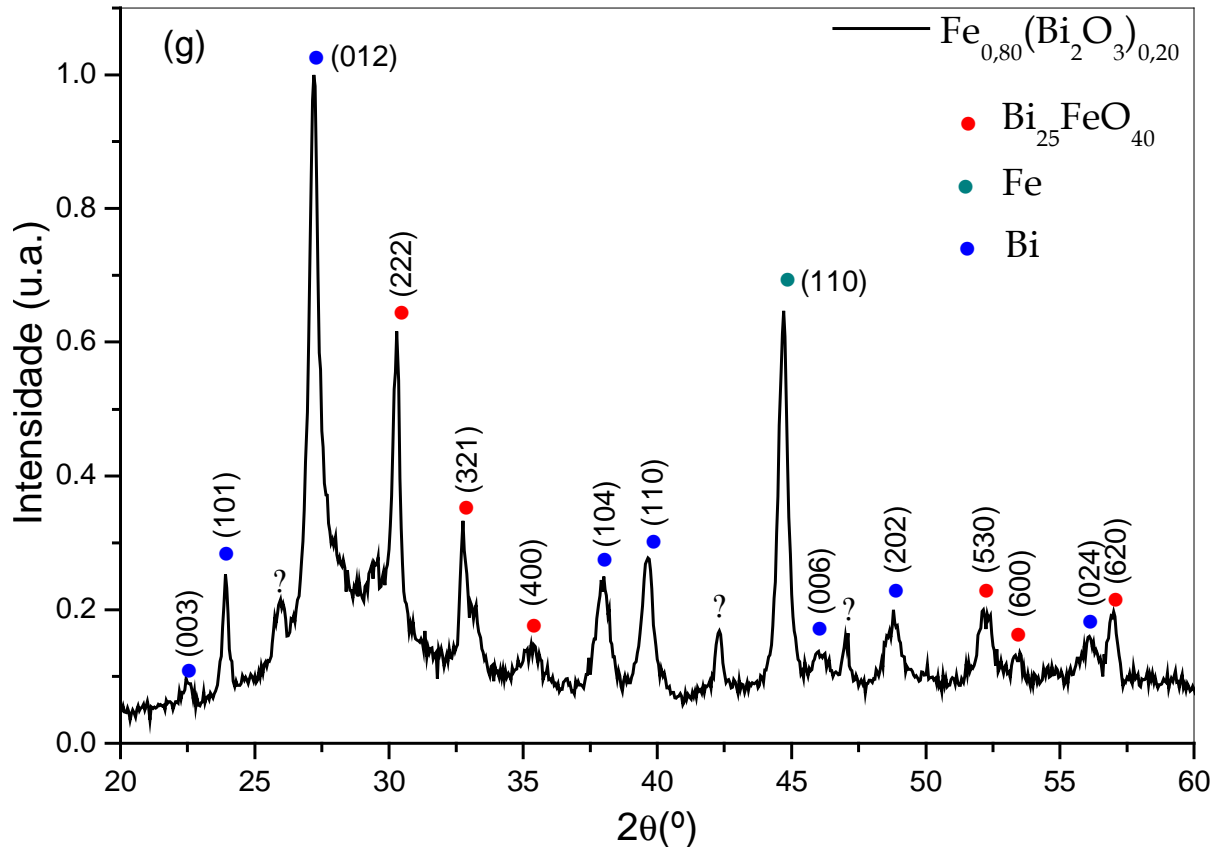
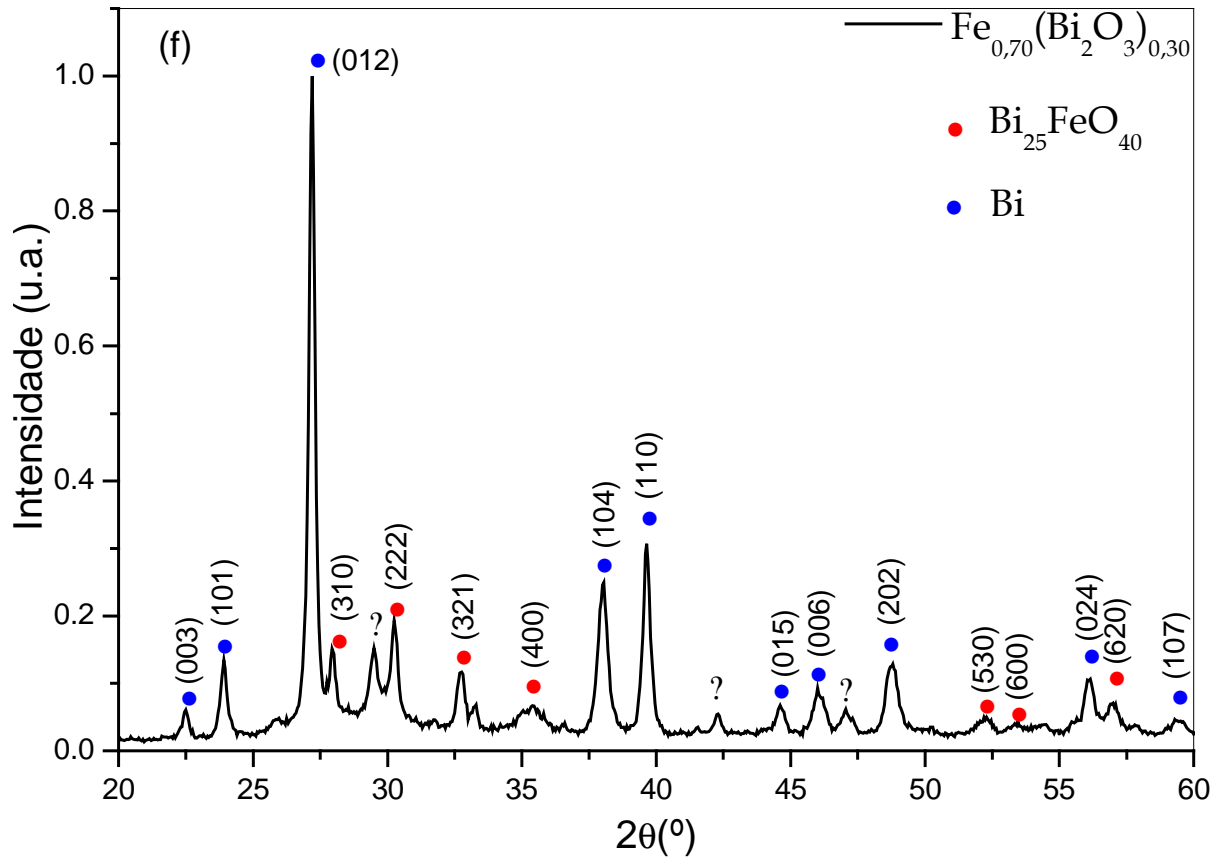


Figura 4.1: Difratogramas de raios X das amostras $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ moídas, $x = 0,20$ (a); $x = 0,30$ (b); $x = 0,40$ (c); $x = 0,50$ (d); $x = 0,60$ (e); $x = 0,70$ (f) e $x = 0,80$ (g).







Para o primeiro difratograma apresentado, referente à amostra $\text{Fe}_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$ (figura 4.1-(a)), identificou-se a presença predominante da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ e alguns picos de menor intensidade referentes a fase BiFeO_3 . Para as amostras de $\text{Fe}_{0,30}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,70}$ e $\text{Fe}_{0,40}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,60}$, representadas pelas figuras 4.1- (b) e (c), observa-se as mesmas fases do difratograma anterior, contudo, há um aumento na intensidade dos picos da fase BiFeO_3 . Já, o difratograma de $\text{Fe}_{0,50}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,50}$ (figura 4.1-(d)), revela uma estrutura fortemente desordenada, a qual pode estar associada a nanoestruturação do sistema e/ou a uma fração tipo amorfo. A figura 4.1-(e), que representa a amostra $\text{Fe}_{0,60}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,40}$, apresenta picos de reflexão atribuídos as fases do Fe, do $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ e predominante picos de Bi.

A presença do precursor Fe não foi detectada na amostra $\text{Fe}_{0,70}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,30}$ (figura 4.1-(f)), a qual apresenta apenas as fases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ e Bi. É importante salientar que, neste caso, o sistema apresenta-se mais cristalino que o anterior e observa-se também a predominância de picos de Bi. Por outro lado, os picos referentes à fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ mostram-se mais definidos e em maior quantidade. Para o difratograma da amostra de $\text{Fe}_{0,80}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,20}$, representado pelo figura 4.1-(g), três fases são observadas: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, Bi e Fe.

Por fim, com o objetivo de observar a reprodutibilidade do resultado para a amostra $\text{Fe}_{0,50}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,50}$, uma nova amostra foi submetida a moagem nas mesmas condições da amostra anterior. O difratograma desta amostra refeita é representado pela figura 4.2. Observa-se no mesmo, que o resultado não se repetiu, apesar de os picos obtidos não estarem definidos de forma cristalina. Estão presentes nesta amostra as fases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, Bi e Fe. Pode-se dizer que este difratograma é semelhante ao apresentado na figura 4.1-(e).

Assim, com relação à fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, o que se observa é sua predominância para a amostra com concentração de 20% Fe. Entretanto, em todos os outros difratogramas apresentados, esta fase é encontrada.

Para a fase BiFeO_3 , percebe-se um aumento na intensidade dos seus picos de reflexão até a amostra com concentração de 40% de Fe. Entretanto, a partir da amostra $\text{Fe}_{0,50}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,50}$, esta fase não é mais observada. A seguir, a figura 4.3 ilustra todas as amostras apresentadas anteriormente, sendo possível observar a evolução das mesmas.

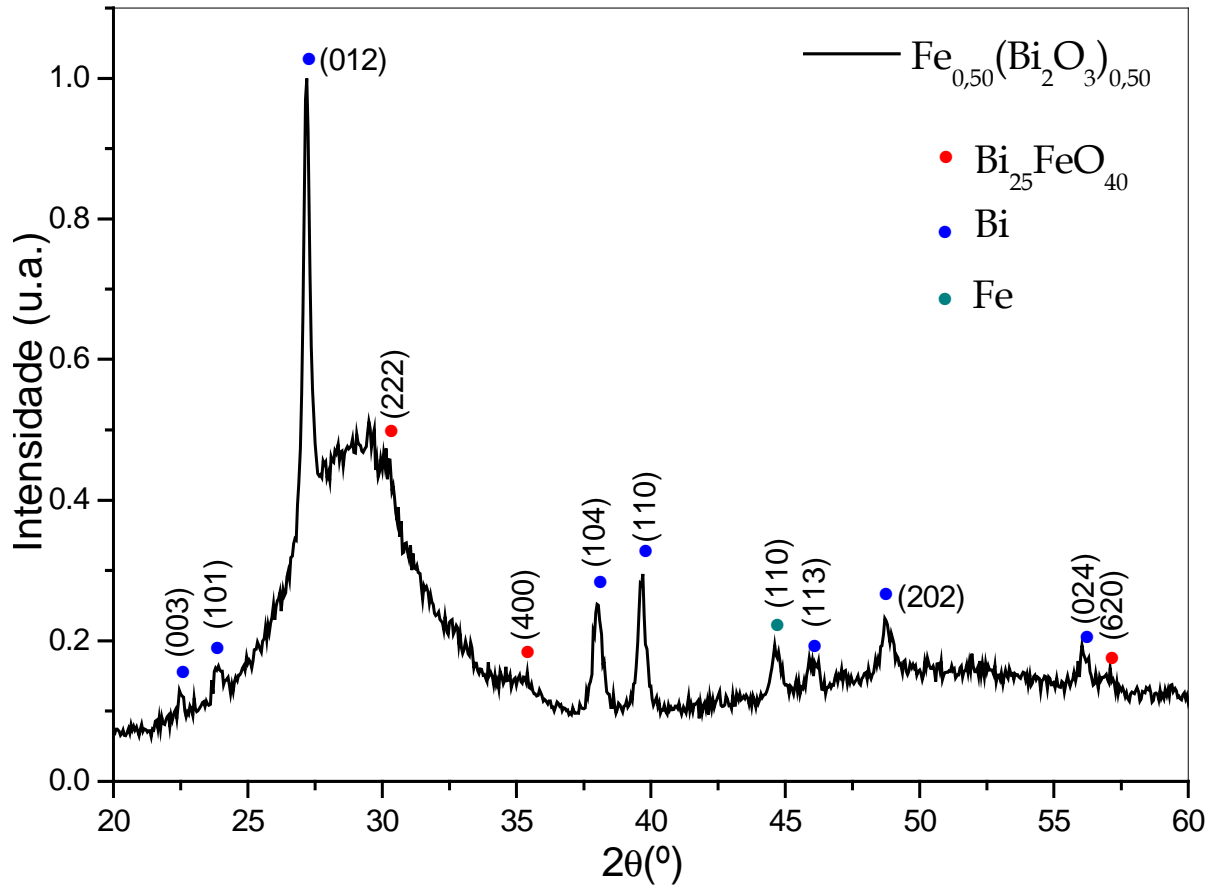


Figura 4.2: Difratograma de raios X da amostra $\text{Fe}_{0,50}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,50}$, refeita.

