



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU**



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUANA MARTINS DE CARVALHO

**SÍNTESE DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE PRATA APLICADOS EM SENSORES
DE GÁS**

BAURU

2019

LUANA MARTINS DE CARVALHO

**SÍNTESE DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE PRATA APLICADOS EM SENSORES
DE GÁS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, na área de concentração de Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Renato Foschini.

Co-orientador: Prof. Dr. Kleper de Oliveira Rocha.

BAURU

2019

Carvalho, Luana Martins.

Síntese de filmes de óxido de zinco dopados com nanopartículas de prata aplicados em sensores de gás

/ Luana Martins de Carvalho, 2019

134 f. : il.

Orientador: Cesar Renato Foschini

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2019

1. Nanopartículas de prata. 2. Filmes finos de óxido de zinco. 3. Enquadramento. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUANA MARTINS DE CARVALHO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

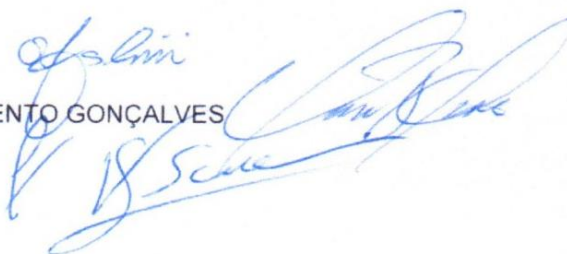
Aos 27 dias do mês de novembro do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FEB, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI - Orientador(a) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. GILBERTO DE MAGALHÃES BENTO GONÇALVES do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia - UNESP - Guaratinguetá, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUANA MARTINS DE CARVALHO, intitulada **SÍNTESE DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA APLICADOS EM SENSORES DE GÁS**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA.

Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI

Prof. Dr. GILBERTO DE MAGALHÃES BENTO GONÇALVES

Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES



À Deus, que até aqui nos ajudou o Senhor!
E ao Cleiton, pessoa que amo partilhar vida,
e quem me incentivou.

“Que a sua felicidade esteja no Senhor! Ele lhe dará
o que o seu coração deseja. Ponha a sua vida nas
mãos do Senhor, Confie nele, e ele o ajudará”.

Salmos 37: 4-5

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse ao longo deste tempo.

À Universidade, seu corpo docente, direção e administração que abriram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior.

Agradeço a todos os professores por me proporcionarem o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender.

Meus agradecimentos principalmente aos meus pais, que em todo tempo estiveram presentes me apoiando e me motivando, aos meus irmãos e amigos que fizeram parte dessa etapa da minha vida.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

CARVALHO, Luana Martins. Síntese de Filmes de Óxido de Zinco Dopados com Nanopartículas de Prata Aplicados em Sensores de Gás. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Bauru, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, 2019.

O óxido de zinco (ZnO) apresenta uma grande versatilidade física, elétrica, mecânica e propriedades químicas que podem ser exploradas em uma variedade de aplicações, tais como fotocatalise, nanoadsorventes e sensoriamento de gases. Os materiais nanoestruturados têm atraído a atenção da ciência e tecnologia nos últimos anos porque podem melhorar suas propriedades em nanoescala. A prata em escala nanométrica tem gerado interesse de pesquisadores de diferentes áreas, pois a prata é moldável e maleável, possui elevada condutividade térmica e elétrica, além de ser um forte oxidante. Neste trabalho, foram desenvolvidos filmes de óxido de zinco puro e dopados com nanopartículas de prata, visando aplicação em sensores de gás. Os filmes de óxido de zinco foram fabricados pelo método dos precursores poliméricos e utilizados como matriz devido a sua interatividade com os gases. As nanopartículas de prata foram produzidas por meio de reação em emulsão, explorando sua alta condutividade elétrica. Dessa forma, por meio das propriedades de ambos os materiais, desenvolveu-se um sensor de gás composto de óxido de zinco na forma de filmes em substratos de Al_2O_3 , com diferentes camadas dopadas e não dopadas com nanopartículas de prata. Notou-se que o desenvolvimento de um material compósito do tipo filme de ZnO dopado com as nanopartículas de prata, apresentou propriedades melhoradas, como por exemplo, a resposta elétrica do material quando comparada com o filme contendo apenas o filme de ZnO puro.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata; Filmes finos de óxido de zinco; Sensores de gás.

ABSTRACT

CARVALHO, Luana Martins. Synthesis of Doped Zinc Oxide Films with Silver Nanoparticles Applied in Gas Sensors. Master's Dissertation (M.Sc. in Mechanical Engineering) - Faculty of Engineering of Bauru, Post-Graduation Program in Mechanical Engineering, Universidade Estadual Paulista, 2019.

Zinc oxide (ZnO) presents a great physical, electrical, mechanical and chemical versatility that can be exploited in a variety of applications, such as photocatalysis, nanoadsorbents and gas sensing. Nanostructured materials have attracted the attention of science and technology in recent years because they can improve their nanoscale properties. The silver in nanoscale has generated interest of researchers of different areas, because the silver is moldable and malleable, has high thermal and electrical conductivity, besides being a strong oxidant. And this project was developed based on the production of silver nanoparticles and zinc oxide films for the application in gas sensors. The zinc oxide films were manufactured by the method of the polymeric precursors and used as matrix due to its interactivity with the gases. The silver nanoparticles were produced by means of emulsion reaction, exploring their high electrical conductivity. Thus, through the properties of both materials, a gas sensor composed of zinc oxide in the form of films on substrates of Al_2O_3 , with different layers doped and not doped with silver nanoparticles was developed. It was noted that the development of a ZnO film-like composite material doped with the silver nanoparticles exhibited improved properties, such as the electrical response of the material as compared to the film containing only the pure ZnO film.

Keywords: Silver nanoparticles; Fine zinc oxide films; Gas sensors.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Espectro eletrônico de absorção no UV-Vis da solução de prata coloidal | 18 |
| Figura 2. Espectro UV-Vis de nanopartículas de prata coloidal preparadas em diferentes quantidades de sementes..... | 19 |
| Figura 3. Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO..... | 20 |
| Figura 4: Reação ocorrida para obtenção do material através do Método Pechini. | 24 |
| Figura 5. Padrão de DRX mostrando a dependência da orientação preferencial com a composição do gás. Fonte: (FUJIMURA, NISHIHARA, et al., 1993). | 29 |
| Figura 6. Padrão de DRX dos filmes com diferentes espessuras. | 30 |
| Figura 7. Condição para que os raios X que incidem sob os planos cristalinos A e B satisfaçam a lei de Bragg. | 33 |
| Figura 8. Etapas do mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos. Fonte: Adaptada (SRINIVASAN, GOPALAKRISHNAN, et al., 2008)..... | 36 |
| Figura 9. Esquema de adsorção das moléculas de água na superfície do óxido metálico..... | 37 |
| Figura 10. Breve ilustração do mecanismo de Grotthuss | 37 |
| Figura 11. Fluxograma da metodologia empregada para a obtenção de filmes de óxido de Zinco dopados com nanopartículas de Prata. | 42 |
| Figura 12. Simulação do método de dip-coating aplicado para a deposição dos filmes. | 43 |
| Figura 13. Equipamento utilizado para a deposição dos filmes de ZnO por Dip-coating..... | 44 |
| Figura 14. Dispositivo introduzido no recipiente contendo o reagente para a análise da absorção da umidade relativa. | 46 |
| Figura 15. Aparelho utilizado para a medida elétrica do filme de ZnO. | 46 |
| Figura : Sensor de gás. | 47 |
| Figura 19. Difratoograma do ZnO comercial..... | 51 |
| Figura 20. MEV do filme fino de ZnO com três camadas não dopado..... | 51 |
| Figura 21. MEV do filme fino de ZnO com três camadas dopado..... | 52 |
| Figura 22. MEV do filme fino de ZnO com cinco camadas não dopado..... | 52 |
| Figura 23. MEV do filme fino de ZnO com cinco camadas dopado..... | 53 |
| Figura 24. Resposta elétrica em 100 Hz dos quatro sensores analisados com a medida da capacitância em função da umidade relativa. | 54 |
| Figura 25. Resposta elétrica em 120 Hz dos quatro sensores analisados com a medida da capacitância em função da umidade relativa. | 55 |
| Figura 26. Resposta elétrica em 1 kHz dos quatro sensores analisados com a medida da capacitância em função da umidade relativa. | 55 |
| Figura 27: Comportamento elétrico em função da temperatura. (a) Sensores de 3 e 5 camadas não dopadas e (b) Sensores de 3 e 5 camadas dopadas | 57 |
| Figura 28: Resposta em função da concentração de 347 mL/min de Hidrogênio dos sensores: (a) Sensor de 3 camadas não dopadas; (b) Sensor de 3 camadas dopadas; (c) Sensor de 5 camadas não dopadas; e (d) Sensor de 5 camadas dopadas. | 58 |
| Figura 29: Resposta em função da concentração de 530,7 mL/min de Hidrogênio dos sensores: (a) Sensor de 3 camadas não dopadas; (b) Sensor de 3 camadas dopadas; (c) Sensor de 5 camadas não dopadas; e (d) Sensor de 5 camadas dopadas..... | 59 |

Figura 30:Variação da resposta em função da temperatura de trabalho dos sensores: (a) Sensor de 3 camadas não dopadas; (b) Sensor de 3 camadas dopadas; (c) Sensor de 5 camadas não dopadas; e (d) Sensor de 5 camadas dopadas.60

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Correlação de tamanhos de nanopartículas de prata e o comprimento de onda na análise por espectroscopia por UV-vis. | 19 |
| Tabela 2: Variação de resistência com o tipo de gás. | 38 |
| Tabela 3. Regentes utilizados para a obtenção das nanopartículas de prata. | 39 |
| Tabela 4: Regentes utilizados para a obtenção dos filmes de ZnO. | 40 |

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX

Difração de Raios-X

MEV

Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 | ASPECTOS GERAIS | 13 |
| 1.2 | OBJETIVOS | 14 |
| 1.2.1 | Objetivos Específicos..... | 14 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 15 |
| 2.1 | SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA.. | 15 |
| 2.2 | NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM SISTEMAS COLOIDAIIS | 16 |
| 2.2.1 | Caracterização de nanopartículas de prata coloidal | 17 |
| 2.3 | ÓXIDO DE ZINCO | 20 |
| 2.3.1 | Semicondutores | 21 |
| 2.3.2 | Propriedades químicas e físicas de superfícies de óxido de metal | 21 |
| 2.4 | FILMES FINOS DE ÓXIDOS TRANSPARENTES CONDUTIVOS | 22 |
| 2.5 | MÉTODO PECHINI..... | 23 |
| 2.6 | DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO | 24 |
| 2.7 | SENSORES..... | 25 |
| 2.7.1 | Classificação dos sensores..... | 25 |
| 2.8 | MICROESTRUTURA CERÂMICA APLICADA A SENSORES DE UMIDADE DO AR | 27 |
| 2.9 | CARACTERÍSTICAS DOS SENSORES DE UMIDADE AMBIENTE | 27 |
| 2.10 | CARACTERIZAÇÃO | 27 |
| 2.10.1 | Difração de Raio-X..... | 27 |
| 2.10.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 32 |
| 2.11 | UMIDADE RELATIVA..... | 33 |
| 3 | METODOLOGIA | 39 |
| 3.1 | SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA..... | 39 |
| 3.2 | OBTENÇÃO DO FILME FINO DE ÓXIDO DE ZINCO | 40 |
| 3.2.1 | Deposição no Substrato e Tratamento Térmico | 43 |
| 3.3 | CARACTERIZAÇÃO | 44 |
| 3.3.1 | Espectroscopia UV-vis | 44 |
| 3.3.2 | Difração de raios-X | 45 |
| 3.3.3 | Microscópio Eletrônico de Varredura | 45 |
| 3.3.4 | Umidade Relativa | 45 |
| 3.3.5 | Caracterização Elétrica | 47 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.1 | ESPECTROSCOPIA UV-VIS..... | 49 |
| 4.2 | DIFRAÇÃO DE RAIO-X..... | 49 |
| 4.3 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... | 51 |
| 4.4 | UMIDADE RELATIVA..... | 54 |
| 4.5 | RESPOSTA ELÉTRICA | 56 |
| 5 | CONCLUSÃO | 62 |
| | REFERÊNCIAS..... | 63 |

1 INTRODUÇÃO

Nesta secção são apresentados os aspectos gerais e os objetivos definidos para o desenvolvimento do presente trabalho.

1.1 ASPECTOS GERAIS

O óxido de zinco (ZnO) tem sido muito pesquisado devido à sua versatilidade de propriedades física, elétrica, mecânica e químicas para uma variedade de aplicações, tais como fotocatalise, nanoadsorventes e sensoriamento de gás (GANESH, 2016; H. ALEEBRAHIM DEHKORDI, MOKHTARI e MATER, 2015). Semicondutores de óxido de metal como o ZnO são usados para a detectar gases redutores, com temperaturas de operação típicas em temperatura de 400°C. Eles são usados, como sensores de álcool e alarmes de gás para aplicações domésticas entre outras (BARANZAH, 1996).

Devido à melhoria da qualidade de vida que materiais nanoestruturados podem promover, tem atraído a atenção da ciência e tecnologia em nanoescala nos últimos anos. Alguns produtos em nanoescala já estão sendo comercializados como o dióxido de titânio, ouro, prata e cobre que, adicionados aos plásticos, tintas e outros materiais, melhoram o seu desempenho. Em escala de laboratório os testes mostram que a utilização dos nanomateriais pode tornar os dispositivos mais rápidos (M.S. ARNOLD, 2003), sensíveis (E. COMINI, 2002) e ainda com um consumo menor de energia (M.S. GUDIENSEN, 2002), tornando-os essenciais em uma época em que o desempenho e, principalmente, o consumo de energia dos dispositivos é cada vez mais crítico.

A prata em escala nanométrica tem gerado interesse de pesquisadores de diferentes áreas desde o início da era da nanotecnologia. A prata é moldável e maleável, possui elevada condutividade térmica e elétrica, além de ser um forte oxidante comparado à maioria dos outros metais. Nanopartículas de prata apresentam aplicações promissoras em diversos campos da ciência e tecnologia.

Relacionando as propriedades fornecidas pela prata com as de outro material, como a do óxido de zinco, é possível obter-se um nanocompósito mais eficiente para determinadas aplicações, como por exemplo, sensores de gás. Desta forma pode-se obter um sensor com boa reatividade com os gases e com elevada resposta elétrica.

Neste estudo, sintetizou-se um compósito de óxido de zinco dopado com nanopartículas de prata, explorando sua aplicação em sensores de gás e umidade. Relacionando as propriedades fornecidas pela prata com as de outro material, como a do óxido de zinco, espera-se obter um nanocompósito mais eficiente para determinadas aplicações.

1.2 OBJETIVOS

Determinar o mecanismo de condução do óxido de zinco (ZnO) puro e dopado com nanopartículas de prata.

1.2.1 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

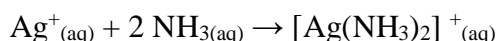
- Produzir nanopartículas de prata por emulsão;
- Gerar a resina de ZnO pelo método Pechini com e sem a incorporação de nanopartículas de prata;
- Depositar os filmes finos com diferentes camadas por *dip-coating* no substrato interdigitado de platina (sensor);
- Caracterizar as amostras (DRX e MEV), e;
- Avaliar a resposta elétrica dos sensores.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Muitos métodos para a obtenção de nanopartículas de prata têm sido descritos pela literatura, rotas de preparação e condições experimentais, tais como reagentes, estabilizantes, pH, temperatura e até mesmo a taxa de adição dos agentes redutores são parâmetros importantes de controle do tamanho das partículas e de sua morfologia (KHAN et al., 2011). Entre os modos de preparação de partículas nanométricas de prata, um dos mais difundidos consiste na utilização do citrato de sódio como agente redutor e tendo como precursor soluções de nitrato de prata. Devido às características não tóxicas do citrato, o método Turkevich (TURKEVICH, STEVENSON e HILLIER, 1951) tem recebido uma ampla aplicação na obtenção de prata nanométrica. Embora esse método seja abordado de várias maneiras em relação ao tempo de reação, tempo de agitação e de aquecimento e resfriamento, a sua reprodutibilidade consiste basicamente na utilização de soluções aquosas de sais de prata e citrato de sódio mantidos sob agitação, aquecimento e posterior resfriamento (GORUP, 2011).

Estudos recentes demonstram a possibilidade da utilização da amônia como moderador na obtenção de colóides de nanopartículas de prata. O ponto crucial para a obtenção de núcleos pequenos de nanopartículas de prata coloidal é a formação de um número grande de núcleos no início do processo, mas apenas uma fração dos íons de prata disponíveis seria reduzida. Havendo disponibilidade de Ag^+ , portanto, os novos núcleos iriam se formar e os núcleos já formados continuariam a crescer. Adição de amônia pode levar a formação de um complexo segundo a $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{NH}_{3(\text{aq})} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}$:



A presença da amônia no meio reacional pode impedir “momentaneamente” a formação de novos núcleos e o crescimento das nanopartículas já formadas, acarretando assim na geração de nanopartículas de tamanho muito pequeno (GORUP et al., 2011).

