

Ac. 61+d  
Ex. 24255



INSTITUTO FEDERAL DE  
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
SERTÃO PERNAMBUCANO

ALAN CLÉCIO BEZERRA DE OLIVEIRA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE TERMISTORES  
NTC DE MANGANATO DE NÍQUEL ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ) POR VIAS  
DISTINTAS**

SALGUEIRO – PE

2015

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO SERTÃO  
PERNAMBUCANO- CAMPUS SALGUEIRO.  
LICENCIATURA PLENA EM FÍSICA

ALAN CLÉCIO BEZERRA DE OLIVEIRA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE TERMISTORES  
NTC DE MANGANATO DE NÍQUEL ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ) POR VIAS  
DISTINTAS**

Monografia apresentada ao curso de  
Licenciatura Plena em Física para a  
obtenção do Grau de Licenciado em  
Física. Orientador: Prof. Dr. Marcelo  
Souza da Silva.

SALGUEIRO- PE

2015

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Sertão  
Pernambucano – Campus Salgueiro

OLIVEIRA, Alan Clécio Bezerra.

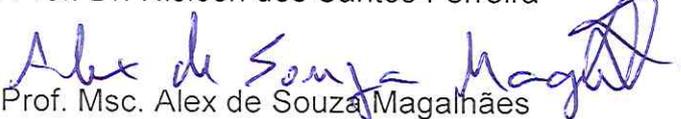
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE TERMISTORES NTC DE  
MANGANATO DE NIQUEL ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ) POR VIAS DISTINTAS

Trabalho de Conclusão de Curso

BANCA EXAMINADORA

  
Presidente: Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva

  
Membro Externo: Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira

  
Membro Interno: Prof. Msc. Alex de Souza Magalhães

SALGUEIRO, 03 de fevereiro de 2015.

## **Autorização para Publicação Eletrônica de Trabalhos Acadêmicos**

Na qualidade de titular dos direitos autorais do trabalho citado, em consonância com a Lei nº 9610/98, autorizo a utilização acadêmica deste trabalho desde que seja citada a fonte.

*Á Dona Mariinha, Seu Geraldo e Tio  
Edilson (in memoriam) com muito  
amor e gratidão.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva para o convite do trabalho, às orientações, paciência, companheirismo e as cervejas nas horas vagas.

Agradeço a minha família em nome de meus Avós Seu Geraldo e Dona Mariinha pela paciência, carinho e confiança depositada nesse ser. Também não poderia esquecer os agradecimentos a Tio Osmar, Tia Rita e as meninas: Ruanna, Raiza e Roxana por ter mim acolhido em seu lar, sem essa oportunidade acredito que não teria chegado até aqui.

Aos meus amigos de turma Andrea e Daiane pelo prazer de conhecê-las e enfrentado essa jornada árdua e prazerosa, nesses quatro anos de batalha, alegrias, tristezas, derrotas e muitas vitórias.

Agradeço a todos que fazem o núcleo de física do IF SERTÃO –PE Campus Salgueiro, em especial os professores Eriverton Rodrigues, Newton Pionório, Alex Magalhães, Ronero Marcio, Getúlio Paiva. Não podia esquecer os professores que não estão mais na instituição como Paulo Rosa, Allyson Caldas, Pablo Sampaio, que de alguma forma colaborou para o crescimento do curso.

Por ultimo, mais com uma grande importância em minha vida quero agradecer aos meus amigos/irmãos que em momentos importantes da minha e das vidas deles sempre compartilhamos juntos alegria de vitória e conquistas de cada. César, Felipe, Alberes, Fred, Andrew, Denilson, Wellane, Clarissa, tio Abraão, tia Betânia, Erik, Elton, Cláudia, Talita, Rodrigo, Rodrigo Monteiro Nelson, Júlio Carneiro, Lucas, (Toma...Cachorro!). As crianças que nesse período e antes chegaram para dá alegria e pureza ao convívio de todos, Antônio, Cecilia e Maria Valentina.

A CAPES e a FACEPE pelo apoio financeiro.

A UFS pelo suporte técnico com as análises dos materiais estudados nesse trabalho.

A todos que de alguma forma ajudou a plantar, cultivar e colher os frutos nesses anos de curso.

*"[...] Da lama ao caos, do caos a lama, o  
homem roubado nunca se engana".*

*Chico Science e Nação Zumbi*

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de dispositivos NTC (Negative Coefficient Temperature) à base de Manganato de Níquel. Os termistores NTC têm como principal característica o decaimento exponencial de sua resistência com o aumento da temperatura. Para a síntese manganato de níquel, foi utilizado pós oriundos de duas rotas de produção visando a obtenção de nanopartículas: o processo Sol-Gel Proteico e o Pechini. Os óxidos obtidos podem ser nano estruturados, já que as técnicas de sínteses aplicadas permitem a obtenção obtemos partículas nanométricas. No método Sol-Gel Proteico utilizamos água de coco que é o agente precursor polimérico, já Pechini utilizamos etileno glicol como agente polimerizante. As cerâmicas de manganato de níquel foram sinterizadas em diferentes temperaturas (900, 1000 e 1200 °C) para ambas rotas de sinterização. A caracterização dos óxidos foi feita com o auxílio das técnicas de análise térmica diferencial (DTX), análise termogravimétrica (TG), difratometria de raios-X (DTX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de densidade e resistência elétrica do manganato de níquel. Os resultados mostraram que os métodos Sol-Gel Proteico e Pechini foram eficientes na obtenção dos óxidos, do manganato de níquel, que em geral apresentaram um comportamento NTC. Os resultados obtidos mostraram que o manganato de níquel obtidas a partir dos pós produzidos via Sol-Gel Proteico apresentaram os maiores valores do coeficiente  $\beta$  obtidos. As cerâmicas de manganato de níquel sinterizadas a 1200 °C apresentaram menor resistividade a temperatura ambiente da ordem de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ .

**Palavras-chave:** Nano partículas, Termistores NTC, manganato de níquel.

## ABSTRACT

This work aims at the synthesis and characterization of NTC devices (Negative Coefficient Temperature) the base nickel manganate. NTC thermistors are primarily characteristic exponential decay its resistance with increasing temperature. For the synthesis of nickel manganate was used powders from two production routes in order to obtain nanoparticles: the protein sol-gel process and Pechini. The nano-structured oxides are obtained, since the techniques applied syntheses makes obtain nanometric particles. The Protein Sol-Gel method use of coconut water is the polymeric precursor agent. Movies Pechini use ethylene glycol as polymerizing agent. The ceramics nickel manganate were sintered at different temperatures (900, 1000 and 1200 ° C) for both samples. The characterization of the oxides was performed by defend techniques such of differential thermal analysis (DTX), thermal gravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), density measurements Protein Sol-gel and Pechini methods were efficient were efficient for the synthesis of the nickel manganate with an NTC behavior. The results protein that the the obtained manganate nickel ceramic from the powders produced via Sol-Gel, showed the highest values of  $\beta$  coefficient obtained. Ceramics sintered at 1200 ° C presented lower resistivity at room temperature of  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ .

**Keywords:** Nano particles, NTC Thermistors, nickel manganate.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Representação esquemática das reações químicas básicas envolvidas na síntese pelo método dos precursores poliméricos (KUMAR, et al, 1993).....	18
<b>Figura 3.1</b> - Esquema ilustrativo da incidência e reflexão dos raios X sobre os planos cristalinos (ASHCROFT e MERMIN, 1976).....	23
<b>Figura 4.1</b> - Curvas de DTA/TG em função da temperatura dos pós de MnO sintetizadas a) pelo método Sol-Gel Proteico b) pelo método Pechini.....	26
<b>Figura 4.2</b> - Curvas de DTA/TG em função da temperatura dos pós de NiO sintetizadas a) pelo método Sol-Gel Proteico b) pelo método Pechini.....	27
<b>Figura 4.3</b> - Difractogramas dos pós de NiO e MnO <sub>2</sub> sintetizadas a) e c) pelo método Sol-Gel Proteico b) e d) pelo método Pechini.....	28
<b>Figura 4.4</b> - Difractogramas das amostras de NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> produzidas com os pós precursores obtidos via método Sol-Gel Proteico e sinterizadas em diferentes temperaturas.....	30
<b>Figura 4.5</b> - Difractogramas das amostras de NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> produzidas com os pós precursores obtidos via método Pechini e sinterizadas em diferentes temperaturas.....	30
<b>Figura 4.6</b> - Imagens de MEV das amostras de manganato de níquel. (a) NiMn-PC 900, (b) NiMn-SGP 900, (c) NiMn-PC 1000, (d) NiMn-SGP 1000, (e) NiMn-PC 1200, (f) NiMn-SGP 1200.....	31
<b>Figura 4.7</b> - Medida de EDX das amostras de manganato de níquel (NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )...32	
<b>Figura 4.8</b> - Curva de resistividade em função da temperatura para as amostras de NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Sintetizadas pelo método Sol-Gel Proteico.....	34
<b>Figura 4.9</b> - Curva de resistência em função da temperatura para as amostras de NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Sintetizadas pelo método PECHINI.....	35
<b>Figura 4.10</b> – Linearização pelo método dos mínimos quadrados para a obtenção dos valores de $\beta$ , (a) Sol-Gel Proteico, (b) Pechini.....	36