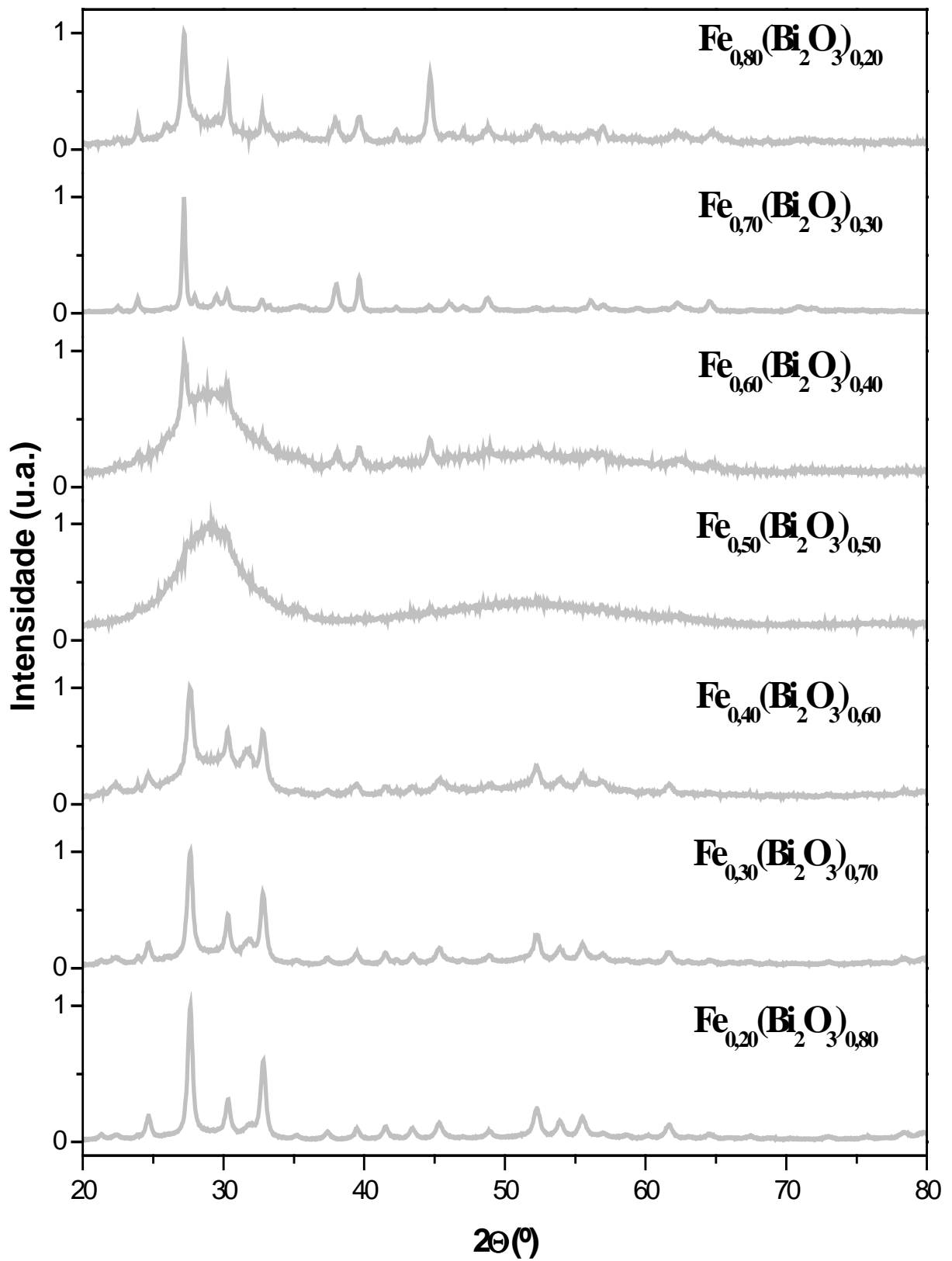
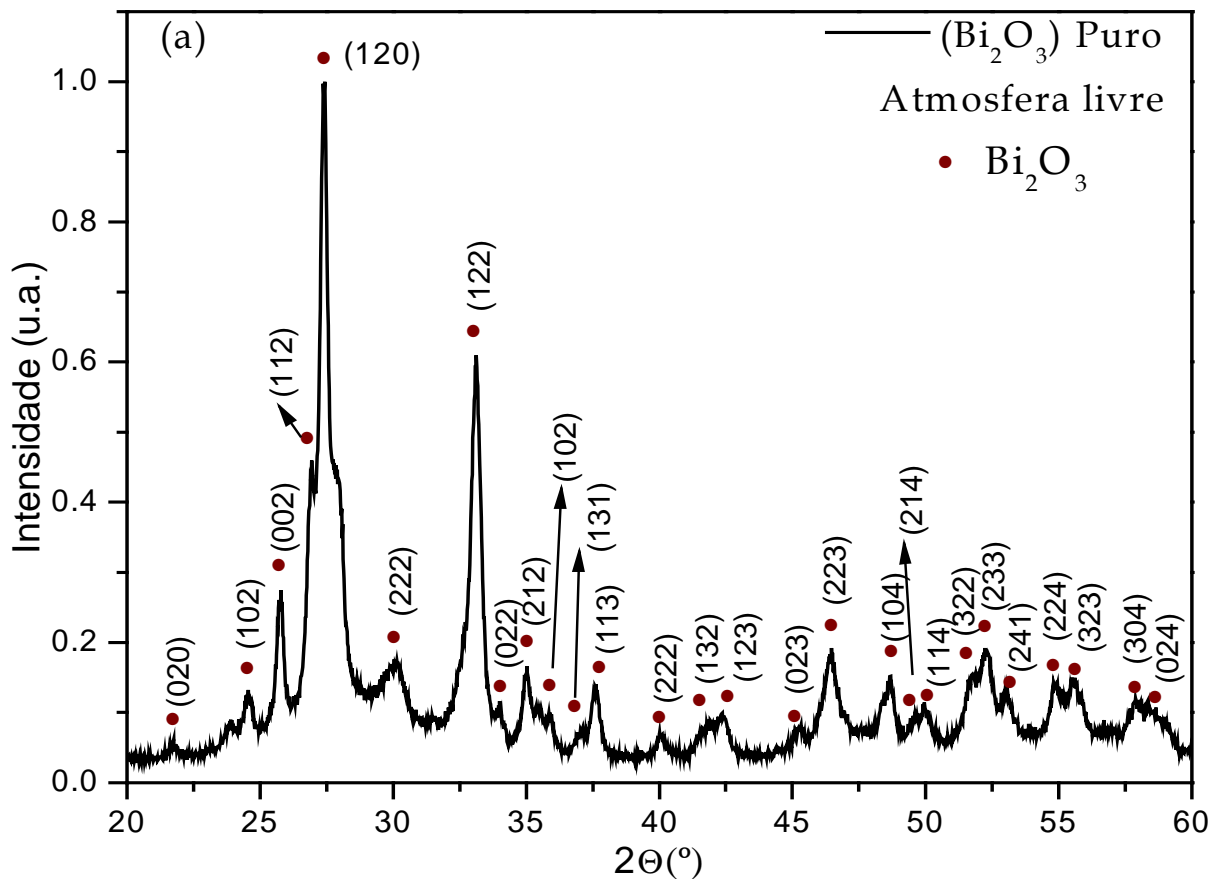


Figura 4.3: Gráfico geral de todos os difratogramas apresentados anteriormente.

4.1.2 Amostras obtidas pela moagem através do moinho Spex

Ao utilizar o moinho pulverisette obteve-se uma maior concentração da fase desejada (γ - Bi_2O_3) para $x = 0,20$, entretanto, o tempo gasto para a moagem era longo (24 horas), assim, optou-se pela preparação de uma série de amostras do tipo $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, sendo $0 \leq x \leq 0,30$, utilizando-se o moinho Spex. O tempo de moagem foi mantido constante em 6 horas e a razão massa do pó – massa das esferas, também mantida constante, foi de 1:10 com intervalos de 10 minutos a cada 1 hora de moagem. Neste caso, utilizou-se atmosfera livre e inerte. Os difratogramas apresentados a seguir ilustram esta série:



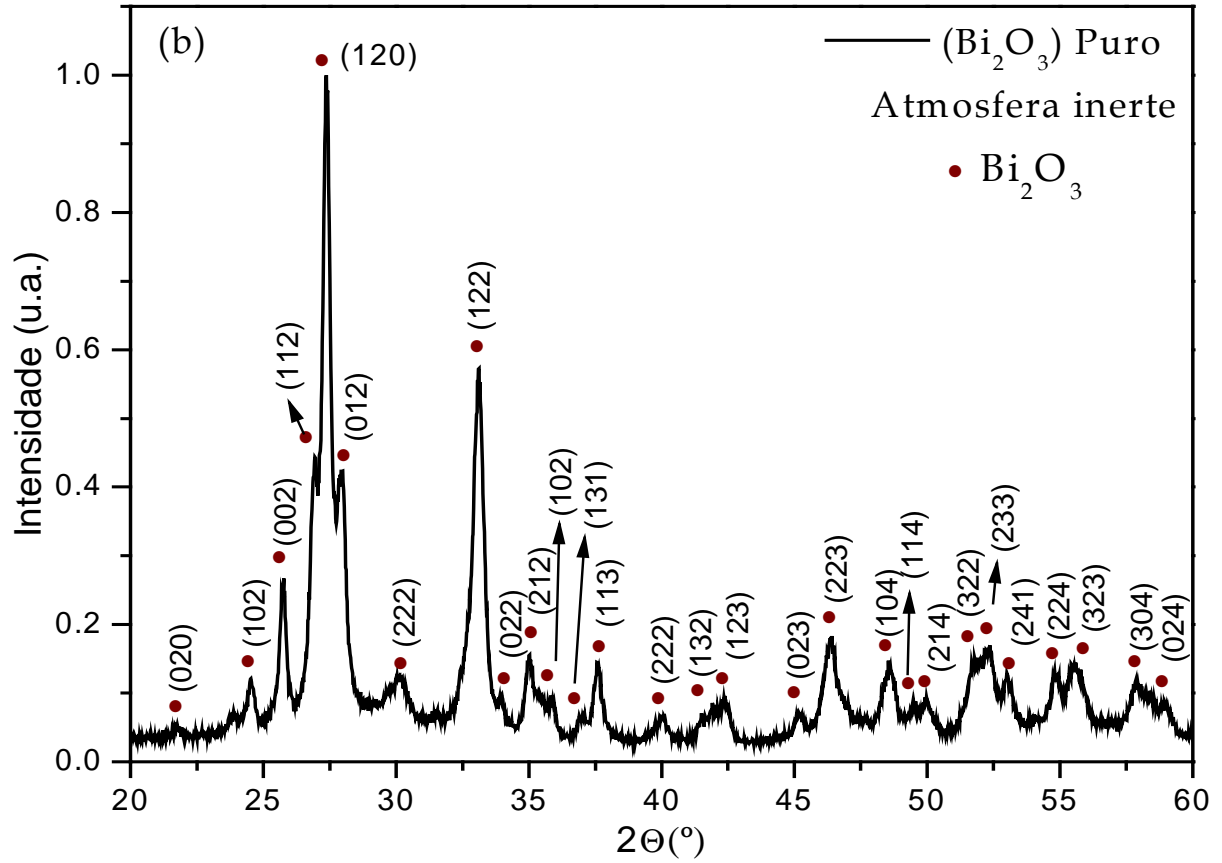
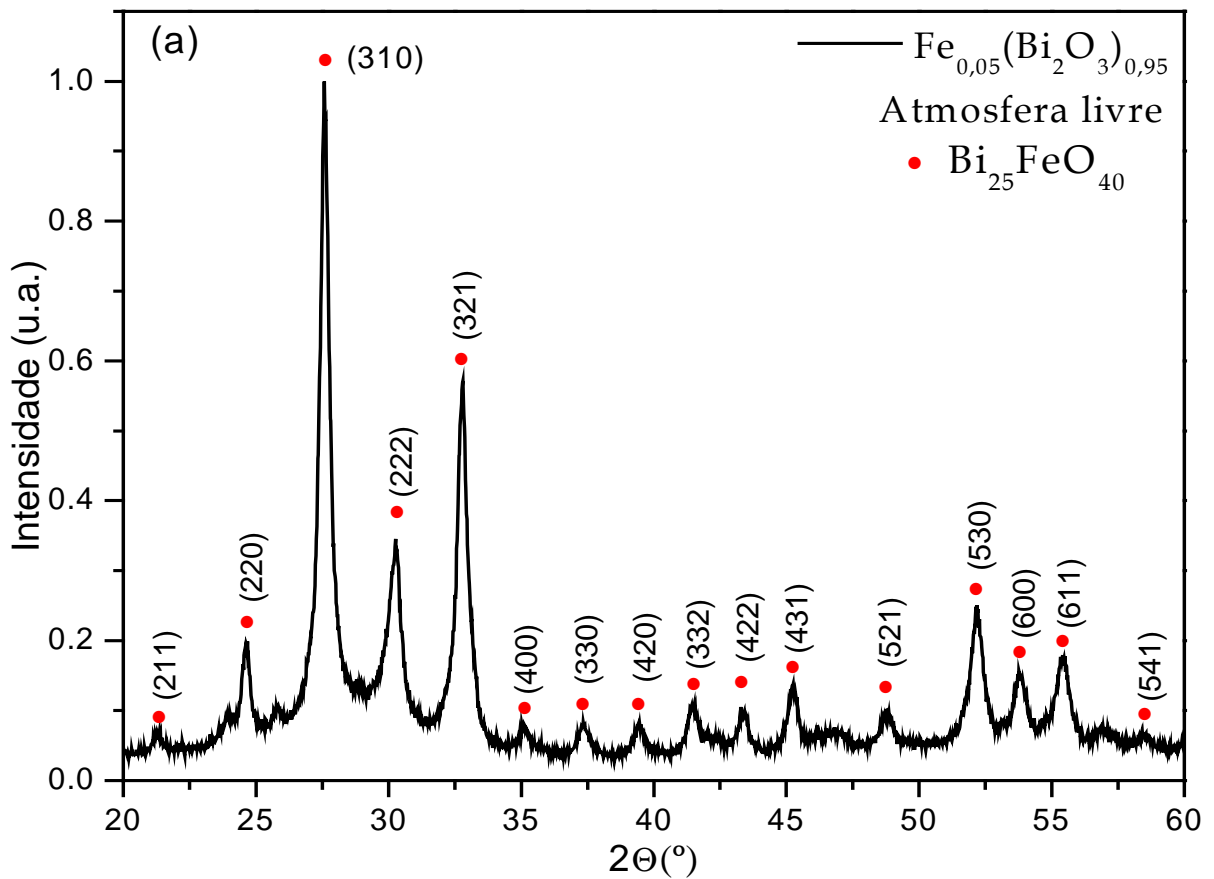


Figura 4.4: Bismuta pura: (a) moída em atmosfera livre; (b) moída em atmosfera inerte.