2.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM SISTEMAS COLOIDAIIS

Soluções coloidais de metais como a prata é um sistema em nanoescala particularmente interessante, devido à facilidade com que podem ser preparada e modificada quimicamente. E são impressionantes os efeitos que pequenas modificações no tamanho e nas formas das nanopartículas podem provocar nas propriedades físicas e reatividade de determinado composto. Em particular, nanopartículas metálicas exibem propriedades elétricas extremamente interessantes.

As partículas dispersas em um sistema podem apresentar tamanhos diferentes (sistemas polidispersos) ou o mesmo tamanho (sistemas monodispersos). Devido à elevada área superficial, em virtude do pequeno tamanho das partículas, as propriedades da interface entre as fases disperso e dispersante determinam o comportamento dos diferentes sistemas coloidais (JAFELICCI e VARANDA, 1999). A síntese de coloides nanoparticulados envolve, simultaneamente, os processos de nucleação, crescimento e aglomeração das partículas. A etapa de nucleação começa quando inúmeros núcleos de cristais são inicialmente formados, mas estes tendem a se agregar (etapa de crescimento) para formar cristais termodinamicamente mais estáveis. A etapa de aglomeração é favorecida pela maximização da razão superfície/volume das nanopartículas formadas. Além disso, há entre elas uma força de atração mútua que tende a condensá-las em grandes aglomerados a fim de minimizar a área superficial e com isso baixar a tensão de superfície do sistema (ATKINS, 1994; OLIVEIRA, 2005).

Para a formação de nanopartículas dispersas em um sistema coloidal por uma reação de precipitação, é fundamental que na etapa final da reação ocorra o término do crescimento e a estabilização das nanopartículas formadas. De um modo geral, existem dois mecanismos básicos de estabilização de dispersos em sistemas coloidais. O primeiro baseia-se na dispersão por repulsão eletrostática das nanopartículas formadas resultante da interação entre a camada dupla elétrica (electrical double layer - EDL) que cerca as partículas, pelo fato de haver uma distribuição desigual de cargas entre o solvente e a superfície da partícula. A estabilização eletrostática se efetiva quando as forças atrativas de Van der Waals são superadas pelas forças eletrostáticas repulsivas. A camada dupla elétrica é uma estrutura que surge na superfície da partícula quando colocada em contato com solvente líquido. Ela é formada por duas camadas: uma é chamada carga de superfície, podendo ser positiva ou negativa, que coincide com a superfície da partícula; a outra está na superfície do líquido e é eletricamente oposta à

primeira camada, sendo chamada de camada difusa, pois é formada de íons livres (GARCIA, 2011). No segundo mecanismo possível para a estabilização, é utilizada uma camada protetora com o emprego de outro material, formando assim uma camada passivadora, onde a sua ação baseia-se no aproveitamento do efeito estérico, evitando assim a aproximação entre as nanopartículas formadas (HENGLEIN, 1989; MATIJEVIC, 1993). As nanopartículas revestidas com camada passivadora ao se aproximarem uma das outras têm sua mobilidade dificultada por um efeito de natureza entrópica. O composto usado como camada passivadora é chamado de passivante. A escolha adequada dele depende basicamente da composição química das partículas a serem estabilizadas no sistema coloidal. Para nanopartículas metálicas, vários compostos vêm sendo utilizados como estabilizadores a exemplo dos polímeros ou moléculas contendo grupos terminais $-SH$, $-NH_2$, $-CN$ entre outros. Coloides nanoparticulados estabilizados apresentam inúmeras vantagens, são estáveis por mais tempo em solução, podendo ser ainda precipitados, secos ou redissolvidos sem perder suas características de estabilidade (OLIIVEIRA, 2005; TOLAYMAT et al., 2010).

O íon citrato também exerce a função de estabilizante protegendo os recém-formados núcleos de prata, que apresentam uma preferência intrínseca de crescimento de seus cristais. A concentração de citrato também influencia a morfologia das nanopartículas de prata formadas (YANG et al., 2010).

2.2.1 Caracterização de nanopartículas de prata coloidal

Nos últimos anos, um dos métodos mais difundido para caracterizar nanopartículas de prata coloidal tem sido a espectroscopia UV – Visível. O comportamento de absorção surge devido à ressonância plasmon de superfície, surface plasmon resonance (SPR), que se origina decorrente das oscilações dos elétrons da banda de condução das nanopartículas induzidos pelo campo eletromagnético. Nanopartículas de prata apresentam uma SPR na região do visível, suas propriedades ópticas e fototérmicas surgem das oscilações ressonantes dos seus elétrons livres. Na Figura 1 é apresentado um espectro de absorção UV – Vis de prata coloidal. Observa-se que a absorção do plasmon de superfície dá origem a uma banda larga, com um pico de absorção em torno de 408 nm. O ponto máximo de absorção no espectro UV-Vis de soluções coloidais de nanocristais está relacionado ao tamanho médio das partículas, por outro lado a largura

da banda de absorção está relacionada com a dispersão das partículas (GARCIA, 2011; DE SANTANA, 2006).

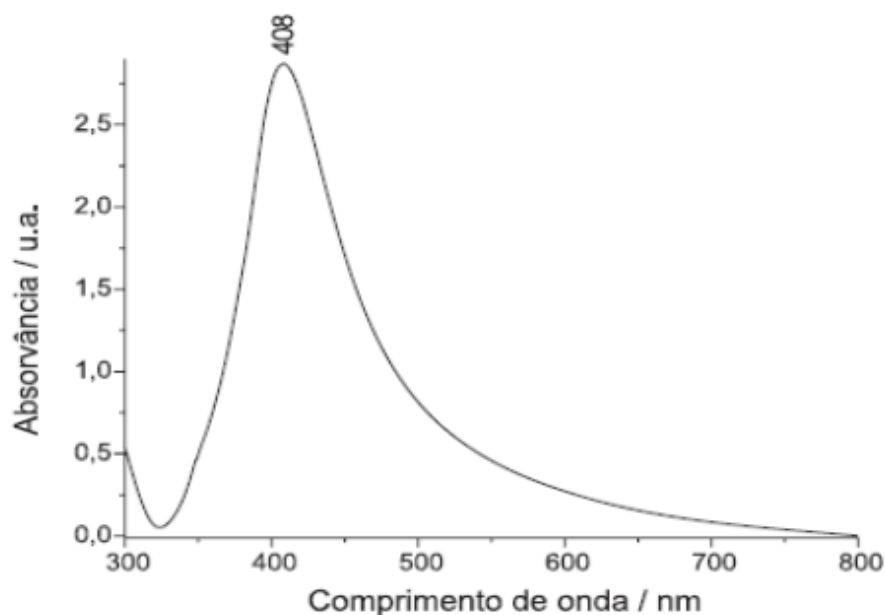


Figura 1. Espectro eletrônico de absorção no UV-Vis da solução de prata coloidal
Fonte: (DE SANTANA, 2006).

Estudos recentes demonstram um forte impacto do tamanho das partículas na dispersão da luz de modo que dispersões coloidais de nanopartículas de prata de tamanhos diferentes apresentam cores diferentes, além de bandas características de UV-Vis. Samanta et al. (2012) utilizaram a técnica de crescimento mediado por “semeadura” para obtenção de nanopartículas de prata de tamanhos variados relacionando-os com o comprimento de onda da banda de absorção, conforme ilustrada a Figura 2.

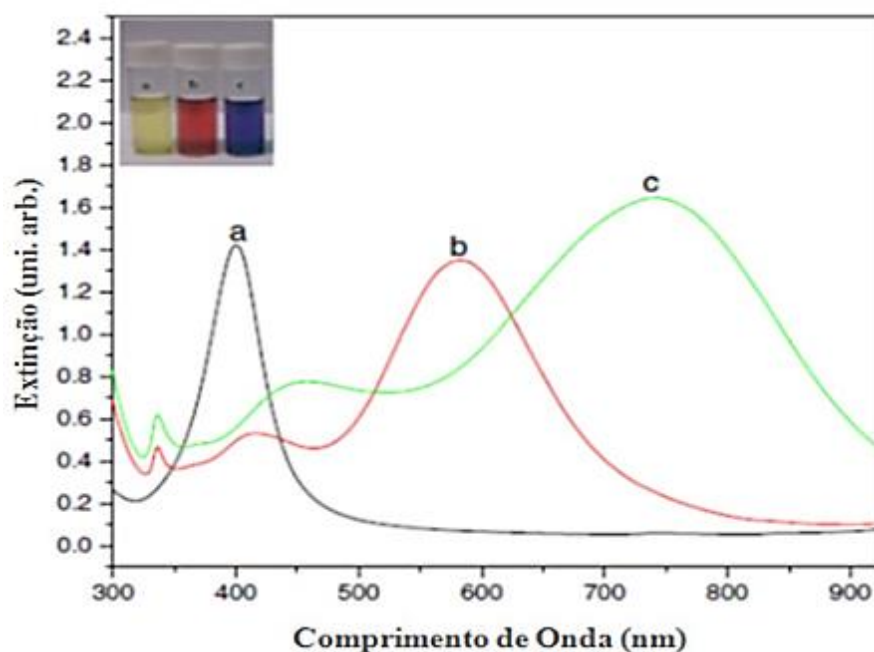


Figura 2. Espectro UV-Vis de nanopartículas de prata coloidal preparadas em diferentes quantidades de sementes.

Fonte: (SAMANTA *et al.*, 2012).

Estudos correlatos (SOLOMON, 2007) associam o diâmetro médio das nanopartículas de prata a um padrão de absorbância e comprimento de onda, cujos resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Correlação de tamanhos de nanopartículas de prata e o comprimento de onda na análise por espectroscopia por UV-vis.

| Tamanho da partícula (nm) | Comprimento de onda (nm) |
|---------------------------|--------------------------|
| 5 - 10 | 380 – 390 |
| 10 – 14 | 395 – 405 |
| 35 – 50 | 420 – 435 |
| 60 – 80 | 438 – 450 |

Fonte: (SOLOMON, 2007).

2.3 ÓXIDO DE ZINCO

O ZnO possui uma energia de gap de cerca de 3,37 eV, comportamento de semicondutor do tipo n e energia de ligação (cerca de 60 MeV) relativamente grande à temperatura ambiente (BHATTACHARYYA, BASU, *et al.*, 2007; SRINIVASAN, GOPALAKRISHNAN, *et al.*, 2008). Uma grande parte dessa relação de estrutura mútua-aplicabilidade pode ser conseguido através de alterações de síntese e pós-síntese de tal forma que morfologia, tamanho, união, volume de células, tensão, força e muitas outras características estruturais são objeto de grande importância. Por causa da qualidade única do cristal e propriedades eletrônicas, o ZnO é considerado uma escolha excepcional para examinar estrutura dependente do tamanho e medições de rede e de ter preservado considerações prioritárias para promover a atual compreensão das suas características concordantes e aplicabilidade.

O átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido, coordenado por quatro oxigênios vizinhos. Esta estrutura proporciona a incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, ou também podem surgir devido a processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios, denominado de defeitos nativos. As propriedades elétricas do óxido de zinco dependem da microestrutura final do material que pode ser controlada por diversos parâmetros físico-químicos, tais como processamento utilizado, temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento e natureza química dos dopantes (ZANATTA, 2009).

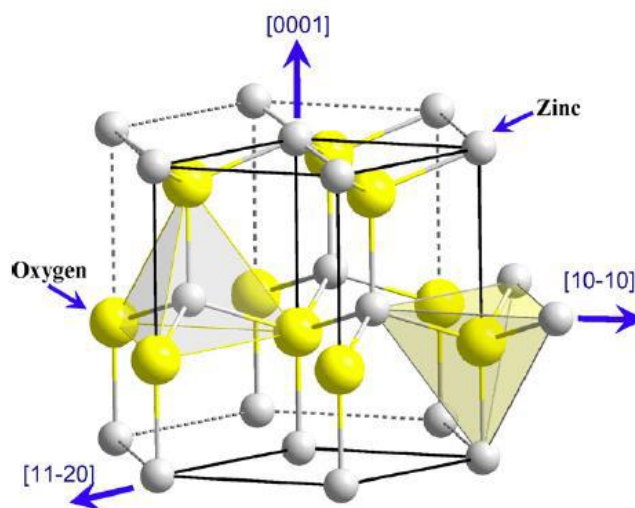


Figura 3. Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO.
Fonte: (ZANATTA, 2009).

2.3.1 Semicondutores

Os semicondutores possuem o número exato de elétrons para preencher totalmente a banda de valência, e o gap passa a ser uma separação em energia entre os estados ocupados e os desocupados. Nos semicondutores o tamanho do gap é da ordem de 1 a 4 eV (PASA, 2011). Diferentes dos semicondutores os materiais condutores, a energia do GAP é nula, ou muito baixa, sendo que elétrons passam facilmente para a banda de condução e estabelecem uma corrente. Nos materiais isolantes, essa banda é bastante larga, o que dificulta essa passagem e não tendo dessa forma o estabelecimento de corrente (PASA, 2011).

Nos materiais semicondutores a distância entre essas bandas tem um valor intermediário. Isso os confere a característica de serem, normalmente isolantes (zero absoluto), mas sob alguma ação externa, como: temperatura, iluminação ou campo elétrico, passam a conduzir. Os agentes externos devem proporcionar aos elétrons energia suficiente para passar da banda de valência à banda de condução (PASA, 2011).

2.3.2 Propriedades químicas e físicas de superfícies de óxido de metal

Geralmente as superfícies dos óxidos apresentam sítios de maior reatividade, os quais estão associados a imperfeições na superfície, tais como átomos que contenham orbitais desocupados ou semipreenchidos, átomos superficiais com uma esfera de coordenação não satisfeita, degraus, defeitos intersticiais. Toda heterogeneidade resulta em sítios que podem atuar doando, recebendo, trocando ou compartilhando elétrons com as bandas de energia do sólido. Estes níveis de energia do band gap exercem um efeito sobre as propriedades eletrônicas do sólido principalmente em semicondutores (PASA, 2011).

Quando uma superfície é exposta a uma atmosfera gasosa forma-se rapidamente uma camada de gás sobre a superfície. Esta camada de gás adsorvido pode ser formada por dois mecanismos: quimissorção ou fisissorção. O processo de liberação do gás da superfície é chamado de dessorção. A quimissorção e fisissorção diferenciam-se entre si fundamentalmente pela natureza de interação com a superfície. Na quimissorção a adsorção ocorre pela formação de ligações químicas propriamente ditas entre o adsorvente e o adsorbato, enquanto que na fisissorção a interação ocorre por forças

intermoleculares. Moléculas adsorvidas fisicamente podem adsorver-se quimicamente por trocas de elétrons e formação de ligação química com a superfície (PASA, 2011).

2.4 FILMES FINOS DE ÓXIDOS TRANSPARENTES CONDUTIVOS

Os filmes finos de óxidos transparentes condutivos, conhecidos como TCOs, do inglês Transparent Conducting Oxide, possuem inúmeras aplicações na indústria de dispositivos optoeletrônicos, construção civil, etc. Os filmes finos do tipo TCO são empregados atualmente em OLEDs, do inglês Organics light emitting diodes, células solares, janelas refletoras de calor, TFTs, do inglês Thin-Film Transistor (LEE et al., 2010). No entanto, para que um material seja classificado como um TCO, o mesmo deve apresentar transparência óptica maior que 80% na região visível do espectro além da baixa resistividade elétrica que deve estar em torno de $10^{-4} - 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Além das propriedades citadas, as condições para a síntese destes filmes devem propiciar boa estabilidade física, química e reprodutibilidade (JIANG et al., 2009). O óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), conhecido como ITO, possui alta transmitância óptica na região do visível e baixa resistividade elétrica, $1,0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, é um dos óxidos transparentes condutivos mais utilizados na indústria de dispositivos optoeletrônicos (JIANG et al., 2009).

Contudo, o uso deste material tem sido repensado, pois a abundância do elemento químico índio, que compõe o ITO, que é de 0,1ppm de átomos na crosta terrestre. Assim, devido a pequena abundância na natureza, o índio possui também um custo elevado. Frente as desvantagens apresentadas, pesquisadores se motivaram a procurar outros materiais que possam substituir o índio. Estudos apontam que o óxido de zinco (ZnO) dopado pode ser considerado um dos materiais que melhor preenchem os requisitos para substituir o ITO. Dentre suas propriedades pode ser destacada a sua transparência óptica, compatibilidade com o vidro e substratos poliméricos, e abundância na natureza uma vez que o zinco está presente em 40ppm em átomos na crosta terrestre. Além disso apresenta baixa toxicidade e boa estabilidade química em processos de plasmas (LEE et al., 2010; JIANG et al., 2009 apud SILVA 2012). Além disso, o óxido de zinco é um material que possui várias funcionalidades, que têm sido investigadas desde a década de 1950 e vem sendo empregado em diversas aplicações, incluindo monitores de tela plana, varistores, dispositivos de ondas acústicas superficiais, e sensores para gases (LEE et al., 2010; JIANG et al., 2009; NOMURA et

al., 2003; MELLOCH et al.; 1983). A dopagem do ZnO tem sido realizada, na sua maioria com elementos do grupo III, principalmente com elemento químico alumínio que é o metal mais abundante da crosta terrestre. Considerado como um semiconductor do tipo-n, o óxido de zinco possui energia de bandgap de aproximadamente 3,3 eV a temperatura ambiente. Nestas condições, o óxido de zinco absorve radiação ultravioleta devido a transições eletrônicas entre as bandas em comprimentos de onda inferiores a 377 nm. Com estes atributos, tem se buscado o seu uso como eletrodo transparente em dispositivos fotovoltaicos (YAMAGUCHI et al.; 2002; HIRAMATSU et al.; 1998) e em monitores de tela plana (HARNAGEL et al.; 1995).