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1</b> - Nomenclatura e densidade das amostras de oxido de níquel e manganês.....	29
<b>Tabela 4.2</b> - proporção de oxido de manganês e níquel.....	32
<b>Tabela 4.3</b> - Nomenclatura e coeficiente $\beta$ e $\alpha$ do manganato de níquel.....	37

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 – Motivação.....	13
1.2 – Objetivos.....	14
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1 - Termistores tipo NTC e coeficiente Beta( $\beta$ ) e Alfa( $\alpha$ ) .....	15
2.2 - Métodos Sol Gel Proteico e Precursores Poliméricos (Pechini).....	16
2.2.1- Método Sol-gel proteico.....	17
2.2.2- Método precursores poliméricos (Pechini).....	17
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	19
3.1 - Síntese dos pós precursores.....	19
3.1.1- Produção do óxido de níquel.....	19
3.1.2- Produção do óxido de manganês.....	20
3.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG).....	20
3.3 - Medidas de densidade.....	22
3.4 - Difratomia de Raios X (DRX).....	22
3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura e EDX.....	24
3.6 - Medidas de resistividade elétrica.....	25
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	26
4.1 - Produção dos pós precursores.....	26
4.2- Caracterização estrutural e microestrutural das cerâmicas.....	29
4.3- Caracterização elétrica.....	33
<b>5 – CONCLUSÕES</b> .....	38
<b>REFERENCIAS</b> .....	40

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 – Motivação

Os óxidos de Manganês e Níquel são substâncias de área superficial elevada, e de particular interesse devido ao seu potencial em aplicações com propriedades elétricas, magnéticas e catalíticas, por exemplo, sensores de temperaturas, capacitores.

Ao longo dos últimos anos, várias pesquisas foram desenvolvidas para conceber vias sintéticas para a fabricação de materiais nano estruturados visando otimizar propriedades mecânicas, elétricas e ópticas. Portanto, o controle sobre morfologia é muito importante na preparação destes materiais para a aplicação prática. Hoje se compreende que muitos comportamentos de nano materiais dependem do tamanho, forma, dimensionalidade e morfologia.

Os óxidos de Manganês e Níquel são materiais de baixo custo e ambientalmente menos prejudiciais do que muitos outros óxidos metálicos, exemplo óxido de titânio.

Ao longo das últimas décadas, as técnicas de Sol-Gel Proteico e Pechini foram muito usadas para preparar uma variedade de óxidos de metais mistos, nano materiais, óxidos nanoporosos, híbridos orgânicos-inorgânicos. É bem debatido na literatura que os processos de produção, como por exemplo, Sol-Gel Proteico e Pechini, apresentam vantagens como uma melhor mistura dos materiais de partida e excelente homogeneidade química no produto final. Além disso, a mistura de nível molecular e a tendência de substâncias parcialmente hidrolisada, para formar redes alargadas e facilitar a evolução da estrutura diminuindo assim a temperatura de cristalização. A indústria produz um milhão de toneladas de óxido de níquel por ano, e segundo o ministério de minas e energia o consumo mundial de óxido de manganês é de 12 milhões de toneladas, sendo que o Brasil produz cerca de 20% desse total. (Brasil et al. 2000).

## **1.2 - Objetivos**

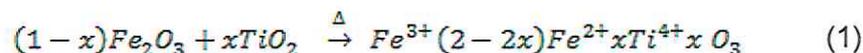
O objetivo desta pesquisa é produzir e caracterizar cerâmicas NTC a base de manganato de níquel produzidas com pós-precursores obtidos via Sol-Gel Proteico e Pechini.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1- Termistores tipo NTC e coeficientes beta ( $\beta$ ) e alfa ( $\alpha$ ).

Termistores são semicondutores sensíveis à temperatura. Os Termistores cerâmicos mais utilizados são três: Termistores com coeficiente positivo (PTC), Termistores de temperatura crítica e Termistores de coeficiente negativo (NTC), esse último é o que vamos especificar suas características.

Nos Termistores NTC, sua resistência elétrica decresce de forma exponencial com o aumento da temperatura. O NTC não contém transição de fase, o que diferencia dos Termistores de temperaturas críticas. Um exemplo de como podemos obter um desses semicondutores é através da reação entre  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  em atmosfera de ar como mostra a equação a seguir:



O Manganato de níquel ( $NiMn_2O_4$ ) tem uma estrutura cubica tipo espinel com uma forma estrutural  $AB_2O_4$ . Essa estrutura cubica tipo espinel é fechada por átomo de oxigênio com cátions distribuídos em tetraedros nos sítio A e octaedros nos sítios B.

As propriedades dos óxidos de níquel e manganês são explicadas em termos de um fóton que ajuda a mudança de portadores de cargas entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  do octaedro no sítio B.

As propriedades elétricas são fortemente dependentes da composição, da proporção  $Ni:Mn$  e da microestrutura dos materiais cerâmicos. Esses fatores afetam a distribuição dos cátions na estrutura espinel.

No óxido de níquel e manganês, a maior parte da contribuição na condutividade elétrica vem dos íons de manganês. Por isso, tem sido estudado no efeito da substituição do manganês no sistema.

As principais propriedades elétricas de termistores NTC são: Resistividade a temperatura ambiente ( $\rho$ ); Constante do material ( $\alpha$ ); Coeficiente de resistência ( $\beta$ ).

Os parâmetros elétricos  $\beta$  e  $\alpha$  podem ser obtidos a partir da curva de resistividade em função da temperatura. Esses parâmetros determinam as condições sobre as quais um material termistor pode ser utilizado.

Seja ( $\rho$ ) a resistividade do material e T a temperatura da relação entre essas grandezas em um termistor NTC é representada pela equação (2):

$$\rho = A \exp(q/kT) \quad (2)$$

Em que  $A$  é uma constante,  $q$  é a energia de ativação,  $k$  a constante de Boltzmann e  $\beta$  é  $q/k$ . Em um intervalo de temperatura,  $\beta$  pode ser calculado por:

$$\beta_{0/1} = (T_0 T_1 \ln(R_0/R_1)) / (T_1 - T_0) \quad (3)$$

Em que  $R_0$  e  $R_1$  são respectivamente as resistividades nas temperaturas  $T_0$  e  $T_1$ . O coeficiente de resistência ( $\alpha$ ) é definido como:

$$\alpha = -\beta/T^2 \quad (4)$$

E  $\alpha$  quantifica a variação da resistência em função da temperatura (Muralidharan et al. 2012).

## 2.2 – Método Sol-Gel Proteico e precursores poliméricos (Pechini)

Um dos passos mais importantes na preparação de nano partículas é a escolha do método de síntese. Na literatura especializada, diversos trabalhos que relatam comportamentos diferentes para o mesmo material preparado por diferentes métodos (M.S. Silva, 2014)

Para a síntese dos óxidos de níquel e manganês, que serão utilizados neste trabalho, há também uma diversidade de opções para rotas de sínteses. Adotamos duas rotas de sínteses: o processo Sol-Gel Proteico e o Pechini, que são rotas de fase líquida, e apresentam alternativas viáveis para a preparação dos óxidos de níquel e manganês.