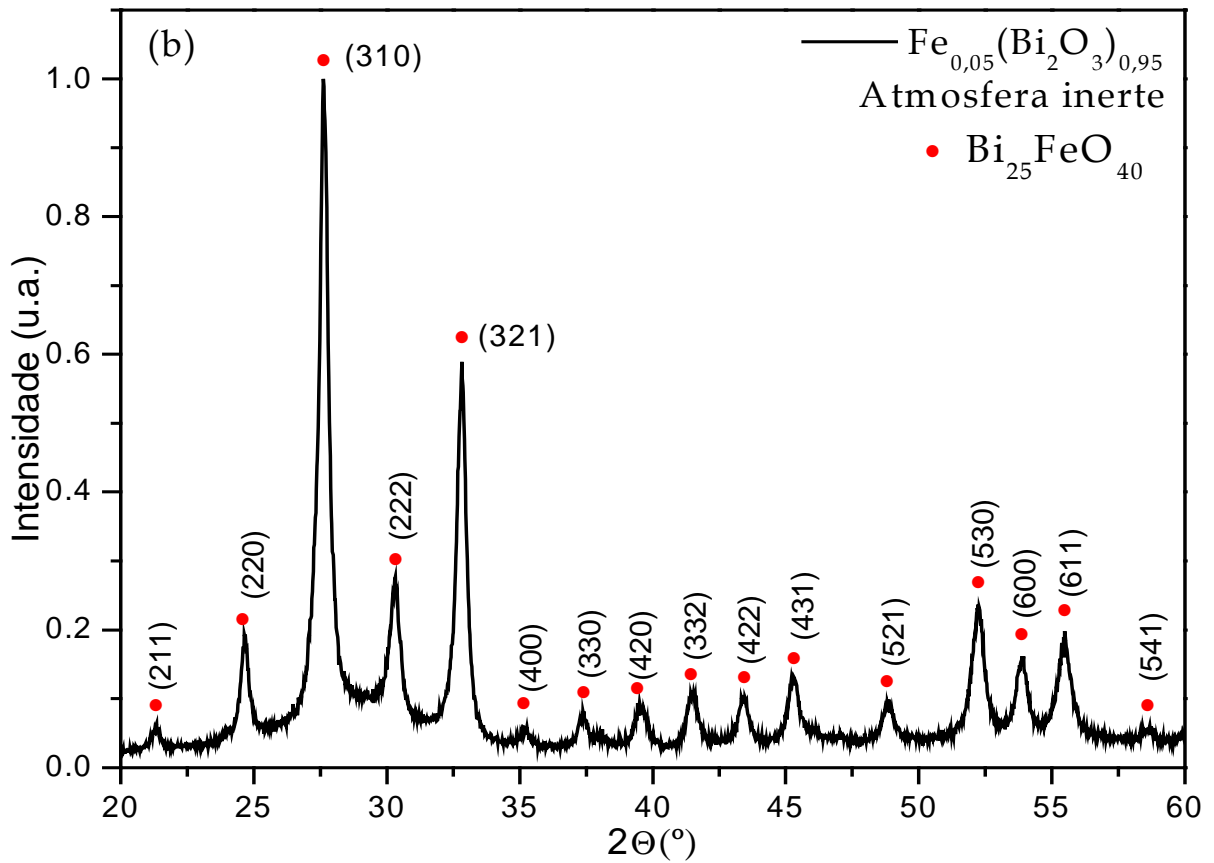
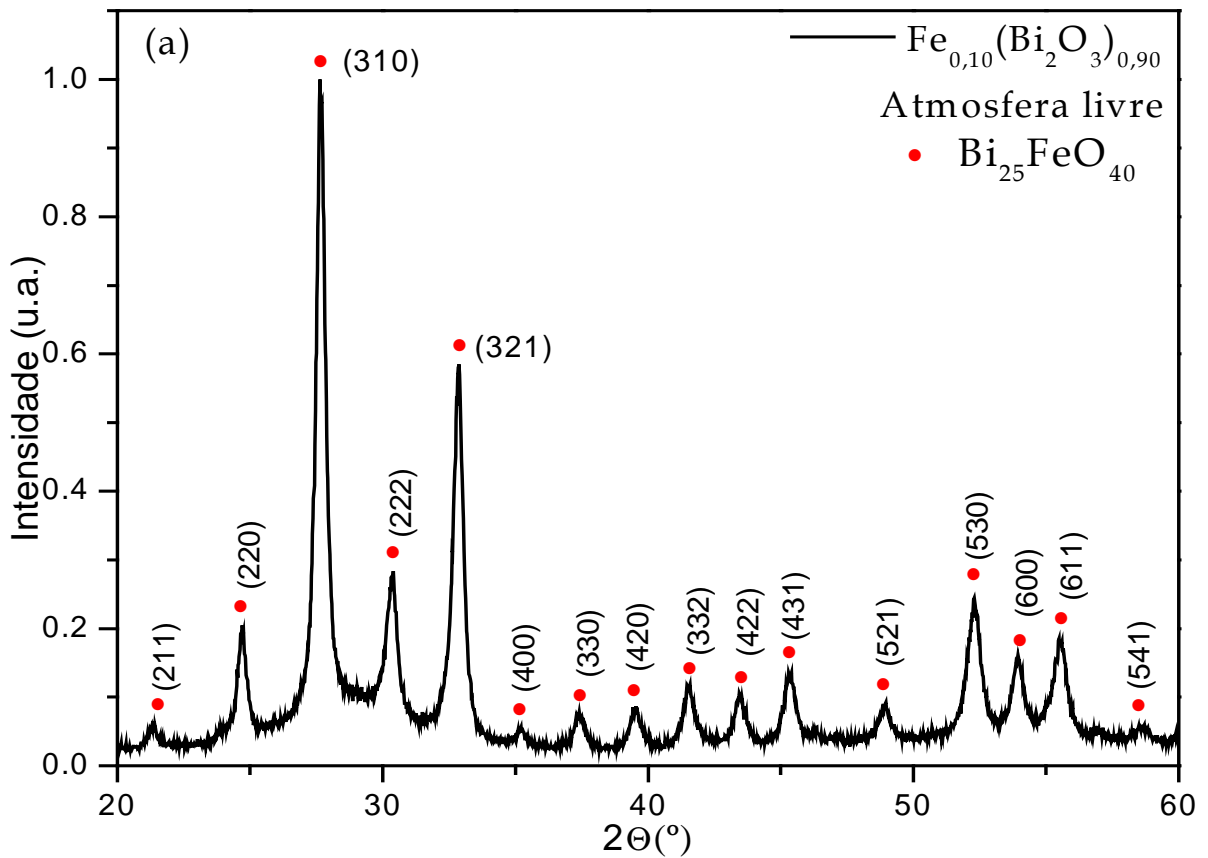


Figura 4.5: $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, com $x = 0,05$: (a) moída em atmosfera livre; (b) moída em atmosfera inerte.



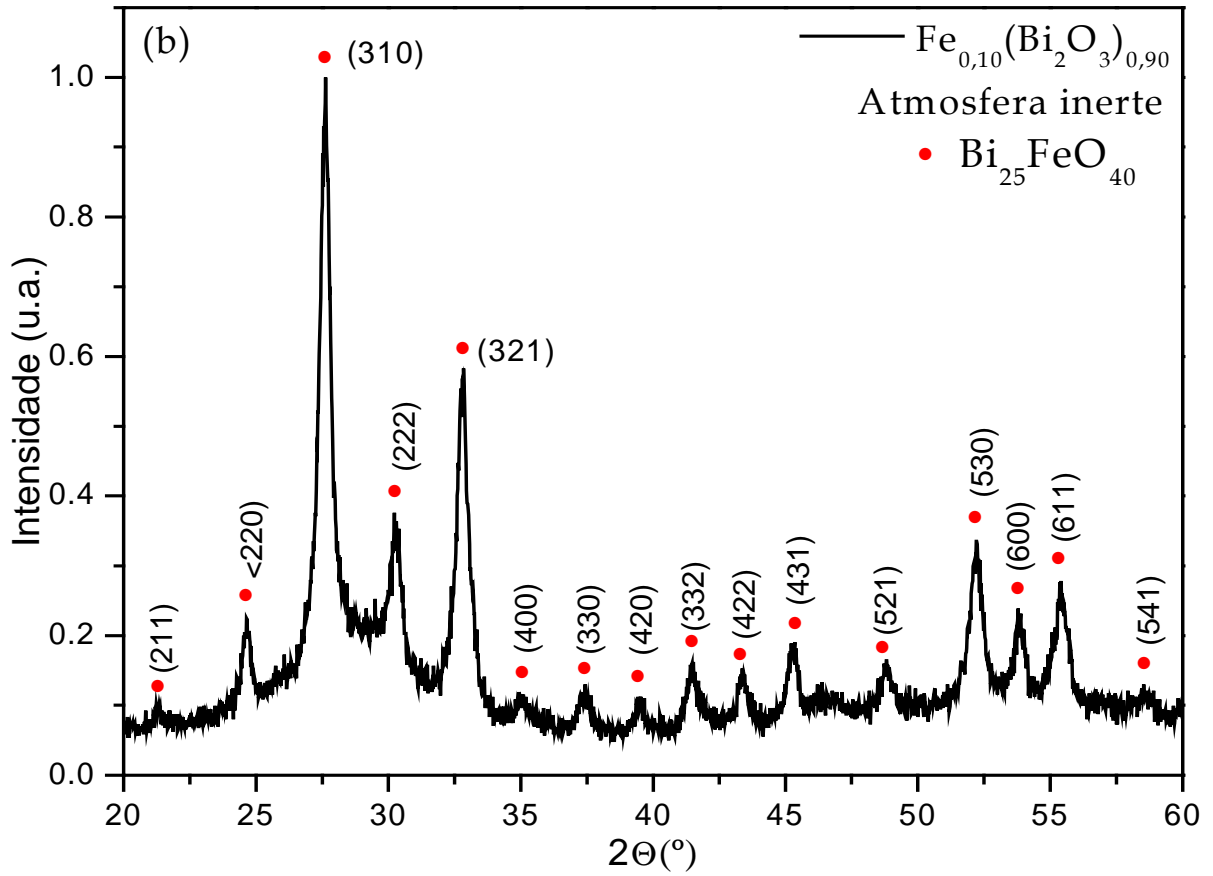
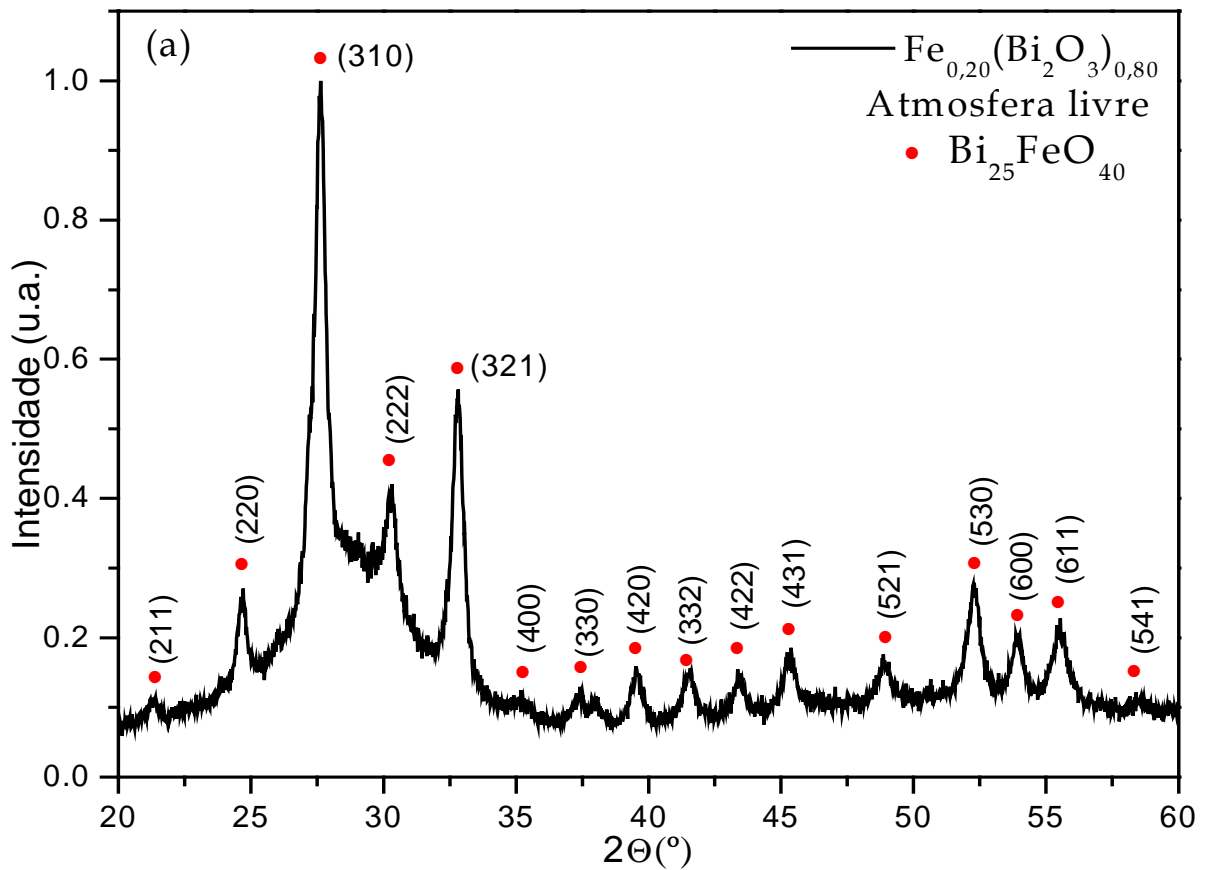


Figura 4.6: $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, com $x = 0,10$: (a) moída em atmosfera livre; (b) moída em atmosfera inerte.