2.5 MÉTODO PECHINI

O método Pechini para obtenção de óxidos cerâmicos, também chamado “método do complexo polimerizável”, consiste na reação de um ácido hidroxicarboxílico com um álcool poliidroxílico, formando uma resina composta por um complexo polimérico, que tem a capacidade de quelar os íons de uma solução de cátions metálicos. A pirólise desse complexo leva à formação de óxidos nanocristalinos. Do ponto de vista operacional, o método Pechini se mostra um método simples, de baixo custo e relativamente rápido, porém encontra algumas dificuldades no tocante à produção em larga escala e à eliminação de matéria orgânica (SALEMM, CHINELATTO e CHINELATTO, 2014). A reação desse método ocorre como mostrado na Figura 4.

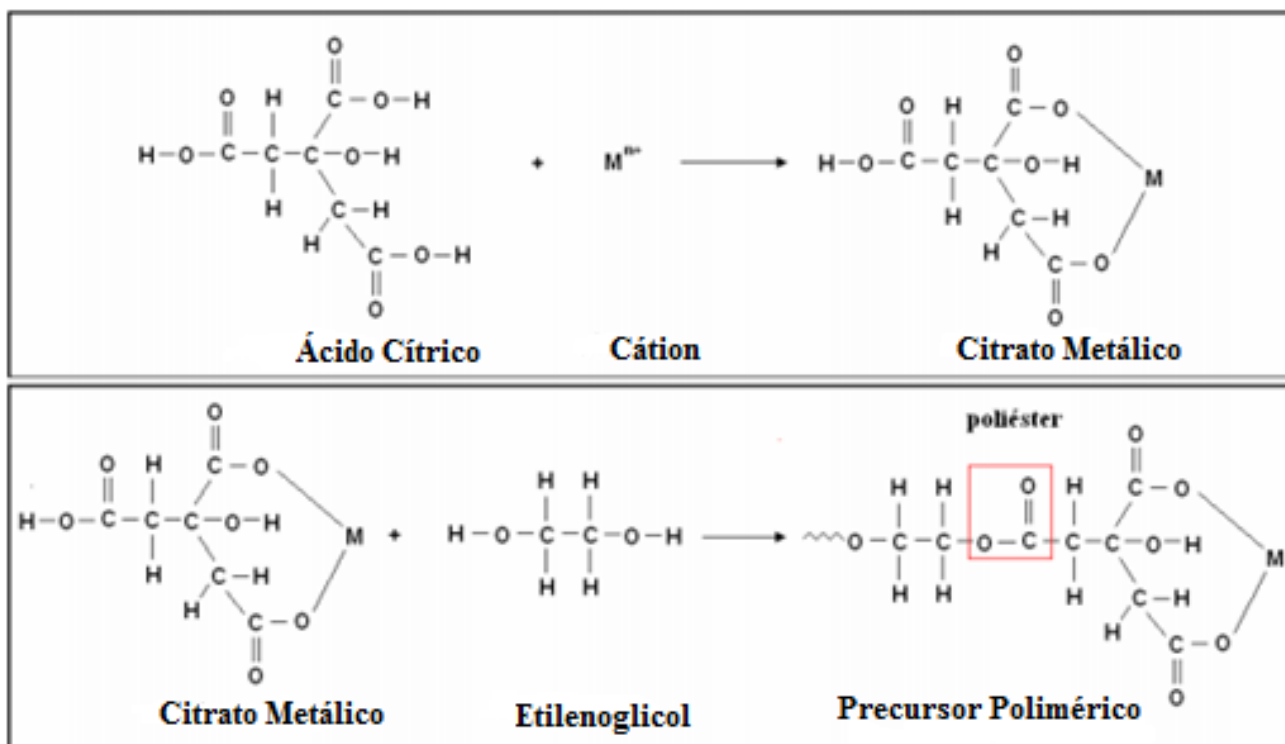


Figura 4: Reação ocorrida para obtenção do material através do Método Pechini.
 Fonte: (SALEMM, CHINELATTO e CHINELATTO, 2014)

2.6 DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO

A dopagem de impurezas na rede foi relatada para reforçar as eficiências fornecidas pelo material, gerando mais elétrons que por sua vez aumentam a concentração de portadores, iônicos ou zinco) vacância e mobilidade, e condutividade (CHANG, LIN, *et al.*, 2013). A leitura traz vários casos de dopagem de metal incluindo alcalino, alcalino-terroso, transição e íons metálicos de lantanídeos na estrutura de ZnO estão presentes (JUN, PARK, *et al.*, 2013; IVETIC, DIMITRIEVSKA, *et al.*, 2014) aumentando as propriedades elétricas e ópticas do hospedeiro ZnO através da ampliação do gap. Dopagem de metal elaborativo sobre incompatibilidade de rede e diferença de raio afetaria mesmo o sistema eletrônico dos nanocristais hospedeiros mais intensamente.

A dopagem de prata no ZnO está entre os interesses recentes devido ao seu comportamento magnífico como fotocatalisador, agente antibacteriano, fotodetector, e material de detecção (AMORNPITOKSUK, SUWANBOON, *et al.*, 2015;

GRÜNDLER, 2007). Com relação a significativa discrepância entre os raios cristalinos e iônicos de Zn^{2+} (0,88, 0,74 Å) e Ag^+ (1,29, 1,14 Å), bem como no seu desajuste de rede; ZnO (wurtzita Hexagonal: $\frac{1}{4}$ 3,24 Å e c $\frac{1}{4}$ 5,2050 Å) e Ag (Cúbica de Face Centrada: a $\frac{1}{4}$ b $\frac{1}{4}$ c $\frac{1}{4}$ 4,0862 Å) (CAGLAR, AKSOY, *et al.*, 2009), a solubilidade do prata na rede ZnO é drasticamente limitada e, conseqüentemente, a formação do sistema nanocompósito é mais esperado. Através do exercício destas alterações sintéticas, os defeitos de rede bem como o desvio de cristalinidade pode ocorrer em quatro principais características microestruturais, incluindo tamanho de cristalito, tensão interna, orientação do cristal e densidade (ZAK, MAJID, *et al.*, 2011; SENGUPTA, SAHOO, *et al.*, 2011). Em um perspectiva de baixo para cima, essas características atuam como força motriz de propriedades de óxidos metálicos em nanoescala como o ZnO.

2.7 SENSORES

2.7.1 Classificação dos sensores

Os sensores podem ser classificados de diversas maneiras, por exemplo, pelo princípio de conversão (efeitos químicos ou físicos nos quais se baseia o funcionamento do sensor), por função, por material, pelo tipo de sinal de saída (NENOV e YORDANOV, 1996). Eles podem ser divididos em sensores físicos ou químicos. Sensores físicos empregam efeitos físicos, como piezoeletricidade, magnetização, ionização, propriedades termoelétricas, fotoelétricas, etc. Os sensores químicos incluem sensores os quais resultam de uma adsorção química, reações eletroquímicas, etc. Pequenas variações nestas grandezas são convertidas em um sinal elétrico (NENOV e YORDANOV, 1996). Os sensores químicos são responsáveis pela análise de nosso meio-ambiente, eles são capazes de detectar quais substâncias estão presentes no meio e em quais quantidades. Pela definição da IUPAC em 1991, sensores químicos são dispositivos que transformam uma informação química, desde a concentração de um componente específico até a composição total de uma amostra, em um sinal capaz de ser analisado (HULANICKI, GLAB e INGMAN, 1991). A informação da composição das amostras pode ser obtida através da medição de sua condutividade elétrica (ou resistividade). A interação entre o receptor e o meio a ser medido causa alteração nas propriedades elétricas do material sensor (receptor). Estas alterações são medidas e convertidas em resultados analíticos (GRÜNDLER, 2007).

2.7.1.1 Sensores capacitivos

Entre os tipos de classificação dos sensores, os sensores podem ser divididos de acordo com o parâmetro físico medido. Dentre eles estão os sensores capacitivos, que se destacam dentro do escopo deste trabalho. Capacitor é um componente de um circuito elétrico que pode estocar energia em resposta a um campo elétrico. Ele consiste em um material dielétrico que é disposto entre dois eletrodos paralelos de metal.

Um dos sensores capacitivos de gases mais comuns, baseados na alteração da constante dielétrica do material, são os sensores de umidade. Nos sensores capacitivos de umidade, o material sensor entre os eletrodos adsorve vapor de água do ar alterando sua constante dielétrica (ATASBBAR, KRISHNAMURTLRY e KOROTCENKOV, 2010).

2.7.1.2 Sensores de umidade do ar

Atualmente, a maioria de sensores de umidade é projetada para detectar a umidade através de mudanças nas propriedades elétricas, como resistência elétrica, utilizando eletrólitos sólidos, óxidos metálicos, polímeros orgânicos, semicondutores e cerâmicas porosas como materiais sensitivos. Suas aplicações são as mais variadas possíveis indo desde aplicações domésticas em microondas e ar condicionado, equipamentos médicos como incubadoras, em indústrias como a têxtil, alimentícia e de dispositivos eletrônicos, na agricultura em estufas, para medir umidade do solo e controle de plantações (ZAK, MAJID, *et al.*, 2011; VISSHCER, 1985; SONNTAG, 1994). Entre os materiais mais utilizados para sensores de umidades do ar comerciais estão os filmes poliméricos e as cerâmicas porosas. Entretanto cada um desses materiais apresenta limitações. Filmes poliméricos não podem operar em temperaturas elevadas e ambientes com altas umidades, além de se degradarem com exposição de alguns solventes químicos. Os materiais cerâmicos também apresentam desvantagens, como a necessidade de regeneração periódica das propriedades sensitivas do material (TRAVERSA, 1995).

2.8 MICROESTRUTURA CERÂMICA APLICADA A SENSORES DE UMIDADE DO AR

O controle da porosidade e da área superficial ativa é a primeira preocupação para a fabricação de sensores de umidade do tipo iônico. Valores grandes de porosidade e de área superficial específica são desejáveis para a otimização da sensibilidade, desde que não comprometa a estabilidade mecânica. A presença de poros abertos permite a condensação da água em capilares. A quantidade de água condensada depende da quantidade de poros, de sua distribuição e tamanho (ZANATTA, 2009).

2.9 CARACTERÍSTICAS DOS SENSORES DE UMIDADE AMBIENTE

Para a eficiência de um sensor, é necessário que ele possua uma série de características inerentes durante o seu funcionamento, dentre elas se destacam: a sensibilidade, que é a relação entre o sinal físico e/ou químico recebido com o sinal elétrico de saída; a reprodutibilidade das análises e consequentemente sua confiabilidade e precisão; a resolução dos sinais de saída; um tempo de resposta rápido, ou efetivo para sua aplicação; amplo range de operação; um processo de calibração simplificado; dimensões e características físicas condizentes com sua aplicação (formato, peso, tamanho); preço (boa relação custo benefício); durabilidade e seletividade, que significa responder exclusivamente ao tipo de amostra a ser analisada, esta característica é importante especialmente para sensores químicos.

2.10 CARACTERIZAÇÃO

Os sensores foram caracterizados por Digação de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

2.10.1 Difração de Raios-X

A técnica de difração de Raios-X, estabelece o conhecimento sobre as estruturas cristalinas das amostras, e consequentemente uma análise da constituição química da amostra. Nessa técnica é utilizado Raios-X cujos comprimentos de onda têm valores

próximos das distâncias entre os planos cristalográficos, produzindo picos reforçados de radiação, de diversas intensidades.

A informação da fase cristalográfica presente na amostra permite avaliar se o material possui a estrutura desejada ou fases deletérias. No difratômetro de Raios-X um feixe de radiação incide sobre a amostra provocando raios de difração quando o ângulo de incidência do feixe (θ) e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos (d_{hkl}).

2.10.1.1 Filmes de ZnO

A orientação preferencial em filmes finos está relacionada com a energia livre superficial de cada plano de um cristal, em semicondutores esta energia livre superficial depende fortemente do orbital hibridizado. Para materiais com hibridização sp^3 , cada orbital se distende ao longo da direção [001] na estrutura hexagonal, sendo assim a superfície do filme tende a ser o plano (002) que tem energia livre superficial mínima (FUJIMURA, NISHIHARA, et al., 1993).

Parâmetros como concentração de gases O_2/Ar , espessura dos filmes, temperatura do substrato, potência e tipo de substrato influenciam a cristalinidade e morfologia de filmes de ZnO obtidos por sputtering (é um método de revestimento baseado no princípio de bombardeamento catódico). Fujimura, et al. (1993) relataram que a orientação cristalográfica dos filmes de ZnO obtidos por RFsputtering está relacionada com a razão do número de íons de Zn para ZnO no plasma. Os filmes são altamente orientados com o plano (002) quando esta razão for mínima, obtida mudando a concentração de gases O_2/Ar (argônio) por 75% Ar/25% O_2 , como na Figura 5.

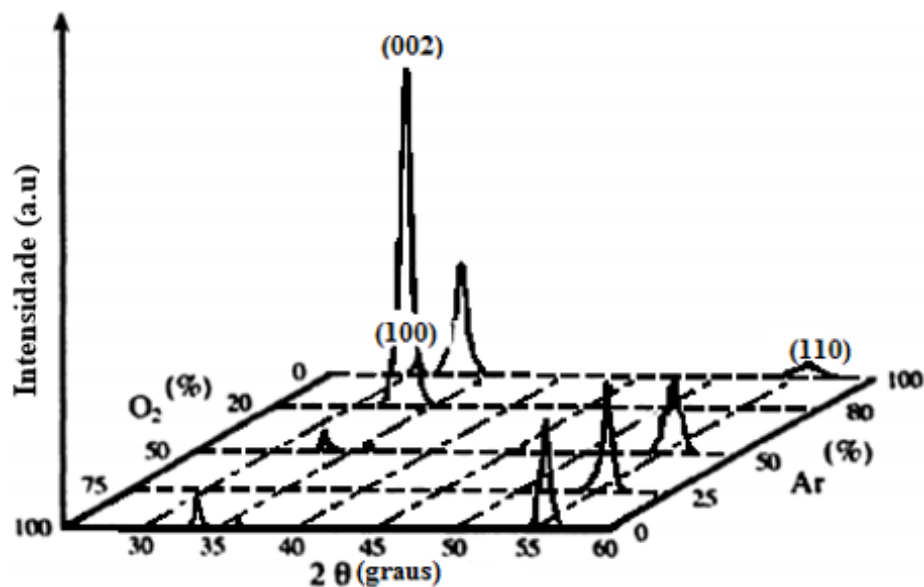


Figura 5. Padrão de DRX mostrando a dependência da orientação preferencial com a composição do gás. Fonte: (FUJIMURA, NISHIHARA, et al., 1993).

Lin e Huang (2004) e Yu, Ma, et al. (2005) produziram filmes de ZnO de diferentes espessuras depositados sobre vidro a temperatura ambiente pela técnica sputtering. Os filmes obtidos revelaram uma estrutura hexagonal wurtzita com orientação preferencial ao longo do eixo-c (perpendicular ao substrato). Com o aumento da espessura dos filmes, a melhora na cristalinidade dos filmes foi observada como mostrado na Figura 6. Nos filmes de pequenas espessuras existem muitos centros de nucleação e os pequenos cristalitos produzidos não são capazes de crescer devido ao curto tempo de deposição. No entanto, com o aumento da espessura, cristalitos maiores se formam resultando em uma melhora da cristalinidade.

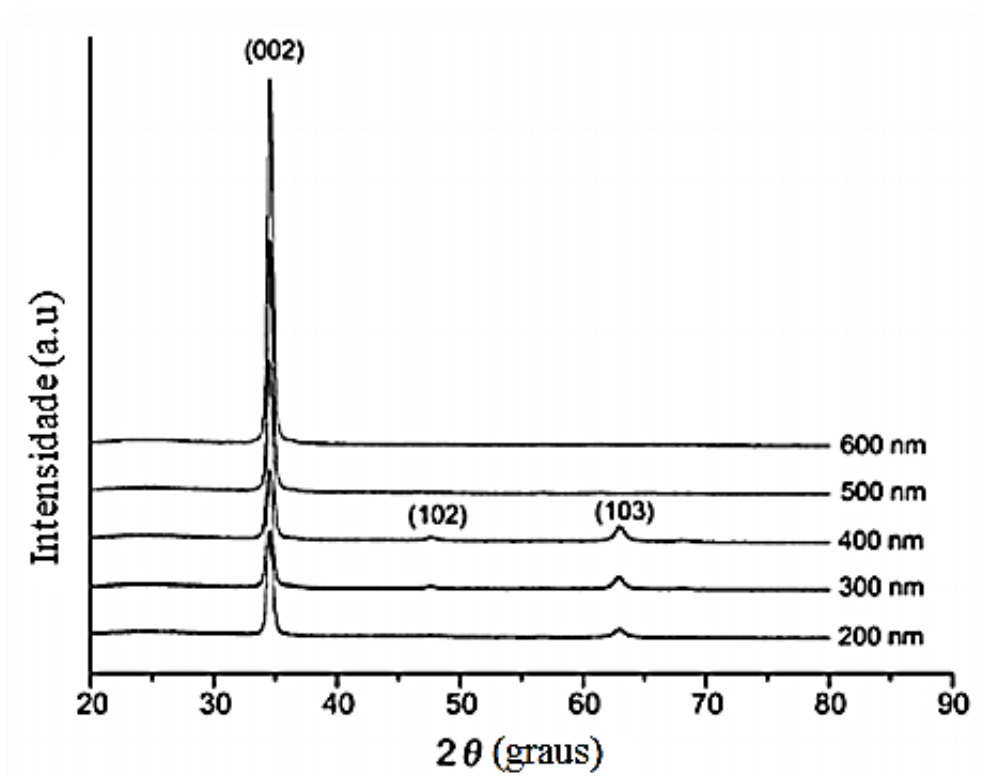


Figura 6. Padrão de DRX dos filmes com diferentes espessuras.
Fonte: (LIN e HUANG, 2004).