### *2.2.1-Metodo sol-gel proteico*

O processo Sol-Gel é um método de síntese de óxidos inorgânicos por via úmida que consiste em introduzir um núcleo cristalino em uma matriz orgânica (precursores moleculares) a fim de reduzir a energia de nucleação requerida para formar a fase desejada, ou seja, uma rede de óxidos, nitretos ou fosfatos, obtida via reações de polimerização inorgânica que ocorrem, obrigatoriamente, numa solução ([Sakka, 2004](#)).

A polimerização é o processo de conversão do sol em gel, isso ocorre na substância quando aquecida a aproximadamente 150 °C, o produto é uma resina homogênea onde a distribuição dos íons metálicos é uniforme no composto orgânico. Para queimar toda parte orgânica a resina é calcinada e o óxido desejado seja produzido.

O processo Sol-Gel Proteico é um método simples que difere do sol-gel tradicional por usar sais como materiais de partida é água de coco *in natura* (*Cocos nucifera*) como agente de precursores moleculares, em vez de alcóxidos que são materiais de alto custo. De acordo com o processo Sol-Gel Proteico (MACÊDO, M. e SASAKI, J. M., 2002), a formação do sol ocorre por conta da imobilização, em escala atômica, de íons metálicos na água de coco (N. S. FERREIRA, 2010).

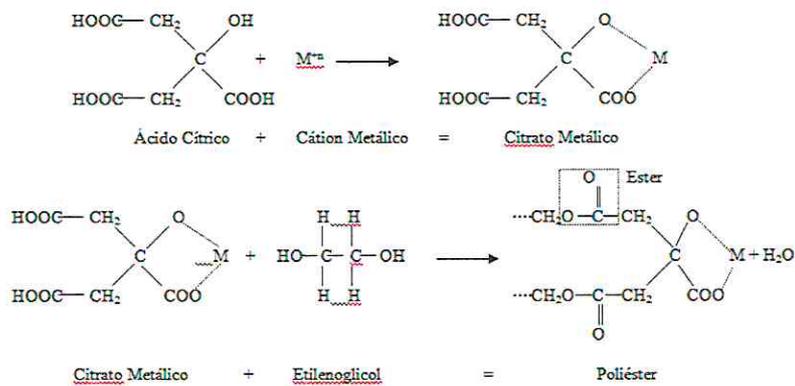
### *2.2.2- Precursores poliméricos (Pechini)*

Este método, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido por Magio Pechini em 1967 (Pechini, 1967). Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos a partir de uma resina

polimérica, na qual os cátions metálicos estão incorporados e distribuídos homogeneamente.

O método Pechini consiste na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico, com a adição de um polioliol (etileno glicol), permitindo a formação de um éster, e a polimerização é obtida aquecendo-se a solução. Neste processo, o ácido cítrico é o agente quelante e o etileno glicol o agente polimerizante (KUMAR, et al, 1993).

A escolha deste método também se deve ao fato dele ter sido utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos. Proporciona um bom controle da estequiometria, permita a obtenção de materiais em temperaturas baixas em relação aos métodos convencionais, como por exemplo, método da reação de estado sólido, é também importante destacar o seu baixo custo de implantação, não necessitando de condições especiais.



**Figura 2.1-** Representação esquemática das reações químicas básicas envolvidas na síntese pelo método dos precursores poliméricos (KUMAR, et al, 1993).

### 3- MATERIAIS E METODOS

#### 3.1 - Sínteses dos pós precursores

A seguir descrevemos a produção dos pós precursores. Pela via Sol-Gel Proteico utilizamos água de coco como agente precipitante e na via Pechini utilizamos o Etileno glicol para o mesmo fim. A proporção foi a mesma nos dois casos. Os procedimentos para obtenção dos pós precursores (produção de óxido de níquel e óxido de manganês via Sol-Gel Proteico e Pechini) são idênticos, o que diferencia é a quantidade de substâncias utilizada já que os materiais têm massa atômica diferente.

##### 3.1.1- Produção do óxido de níquel

Reagentes utilizados para o óxido de níquel.

- Nitrato de níquel (VETEC 97%)
- Ácido cítrico (SYNTH 99,5%)
- Etileno glicol (SYNTH)
- Água de coco

Os precursores foram pesados de acordo com as proporções estequiométricas a serem utilizadas em cada caso.

Foi produzido citrato de níquel. Para cada mol de nitrato de níquel, vamos utilizar 1/3 de mols de ácido cítrico.

Que foi dissolvido em 40 ml de água com temperatura  $\leq 60^\circ \text{C}$ .

Adicionamos no citrato de níquel que estava há temperatura de  $70^\circ \text{C}$  40 ml de Etileno glicol (na via Pechini) e água de coco (Sol-Gel Proteico), que são nossos agentes precipitantes para a formação dos óxidos de níquel.

Nessa mistura foi formado um poliéster, formação de cadeias grandes. Depois de misturado o poliéster de níquel foi levado à estufa em temperatura aproximada de  $150^\circ \text{C}$  durante 12 horas. Após secagem trituramos o produto final

que teve a massa de 4,63 g e coloração verde pela via Pechini, para a via Sol-Gel Proteico o produto final teve massa 5,7 g e coloração marrom.

### 3.1.2- Produção do óxido de Manganês

Reagentes utilizados para o óxido de Manganês.

- Cloreto de manganês (VETEC 99%)
- Ácido cítrico (SYNTH 99,5%)
- Etileno glicol (SYNTH)
- Água de coco

Repetindo o procedimento anteriormente descrito para a produção de óxido de níquel, foi produzido também citrato de manganês. O cloreto de manganês foi dissolvido em 40 ml solução de ácido cítrico a temperatura  $\leq 60^\circ\text{C}$ .

O citrato de manganês foi mantido em  $70^\circ\text{C}$  e então foi adicionado 40 ml de a) Etileno glicol (na via Pechini) e b) água de coco (Sol-Gel Proteico), que são nossos agentes precipitantes para a formação dos óxidos de manganês.

Nessa mistura foi formado um poliéster, formação de cadeias grandes. Depois de misturado o poliéster de manganês foi levado à estufa em temperatura aproximada de  $150^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Após secagem o produto final resultou em óxidos de manganês pela via Pechini teve massa de 5,3 g e sua coloração foi marrom. No caso do Sol-Gel Proteico tivemos o produto final com massa 5,06 g e coloração preta.

Os pós após a secagem na estufa a temperaturas de  $150^\circ\text{C}$  durante 12 horas, foram calcinados em forno por período de 1 hora com temperaturas de  $700^\circ\text{C}$ . Após secos fizemos a mistura e homogeneização em almofariz de ágata do óxido de níquel com o manganês na proporção de  $2\text{Mn}:\text{Ni}$ .

### 3.2 – Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG)

Os processos de análise térmica permitem medir mudanças de propriedades físicas e/ou químicas de uma substância, ou de seus produtos de reação, em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A técnica de análise térmica diferencial (DTA) monitora a variação de temperatura entre a amostra a ser analisada e um material de referência termicamente inerte (no intervalo de temperatura estudado), por meio de aquecimento ou resfriamento linear. A variação de temperatura entre a amostra e a referência (que ocorrerá sempre que a amostra passar por um processo exotérmico ou endotérmico) é a grandeza analisada e dará informações sobre as reações envolvidas.

Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando com a temperatura maior que a temperatura da amostra de referência, correspondendo a um pico na curva de DTA. Por outro lado, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência, o que corresponde a um vale na curva de DTA (WENDHAUSEN).

Na maioria das vezes, transições de fase, desidratações, reações de redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Na termogravimetria (TG) a massa da amostra é monitorada continuamente em função do aumento da temperatura de forma linear. Uma curva de massa ou porcentagem em massa em função da temperatura é chamada de Curva de decomposição térmica. O ensaio termogravimétrico é importante para avaliarmos o equilíbrio térmico e os processos de decomposição térmica de materiais, em condições variadas, para analisarmos a cinética de processos físico-químicos que ocorrem na amostra (HATAKEYAMA e QUINN, 1999).

As medidas de DTA/TG foram feitas em um equipamento modelo SDT 2960 TA INSTRUMENTS, taxa de aquecimento de 10<sup>o</sup>/min.

### 3.3 – Medida de densidade

Em física, definimos a densidade de um corpo (ou objeto) como sendo a razão entre sua massa e seu volume. Por exemplo, para sabermos a densidade de um tijolo, basta sabermos a sua massa total e seu volume total (Paul G. Hewitt, 2011). Matematicamente, temos:

$$d = \frac{m}{v} \quad (5)$$

Em que  $d$  é a densidade do corpo,  $m$  a massa do corpo,  $v$  o volume do corpo.