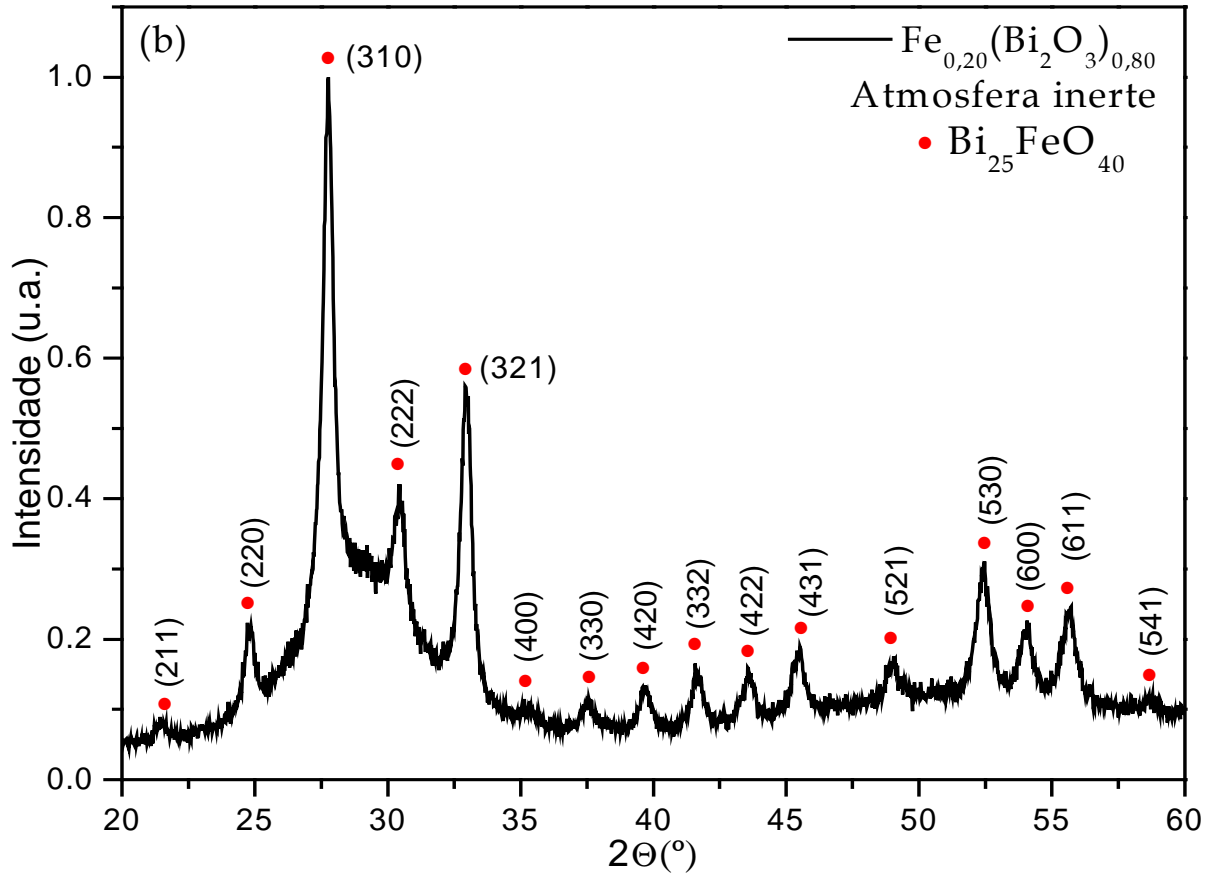
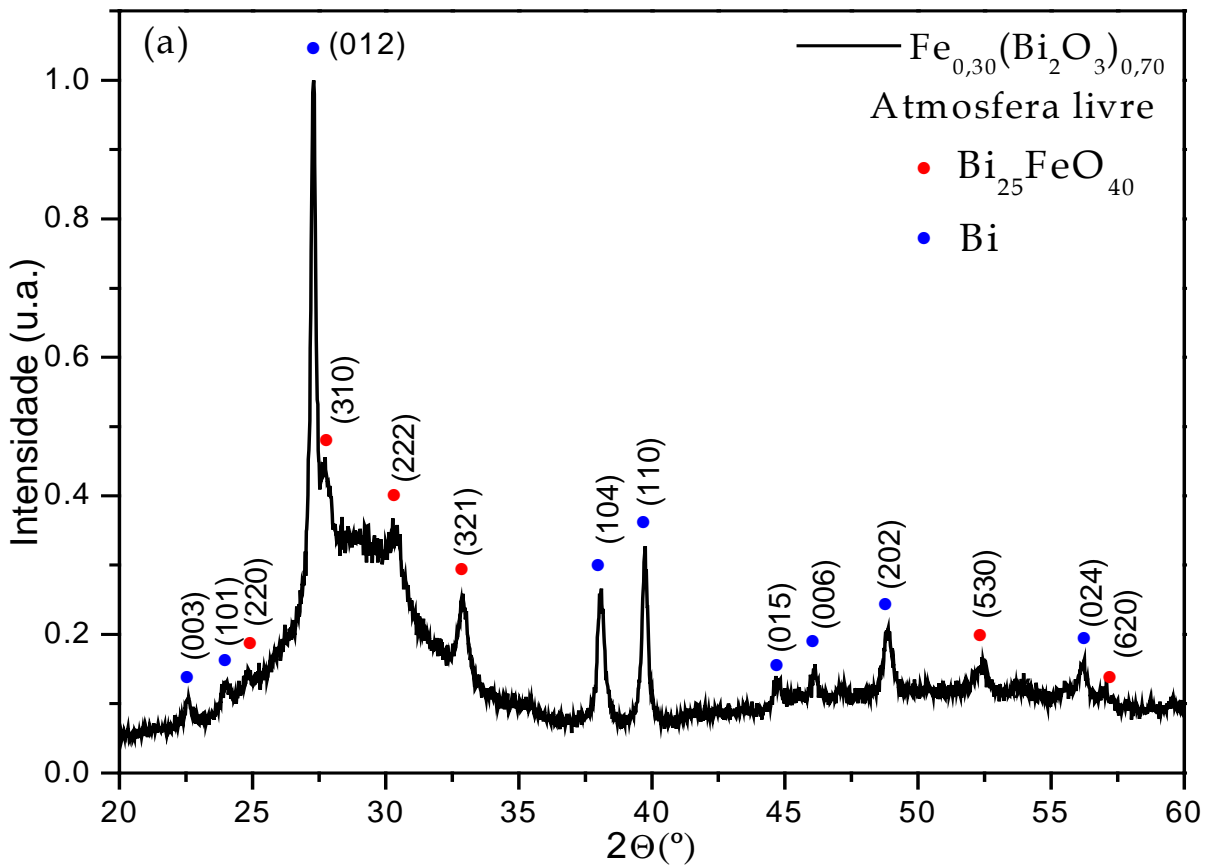


Figura 4.7: $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, com $x = 0,20$: (a) moída em atmosfera livre; (b) moída em atmosfera inerte.



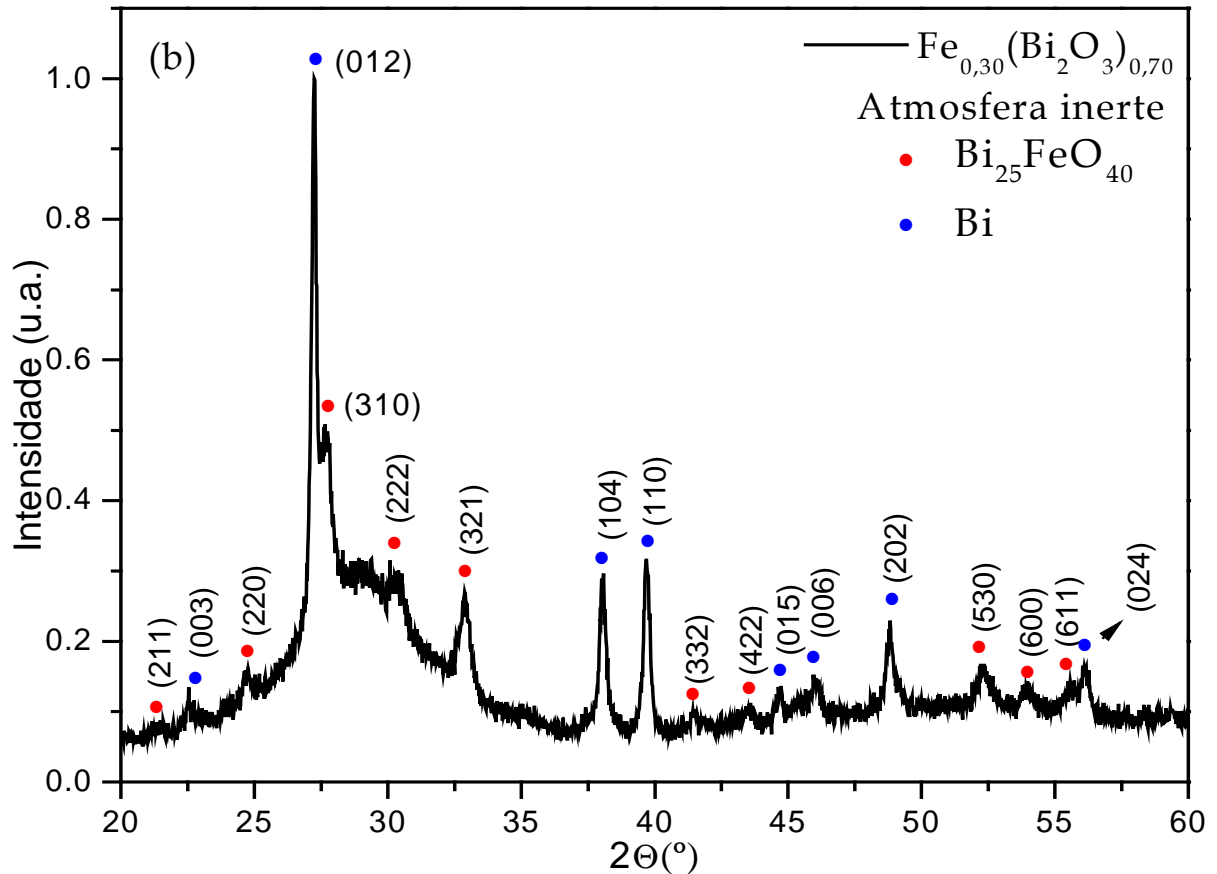


Figura 4.8: $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, com $x = 0,30$: (a) moída em atmosfera livre; (b) moída em atmosfera inerte.

O difratograma apresentado na figura 4.4, representa uma amostra pura de bismuta (Bi_2O_3), moída em ar (a), e outra moída em argônio (b). É possível observar a princípio, que não houve contaminação por parte do vaso de moagem, isto porque, os picos identificados em ambos difratogramas acusam somente a presença do precursor. Com a adição de Fe ao sistema na proporção de $\text{Fe}_{0,05}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,95}$, identifica-se somente os picos da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (figura 4.5 – (a) e (b)), para a amostra moída em ar e também para a amostra moída em argônio. O mesmo acontece com a amostra de $\text{Fe}_{0,10}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,90}$ representado pelos difratogramas da figura 4.6. Nele, novamente identifica-se os picos da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, não apresentando diferenças com relação a atmosfera de moagem.

Para o difratograma da amostra $\text{Fe}_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$, representado pela figura 4.7, identificam-se somente os picos da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, diferentemente da amostra, com as mesmas proporções, moída através do moinho Pulverisette, que apresenta também a fase BiFeO_3 . O resultado desta amostra é o mesmo para moagem em ar e argônio. Por fim, difratograma da figura 4.8, pertencente a amostra de 30% de Fe e 70% de Bi_2O_3 , mostrou um

resultado diferente dos anteriores, apresentando também picos de Bi e não somente a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Em comparação com o difratograma da mesma amostra moída pelo moinho Pulverisette, percebe-se que a mesma não apresenta a fase BiFeO_3 como encontrada anteriormente.

Assim, pode-se dizer que é possível obter a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ pura, com proporções de Fe variadas, mas em pequenas quantidades, como é possível observar através dos difratogramas apresentados anteriormente. Percebe-se também, que a moagem em atmosferas distintas, neste caso, não proporcionam modificações significativas. A figura 4.9, ilustra todos os difratogramas apresentados anteriormente, referentes às amostras moídas pelo moinho Spex.

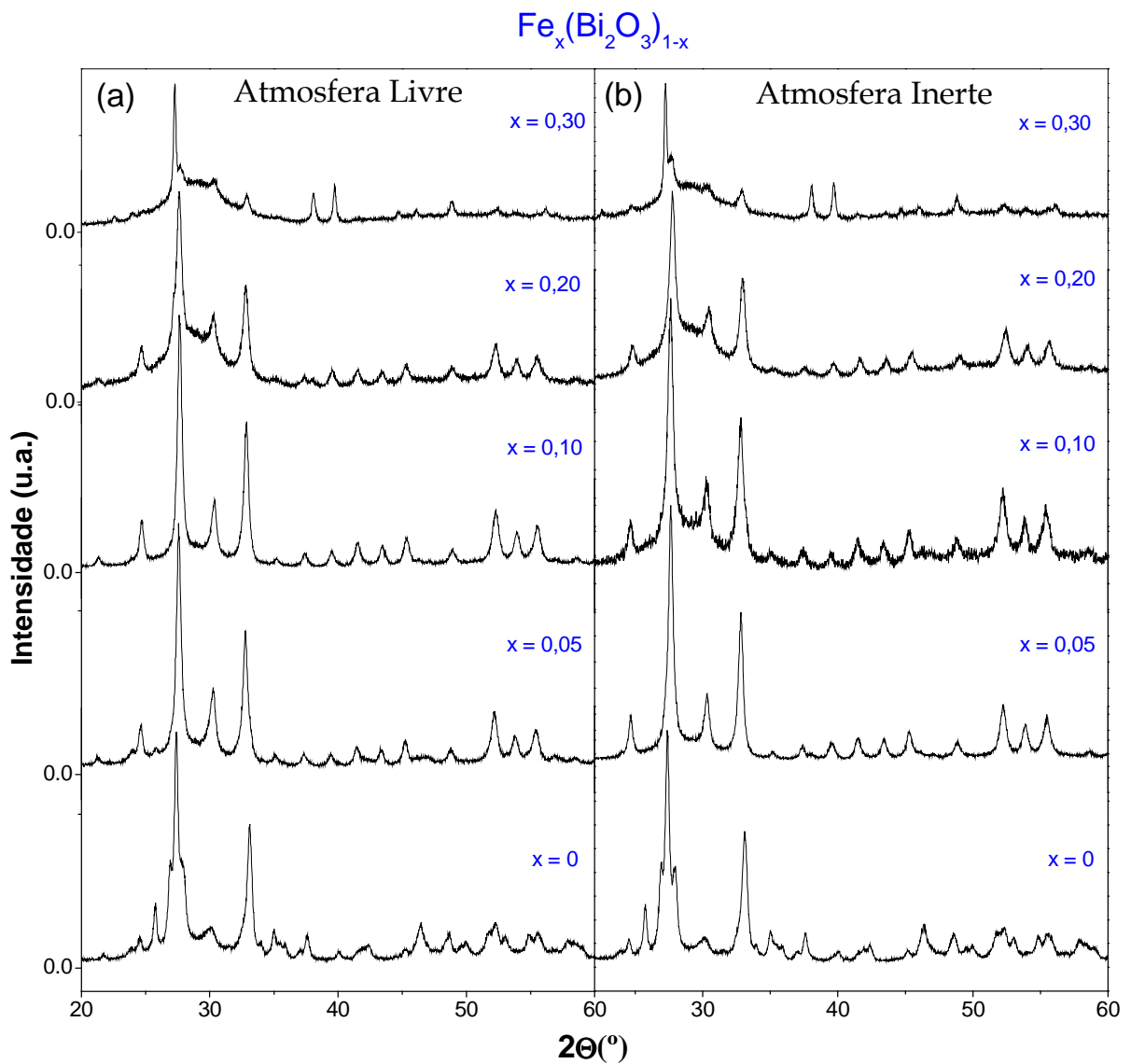


Figura 4.9: Gráfico geral de todos os difratogramas das amostras moídas através do moinho Spex: (a) moído em atmosfera livre; (b) moída em atmosfera inerte.