Singh, Srinivasa e Major (2007) observaram a influência da temperatura do substrato nas propriedades ópticas e estruturais de filmes de ZnO com 600nm de espessura, crescidos sob substrato de quartzo utilizando sputtering reativo com uma pressão de trabalho de 7,5 Torr e potência de 400W. Tal estudo relatou que independente da temperatura dos substratos todos filmes exibiram crescimento com orientação preferencial (Figura 6) e, além disso, o aumento da temperatura melhora a cristalinidade dos filmes, reduz a densidade de defeitos e afeta o grau de orientação dos filmes. O valor do gap ótico obtido foi de 3,30 eV para todos os filmes.

O fenômeno da difração ocorre quando uma onda é espalhada por um obstáculo com dimensões da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda (CALLISTER e RETHWISCH, 2009). Os raios X são utilizados por terem comprimentos de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os átomos da estrutura cristalina (CULLITY e STOCK, 2001). Ao atingir um material, parte do feixe de raios X é espalhada por íons e elétrons em todas as direções. Quando a diferença de caminhos entre os feixes incidentes e espalhados for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ocorre uma interferência construtiva resultando em um pico no padrão de difração, .

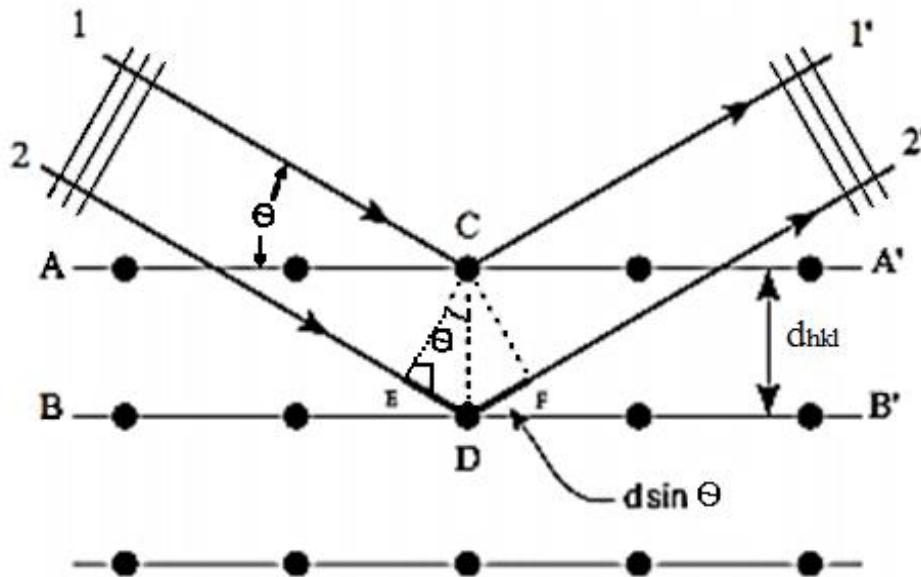


Figura 7. Condição para que os raios X que incidem sob os planos cristalinos A e B satisfaçam a lei de Bragg.

Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2009)

Os ângulos onde ocorrem os picos de difração são descritos pela lei de Bragg através da equação):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

Onde n representa a ordem da reflexão correspondente, d_{hkl} é o espaçamento interplanar e sua forma depende da simetria da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência. Cada material possui padrão de difração de raios X (DRX) caracterizado pela intensidade e localização dos picos (KITTEL, 2006). A partir do espectro de difração de raios X é possível estimar o valor do parâmetro de rede c e também o tamanho de cristalito, através da equação (2) de Scherrer (CHAVES, 2014):

$$d_{DRX} = \frac{\lambda \cdot k_{DRX}}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2} \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Onde:

d_{DRX} = tamanho aparente do cristal;

k_{DRX} = constante igual à 0,9;

λ = comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$;

θ = ângulo de Bragg;

B_M e B_S = larguras à meia altura em radianos dos picos de difração da amostra e do padrão interno (quartzo), respectivamente.

A eliminação da radiação $\text{CuK}\alpha_2$ foi realizada mediante a aplicação do software Rigaku. A largura à meia altura dos picos de difração foi calculada utilizando-se o software Origin[®] 7.0.

Onde λ é o comprimento de onda incidente, β é o valor da largura a meia altura (FWHM) do pico e θ é o ângulo de Bragg. O fator 0,9 está associado ao formato esférico dos cristalitos.

2.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos e, o resultado da imagem é de fácil interpretação. O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Å) - atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 Å) - enquanto que no ótico é de 0,5 μm . Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras. Há uma elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química. O MEV, consiste basicamente da coluna otico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem (MALISKA).

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra

(MALISKA). O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação.

A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. Para serem detectados, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

2.11 UMIDADE RELATIVA

A Umidade relativa está relacionada com a adsorção de moléculas de água na superfície do filme e com a absorção no interior do mesmo (YARMOFF, 2001).

2.11.1 Mecanismo de adsorção

Quando uma superfície é exposta a um gás, as moléculas deste gás interagem com a superfície. A adsorção é um processo extremamente importante que resulta no primeiro passo para uma reação química na superfície de um determinado substrato. A molécula presente no gás cobre a superfície em questão até que está se torne passiva em relação ao gás. Esta saturação em relação à superfície varia de sistema para sistema e é determinada pelas interações de atração e repulsão entre as moléculas vizinhas. Algumas moléculas permanecem intactas durante a adsorção, enquanto outras se dissociam quando adsorvidas. Estes comportamentos são funções da temperatura e composição da superfície (YARMOFF, 2001). Os fatores que controlam o comportamento do processo de adsorção dependem de complexas interações entre os adsorvatos e os substratos, e também, entre as moléculas de adsorvatos entre si (YARMOFF, 2001).

2.11.1.1 Adsorção física ou fisissorção

A fisissorção é um processo de adsorção onde a estrutura eletrônica do sistema é levemente perturbada pelas interações adsorvato-substrato e as espécies adsorvidas fisicamente são presas à superfície por fracas ligações químicas (forças de Van der Waals). Esta força de atração se torna fraca devido às flutuações nas cargas da superfície e das moléculas adsorvidas, e acarretam numa distância relativamente grande entre as moléculas fisissorvidas e a superfície, da ordem de 3 Å ou mais (YARMOFF, 2001).

2.11.1.2 Adsorção química ou quimissorção

A quimissorção ocorre quando o potencial de atração entre as moléculas e a superfície é alto e durante a adsorção uma forte ligação química é formada entre adsorvato-substrato, resultando na alteração do estado eletrônico de ambos. Estas interações podem ser, tanto, como uma ligação iônica com transferência de cargas ou

mesmo como uma ligação covalente com o compartilhamento de elétrons. Quando uma molécula adsorve sobre uma superfície, ela pode permanecer intacta ou se dissociar. Uma quimissorção, em que ocorre dissociação, é comum para muitos tipos de moléculas, porém, quando dessorvidas (aquecimento da amostra) elas se recombinaem entre si, ou, às vezes, apenas uma parte é dessorvida enquanto a outra permanece ligada à superfície (YARMOFF, 2001).

2.11.1.3 Superfície de óxidos metálicos

A estrutura cristalina dos óxidos metálicos consiste em cátions metálicos coordenados ligados por átomos de oxigênio. Uma das propriedades mais importantes dos óxidos metálicos é sua ionicidade, proveniente do átomo de oxigênio (O) na estrutura cristalina tender para a sua configuração eletrônica $2s^2 2p^6$ mais estável, resultando no íon O^{2-} . É natural que as superfícies destoem da estrutura cristalina existente no bulk, visto que o arranjo coordenado dos átomos é interrompido e as cargas tendem a se rearranjar de maneira mais estável para que ocorra o equilíbrio e a neutralidade no material. Desta forma, a superfície pode ser considerada como um tipo de defeito de microestrutura, e se trata de uma interface entre o óxido e o meio em que está presente (HENRICH, 2001). Este “defeito” de superfície proporciona a presença de cátions e ânions na superfície do óxido metálico. Estes íons resultam em várias formas de interação entre a superfície e moléculas presentes no ambiente, como o caso da adsorção física e/ou química (HENRICH, 2001).

2.11.1.4 Processo de adsorção de moléculas de água em superfície de óxidos metálicos

A sensibilidade em relação à umidade do ar nos sensores cerâmicos é fundamentada na mudança das propriedades elétricas das cerâmicas devido ao processo de adsorção das moléculas de água na superfície dos poros. Esse processo ocorre da seguinte maneira sobre os óxidos metálicos: O óxido metálico, quando em contato com ambientes úmidos (Figura 8a), sofre adsorção química de moléculas de água sobre sítios ativos da superfície, que existem devido à polaridade existente na superfície pelas diferenças das cargas do O^{2-} e M^+ , formando dois íons hidroxila por molécula de água por um mecanismo de dissociação (um grupo hidroxila da molécula de água adsorve sobre o cátion metálico, e o próton, H^+ , adsorve sobre o grupo O^{2-} adjacente na

superfície do óxido), conforme podem ser visualizadas na seguinte seqüência de Figura 8b e 8c.

A camada quimissorvida, uma vez formada, não é afetada pela exposição à umidade (PELINO, 1994; YANG e WU, 1991; TRAVERSA, 1995). Após a primeira camada formada, conforme mostrada na Figura 8c, camadas subsequentes de moléculas de água são fisicamente adsorvidas nesta. A primeira camada fisissorvida é caracterizada por duas ligações de hidrogênio presentes na 2ª camada quimissorvida com o oxigênio da molécula de água. A fisissorção muda de monocamadas para multicamadas à medida que a pressão de vapor de água aumenta no ambiente (PELINO, 1994; YANG e WU, 1991; TRAVERSA, 1995). As moléculas de água são sucedidas por camadas fisissorvidas, mas agora, com apenas uma ligação de hidrogênio resultando em uma rede de ligações com mobilidade espacial da molécula, como se fosse um líquido. Entretanto, essas ligações podem formar dipolos e se reorientarem livremente sobre a influência de um campo elétrico externo, resultando no aumento da constante dielétrica. A Figura 99 apresenta um esquema simplificado das formações das camadas adsorvidas na superfície de um óxido metálico.

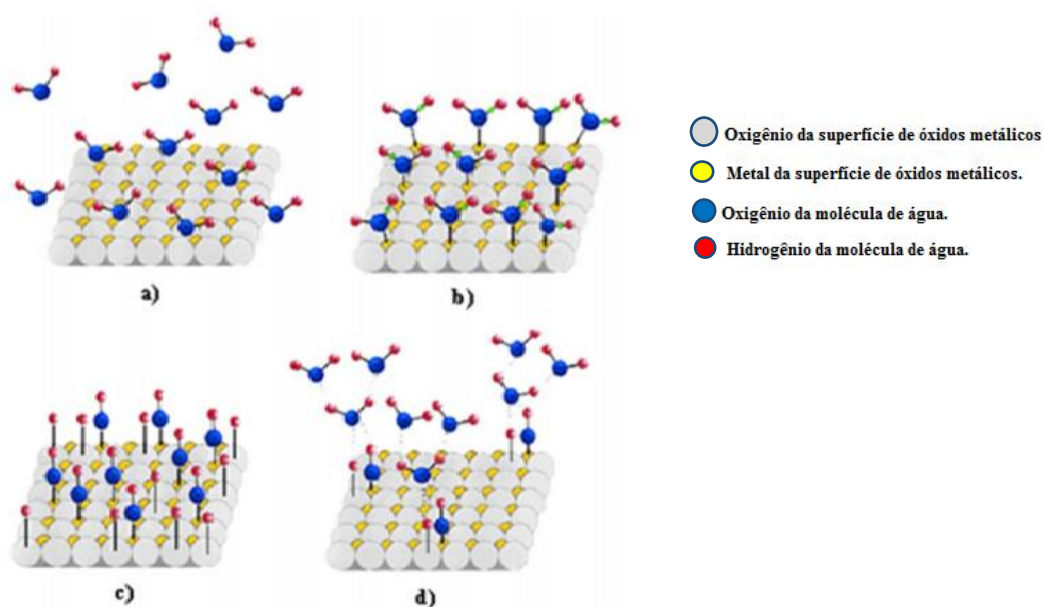


Figura 8. Etapas do mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos.
Fonte: Adaptada (SRINIVASAN, GOPALAKRISHNAN, et al., 2008)

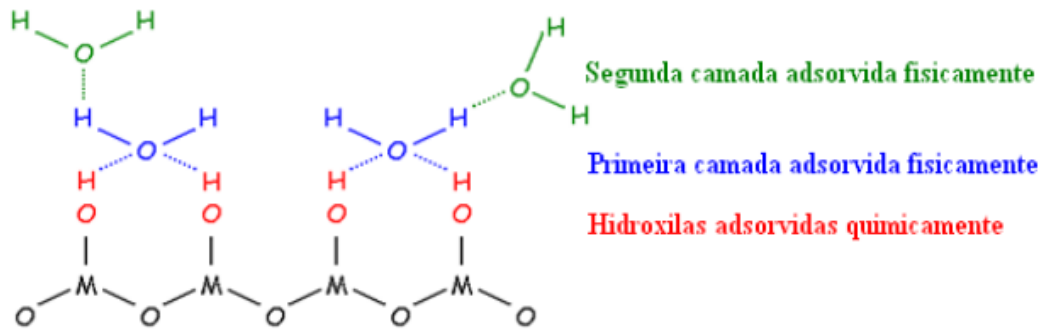


Figura 9. Esquema de adsorção das moléculas de água na superfície do óxido metálico
Fonte: (YANG e WU, 1991).

2.11.1.5 Mecanismos de condução elétrica em sensores cerâmicos iônicos

A condução iônica se baseia na adsorção de moléculas de água, onde a umidade é detectada através de variação da condutividade elétrica do material. Os sensores iônicos apresentam alteração consideráveis pela adsorção da água, como, por exemplo, o decréscimo de sua resistividade com o aumento da umidade relativa no caso dos óxidos metálicos. O mecanismo de condução é devido à transferência de prótons entre as moléculas de água vizinhas nas camadas adsorvidas fisicamente. O transporte de carga ocorre quando um grupo H_3O^+ se aproxima de uma molécula de água, H_2O , ionizando-a e formando outro grupo hidroxila, resultando em um transporte de prótons de uma molécula para outra. Esse processo é conhecido como o mecanismo de Grotthuss. A Figura 10 apresenta o mecanismo de Grotthuss.

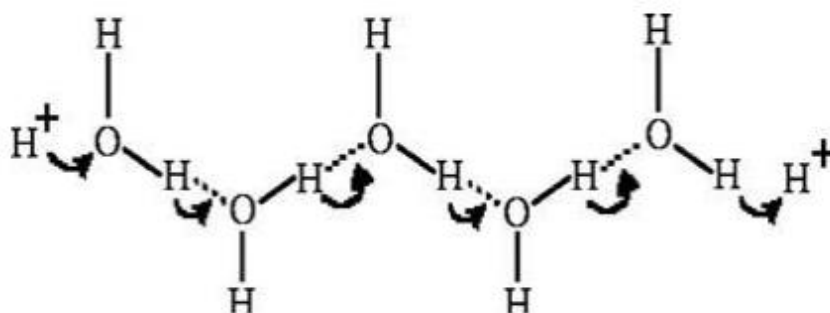


Figura 10. Breve ilustração do mecanismo de Grotthuss
Fonte: (YANG e WU, 1991).

2.12 Mecanismos de detecção de gás pelo ZnO

O ZnO é um semicondutor do tipo-n, e sua condutância elétrica depende da quantidade de elétrons na banda de condução, ou seja, quanto mais elétrons na banda de condução maior a condutividade.

Quando o sensor de ZnO é exposto ao ar, as moléculas de oxigênio reagem com os elétrons da banda de condução, formando íons negativos de oxigênio. Esses íons negativos de oxigênio geram uma camada de depleção de espessura relativa. Quando o sensor for exposto ao gás de teste, a molécula de gás irá reagir com os íons negativos do oxigênio e liberar elétrons, levando a uma mudança na condutividade do ZnO (FOSCHINI, 2018).

Após o gás analito (gás redutor) interagir com os íons de oxigênios negativos, os elétrons dos íons oxigênio são liberados para a banda de condução do semicondutor tipo-n. A concentração de elétrons aumenta após essa interação, o que resulta num aumento de condutividade (ou redução na resistividade) (FOSCHINI, 2018).