De acordo com a definição dada pelo Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade de medida de densidade é o  $kg/m^3$  (quilograma por metro cúbico). Sendo assim, podemos concluir que o cálculo da densidade de um objeto só depende de sua massa total e de seu volume. Esse será o método utilizado para sabermos a densidades das cerâmicas produzidas.

### 3.4 – Difractometria de raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos pós calcinados das cerâmicas sinterizadas foram realizadas por meio da técnica de difração de raios X (DRX). Esta técnica baseia-se na interferência construtiva dos raios X incidentes sobre o material a ser analisado.

As distâncias Inter atômicas em um sólido, são da ordem de  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-8} \text{ cm}$ ). Portanto, acerca da estrutura microscópica de um sólido cristalino deve ter um comprimento de onda desta ordem, que corresponde a uma energia da ordem de (ASHCROFT e MERMIN, 1976):

$$E = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-8} \text{ cm}} = 12,3 \cdot 10^3 \text{ eV} \quad (6)$$

Os raios X podem possuir radiação em forma de energia nessa ordem.

Os diferentes planos cristalinos existentes no material analisado se comportam como um espelho semitransparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. Suponhamos que a parte refletida seja refletida especularmente (na reflexão especular o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos no interior do cristal  $d$ , como mostra a figura a seguir:

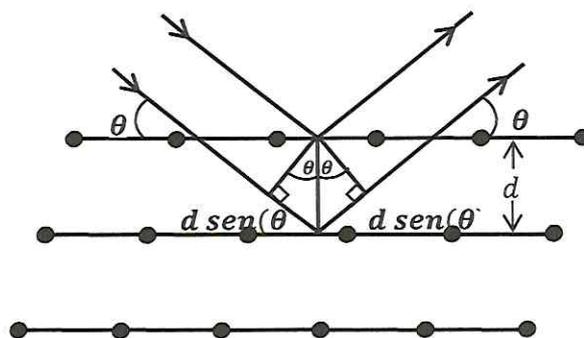


Figura 3.1- Esquema ilustrativo da incidência e reflexão dos raios X sobre os planos cristalinos (ASHCROFT e MERMIN, 1976).

A interferência construtiva entre os raios refletidos ocorrerá sempre que a diferença entre os caminhos percorridos for igual a  $n\lambda$ , onde  $n$  é um número inteiro, e dará origem a um pico no padrão de difração. Por outro lado, utilizando geometria simples é fácil ver que diferença de caminho entre dois raios é igual a  $2d\text{sen}(\theta)$ , em que  $\theta$  é o ângulo de incidência, levando à famosa condição de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (7)$$

Os DRX foram feitos em um difratometro modelo Brucker D8 Advance, na configuração de Bregg  $\theta$ - $2\theta$ , com radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$ , 40KV-40mA, na faixa  $2\theta=20^\circ$ - $70^\circ$ , passo  $0,04^\circ$  e tempo por passo de 0,2s.

perdas por absorção na amostra são grandes. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são frequentemente definidos por estequiometria.

Analisando os picos obtidos no espectro podemos determinar os elementos presentes na amostra, porém, tendo o cuidado de observar se há o aparecimento do pico de ionização do Silício (quando se utiliza o detector de estado sólido).

As medidas de MEV e EDX foram feitas em um microscópio modelo (JOOU-JSM 6510 LV).

### 3.6 – Medidas de resistividade elétrica

Conhecendo as dimensões do material, e obtendo uma medida direta de sua resistência elétrica utilizando o método de duas pontas, é possível obter o valor da resistividade de acordo com a seguinte equação:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (8)$$

Em que  $\rho$  é a resistividade elétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ],  $R$  resistência elétrica [ $\Omega$ ],  $A$  área secção [ $\text{cm}^2$ ],  $l$  espessura da cerâmica [ $\text{cm}$ ] (Paul G. Hewitt, 2011).

O cálculo de resistividade elétrica é feito com os valores da resistência e dimensões da amostra.

As medidas de resistividade foram feitas com um multímetro Kihari HM 2844. Em uma faixa de temperatura que variou de 30 à 250 °C.

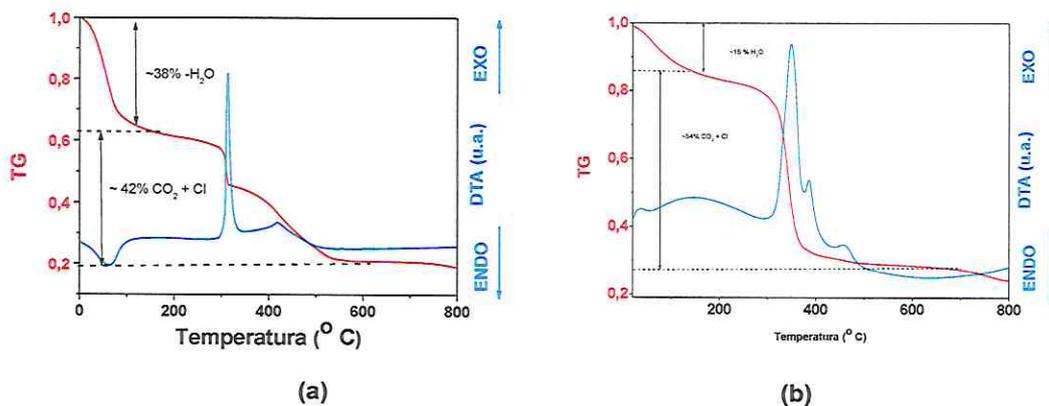
## 4- ANALÍSE DOS RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos no estudo e caracterização do manganato de níquel ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ) produzidas a partir dos pós precursores  $\text{NiO}$  e  $\text{MnO}_2$  obtidos por duas rotas distintas (Sol-Gel Proteico e Pechini).

### 4.1- Produção dos pós-precursores

Foram confeccionados corpos cerâmicos cilíndricos de manganato de níquel com massa de aproximadamente 50 mg. As cerâmicas de manganato de níquel foram sinterizadas em 900, 1000 e 1200 °C. por 3 horas.

A Figura 4.1 exibe as curvas de DTA/TG para os pós de oxido de manganês, a figura 4.2 exibe as curvas de DTA/TG para os pós de oxido de níquel. As análises de DTA/TG dos óxidos precursores indicaram a temperatura de 400 °C como uma temperatura de partida para obter  $\text{NiO}$  e  $\text{MnO}_2$  que serão utilizados produzir cerâmicas de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ .



**Figura 4.1-** Curvas de DTA/TG em função da temperatura dos pós de  $\text{MnO}_2$  sintetizadas a) pelo método Sol-Gel Proteico b) pelo método Pechini.

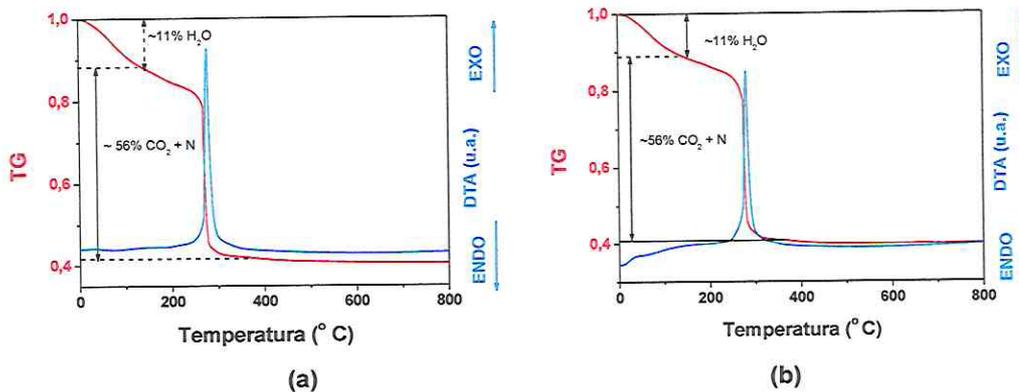
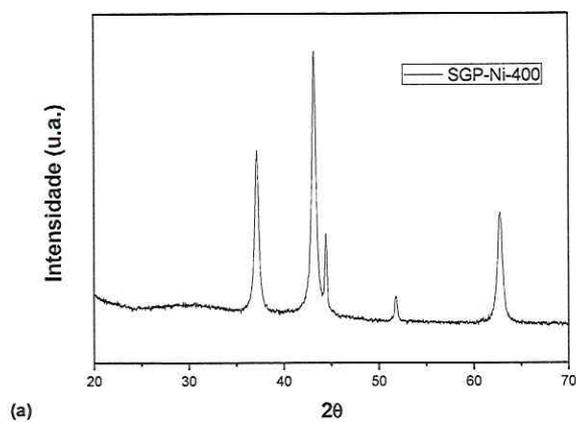


Figura 4.2- Curvas de DTA/TG em função da temperatura dos pós de NiO sintetizadas a) pelo método Sol-Gel Proteico b) pelo método Pechini.