4.2 ESPECTROS MÖSSBAUER

Foram caracterizadas amostras do tipo $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x = 0,50$ e $x = 0,60$), moídas através do moinho Pulverisette, via espectroscopia Mössbauer. É importante ressaltar que, a amostra $\text{Fe}_{0,50}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,50}$ caracterizada é referente à amostra que foi refeita. A figura 4.10 apresenta os espectros obtidos, sendo, $x = 0,50$ (a) e $x = 0,60$ (b). A tabela 6 apresenta todos os parâmetros hiperfinos.

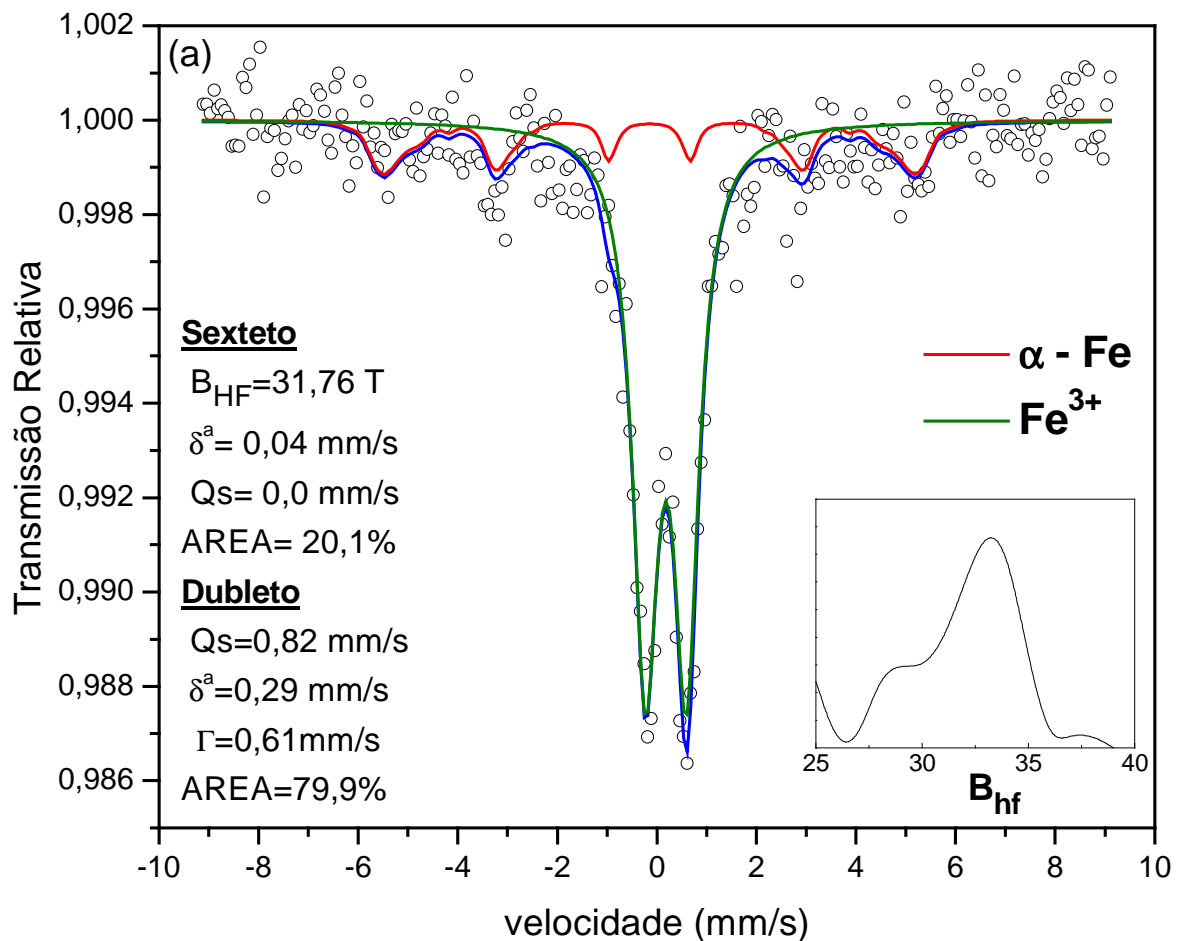
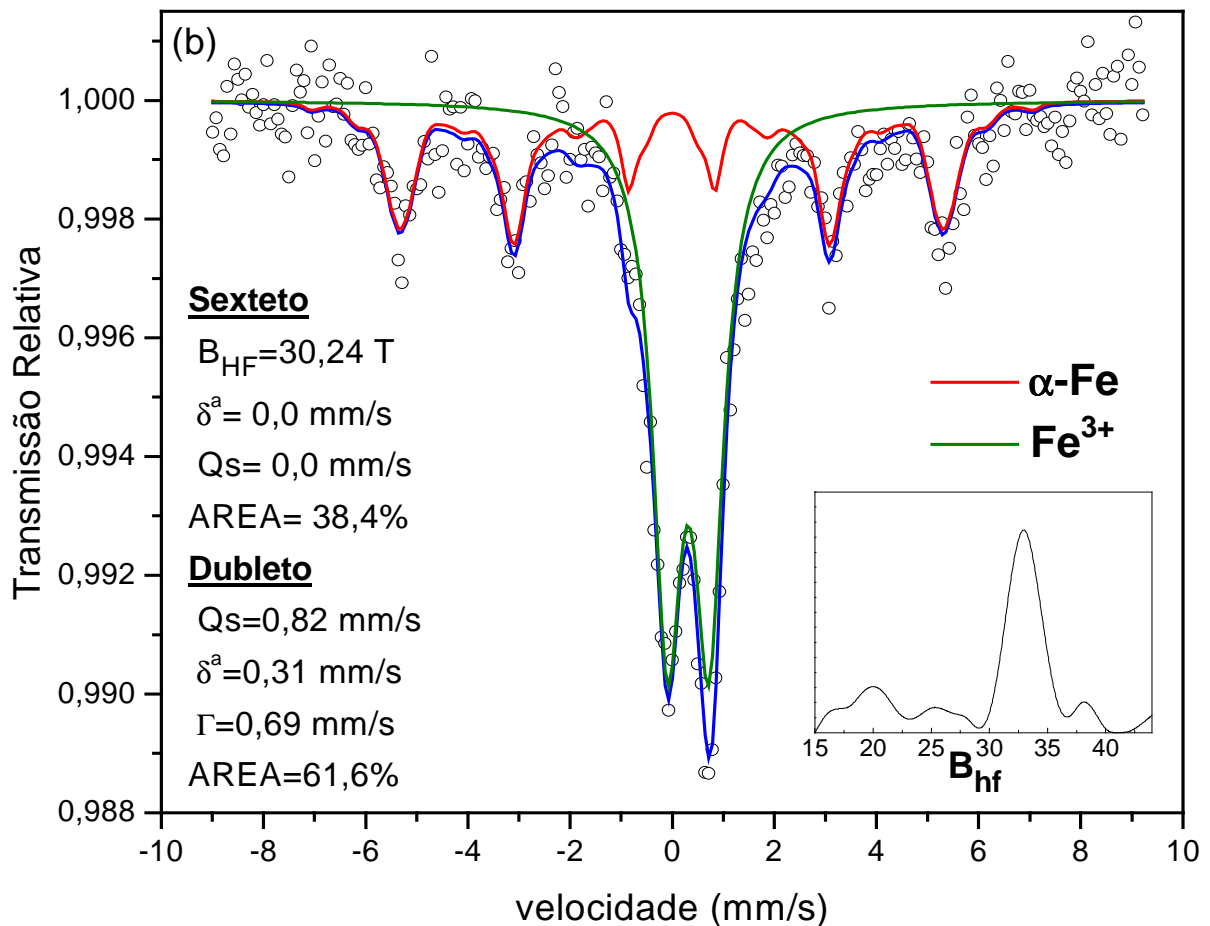


Tabela 6: Parâmetros hiperfinos, referentes aos espectros Mossbauer.

| AMOSTRA | SUBSPECTRO | B_{hf} (T) | Q_s (mm/s) | δ^a (mm/s) | Γ (mm/s) | Área (%) |
|-----------------------------|------------|-----------------|-----------------|----------------------|--------------------|-------------|
| $Fe_{0,50}(Bi_2O_3)_{0,50}$ | Sexteto | 31,76 | 0,0 | 0,04 | - | 20,1 |
| | Dubleto | - | 0,82 | 0,29 | 0,61 | 79,9 |
| $Fe_{0,60}(Bi_2O_3)_{0,40}$ | Sexteto | 30,24 | 0,0 | 0,0 | - | 38,4 |
| | Dubleto | - | 0,82 | 0,31 | 0,69 | 61,6 |

**Figura 4.10:** Espectros Mossbauer das amostras $Fe_x(Bi_2O_3)_{1-x}$, onde $x = 0,50$ (a) e $x = 0,60$ (b).

Os espectros obtidos foram ajustados com dois subspectros, sendo um sexteto (α -Fe) e um dubleto relativo à fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, em conformidade com os resultados obtidos nos difratogramas de raios X. É possível observar que a área do subspectro referente aos sextetos, sofre um aumento com relação ao aumento da proporção de Fe ao sistema. A figura 4.11 apresenta os espectros de maneira geral.

Por fim, estamos propondo que os parâmetros hiperfinos encontrados referem-se à fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, visto que não há relatos destes parâmetros na literatura.

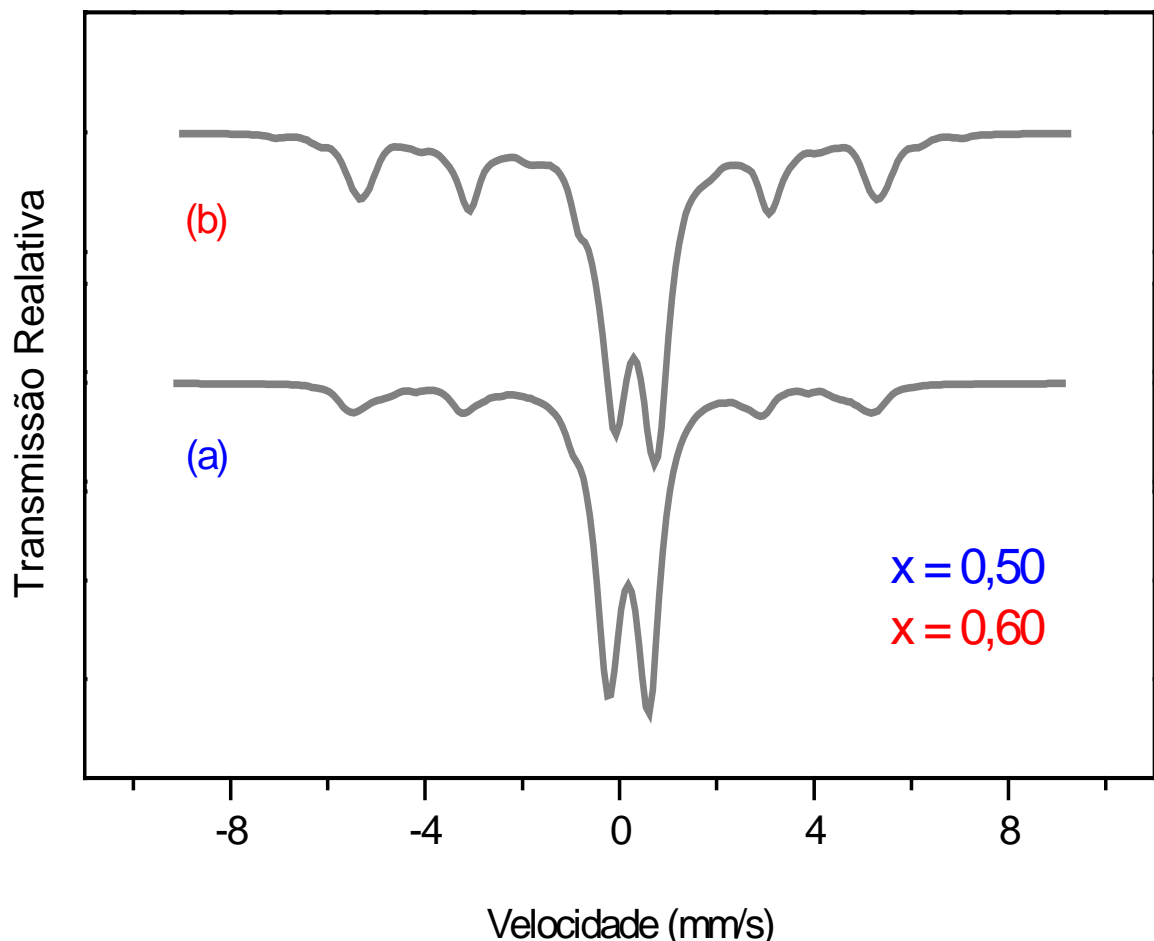


Figura 4.11: Gráfico geral dos espectros Mossbauer.

4.3 MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO

As medidas de magnetização versus campo magnético nas amostras do sistema $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, onde $0,20 \leq x \leq 0,60$, moídos através do moinho Pulverisette foram realizadas utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante. A figura 4.12 ilustra de modo geral essas curvas e a figura 4.13 apresenta o comportamento do sistema com relação à magnetização em 10 kOe e a concentração de Fe utilizado nas amostras.