A interação entre o semicondutor e o gás analito envolve reações de oxidação e redução. Entretanto, a interação entre o sensor de gás e os gases analitos, que podem ser oxidantes ou redutores, se comportam de forma diferente. Os tipos de gases analitos podem ser oxidantes ou redutores. Os gases oxidantes são aqueles que fornecem íons oxigênio durante a oxidação do semicondutor os gases redutores são aqueles que combinam com o oxigênio durante a reação de redução no semicondutor (FOSCHINI, 2018).

Para gases redutores, tais como CO, CO₂, H₂, H₂S e NH₃ a condutividade aumenta para materiais do tipo-n, como o ZnO. A tabela abaixo resume a relação entre o sensor de gás, densidade de portadores de carga e resistência (FOSCHINI, 2018).

Tabela 2: Variação de resistência com o tipo de gás.

| Tipo-n (elétrons) | | |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|
| Classificação | Gás Oxidante | Gás Redutor |
| Densidade de portadores | Diminui | Aumenta |
| Resistência | Aumenta | Diminui |

3 METODOLOGIA

Neste trabalho, foram fabricados sensores de gases formados por óxido de zinco puro e dopados com nanopartículas de prata variando-se o número de camadas de filme de ZnO entre 3 e 5 camadas. O procedimento utilizado foi desenvolvido no Laboratório de Nanomateriais, e as análises de UV-VIS e MEV no Laboratório de Física, do Departamento de Física da Unesp Campus Bauru-SP. As deposições dos filmes análises de difração de raios-x e de umidade relativa no Laboratório de Cromatografia e de Química do Departamento de Química, da Unesp Campus Bauru-SP. E as análises de resistência elétrica do sensores, no Laboratório de Nanotecnologia, da UTFPR Campus Londrina-PR.

3.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Na preparação das nanopartículas de prata e na sua incorporação ao filme de óxido de zinco pelo método Pechini, foram utilizados os seguintes reagentes:

Tabela 3. Regentes utilizados para a obtenção das nanopartículas de prata.

| Reagente | Formula |
|-----------------------------|----------------|
| Cloridrato de Hidroxilamina | $NH_2OH.HCl$ |
| Nitrato de Prata | $AgNO_3$ |
| Hidróxido de Sódio | $NaOH$ |

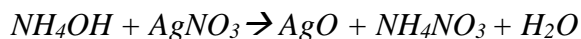
Para o início do processo foi necessário pesar todos os reagentes em uma balança analítica, sendo 0,0104g de $NH_2OH.HCl$, 0,0154g de $AgNO_3$ e 0,3935g de $NaOH$. Dissolveu-se o $NH_2OH.HCl$ em 90 mL em água, deixando-se em agitação de 860 rpm e adicionou-se 0,3 mL de $NaOH$ dissolvido em 10 mL de água. Em seguida, adicionou-se toda a solução de $AgNH_3$, dissolvida em 10 mL de água, gota a gota (aproximadamente 2s entre cada gota) e manteve-se o sistema em agitação durante 15 minutos. Em seguida, após a agitação, obteve-se a solução com as nanopartículas de prata.

Para a formação das nanopartículas de prata, fez-se necessário a utilização de um processo em que as nanopartículas ficassem estáveis, para que no decorrer do tempo não

houvesse aglomeração das mesmas. Portanto, as cargas do Nitrato de Amônia (NH_4NO_3) formadas ao redor das nanopartículas é que manteve-as estabilizadas.



- **NaCl:** Permite que as nanopartículas se aproximem para formação de agregados.
- **$NH_4OH.HCl$:** Para ajuste de pH.



- **NH_4NO_3 :** Carga de superfície permitindo a distância entre as nanopartículas.

A água e os compostos orgânicos formados, foram eliminados no processo de calcinação ficando apenas o óxido de prata.

Posteriormente, as nanopartículas foram utilizadas para dopagem do filme de óxido de zinco sintetizado pelo método Pechini. E para a preparação dos filmes de ZnO, utilizou-se os reagentes descritos na Tabela 4:

Tabela 4: Regentes utilizados para a obtenção dos filmes de ZnO.

| Reagente | Formula |
|------------------|---------------|
| Acetato de Zinco | $ZnC_4H_6O_4$ |
| Ácido Cítrico | $C_6H_8O_7$ |
| Etilenoglicol | $C_2H_6O_2$ |

3.2 OBTENÇÃO DO FILME FINO DE ÓXIDO DE ZINCO

3.2.1 Preparação da resina pelo método Pechini.

Para a obtenção da resina de óxido de zinco utilizou-se: ácido cítrico, acetato de zinco e etilenoglicol. Foram preparadas duas resinas: uma pura e outra com adição de nanopartículas de prata com concentração de 0,1%.

Essa concentração de nanopartículas de prata foi escolhida, pois foram feitas sínteses com outros valores, de 0,5% e 1%, e houve aglomeração das nanopartículas. Na solução contendo 0,5% de nanopartículas de prata após um tempo de preparo observou-se a aglomeração, já na solução de 1% de concentração, durante a síntese ocorreu

aglomeração das nanopartículas. Dessa maneira, as soluções com essas concentrações foram descartadas, escolhendo apenas a solução contendo 0,1% em peso de nanopartículas de prata.

O ácido cítrico foi dissolvido em água deionizada, sob agitação constante a 70°C e dissolveu-se lentamente o sal de zinco (acetato), na razão de ácido cítrico/metal fixada em 8:1 (em mol), formando o citrato de zinco, adotando-se o pH ácido, em torno de 4, pois em pH neutro ou acima de 7, ocorre a decantação do citrato de zinco não formando a resina. O Etilenoglicol foi adicionado, na razão entre ácido etilenoglicol/ácido cítrico de 60/40 em massa, promovendo a polimerização da solução de citrato de zinco, após a reação de poliesterificação. Quando as soluções perderam aproximadamente 75% de volume, formou-se uma resina. Para a obtenção da resina dopada, assim que a resina foi obtida, acrescentou-se 2mL da solução anteriormente preparada com as nanopartículas de prata. A viscosidade ideal da resina obtida para a realização da deposição nos substratos foi de 20 a.c.

Em seguida, foram feitas as deposições dos filmes de ZnO nos substratos e levados ao forno para a queima e eliminação de toda a matéria orgânica contida nela. E realizou-se o DRX dos filmes para a verificação da formação da fase cristalina de óxido de zinco. Feito isso, foram feitas as caracterizações dos sensores através de medidas de umidade relativa do ar, que foi realizada com reagentes variando de 97% a 6% de umidade.

A metodologia empregada para a obtenção dos sensores, seguiu no fluxograma da Figura 11.

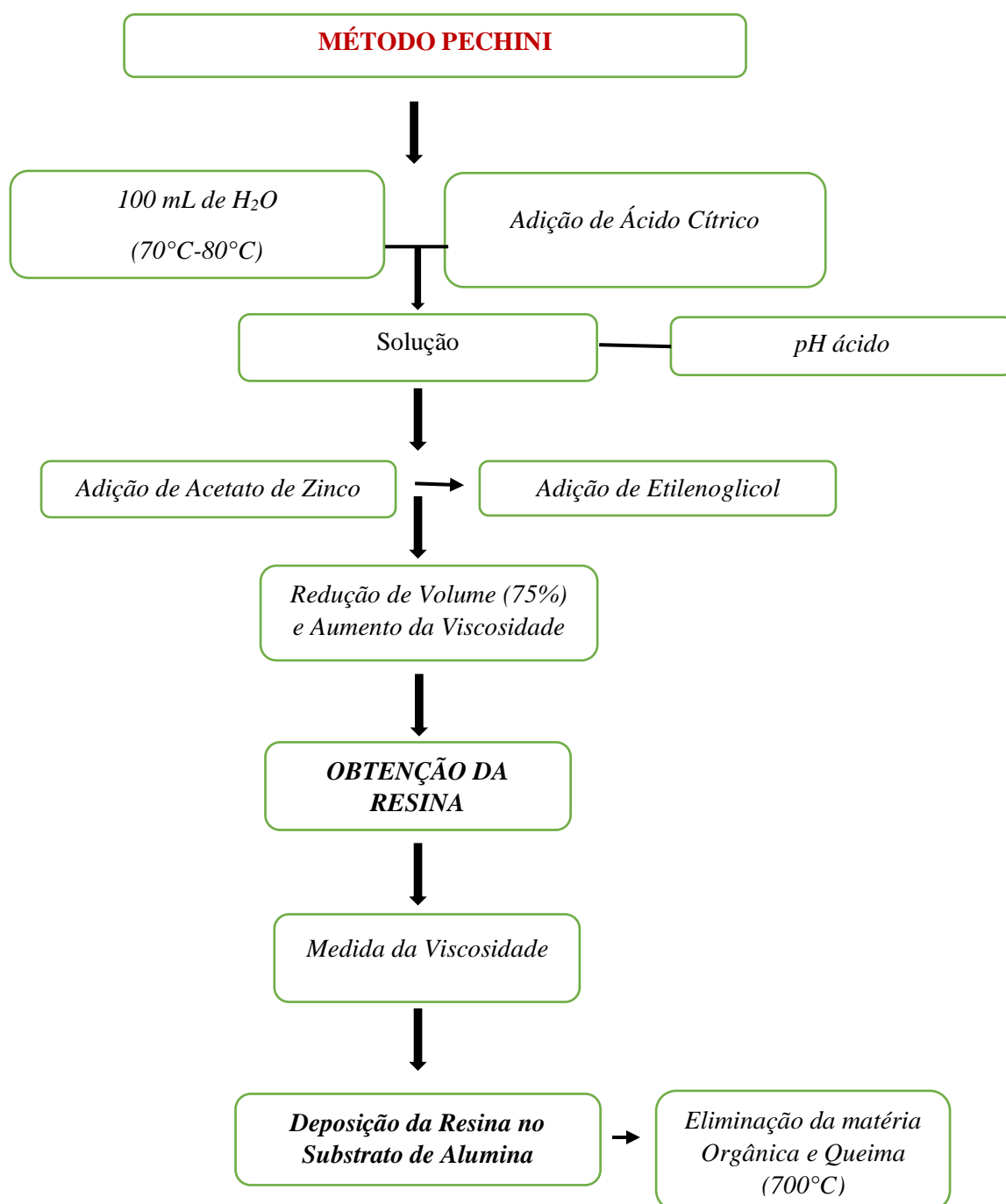


Figura 11. Fluxograma da metodologia empregada para a obtenção de filmes de óxido de Zinco dopados com nanopartículas de Prata.

3.2.1 Deposição no Substrato e Tratamento Térmico

Após a formação da resina foi realizada a deposição em substratos de alumina contendo trilhas interdigitadas de platina na superfície, para a produção dos sensores. Nesta etapa, variou-se a quantidade de camadas depositadas por dip-coating. Preparou-se lotes com 3 e 5 camadas de filmes, tanto da resina pura quanto da resina dopada com nanopartículas de prata.

Optou-se pela quantidade mínima de 3 camadas de filme no substrato, pois existia um relevo das trilhas interdigitadas contidas no substrato e para que a deposição de camadas fosse superior a esse relevo, observou-se que a quantidade mínima seria de 3 camadas. E a camada máxima de 5 foi adotada, porque acima desse valor os filmes apresentavam defeitos após o tratamento térmico. Desta forma, restringiu-se o número de camadas depositados nos substratos, empregando-se este método, entre 3 e 5 camadas.

A deposição dos filmes no substrato de alumina com eletrodos de platina interdigitados, foi realizado pelo método de dip-coating, conforme mostrado na Figura 12, com velocidade de imersão e retirada de 10 mm/min. Os substratos permaneceram imersos por aproximadamente 30s.

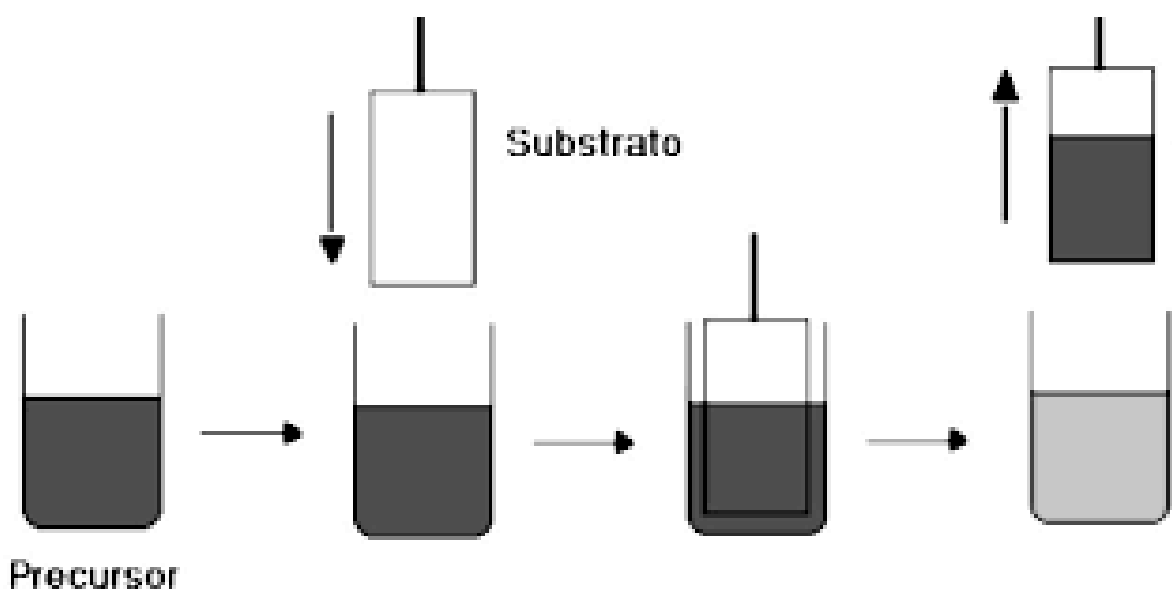


Figura 12. Simulação do método de dip-coating aplicado para a deposição dos filmes.

O dispositivo utilizado para a realização desse método de deposição está mostrado na Figura 13.



Figura 13. Equipamento utilizado para a deposição dos filmes de ZnO por Dip-coating.
Fonte: Autoria própria.

Em seguida à deposição, os filmes foram levados para o tratamento térmico em forno mufla. A temperatura de tratamento térmico para os filmes depositados foi 300°C por 120 min., para eliminação de matéria orgânica e 700°C por 240min, para formação de fase cristalina. Para evitar a formação de trincas durante a eliminação de matéria orgânica foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min no primeiro processo e de 5°C/min. no segundo.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

Os sensores foram caracterizados por Difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura e as nanopartículas por espectroscopia UV-Vis.

3.3.1 Espectroscopia UV-Vis

Para caracterizar nanopartículas de prata coloidal utilizou-se a técnica espectroscopia UV– Visível.

3.3.2 Difração de raios-X

No presente trabalho, a difração de raios X foi utilizada para a determinação de estrutura, grau de cristalinidade, tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede da célula unitária dos filmes obtidos.

Para determinação da pureza e a cristalinidade das amostras por difração de Raios-X utilizou-se o equipamento (DRX - marca Rigaku modelo MINEFLEX 600) com ângulo 2θ na faixa de 10° a 80° com varredura de $0,04^\circ/\text{min}$ e radiação Cu ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), operando em condições 40kV e 15mA. Os difratogramas de raios X foram comparados para identificação das fases presentes com base nas fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.3.3 Microscópio Eletrônico de Varredura

Para a análise da microestrutura granular dos filmes foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura EVO LS-15 da Carl Zeiss e o EDS da Oxford INCAX-ACT.

3.3.4 Umidade Relativa

Para a realização da análise de umidade relativa foram utilizados 11 frascos com umidade relativas diferentes e controladas. Para que fossem estabelecidas as devidas variações de UR, soluções salinas aquosas foram preparadas segundo a norma ASTM E104-85, as quais, dependendo do sal utilizado, fornecem diferentes valores (e com pequenas flutuações) de UR's. As seguintes soluções (a 18°C) foram utilizadas: NaOH (6% de UR), KOH (9% de UR), LiCl (11% de UR), MgCl_2 (33% de UR), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (51% de UR), NH_4NO_3 (62% de UR), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (71% de UR), NaNO_3 (74% de UR), NH_4Cl (79% de UR) e K_2SO_4 (87% de UR).

Um dispositivo foi acoplado ao recipiente junto aos sensores fabricados (Figura 14) e deixado por 5 minutos para a absorção da umidade antes da realização das medidas de resistência e capacitância. Esse procedimento foi realizado para os quatro tipos de sensores.



Figura 14. Dispositivo introduzido no recipiente contendo o reagente para a análise da absorção da umidade relativa.

As medidas da resposta elétrica dos sensores, foram feitas com uma ponte LCR UNI-T UT612 (faixa de 20 a 200 M Ω , resolução de +/- 0,3 %) (Figura 15) onde avaliou-se os resultados com três frequências diferentes, sendo elas: 100 Hz, 120 Hz e 1 kHz.



Figura 15. Aparelho utilizado para a medida elétrica do filme de ZnO.
Fonte: Autoria própria.

3.3.5 Caracterização Elétrica

As medidas de detecção de gás foram realizadas em uma câmara que permite o controle da temperatura da amostra bem como a variação da concentração de diferentes tipos de gases. A sensibilidade das amostras foi avaliada em relação ao gás hidrogênio (H_2). A obtenção da linha de base foi realizada com ar sintético (gás vetor) em um fluxo constante de 500 ml.min^{-1} .