De acordo com (FARIA et al. 2011). A decomposição carbonácea do Oxido de Manganês resulta na cristalização de  $MnO_2$  até  $600\text{ }^\circ\text{C}$  a partir dessa temperatura até  $900\text{ }^\circ\text{C}$  é obtido o  $Mn_2O_3$ . As análises da difratometria de raios X apontam que a temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  as amostras produzidas via Pechini apresentam fase de Níquel e Manganês metálico (Figura 4.3). Entretanto para todos os pós foram observados as fases pretendidas de NiO e  $MnO_2$ . As amostras que utilizaram água de coco apresentaram uma menor quantidade de fases sendo que o NiO apresentou fase única.



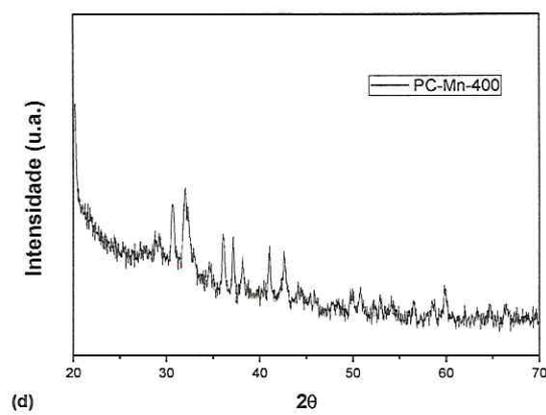
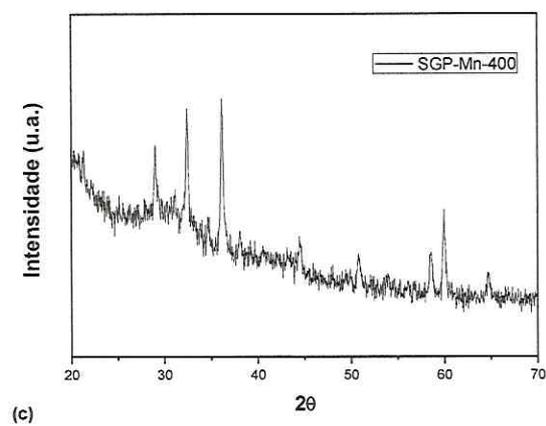
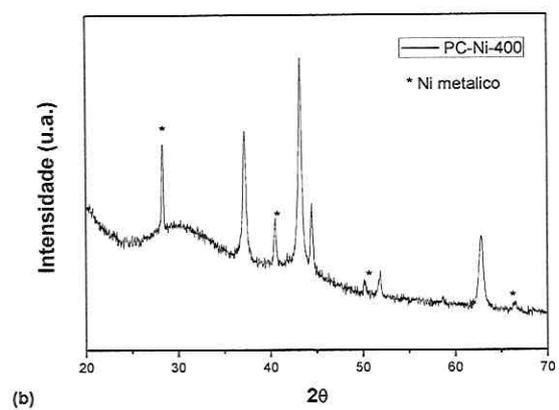


Figura 4.3- Difractogramas dos pós de NiO e MnO<sub>2</sub> sintetizadas a) e c) pelo método Sol-Gel Proteico b) e d) pelo método Pechini.

## 4.2- Verificação das fases e caracterização micro estrutural do NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

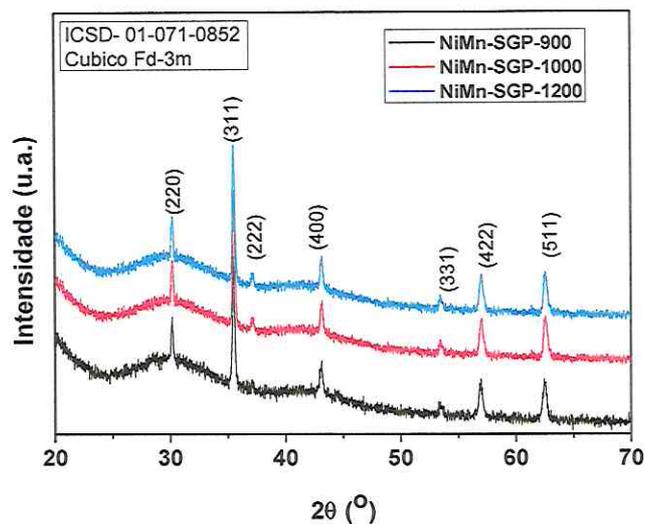
A Tabela 4.1 apresenta a nomenclatura que será utilizada nesse trabalho, bem como as densidades relativas obtidas para cada amostra. É possível observar que a densidade é a mesma para o manganato de níquel, tanto no Sol-Gel Proteico como no Pechini em todas as temperaturas de sinterização.

Tabela 4.1- Nomenclatura e densidade das amostras de Oxido de Níquel e Manganês.

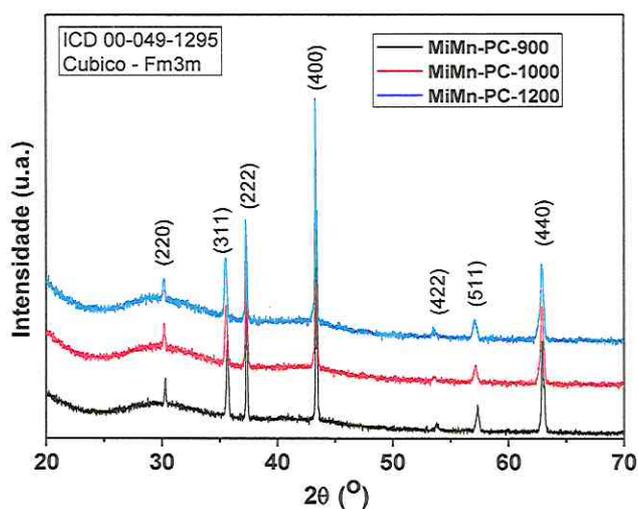
Rota de síntese dos Precursores	Amostra	Nomenclatura	Densidade relativa
Sol Gel Proteico	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 900 °C/3h	NiMn SGP-900	(79 ± 3) %
	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 1000 °C/3h	NiMn SGP-1000	(84 ± 3) %
	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 1200 °C/3h	NiMn SGP-1200	(90 ± 2) %
Pechini	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 900 °C/3h	NiMn PC-900	(78 ± 3) %
	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 1000 °C/3h	NiMn PC-1000	(82 ± 2) %
	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 1200 °C/3h	NiMn PC-1200	(88 ± 2) %

As Figuras 4.4 e 4.5 exibem os difratogramas obtidos para cada amostra. É possível observar que todas as amostras apresentaram fase cristalina, as amostras sinterizadas a partir de pós obtidos via Sol-Gel Proteico apresentaram uma estrutura de grupo espacial (Fd3m), as produzidas a partir do pó obtido via Pechini (Fm3m).

Observando os dados de DTA/TG é possível sugerir que ocorre uma variação na estequiometria do oxigênio em função da rota de síntese, o que pode interferir no processo de cristalização justificando assim os diferentes grupos espaciais.

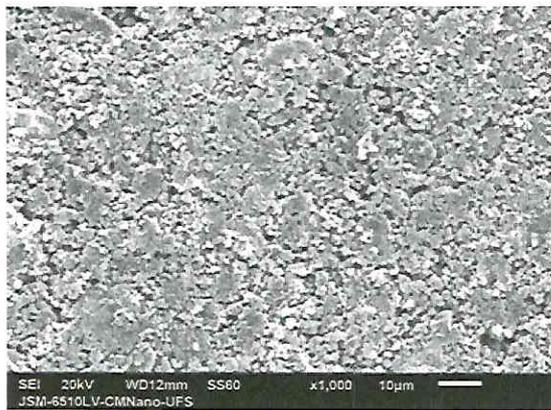


**Figura 4.4** - Difratomogramas das amostras de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  produzidas com os pós precursores obtidos via método Sol-Gel Proteico e sinterizadas em diferentes temperaturas.