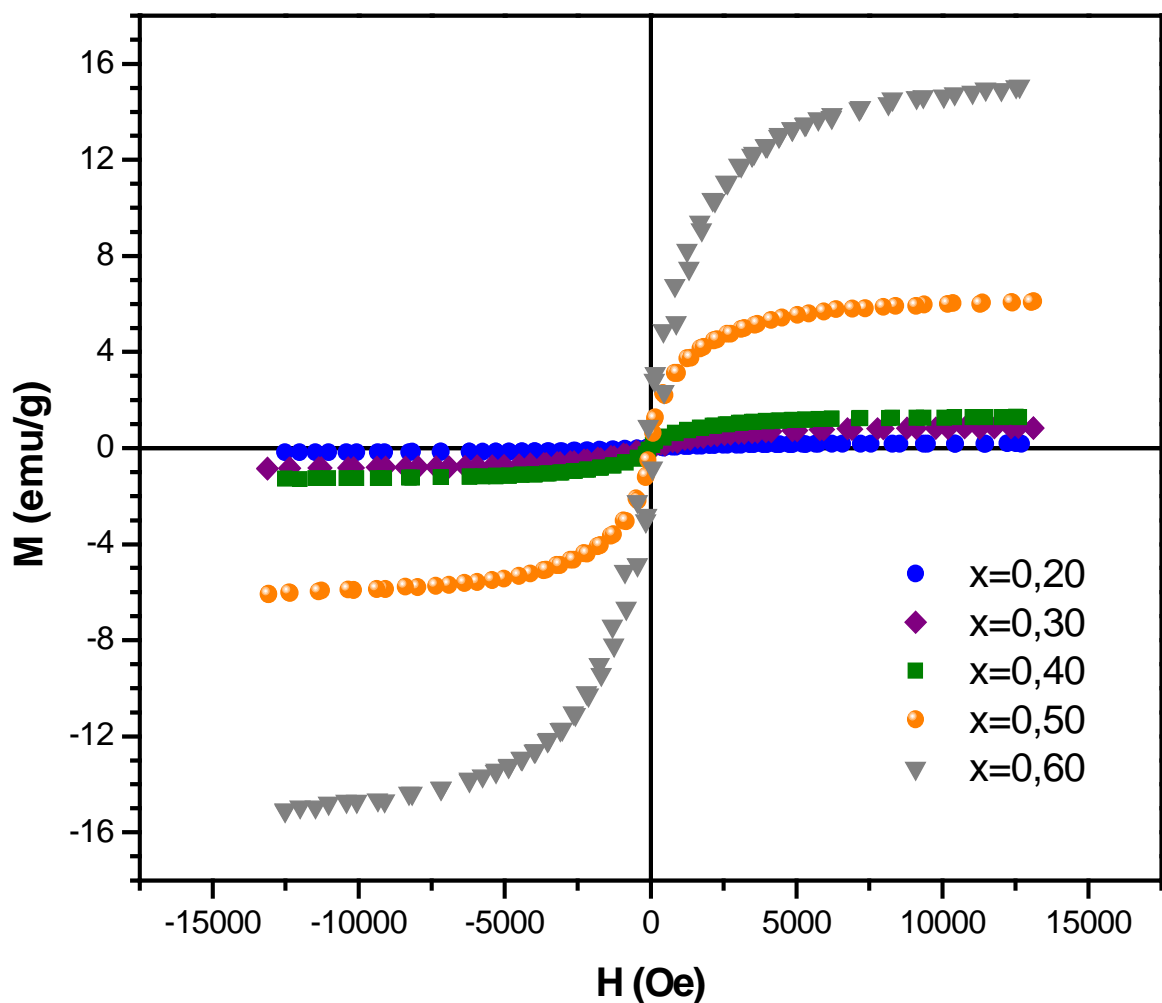


Figura 4.12: Gráfico das curvas de histerese do sistema $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$.

Com relação às curvas de histerese apresentadas, são características de sistemas que exibem superparamagnetismo juntamente com uma pequena fração de ferromagnetismo. Já com respeito à curva de magnetização pela concentração de ferro (figura 4.13), observa-se

que há um aumento da magnetização com relação à concentração nominal inicial do precursor ferro, como esperado.

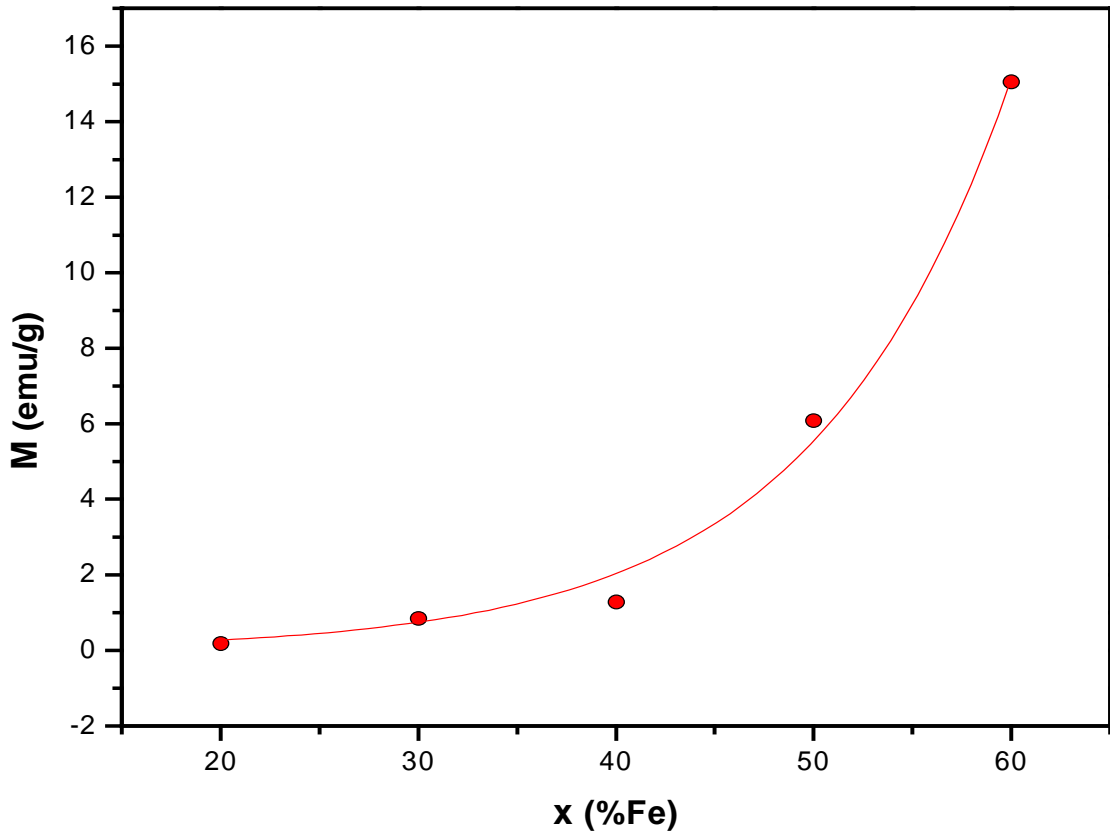


Figura 4.13: Curva da magnetização em 10 kOe com relação à concentração de Fe do sistema.

4.4 CURVAS DO SISTEMA DE TERMOELETTRORESISTOMETRIA

Realizou-se medidas via termoeletroresistometria, com amostras que apresentaram somente a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, isto é, as amostras do sistema $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, onde $0,05 \leq x \leq 0,20$, moídas através do moinho Spex, para as duas atmosferas de moagem testadas. É importante salientar que se utiliza a equação 3.11, apresentada no capítulo 3, para a construção dos gráficos que demonstram a sensibilidade do sistema. As figuras a seguir ilustram todas as curvas obtidas.

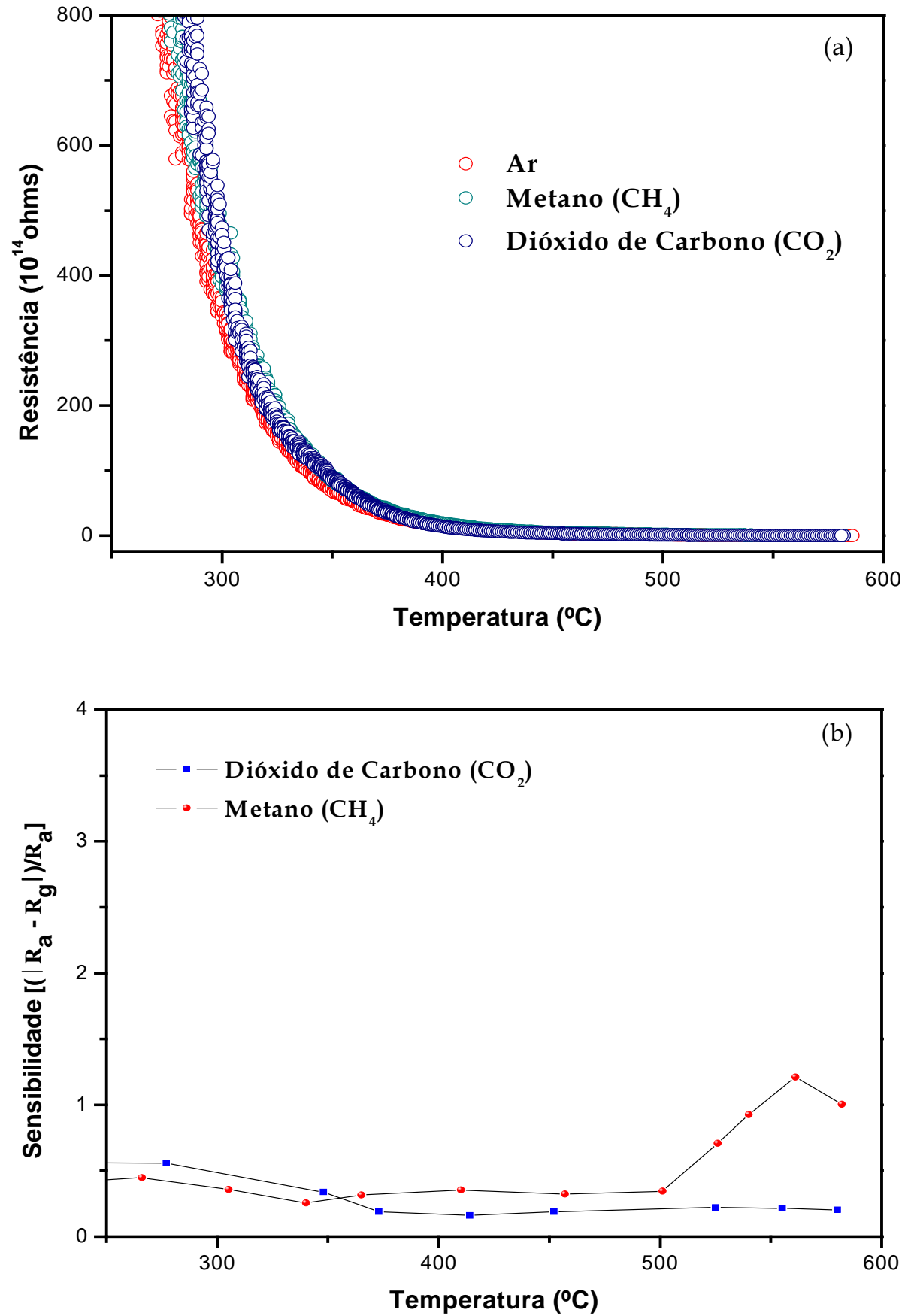


Figura 4.14: Gráfico de $R \times T$ da amostra $\text{Fe}_{0.05}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}$: (a) moída em ar; (b) respectiva curva de sensibilidade.

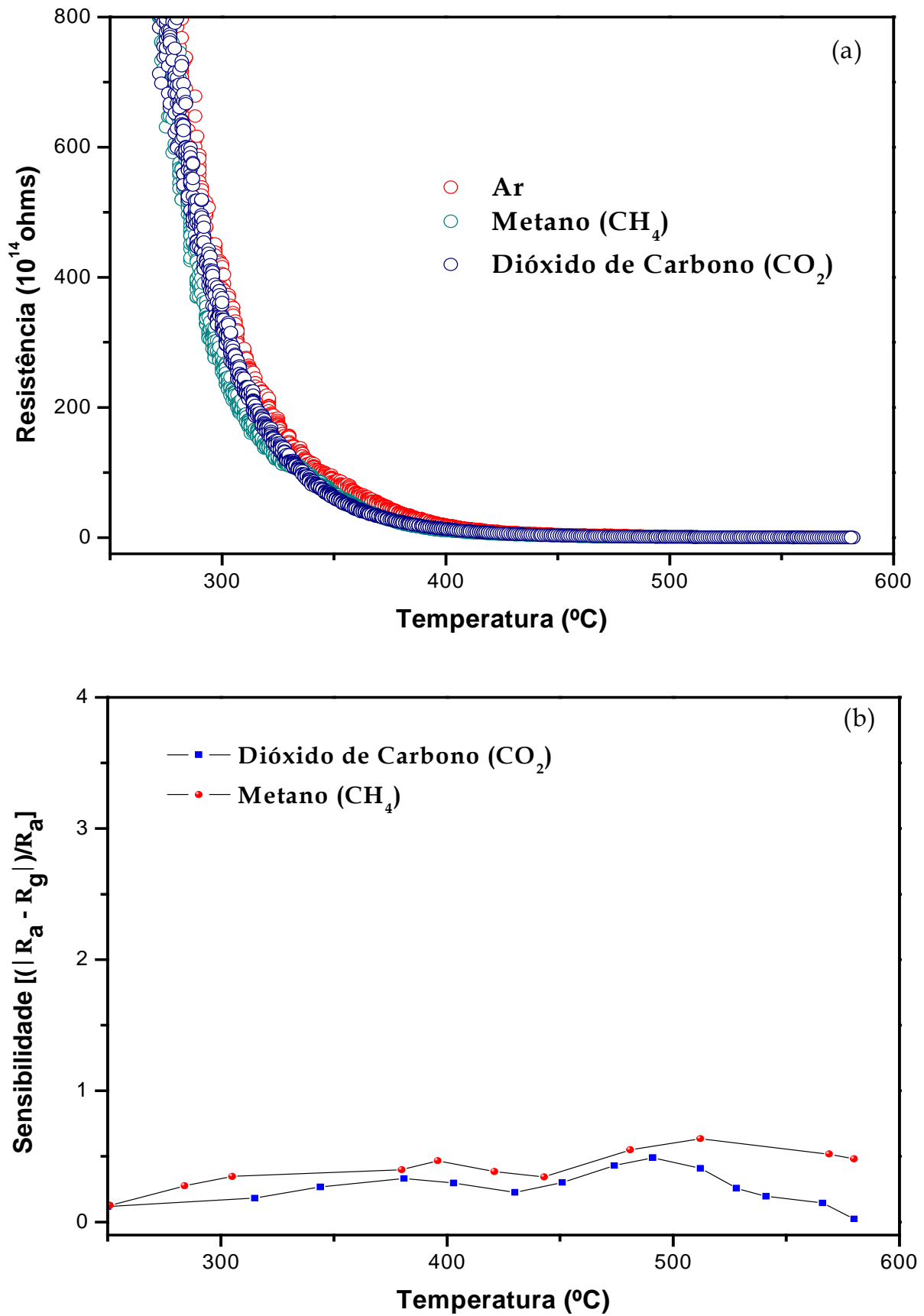


Figura 4.15: Gráfico de $R \times T$ da amostra $\text{Fe}_{0,05}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,95}$: (a) moída em argônio; (b) respectiva curva de sensibilidade.