Um dos objetivos da caracterização elétrica dos filmes de ZnO puros e dopados foi a obtenção da resistividade em função dos parâmetros de deposição dos filmes. Com a finalidade de conhecer o comportamento elétrico dos filmes.

As medidas da variação da condutividade elétrica dos filmes puros e dopados, em função da temperatura foram realizados através da montagem de um circuito elétrico de medida, dispondo-se basicamente de dois multímetros, um termopar, fios de cobre e solução de prata condutora. Para a execução das medidas posicionou-se a amostra sobre uma chapa aquecedora, conectando-a ao circuito de medida através de contatos ôhmicos coplanares. Estes contatos foram estabelecidos através dos fios de cobre aderidos ao filme por uma solução de prata condutora. A temperatura da chapa foi controlada através de uma fonte AC, com uso de um termopar e um multímetro.

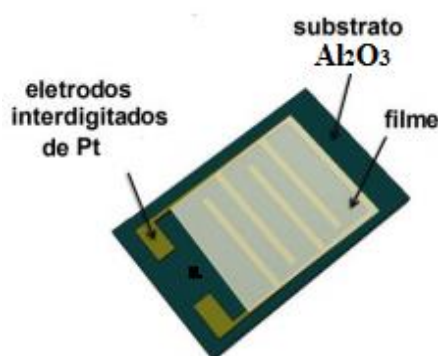


Figura 16: Sensor de gás.

Durante a realização das medidas, a amostra foi colocada sobre uma placa de aquecimento a qual permite a variação de temperatura de 25 a 400°C , porém a variação de temperatura utilizada foi 25 a 280°C . A medida do valor da resistência elétrica da amostra foi feita pela aplicação de uma corrente e uma tensão DC de 1V a 17V. A

medida da resistência elétrica na presença do gás H_2 foi realizada após o valor da resistência ter atingido um valor praticamente constante. A amostra a ser analisada foi colocada em contato com diferentes concentrações do gás hidrogênio e em diferentes temperaturas de trabalho permitindo assim avaliar os diferentes aspectos de detecção em relação às diferentes condições de operação.

3.3.5.1 Características sensoras

As principais características de desempenho do sensor de gás semicondutor são a sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e tempo de recuperação. O valor da sensibilidade dos sensores resistivos baseados em óxidos metálicos semicondutores é mensurável a partir de mudanças na resistência do material.

A capacidade do sensor em medir um único tipo de gás na presença de outros é conhecida como a sua seletividade, e é definida pela razão da resposta obtida para os gases de interesse em comparação a outros gases sob as mesmas condições. Finalmente, o tempo de resposta é considerado o tempo necessário para um sensor chegar a um valor de resistência estável após a amostra estar em contato com o gás. É geralmente expresso como o tempo no qual a resistência atinge 90% do seu valor final. O tempo de recuperação é definido como o tempo que o sensor leva para apresentar novamente 90% do valor de resistência inicial após o fluxo de gás que estava sendo detectado ser interrompido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Pela espectroscopia UV-Vis observou-se a absorção das moléculas no comprimento de onda em torno de 400 nm, como indicado na Tabela 1, a formação de nanopartículas de prata com tamanhos de 10-14 nm.

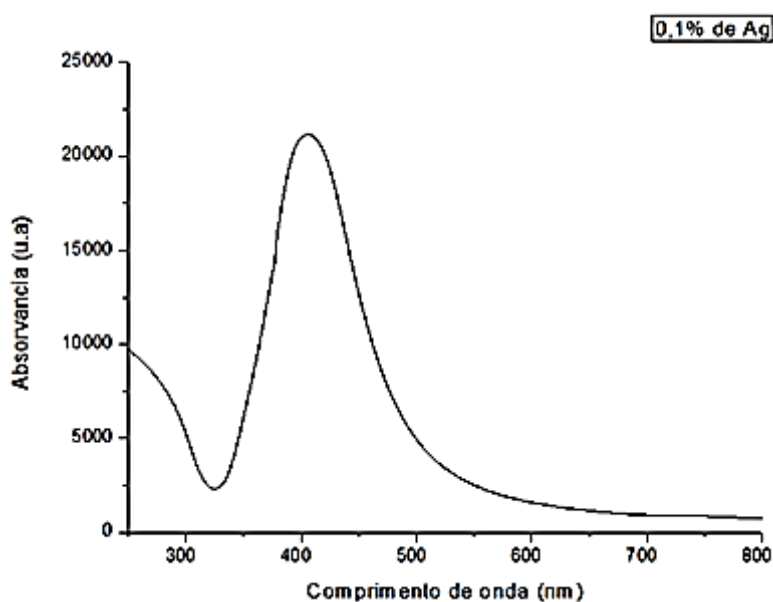


Figura 17: Espectro eletrônico de absorção no UV-Vis da solução de prata coloidal obtida por emulsão.

O tamanho das nanopartículas obtidas foi satisfatório, pois considera-se que valores de nanopartículas são de até 100 nm, e uma vez que o valor obtido na análise foi de 10 - 14 nm, dessa forma o resultado ficou dentro do espectro esperado.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Com a realização das análises nos quatro tipos de sensores, nota-se picos referentes aos planos (002), (101), (110), (103), (200) e (202), sendo o (002) e (110) os picos mais intensos para todos os filmes, o que indica que os filmes são policristalinos e com direções da estrutura cristalográfica hexagonal do ZnO. Os difratogramas revelam que os filmes tem um forte crescimento com orientação preferencial ao longo do eixo-c, orientados perpendicularmente ao substrato. Isto ocorre porque o plano (002) é o plano de menor energia livre superficial (FUJIMURA, NISHIHARA, et al., 1993).

Os planos (002) dos sensores com 3 camadas são mais cristalinos, que os dos sensores de 5 camadas. Esse fator é atribuído a espessura dos filmes, pois a superfície de um filme apresenta irregularidades e defeitos, os quais podem influenciar no crescimento dos filmes superiores. Visto que a espessura da amostra penetrada pelo feixe difratado é muito pequena, logo a superfície da amostra deve, o quanto possível, estar livre de tensões e defeitos.

Os resultados obtidos da caracterização, colocaram também em evidência em seu difratograma a presença de alumina (Al_2O_3) com pico principal de difração [113]. A presença de alumina refere-se ao substrato utilizado para a deposição dos filmes de ZnO.

O resultado obtido do DRX dos quatro sensores são apresentados na Figura 18.

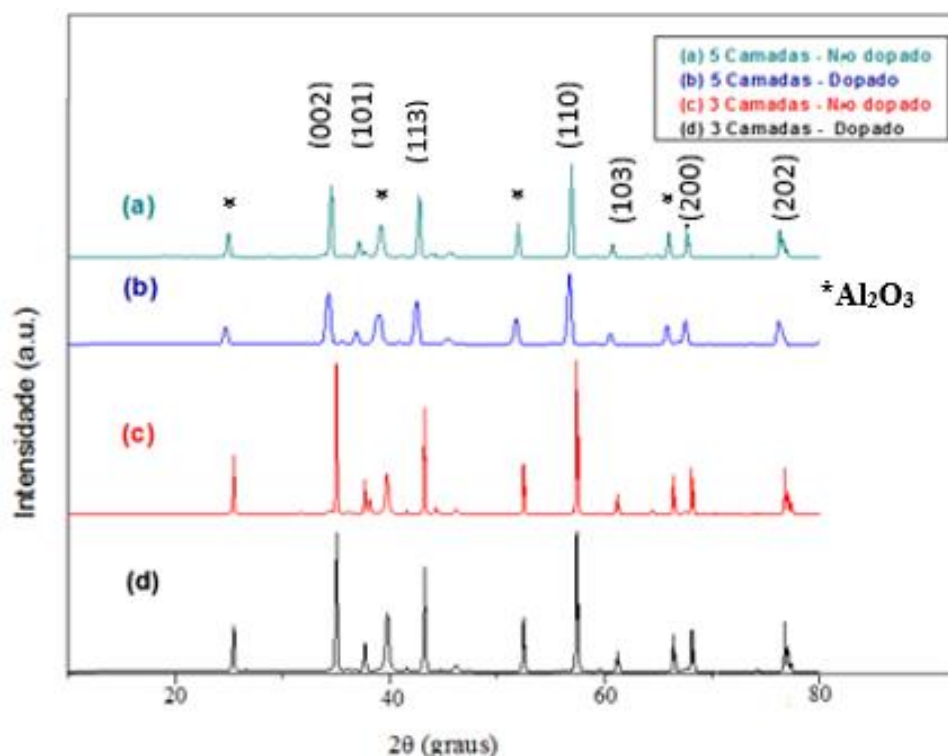


Figura 18. Difratograma de Raios X das 4 amostras analisadas. (a) 5 camadas de filmes de ZnO não dopados; (b) 5 camadas de filmes de ZnO dopados; (c) 3 camadas de filmes de ZnO não dopados; e (d) 3 camadas de filmes de ZnO dopados.

A Figura 19 apresenta o difratograma da amostra de ZnO comercial (ZnO ref), cujos picos foram indexados e têm indicados os índices de Miller dos planos cristalinos do ZnO de estrutura hexagonal (PDF 36-1451).

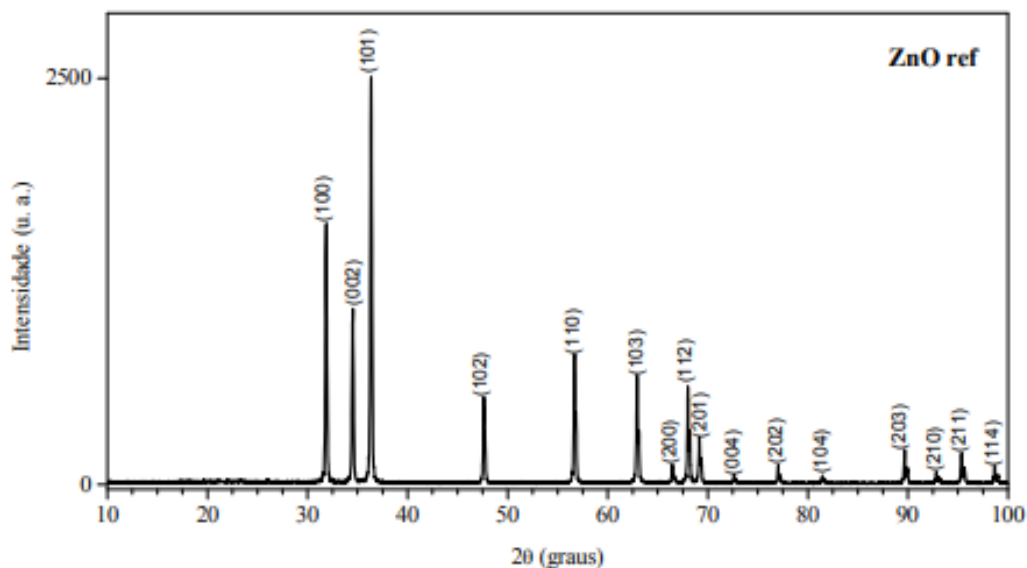


Figura 19. Difratoograma do ZnO comercial.

Assim sendo, nota-se formação de ZnO nas quatro mostras analisadas quando comparados os picos obtidos na análise com os picos do Difratoograma comercial do ZnO.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Através do MEV foi possível obter a imagens da microestrutura formada em cada uma das amostras de filmes finos de ZnO, como é observado nas imagens das figuras abaixo.

Na Figura 20, observa-se a microestrutura da amostra com o filme de três camadas não dopado.

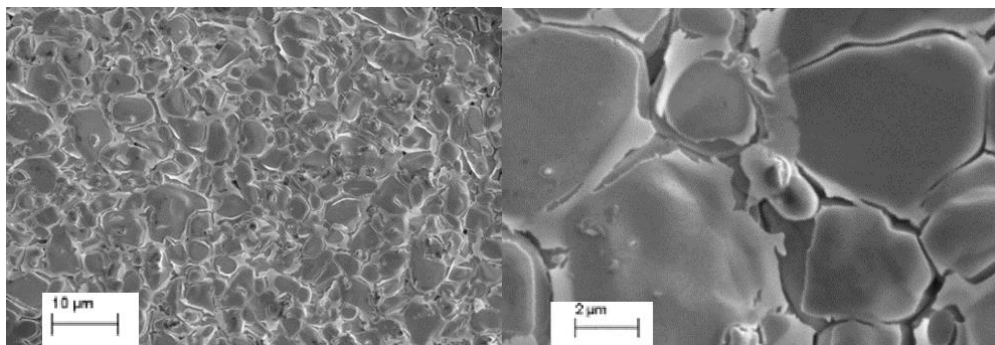


Figura 20. MEV do filme fino de ZnO com três camadas não dopado.

Como pode ser visto nas imagens, os filmes após o tratamento térmico, formaram uma microestrutura policristalina com grãos arredondados e orientados aleatoriamente.

Na Figura 21, observa-se a microestrutura da amostra com o filme de três camadas dopado com nanopartículas de prata.

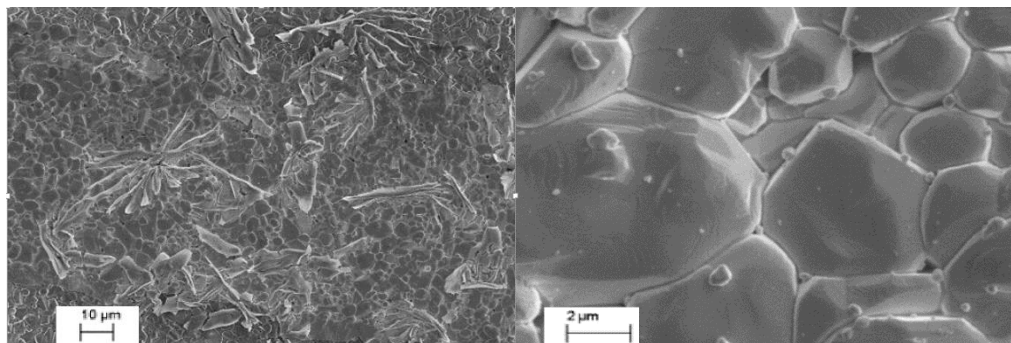


Figura 21. MEV do filme fino de ZnO com três camadas dopado.

Nota-se que a formação de uma estrutura com grãos colunares, longos, estreitos e perpendiculares, os quais são provenientes do gradiente de temperatura no filme durante o processo de queima. De fato, cada grão se forma primeiramente pelo resfriamento de algumas camadas, sendo que o líquido remanescente entre elas se solidifica mais tarde. Estas camadas externas do grão formam estruturas chamadas dendritas, e o crescimento de dendritas se dá durante a solidificação de metais, como nesse caso as nanopartículas de prata contida no filme.

Na Figura 22, observa-se a microestrutura da amostra com o filme de ZnO de cinco camadas não dopado.

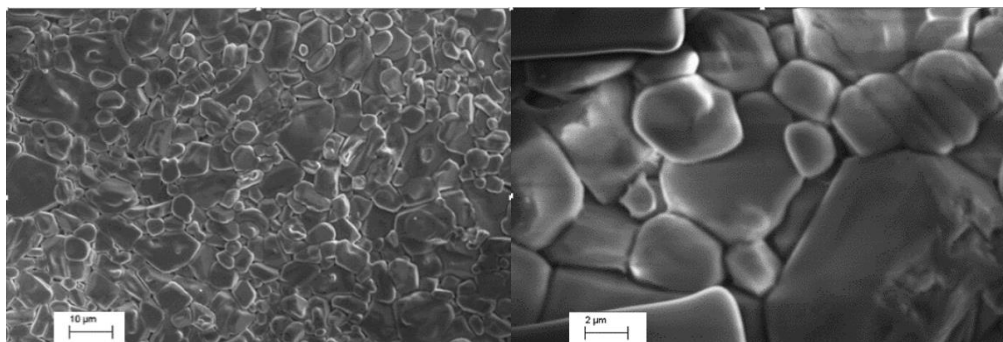


Figura 22. MEV do filme fino de ZnO com cinco camadas não dopado.

A partir da Figura 22, pode observar que sua microestrutura é formada por grãos arredondados não uniformes.

Na Figura 23, observa-se a microestrutura da amostra com o filme de ZnO de cinco camadas dopado com nanopartículas de prata.

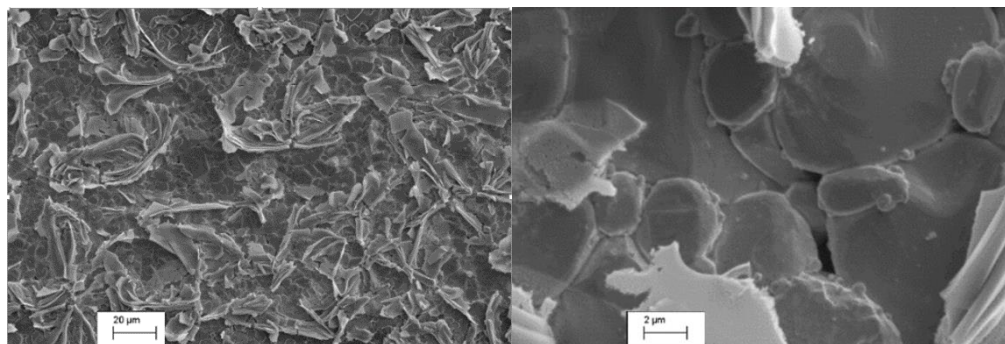


Figura 23. MEV do filme fino de ZnO com cinco camadas dopado.