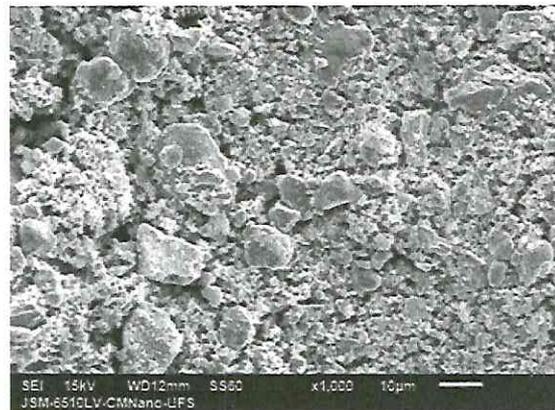


**Figura 4.5** - Difratomogramas das amostras de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  produzidas com os pós precursores obtidos via método Pechini e sinterizadas em diferentes temperaturas.

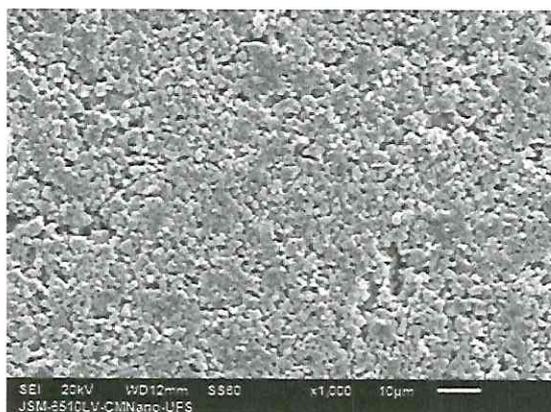
A Figura 4.6 apresenta as micrografias de MEV das amostras de manganato de níquel. É possível observar que as amostras sinterizadas a 900 °C apresentam maior porosidade.



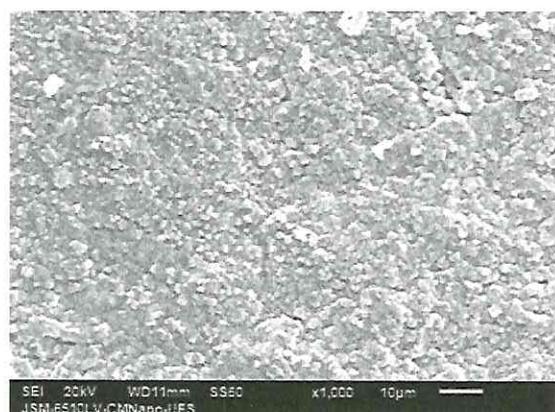
(a)



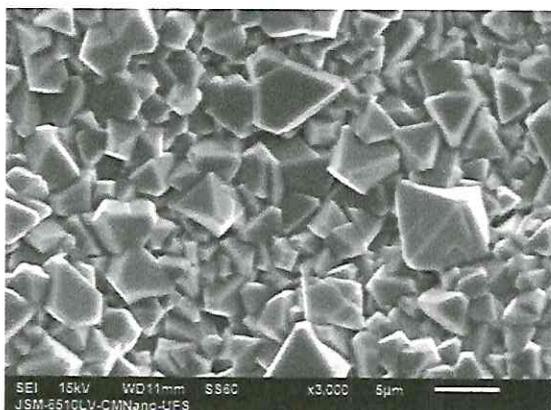
(b)



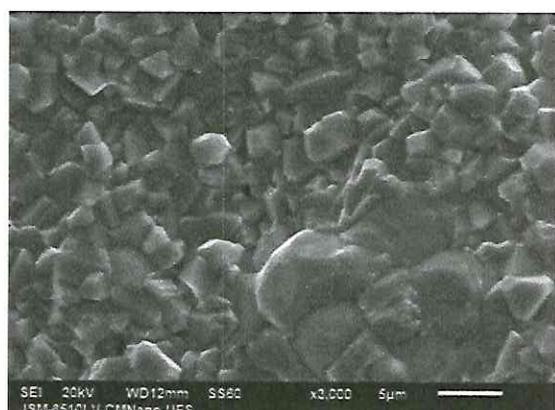
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figura 4.6** – Imagens de MEV das amostras de manganato de níquel. (a) NiMn-PC 900, (b) NiMn-SGP 900, (c) NiMn-PC 1000, (d) NiMn-SGP 1000, (e) NiMn-PC 1200, (f) NiMn-SGP 1200.

É possível observar que a distribuição de grãos não varia muito em função do método de produção dos pós-precursores. O tamanho médio de grão estimado para as amostras sinterizadas a 900 °C e 1000 °C são respectivamente de  $(0,5 \pm 0,3) \mu\text{m}$  e  $(0,9 \pm 0,3) \mu\text{m}$  já as amostras sinterizadas a 1200 °C apresentaram uma distribuição de grão de  $(2,5 \pm 1,5) \mu\text{m}$ .

A densidade e o tamanho dos grãos influenciam nas medidas elétricas, de forma que as cerâmicas de manganato de níquel sinterizadas as temperaturas maiores tiveram sua resistividade elétrica em temperatura ambiente menor que nos casos de sinterização com temperaturas menores.

Os dados de EDX exibidos na Figura 4.7 e na tabela 4.2 mostram que em boa aproximação a razão estequiométrica de dois íons de manganês para um de níquel foi obtida.

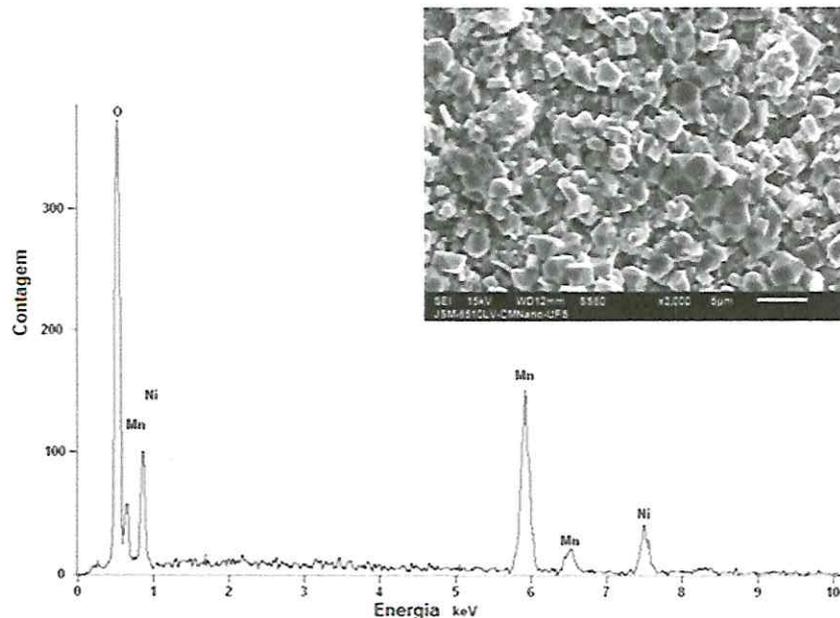


Figura 4.7 – Medida de EDX das amostras de manganato de níquel ( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ).

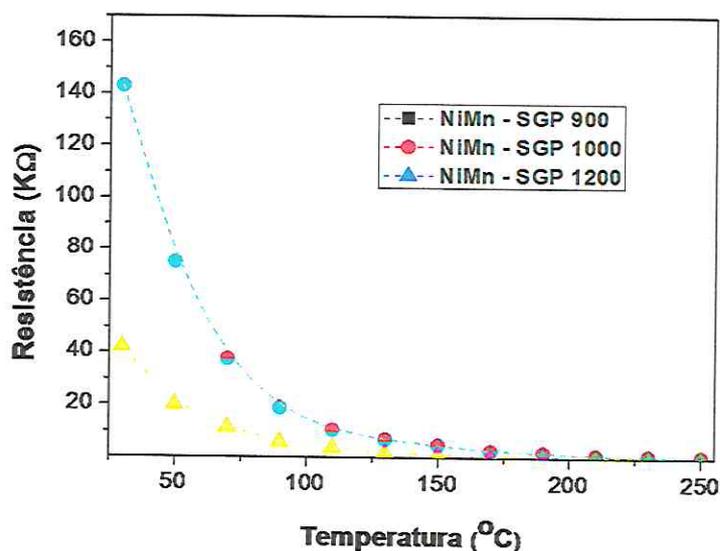
Tabela 4.2- proporção de oxido de manganês e níquel.