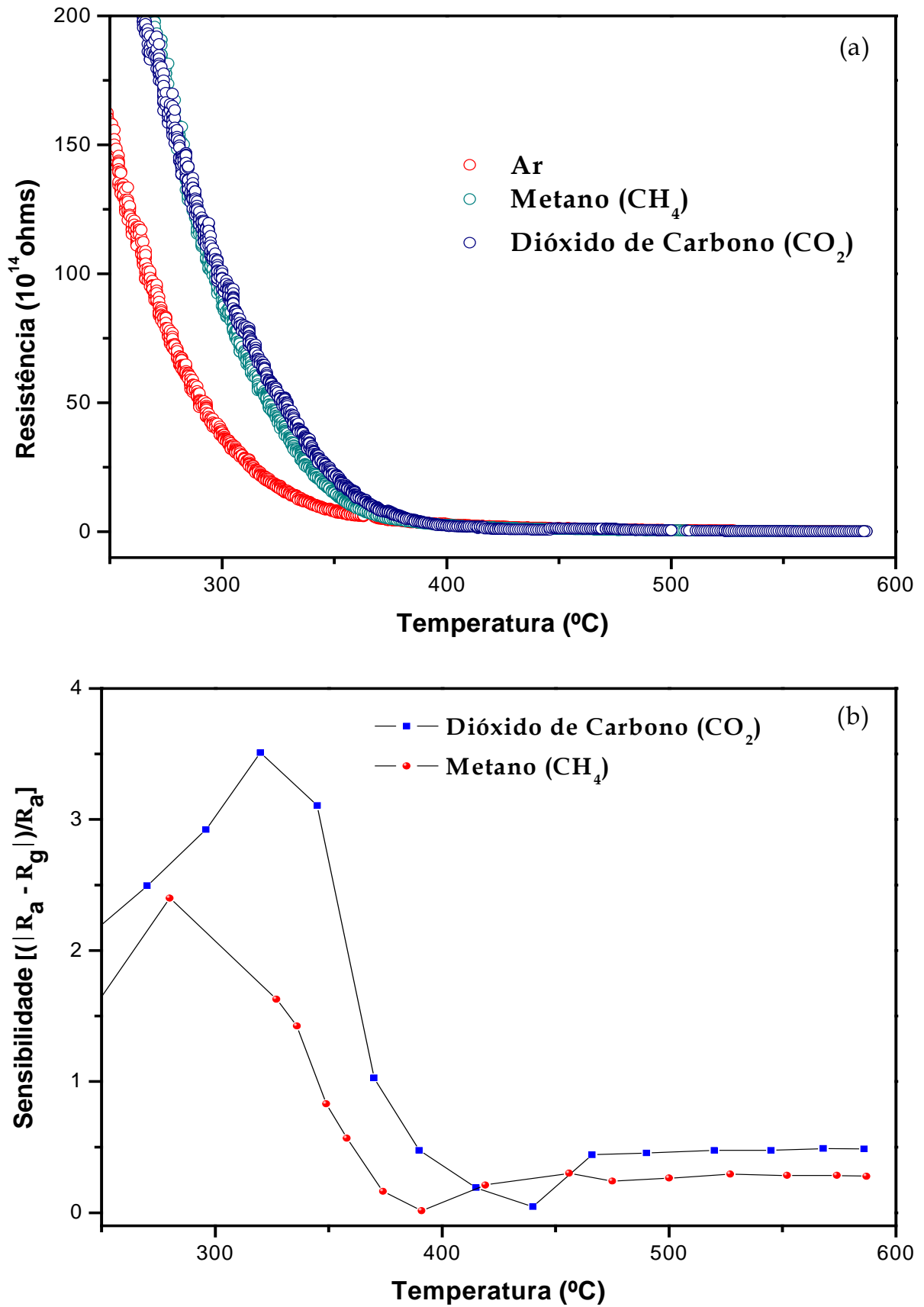


Figura 4.16: Gráfico de R x T da amostra $\text{Fe}_{0.10}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}$: (a) moída em ar; (b) respectiva curva de sensibilidade.

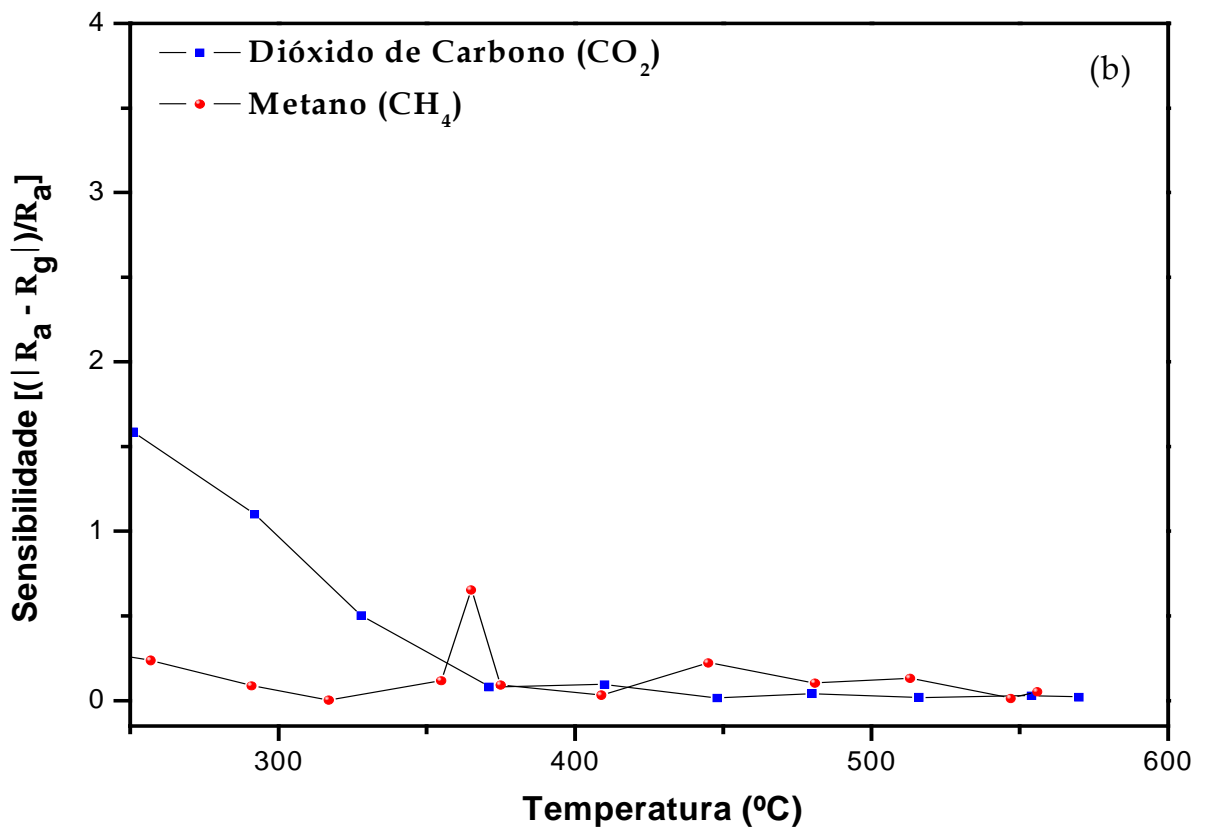
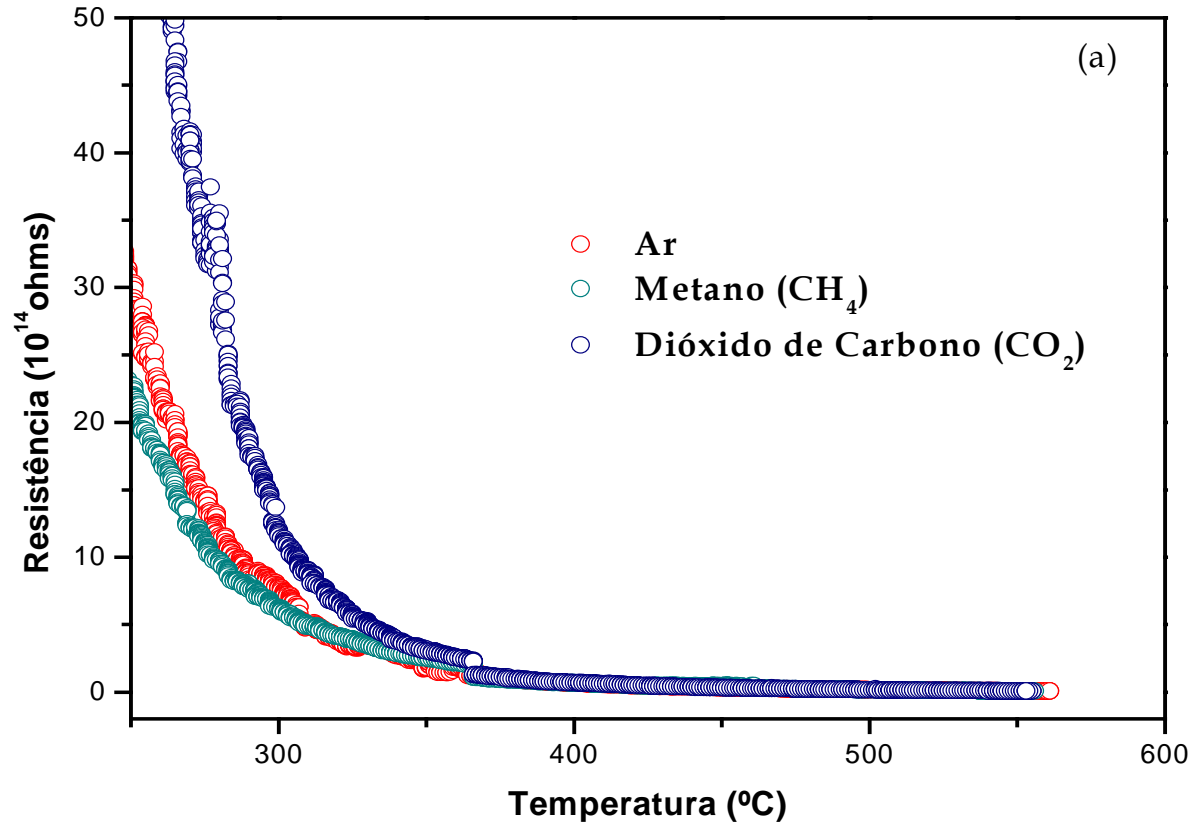


Figura 4.17: Gráfico de $R \times T$ da amostra $\text{Fe}_{0,10}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,90}$: (a) moída em argônio; (b) respectiva curva de sensibilidade.

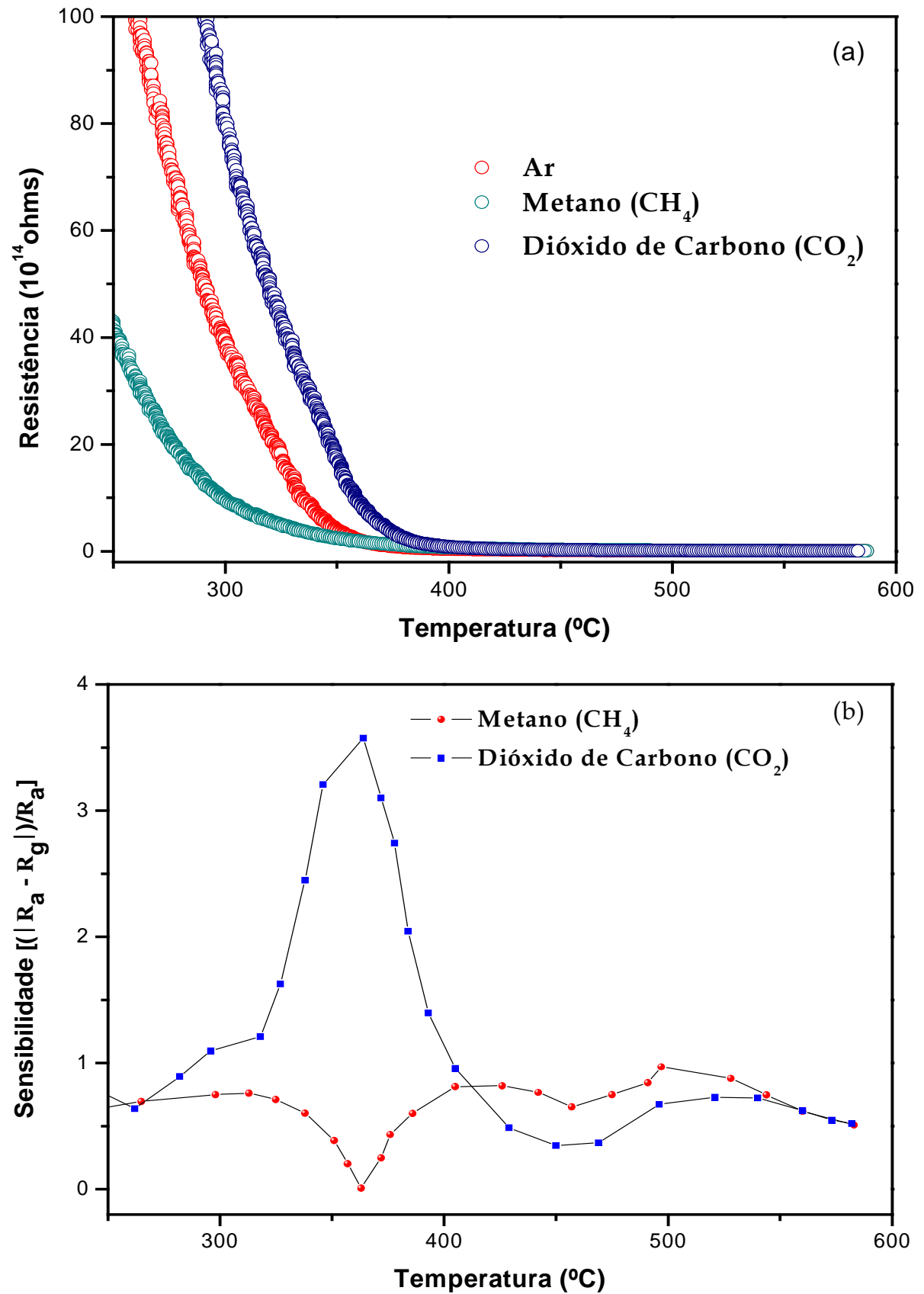


Figura 4.18: Gráfico de $R \times T$ da amostra $\text{Fe}_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$: (a) moída em ar; (b) respectiva curva de sensibilidade.