Repara-se na formação grãos uma estrutura com grãos colunares, longos, estreitos e perpendiculares, como na Figura 21, porém em maior distribuição. Assim, como no caso anterior a prata contida no filme é responsável pela formação dessa estrutura. E a distribuição da estrutura nesse filme foi maior, por conta da concentração de nanopartículas ser superior comparado ao filme anterior.

Com relação a significativa discrepância entre os raios cristalinos e iônicos de Zn^{2+} e Ag^+ , bem como no seu desajuste de rede, a solubilidade da prata na rede ZnO é drasticamente limitada e, conseqüentemente, a formação do sistema nanocompósito é mais esperado. Através do exercício destas alterações, os defeitos de rede bem como desvio de cristalinidade perfeita ocorre em que quatro principais características microestruturais, incluindo tamanho de cristalito, tensão interna, orientação do cristal e densidade. Em uma perspectiva de baixo para cima, essas características atuam como força motriz de propriedades de óxidos metálicos em nanoescala como o ZnO.

Como a concentração de nanopartículas de prata é maior no filme com cinco camadas, percebe-se um maior desvio da cristalinidade nesta concentração, como mostrado na Figura 23.

4.4 UMIDADE RELATIVA

Os resultados obtidos na análise da umidade relativa dos quatro tipos de sensores são mostrados nas Figuras 24, 25 e 26.

Na Figura 24 é apresentado a resposta elétrica em 100 Hz das quatro amostras analisadas com a medida da capacitância em função da umidade relativa.

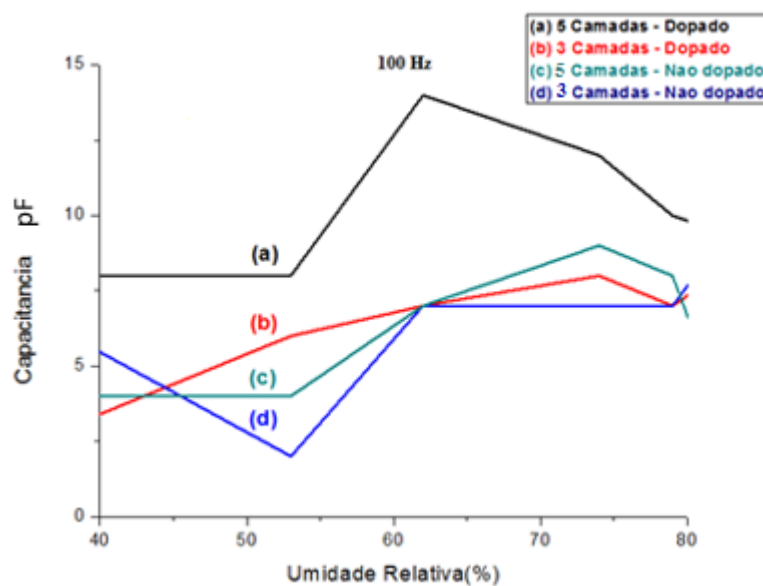


Figura 24. Resposta elétrica em 100 Hz dos quatro sensores analisados com a medida da capacitância em função da umidade relativa.

Na Figura 25 é apresentado a resposta elétrica em 120 Hz das quatro amostras analisadas com a relação da capacitância com a umidade relativa.

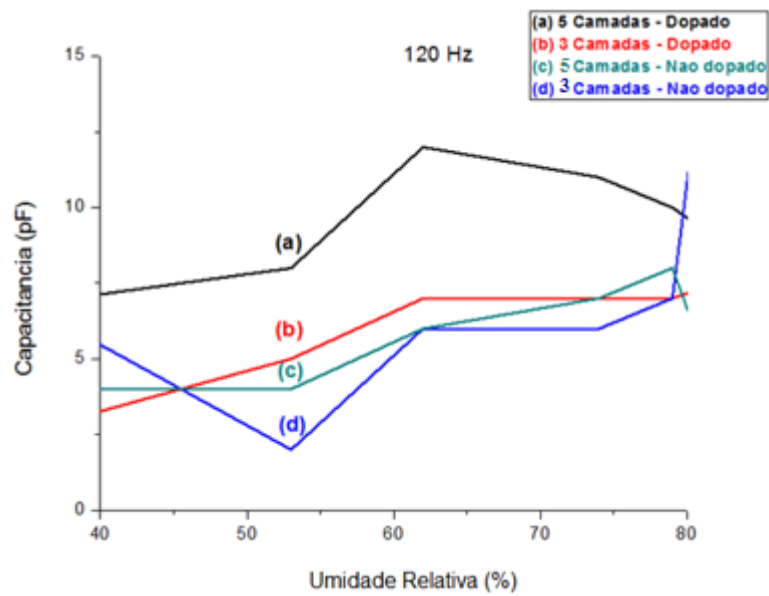


Figura 25. Resposta elétrica em 120 Hz dos quatro sensores analisados com a medida da capacitância em função da umidade relativa.

Na Figura 26 é apresentada a resposta elétrica em 1 kHz das quatro amostras analisadas com a relação da capacitância com a umidade relativa.

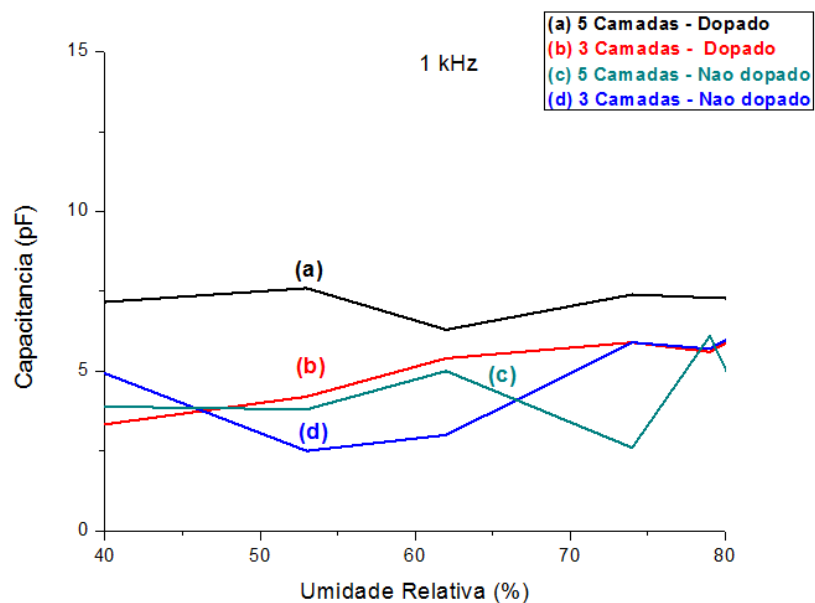


Figura 26. Resposta elétrica em 1 kHz dos quatro sensores analisados com a medida da capacitância em função da umidade relativa.

Nas três figuras são mostrados um comportamento semelhante dos quatro sensores para faixa de frequências analisadas, observa-se que o sensor do filme com cinco camadas dopadas, revelou ter um maior potencial capacitivo quando comparado com os outros três sensores. Em seguida o sensor com três camadas de filme dopado, obteve uma maior capacitância quando relacionado com os dois sensores restantes. Posteriormente, o sensor do filme com cinco camadas não dopadas teve um valor de capacitância melhor atribuído comparado com o sensor de três camadas não dopadas.

Portanto, entende-se que quanto maior a concentração de nanopartículas de prata no filme, melhor será a sua resposta elétrica, ou seja, quanto maior número de camadas dopadas depositadas no substrato, mais eficiente será sua resposta elétrica. Esse comportamento se deve ao fato da prata ser um ótimo condutor elétrico, otimizando dessa maneira a eficiência do filme.

E se os que filmes não foram dopados com as nanopartículas de prata, o substrato com maior quantidade de camadas de filme depositados teve a melhor resposta elétrica, isso deve ao fato que o sensor com 5 camadas pode apresentar um maior volume de sítios ativos o que permite uma maior adsorção de moléculas de água na superfície dos filmes de ZnO, nos contornos de grãos e nos poros, amplificando a resposta sensora destas amostras.

4.5 RESPOSTA ELÉTRICA

Na Figura 27(b), conforme esperado, é possível observar que a resistência dos sensores de 3 e 5 camadas dopadas diminui em função do aumento da temperatura, indicando que a adição das nanopartículas de prata, aumenta a resistência do composto ZnO, principalmente em temperaturas mais baixas, este comportamento tem sido atribuído a distorções na estrutura da matriz e a presença de centros de dispersões causada pela incorporação da Ag.

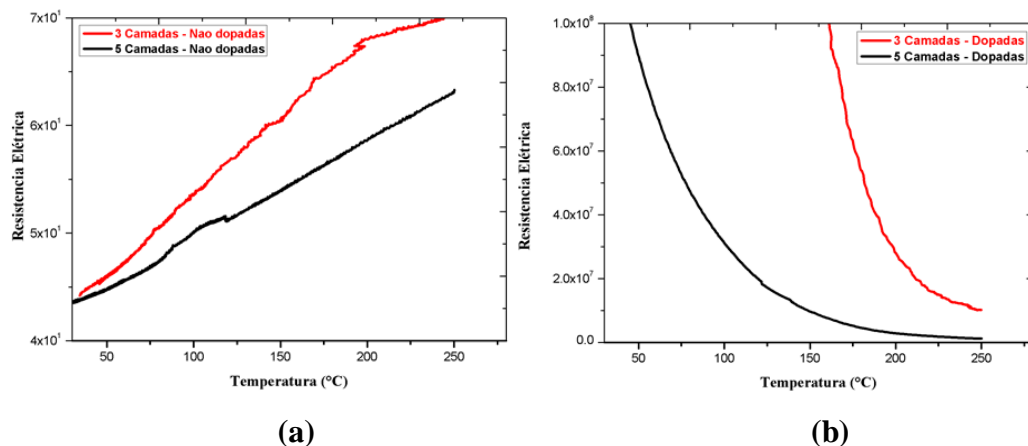


Figura 27: Comportamento elétrico em função da temperatura. (a) Sensores de 3 e 5 camadas não dopadas e (b) Sensores de 3 e 5 camadas dopadas

Com o aumento da temperatura há o aumento da agitação das moléculas presentes no material, o que consequentemente provoca o aumento de elétrons livres. Esses elétrons livres predominam sobre o aumento do grau de agitação da molécula, fazendo com que sua resistividade diminua. Porém, há fatores que possibilita que o grau de agitação das moléculas seja maior do que o número de elétrons livres no material, ocorrendo a dificuldade da passagem de corrente elétrica, aumentando dessa maneira a sua resistividade.

Quando o ZnO é exposto ao gás redutor H_2 , íons de oxigênio quimissorvidos reagem com átomos de H_2 produzindo moléculas de H_2O resgatando o oxigênio quissorvido da superfície do ZnO, liberando elétrons, reduzindo a camada de depleção e consequentemente diminuindo a resistência, assim como é observado no comportamento das curvas dos sensores de 3 e 5 camadas dopados na Figura 27(b).

Como apresentado na Figura 27(a) observa-se que comportamento da curva dos sensores de 3 e 5 camadas não dopadas conforme o aumento da temperatura, há o aumento da resistência elétrica. Isso deve-se ao fato que os íons/elétrons quando em excesso formam uma barreira para a passagem de elétrons livres ou até mesmo formando outras moléculas fazendo com que a resistência aumente.

É possível observar na Figura 28 que os filmes contendo nanopartículas de prata (Figura 28 (b) e (d)) apresentam uma resposta maior para a concentração de gás hidrogênio em 347 mL/min, em relação aos que não contém (Figura 28 (a) e (c)).

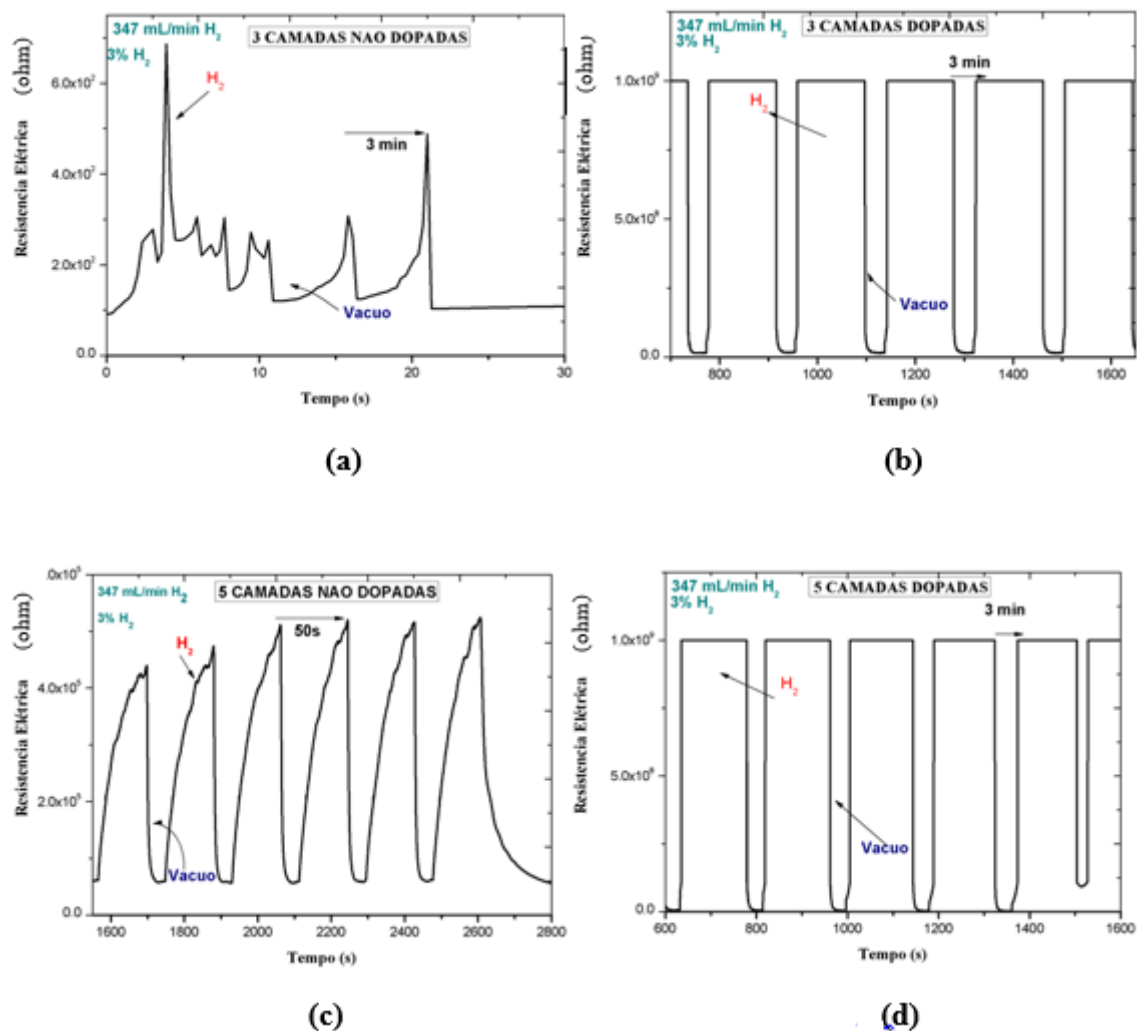


Figura 28: Resposta em função da concentração de 347 mL/min de Hidrogênio dos sensores: (a) Sensor de 3 camadas não dopadas; (b) Sensor de 3 camadas dopadas; (c) Sensor de 5 camadas não dopadas; e (d) Sensor de 5 camadas dopadas.

Na Figura 29 é mostrado que para a concentração do gás hidrogênio em 530,7 mL/min. que os sensores de 3 e 5 camadas dopados (Figura 29 (b) e (d)), tem uma resposta elétrica maior comprados com os sensores de 3 e 5 camadas não dopadas.