Rota de produção dos pós	Mn:Ni
Sol-Gel Protéico	2.13
Pechinni	2.31

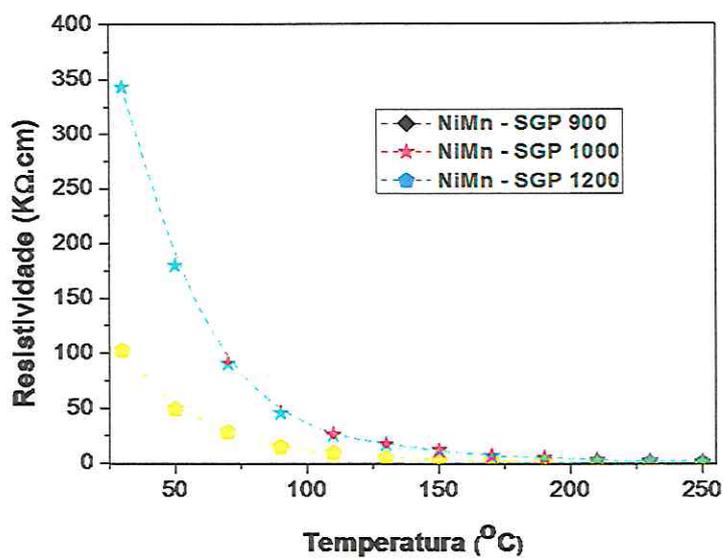
#### 4.3- Caracterização elétrica

É feita a análise da resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras de manganato de níquel cujos precursores foram produzidos pelas vias Sol-Gel Proteico e Pechini. Os gráficos a seguir, as linhas pontilhadas representam apenas guias para os olhos. As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a dependência da resistividade elétrica em função da temperatura para os dois métodos e para todas as temperaturas de sinterização.

A resistividade há temperatura ambiente cai em função do aumento da temperatura de sinterização nas duas vias de produção dos pós-precursores.



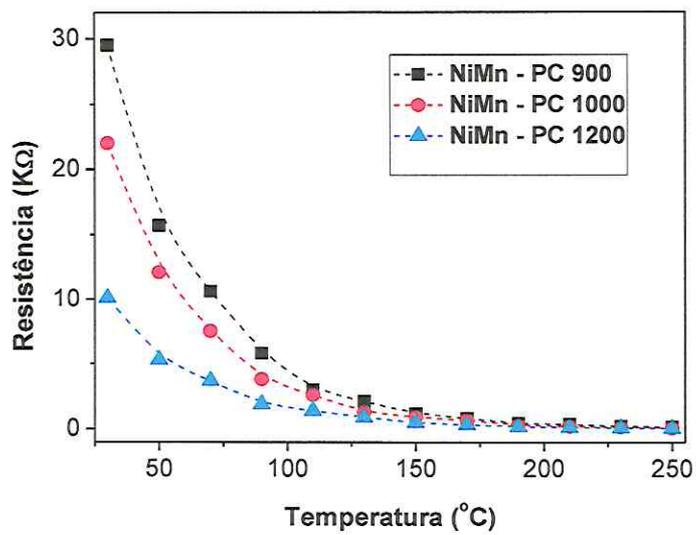
(a)



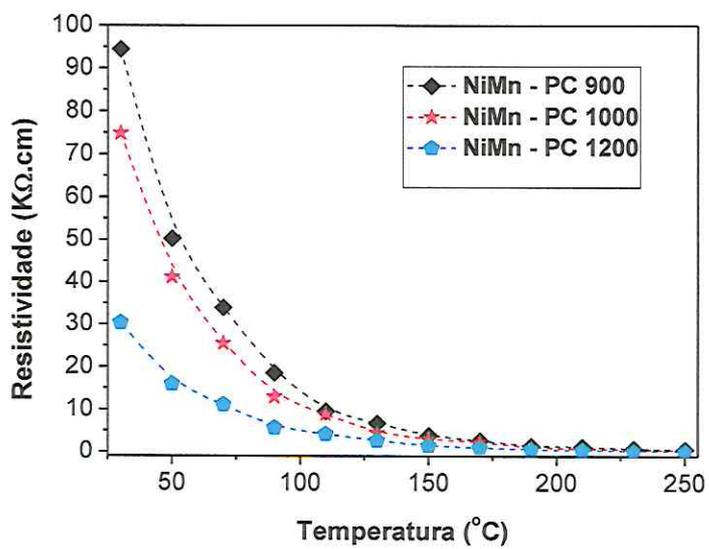
(b)

Figura 4.8 – Curva de resistividade em função da temperatura para as amostras de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  Sintetizadas pelo método Sol-Gel Proteico.

A resistividade em função da temperatura decai em até três ordens de grandeza para a via Sol-Gel Proteico e quatro para as amostras oriundas dos pós produzidos via Pechini e sinterizado a 1200 °C.



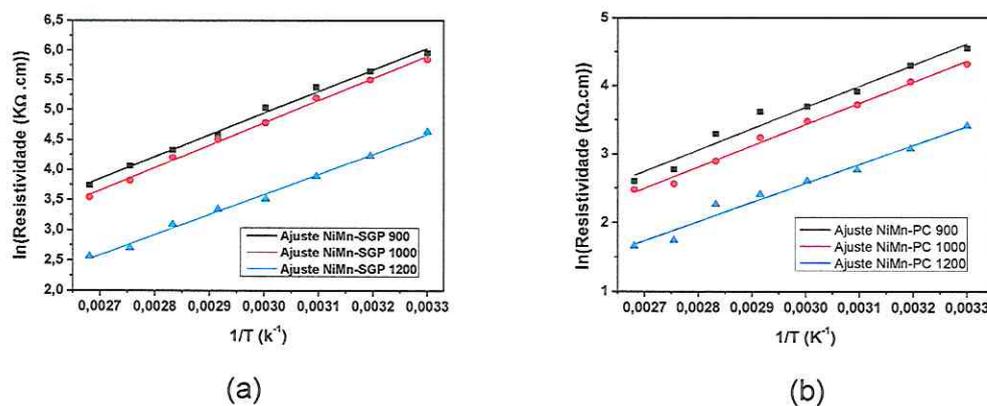
(a)



(b)

Figura 4.9 – Curva de resistência em função da temperatura para as amostras de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  Sintetizadas pelo método PECHINI.

As amostras produzidas a partir dos pós obtidos via Sol-Gel Proteico apresentam resistividade em media 10 vezes maior que as amostras produzidas a partir pós obtidos via Pechini. Foi feita uma regressão linear e um ajuste pelo método dos mínimos quadrados na equação (2) da resistividade em função da temperatura para a obtenção do valor do coeficiente beta para cada amostra. Conforme é exibido na Figura 4.10.



**Figura 4.10** – Linearização pelo método dos mínimos quadrados para a obtenção dos valores de  $\beta$ , (a) Sol-Gel Proteico (b) Pechini.

O ajuste de linearização exibidos gráfico da Figura 4.10 permite obter os valores de beta para todas as amostras estudadas a com base nas equações (3 e 4) a Tabela 4.3 apresenta os coeficientes NTC do manganato de níquel estudados.

**Tabela 4.3-** Nomenclatura e coeficiente  $\beta$  e  $\alpha$  do manganato de níquel.

<b>Amostra</b>	<b>Resistividade a 30 °C (K<math>\Omega</math> .cm)</b>	<b><math>\beta</math> (K<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\alpha</math> (%dp/K)</b>
NiMn SGP-900	380	3830	4,2
NiMn SGP-1000	348	4100	4,5
NiMn SGP-1200	103	3430	3,8
NiMn PC-900	85	3620	4,02
NiMn PC-1000	74	3890	4,32
NiMn PC-1200	31	2880	3,2

A tabela 4.3 mostra os valores de resistividade à 30 °C e os fatores  $\beta$  e  $\alpha$  determinados para todas as amostras de termistores sinterizados a temperaturas diferentes.