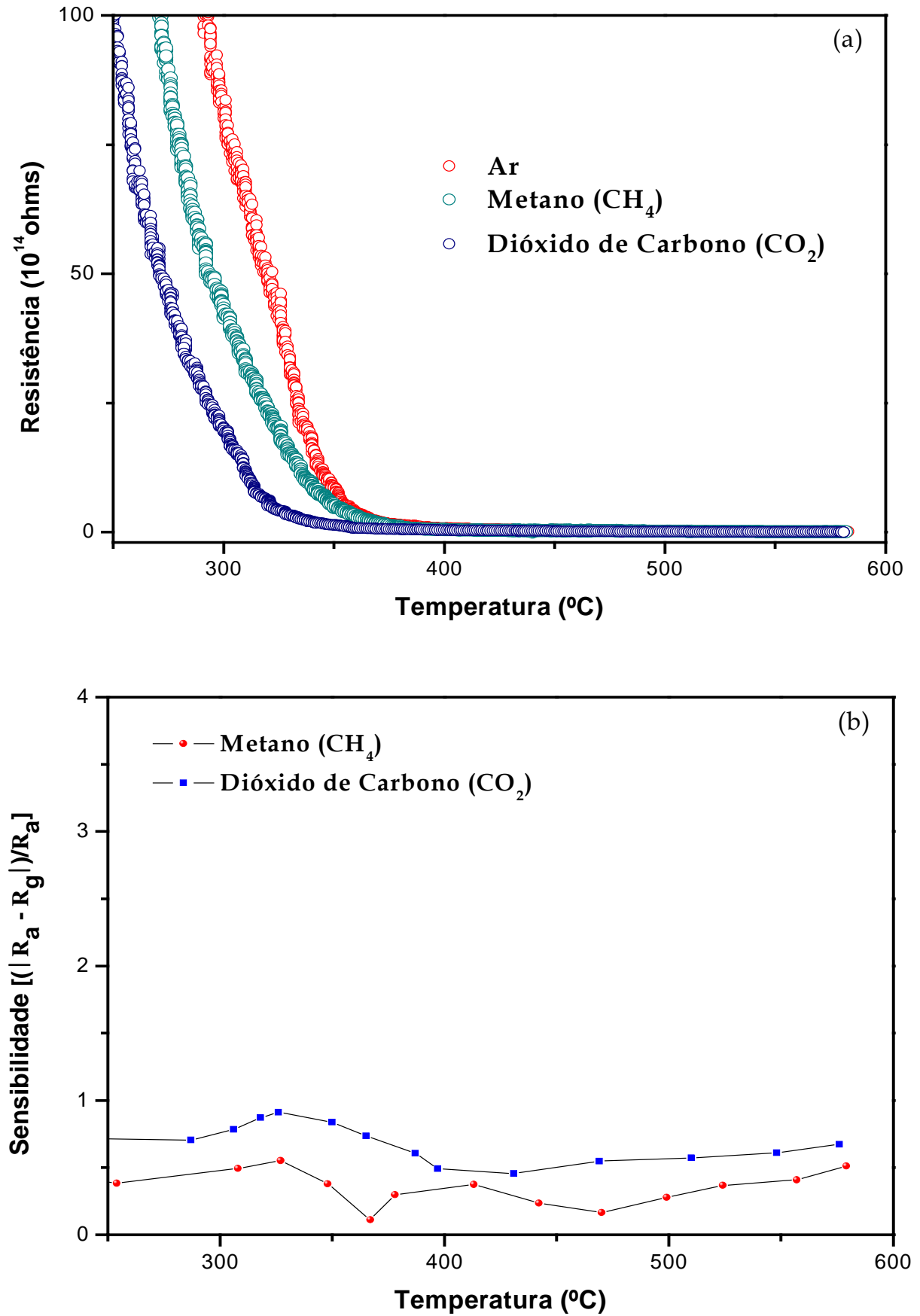


Figura 4.19: Gráfico de $R \times T$ da amostra $\text{Fe}_{0.20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}$. (a) moída em argônio; (b) respectiva curva de sensibilidade.

Após análise dos gráficos anteriormente apresentados, percebe-se na figura 4.14, referente à amostra de $\text{Fe}_{0,05}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,95}$, moída pelo moinho Spex em atmosfera livre, que a sensibilidade desta amostra é mais acentuada com relação ao gás metano, atingindo o valor máximo de sensibilidade em 1,4 para 550 °C, aproximadamente.

Com relação à figura 4.15, referente à amostra $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, com $x = 0,05$, moída em atmosfera inerte através do moinho Spex, pode-se dizer que a sensibilidade apresentada pela amostra, perante ambos os gases, possuem valores muito próximos, com leve predominância da curva de sensibilidade ao gás metano, onde os valores obtidos não ultrapassam 0,7 em torno de 500 °C.

Para a figura 4.16, pertencente à amostra $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, onde $x = 0,10$, submetida a moagem através do moinho Spex em atmosfera livre, tem-se que a sensibilidade desta amostra é maior com relação ao gás dióxido de carbono, com valor de 3,5 em 325 °C, diferentemente das demais curvas apresentadas até então. Contudo, a sensibilidade ao gás metano atingiu um valor relevante em relação aos outros resultados apresentados, com valor máximo de 2,5 em 275 °C.

Analisando os gráficos da figura 4.17, que pertencem a amostra $\text{Fe}_{0,10}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,90}$ moída em atmosfera inerte, observa-se para o gás dióxido de carbono, um valor máximo da sensibilidade de 1,6 em aproximadamente 250 °C. Já, para o gás metano se mostra mais sensível em 370 °C, atingindo seu valor máximo para a sensibilidade em 0,8.

A amostra de $\text{Fe}_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$, moída em atmosfera livre, representada pela figura 4.18, mostra-se muito mais sensível ao gás dióxido de carbono. Quando o valor da sensibilidade atinge seu máximo (3,5) para esse gás, ocorre o inverso com relação ao gás metano, atingindo seu ponto de mínimo (0), ambos em aproximadamente 360 °C. Isso demonstra que o material testado apresenta seletividade a ambos os gases, reagindo com aumento da resistência na presença de gás CO_2 e diminuição da resistência na presença de CH_4 . Já, para a mesma amostra moída em atmosfera inerte (figura 4.19), as curvas de sensibilidade são semelhantes. Ainda assim, a amostra é mais sensível ao gás dióxido de carbono. Seu valor máximo de sensibilidade não ultrapassa 0,9 em 350 °C. Para o gás metano, o valor máximo atingido é de 0,5 em 340 °C aproximadamente.

Assim, pode-se afirmar que a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, é sensível aos gases dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), onde é possível considerar a amostra de $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, para $x = 0,10$ e $0,20$, ambas moída em atmosfera livre, como as que apresentaram o melhor resultado, mostrando-se sensível a ambos os gases testados, com valores consideráveis de sensibilidade perante as demais curvas.

5 CONCLUSÕES

Objetivando desenvolver um sensor de gás a base de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, submeteu-se amostras do tipo $\text{Fe}_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, à moagem de alta energia. Para tal, variou-se às concentrações nominais de x e fez-se uso de dois moinhos distintos. Um dos moinhos utilizados é do tipo planetário, e nele foram processadas amostras com concentração de $0,20 \leq x \leq 0,80$, em atmosfera livre. Com o intuito de reduzir o tempo necessário para a moagem, utilizou-se também um moinho do tipo vibratório, e neste caso as concentrações foram de $0 \leq x \leq 0,30$. Testou-se ainda, para este moinho, a influência das atmosferas de moagem, neste caso argônio e ar. Todas as amostras obtidas pela moagem foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e magnetização em função do campo magnético aplicado.

Os difratogramas mostraram que a fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pode ser obtida via moagem de alta energia para diferentes concentrações de Fe adicionado ao Bi_2O_3 . Entretanto, o difratograma que mais indica a presença da mesma, é a de 20% Fe, para as amostras moídas através do moinho pulverisette (planetário), em conjunto com a fase BiFeO_3 . Para o moinho Spex (vibratório), a amostra pura de Bi_2O_3 , não apresentou contaminação pelo vaso de moagem, observando apenas o precursor. Já, para as amostras de 5%, 10% e 20% Fe, o que se percebe é a exclusiva formação da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$), para ambas as atmosferas de moagem utilizadas, mostrando que em baixa concentração de Fe é possível obter a mesma em sua forma monofásica, e que a atmosfera de moagem não influenciou na obtenção da fase desejada.

Com relação aos espectros Mössbauer, todos apresentam subspectros em conformidade com os respectivos difratogramas. As medidas de magnetização por campo magnético aplicado apresentam características de sistemas superparamagnéticos com pequena fração de ferromagnetismo, e percebe-se também que com o aumento de Fe ao sistema, aumenta-se a magnetização do mesmo.

As medidas de sensibilidade aos gases metano (CH_4) e dióxido (CO_2), foram realizadas com as amostras que apresentaram somente a fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Em geral, todas essas amostras mostraram-se pouco sensíveis aos gases testados, contudo, a amostra de $\text{Fe}_{0,10}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,90}$, moída em ar, apresenta sensibilidade considerável para ambos os gases testados. Outra amostra que também apresenta sensibilidade é a de $\text{Fe}_{0,20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}$, moída em ar, mostrando-se seletiva a ambos os gases.

REFERÊNCIAS

ADAMIAN, Z. N.; ABOVIAN, H. V.; AROUTIOUNIAN, V. M. Smoke sensor on the base of Bi_2O_3 . *Sensors and Actuators B*, v. 35-36, p. 241-243, 1996.

ARSEN, Z. A.; ZAVEN, N. A.; VLADIMIR, M. A.; Smoke sensor with overcoming of humidity cross-sensitivity. *Sensor and Actuators B*, v. 93, p. 416-421, 2003.

BIONDO, Valdecir. *Caracterização estrutural e magnética do sistema $\text{Fe}_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ submetido à moagem de alta energia*. 2005. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

CABOT, A.; MARSAL, A.; ARBIOL, J.; MORANTE, J. R. Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection. *Sensors and Actuator B*, v. 99, p. 74-89, 2004.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia dos materiais*. São Paulo: Ltc, 2002. p. 20-40.

CHOU, Jack. *Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications*, New York: McGraw-Hill Book Company, 2000, 258 p.

COELHO, João Paulo. *Sensores e Atuadores*. 2004. Tese (Doutorado em engenharia elétrica) - Instituto politécnico de Bragança, Escola superior de tecnologia e gestão, Bragança, 2005, 185 p.

CRAIG, D. C.; STEPHERSON, N. C. Structural studies of some body-centered cubic phases of mixed oxides involving Bi_2O_3 : the structures of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and $\text{Bi}_{28}\text{ZnO}_{60}$. *Solid State Chemistry*, v. 15, p1-8, 1975.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Department of metallurgical engineering and material science, University of Notre Dame, Notre Dame, USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956, 513 p.

DEPERO, Laura. E.; SANGALETTI, Luigi. Structural disorder and ionic conduction: The case of Bi_2O_3 . *Solid State Chemistry*, v. 122, p. 439-443, 1996.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. *Introdução ao magnetismo dos materiais*, São Paulo: Livraria da Física, 2005, 198 p.

FRADEN, Jacob. *Handbook of Modern Sensors*, San Diego: Springer – Air press, 2003, 589 p.

KITTEL, Charles. *Introdução a Física do Estado Sólido*, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978, 598 p.

LUCIANO, Arquimedes. *Síntese e caracterização estrutural e magnética de compostos obtidos por moagem de alta energia do sistema $FeMn_2O_3$* . 2004. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

MACIEL, A. P.; FARO, F.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NO_x . *Cerâmica*, v. 49, p. 163-167, 2003.

MOSELEY, P. T.; NORRIS, J. O. W.; WILLIAMS, D. E. Techniques and mechanisms in gas sensing, England: Iop publishing Ltda, 1991, 390 p.

OLIVEIRA, L. S.; GUIMARÃES, A. P. Interações hiperfinas. *Revista brasileira de ciência hoje*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 3, p. 353-359, 2000.

POLETI, D.; KARANOVIC, L.; ZDUJIC, M.; JAVOLEKIC, C.; BRANCOVIC, Z. Mechanochemical synthesis of γ - Bi_2O_3 . *Solid State Sciences*, v. 6, p. 239-245, 2004.

PONZONI, André Luiz de Lima. *Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gases*. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade estadual de Maringá, Maringá, 2007.

POSSEBOM, José. Curso de gases e vapores orgânicos. São Paulo: Fundação Armando Alves Pentead, 1984, p. 84-89.

ROMER, A. Accident and professor Rontgen. *American Journal of Physics*, v. 27, p. 275-277, 1959.

SANTOS, C. A. Raios X: Descoberta casual ou criterioso experimento? *Ciência Hoje*, v. 19, p. 26-35, 1995.

SHUK, P.; WIEMHOFER, H.D.; GUTH, U.; GOPEL, W.; GREENBLATT, M. Oxide ion conduction solid electrolytes based on Bi_2O_3 . *Solid State Ionics*, v. 89, p. 179-196, 1996.