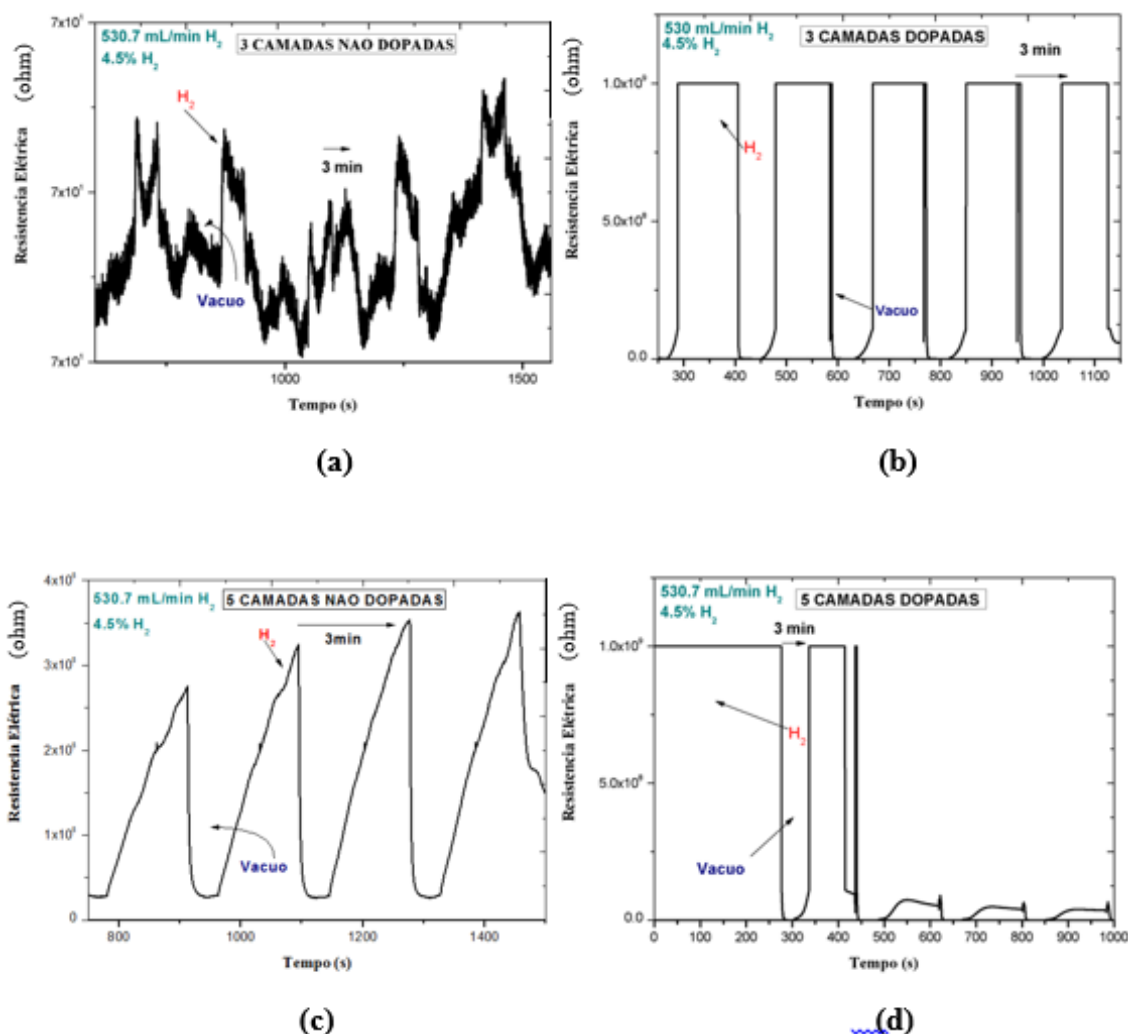


Figura 29: Resposta em função da concentração de 530,7 mL/min de Hidrogênio dos sensores: (a) Sensor de 3 camadas não dopadas; (b) Sensor de 3 camadas dopadas; (c) Sensor de 5 camadas não dopadas; e (d) Sensor de 5 camadas dopadas.

Comparando as duas concentrações utilizadas de gás hidrogênio, percebe-se que os valores resultantes da resposta elétrica dos sensores não tiveram grandes alterações. Porém, existe uma variação no comportamento da curva no sensor de 3 camadas não dopadas e no sensor de 5 camadas dopadas (Figura 29 (a) e (d)) na concentração de gás hidrogênio em 530,7 mL/min. Na curva do sensor de 3 camadas não dopadas, observa-se uma sensibilidade da resistência elétrica em todo o seu percurso, onde há variações em sua resistência com o tempo. Já na curva do sensor de 5 camadas dopadas após as primeiras curvas de adsorção de hidrogênio, a resistência elétrica cai para zero ocorrendo overshoots, isto está relacionado com a acumulação de carga resultante do transporte não equilibrado de elétrons e buracos.

Em termos numéricos, os sensores quando expostos a essas concentrações de hidrogênio, os sensores dopados apresentaram uma resposta 5 vezes maior que os sensores não dopados.

Portanto, observa-se que os sensores que contém as nanopartículas de prata no filme de ZnO comportam-se de uma maneira mais satisfatório em relação a sua sensibilidade, conseguindo uma resposta elétrica melhor.

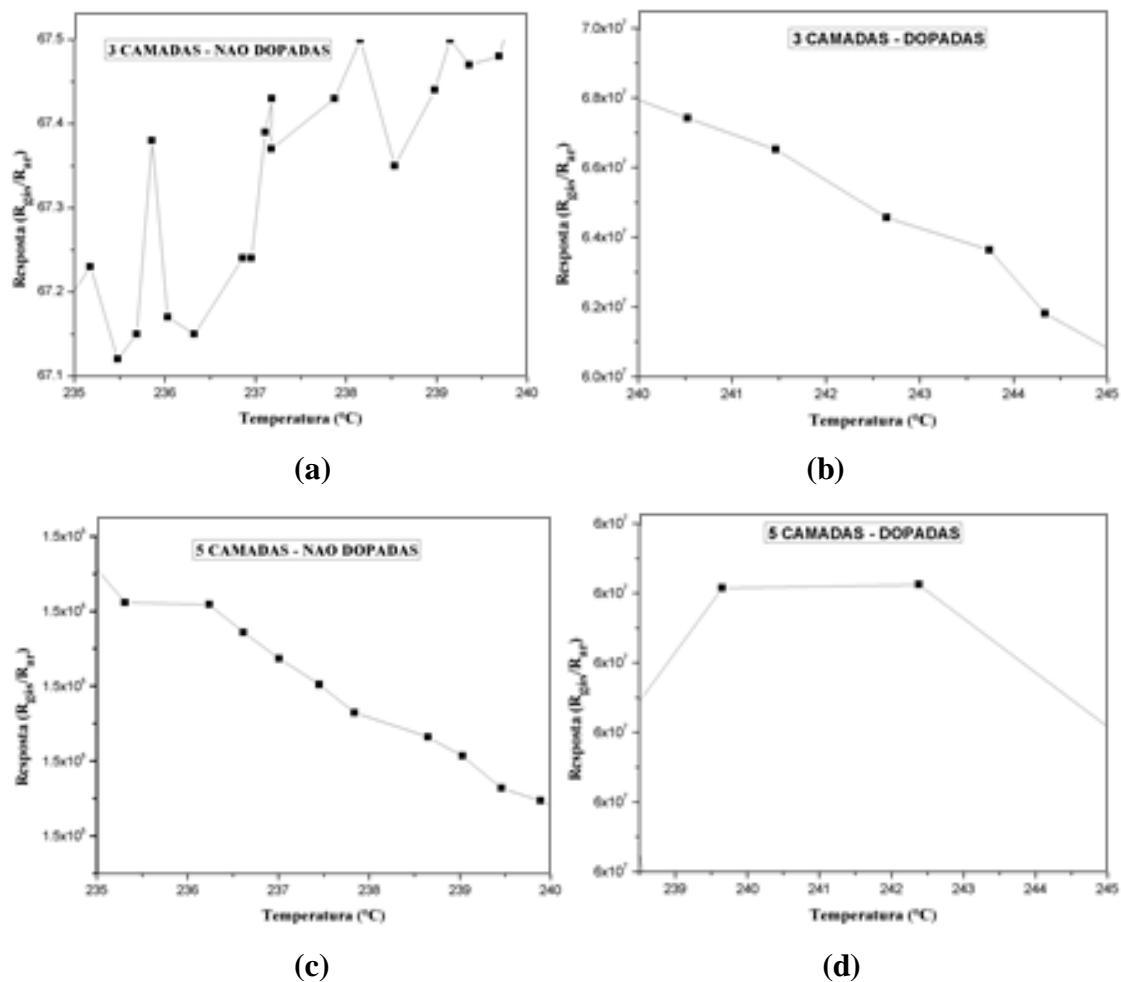


Figura 30: Variação da resposta em função da temperatura de trabalho dos sensores: (a) Sensor de 3 camadas não dopadas; (b) Sensor de 3 camadas dopadas; (c) Sensor de 5 camadas não dopadas; e (d) Sensor de 5 camadas dopadas.

Na Figura 30 são apresentadas as curva de sensibilidade versus temperatura dos sensores de 3 e 5 camadas não dopadas e, 3 e 5 camadas dopadas quando expostas ao gás de hidrogênio durante 50 segundos. É possível observar que a resposta ao gás

hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura até alcançar um valor máximo a partir do qual, o valor da resposta diminui. Este comportamento da resposta em função da temperatura é similar para os quatro sensores e é usualmente explicado com base no mecanismo e cinética dos processos de adsorção e desorção do gás na superfície de óxidos metálicos semicondutores como o ZnO. Em baixas temperaturas, a ativação química da amostra é baixa, resultando em um valor de resposta menor. Com o aumento da temperatura, acima de um valor máximo de resposta, as moléculas do gás deixam a superfície antes mesmo da reação de adsorção se completar devido a maior energia de ativação, o que conseqüentemente, diminui a resposta ao gás hidrogênio. Assim, o valor máximo da sensibilidade está relacionado à competição entre o processo de adsorção e desorção do gás.

Por ser tratar de um semicondutor, a sensibilidade deveria aumentar, já que há um aumento na mobilidade de portadores de carga numa temperatura maior (JAANISO e TAN, 2013; WANG, ZHAO, *et al.*, 2013). A queda da sensibilidade, pode ser explicado por dois fatores. Primeiro, pela diminuição, em altas temperaturas, de espécies de oxigênio adsorvido, diminuindo assim a taxa de reação com o H₂. Segundo, pela queda da taxa de adsorção e decomposição de gases redutores, diminuindo assim a quantidade de espécies de oxigênio reagindo com o gás (LEE e REEDY, 1999).

Além da redução da sensibilidade, outro fator que levou a limitar a temperatura de trabalho a 280°C, pois o sistema utilizado aguentava uma temperatura de até 400°C, e para a prevenção e não deterioração utilizou-se essa temperatura de limite de trabalho.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho produziu-se quatro combinações de sensores de gás, que foram testados com sucesso na detecção de gás na detecção de umidade e com o gás H_2 . Comparou-se o desempenho de cada um nestes ambientes e verificou-se as melhores condições de trabalho para cada tipo de sensor.

Em virtude dos fatos mencionados, pode-se notar que a junção de dois materiais contribuiu para a melhoria das propriedades exploradas neste estudo para a aplicação solicitada. Como no trabalho apresentado, foram feitos quatro sensores diferentes, avaliando tanto o sensor com adição de um material em outro, como com diferentes camadas.

Conclui-se dessa maneira, que o desenvolvimento de um material compósito como o ZnO dopado com as nanopartículas de prata para a produção de um filme, apresentou propriedades com melhores respostas, como por exemplo a resposta elétrica do material dopado quando comparada com o filme contendo apenas o ZnO puro.

Por fim, alcançou-se o objetivo proposto, onde filmes finos de óxido de zinco foram sintetizados através do método Pechini e dopados com as nanopartículas de prata. E quatro tipos de sensores de gases foram produzidos, utilizando como parâmetros diferença de camadas e dopagem com as nanopartículas.

REFERÊNCIAS

- ADRIAN, P. A. Conductive Humidity Sensor, 13 novembro 2009. Disponível em: <<http://www.sensorsmag.com/sensors-mag/anovel-conductive-humidity-sensor-1336>>.
- AMORNPITOKSUK, P. et al. **Powder Technol.** [S.l.]: [s.n.], v. 219 , 2015. 158 p.
- ATASBBAR, M. Z.; KRISHNAMURTLRY, S.; KOROTCENKOV, G. Sensors: fundamentals of sensing materials. New York: general approaches, v. 1, 2010.
- BARANZAH, A. **High Temperature Solid State Gas Sensors Based on Silicon Carbide.** Linkoping: [s.n.], 1996.
- BHATTACHARYYA, P. et al. Sensors and Actuators B: Chemical. [S.l.]: [s.n.], v. 124, 2007. p. 62.
- CAGLAR, Y. et al. **Superlatt. Microstruct.** [S.l.]: [s.n.], v. 46, 2009. 469 p.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering an introduction.** 8º. ed. [S.l.]: Wiley, 2009.
- CHANG, J. et al. **ACS Appl. Mater. Interfaces.** [S.l.]: [s.n.], v. 5 , 2013. 6687 p.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. In: **Elements of X-Ray Diffraction.** 3. ed. New York: Prentice-Hall, 2001.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA:** Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS , 2007.
- E. COMINI, G. F. G. S. Z. W. P. Z. L. W. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. **Appl. Phys. Lett.**, p. 1869-1871, 2002.
- FOSCHINI, C. R. **Fabricação de filmes cerâmicos nano-estruturados para aplicação em sensores de gases.** Universidade Estadual Paulista. Bauru, p. 75. 2018.
- GANESH, I. Ceramics International. [S.l.]: Elsevier Ltd and Techna S.r.l., v. 42, 2016. p. 10410.
- GRÜNDLER, P. Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers. Berlin Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2007. p. 1-25.
- H. ALEEBRAHIM DEHKORDI, K. D. A.; MOKHTARI, A.; MATER, J. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. [S.l.]: Springer, v. 26, 2015. p. 3134.
- HENRICH, V. E. Metal oxide surface and interface: concepts and issue. In: IN: WOODRUFF, D. P. (.). **The chemical physics of solid surfaces.** Amsterdam: Elsevier, v. 9, 2001.
- HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical Sensor: Definitions and Classifications. [S.l.]: Pure & Appl. Chem, v. 63, 1991. Cap. 9, p. 1247-1250.
- IVETIC, T. B. et al. **Ceram. Int.** [S.l.]: [s.n.], v. 40, 2014. 1545 p.

- JAANISO, R.; TAN, O. K. **Semiconductor gas sensor..** Oxford: Woodhead Publishing. [S.l.]. 2013.
- JUN, M. C. et al. **Nanosci. Nanotechnol.** [S.l.]: [s.n.], v. 13, 2013. 6312 p.
- JUNIOR, A. S.; BIDART, A. F.; CASELLA, R. J. **ABSORÇÃO ATÔMICA.** [S.l.], p. 17.
- KIM, K.-E.; KIM, T. G.; SUNG, Y.-M. Cryst. Eng. Comm., 14, 2012. 2859.
- LEE, A. P.; REEDY, B. J. Temperature modulation in semiconductor gas sensing.. **Sensors and Actuators** , v. 60, p. 35-42, 1999.
- M.S. ARNOLD, P. A. Z. W. P. Z. L. W. Field-Effect Transistors Based on Single Semiconducting Oxide Nanobelts. **J. PhysChem B**, p. 659-663, 2003.
- M.S. GUDIENSEN, L. J. L. J. W. D. C. S. C. M. L. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. **Nature**, p. 57-67, 2002.
- MALISKA, A. M. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.** UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Florianópolis, p. 6-24.
- NENOV, G. T.; YORDANOV, P. S. Ceramic sensors: technology and applications. [S.l.]: Lancaster: Technomic Pub, 1996. p. 379.
- PASA, A. A. Introdução a física no estado sólido: Propriedades Elétricas, Óticas e Magnéticas de Materiais. Florianópolis: [s.n.], 2011. p. 14.
- PELINO, M. . C. C. . F. M. Principles and applications of ceramic humidity sensors. [S.l.]: Active and Passive Elec. Comp., 1994. Cap. 16, p. 69-87.
- SALEMM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado. **SciELO**, n. 60, p. 108-116, 2014.
- SANTANA, S. V. **NANOPARTÍCULAS DE PRATA E Ag/ZnO NANOESTRUTURADO COMO AGENTES ANTIMICROBIANOS OBTIDOS POR PROCESSO HIDROTÉRMICO DE MICRO-ONDAS.** UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA. João Pessoa, p. 87. 2012.
- SENGUPTA, J. et al. **Mater. Lett.** [S.l.]: [s.n.], v. 65, 2011. 2572 p.
- SONNTAG, D. Advancements in the field of hygrometry. In: **Meteorologische Zeitschrift.** [S.l.]: [s.n.], 1994. Cap. 3, p. 51-66.
- SOUNART, T. . Sequential Nucleation and Growth of Complex Nanostructured Films. In: **Advanced Functional Materials.** [S.l.]: [s.n.], 2006. Cap. 16, p. 335-344.
- SRINIVASAN, G. et al. Superlatt. Microstruct.. [S.l.]: [s.n.], v. 43, 2008. p. 112.
- TRAVERSA, E. Ceramic Sensor for humidity detection: the state-of-the-art and future developments.. **Sensors and Actuators**, p. 135-136, 1995. ISSN B23.
- VISSHCER, G. J. W. Moisture and humidity measurement. In: **Moisture and Humidity.** Washington, D.C.: [s.n.], 1985.

WANG, X. et al. C₂H₂ gas sensor based on Ni-Doped ZnO dlectrospun nanofibers. In: **Ceramics International**. [S.l.]: [s.n.], v. 39, 2013. p. 2883-2887.

YANG, S.; WU, J. Ceramic Humidity Sensors.. [S.l.]: J. Mater. Sci., 1991. Cap. 26, p. 631.

YARMOFF, J. A. Surfaces and interfaces. In: MOORE, J. H.; SPENCER, N. D. (.). **Encyclopedia of chemical physics and physical chemistry**. Bristol: Institute of Physics, 2001.

ZAK, A. K. et al. Solid State Sciences. [S.l.]: [s.n.], v. 13, 2011. p. 251.

ZANATTA, C. D. S. **Preparação e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado**. Universidade Estadual Paulista. São Paulo, p. 125. 2009.