A variação das temperaturas na sinterização do manganato de níquel permitiu a obtenção de termistores com diferentes valores característicos de  $\beta$  e  $\alpha$  dos termistores tipo NTC.

A energia de ativação na amostra sinterizadas a T 1200 °C são menores que as demais nos dois casos dos pós precursores em temperatura ambiente, daí essas amostras são mais condutoras

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os processos Sol-Gel Proteico e Pechini foram eficientes para a produção dos pós-precursores de NiO e MnO<sub>2</sub>, que foram as soluções sólidas de partida para chegarmos no manganato de níquel que apresentam comportamento NTC. Todas as cerâmicas de manganato de níquel sinterizadas nas temperaturas de 900, 1000 e 1200 °C com os pós-precursores comportamento termistor NTC satisfatório, pois estes dispositivos já encontram aplicação industrial com coeficientes  $\beta > 2000$ .

Observando as medidas elétricas do manganato de níquel nas rodas Sol-Gel Proteico e Pechini, a resistividade foi maior nos termistores que os pós-precursores foram feitos pela via Sol-Gel Proteico, o manganato de níquel NiMn SGP-900 teve resistividade 3 vezes maior que o NiMn SGP-1200 em temperatura ambiente. No caso das mostras NiMn PC-900 a resistividade é 2 vezes maior do que o manganato de níquel NiMn PC-1200 em temperatura ambiente.

Nas duas vias foram observado decaimento exponencial da resistividade em função da temperatura, pela via Sol-Gel Proteico a resistividade do manganato de níquel decaiu três ordem de grandeza, enquanto pela via Pechini o decaimento foi de quatro ordens de grandeza para o manganato de níquel sinterizado a 1200 °C.

As amostras sinterizadas nas temperaturas de 900 e 1000 °C, a resistividade teve valores maiores, principalmente no manganato de níquel em que os pós-precursores utilizados foram pela via Sol-Gel Proteico. A rota de produção interferiu na cristalização (DTA/TG e DRX) mostram isso. Associado a isso, minerais presentes na água de coco causaram impurezas que alteraram as bandas de energia do material. Há um aumento do fator  $\beta$  nas amostras sinterizadas a temperaturas menores, principalmente as pelas vias Sol-Gel Proteico, na literatura diz que quanto maior a quantidade de MnO<sub>2</sub>, maior será o fator  $\beta$ .

O decaimento da massa como mostras as figuras 4.1 e 4.2 dos pós-precursores de MnO<sub>2</sub> e NiO respectivamente. A temperatura até 100 °C há perda

de H<sub>2</sub>O, com maior perda de água no caso do MnO<sub>2</sub> pela via Sol-Gel Proteico. No caso do NiO a perda de massa não teve diferença nos dois casos. Já a perda partir dos 100 °C para o MnO<sub>2</sub> foi de CO<sub>2</sub> + N, com uma perda maior pela via Pechini (~58%), no caso do NiO os dois casos dos pós-precursores a perda foi a mesma de aproximadamente de 56% de CO<sub>2</sub> +Cl. O DTA nos mostra que a temperatura de partida é 400 oC para a obtenção de MnO<sub>2</sub> e NiO .

Nas medidas de MEV mostra que tivemos densidade ~ 90% nas amostras de NiMn SGP-1200 e NiMn PC-1200.

Nos DTX mostrou que todas as amostras fase estrutura cristalina, as amostras dos pós-precursores Sol-Gel Proteico apresentaram estrutura do grupo espacial (Fd3m) e o Pechini grupo espacial (Fm3m). Essas diferenças nos grupos para ser explicado melhor deverão fazer um estudo mais aprofundado sobre o que influenciou esse comportamento estrutural das amostras.

Os objetivos da pesquisa foram satisfatórios, já que conseguimos obter resultados importantes nas duas via utilizadas para produção dos pós-precursores (Sol-Gel Proteico e Pechini) nas cerâmicas de manganato de níquel. Comparando a resistividade em temperatura ambiente das amostras, o manganato de níquel sinterizados à menores temperaturas tiveram resistividades maiores, já manganato de níquel sinterizados à 1200 °C apresentaram resistividade menor a temperatura ambiente da ordem de 10<sup>4</sup>Ω.cm.

## REFERÊNCIAS

A.M. MALISKA, Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. UFSC, Santa Catarina (2004).

A Veres , J.G. Noudem , O. Perez , S. Fourrez, G. Bailleul. Manganese based spinel – like ceramics with NTC – type thermistor behaviour .*Solid State Ionics* 178 (2007) 423–428.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral. Brasília, DNPM, 1989,1990, 1991, 1992,1993, 1994, 1995, 1996,1997, 1998, 1999 E 2000.

C. G. MOTHÉ, A. D. AZEVEDO, Análise Térmica de Materiais. São Paulo, *iEditora* (2002).

G. Ashcroft, I. Terry, R. Gover Study of the preparation conditions for NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> grown from hydroxide precursors. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 901–908.

G.D.C. Csete de Gyoergyfalva, I.M. Reaney. Decomposition of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel: an NTC thermistor material. *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 2145–2148.

H. M. RIETVELD, *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969) 65-71.

KITTEL C; Introduction to solid state physics.. Editora: John wiley e Sons. 1978.

Jhieh-Rong Huang, Han Hsu, Ching Cheng. Strongly reduced band gap in NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> due to cation Exchange. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 358-359 (2014) 149–152.

M. S. Silva; L.M. Jesus; L.B. Barbosa; D.R. Ardila; L.P Andreetta; R. S. Silva. Curribleless crystal growth and radioluminescence study of calcium tungstate single crystal fiber, *Optical Materials*, 2014.

M. Davis , C. Guřmeci, C. Kiel, L. J. Hope-Weeks; *J Sol-Gel Sci Technol* (2011) 58:535–538. Preparation of porous manganese oxide nanomaterials by one-pot synthetic sol–gel method.

M.N. Muralidharan, P.R. Rohini, E.K. Sunny, K.R. Dayas, A. Seema, *Ceramics International* 38 (2012) 6481–6486. Effect of Cu and Fe addition on electrical properties of Ni–Mn–Co–O NTC thermistor compositions.

MACÊDO, M.; SASAKI, J. M. *Processo de fabricação de camadas finas óxidas utilizando a água de coco processada (ACP)*. n. 9804719/BR, 2002.

M. PECHINI, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor. *U.S. Pat. n° 3 330 697* (1967).

Miao Zhang, Shaohua Guo, Lu Zheng, Gaini Zhang, Zhenping Hao, Liping Kang, Zong-Huai Liu. Preparation of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with large specific surface area from na epoxide-driven sol–gel process and its capacitance. *Electrochimica Acta* 87 (2013) 546– 553.

MONDELAERS, D.; VANHOYLAND, G.; VAN DEN RUL, H.; D'HAEN, J.; VAN BAEL, M. K.; MULLENS, J.; VAN POUCKE, L. C. Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method. ***Mater Res Bull***, v. 37, n. 5, p. 901-914, Apr 2002.

N.W. ASHCROFT, D.N. MERMIN, *Solid state physics*. Orlando, *Harcourt College Publisher* (1976).

FERREIRA, N. S. Morfologia e propriedades estruturais de nanopartículas de ZnO sintetizada pelo processo sol gel proteico. (2010). 51 f. (Mestrado) - (NPGFI/UFS, M.Sc., Física, 2010). Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2010.

Paul G. Hewitt; FÍSICA CONCEITUAL. tradução: Trieste Freire Ricci; revisão técnica: Maria Helena Gravina. – 11. Ed.- Porto Alegre; Bookman, 2011.

P. A. P. WENDHAUSEN, Análises Térmicas. *Universidade Federal de Santa Catarina*. Santa Catarina 2002.

SAKKA, S. **Handbook of Sol-gel Science And Technology: Processing, Characterization And Applications**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. 1986 ISBN 9781402079696.

T. HATAKEYAMA, F. X. QUINN, Thermal analyses. Second edition, England, *J. Wiley & Sons* (1999).

KUMAR, S.; MESSING, G. L. & WHITE, W. B. "Metal-Organic Resin Derived Barium-Titanate .1. Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (3): 617, 1993.