

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

THIAGO ISMAEL TORRANO DO AMARAL MELLO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE
NÍQUEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2020

THIAGO ISMAEL TORRANO DO AMARAL MELLO

CARATERIZAÇÃO DE FILMES DE NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

LONDRINA

2020



TERMO DE APROVAÇÃO

THIAGO ISMAEL TORRANO DO AMARAL MELLO

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 25 de setembro de 2020 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino
(UTFPR – DAEMA)

Prof. Dr. Walmir Eno Pottker
(UTFPR – DAEMA)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
(UTFPR – DAEMA)

Prof^a. Dr^a. Sílvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que fizeram parte de minha formação.

Agradeço e dedico o trabalho a minha mãe Samara Ismael, ao meu pai Luiz Henrique Torrano do Amaral Mello, minha irmã Barbara Ismael Torrano do Amaral Mello, minha tia Soraya Ismael, pessoas que estiveram comigo todos estes anos durante minha formação e vida, sempre incentivando e prestando apoio incondicional.

Agradeço ao meu orientador Carlos Eduardo Cava pelo seu tempo, dedicação, compreensão, paciência e otimismo. Um professor e orientador excelente, inteligente, dedicado, no qual tenho me inspiro e como um dos melhores pesquisadores deva ser.

Agradeço a todos os meus bons professores que me ensinaram e motivaram desde o primeiro ano da graduação, sempre mantendo a ótima postura e transmissão do conhecimento, sempre demonstrando conhecimento pleno nos assuntos e experiências.

Agradeço a UTFPR pelos materiais cedidos e o espaço para a realização dos experimentos.

Agradeço a todos os membros do Laboratório de nanomateriais aplicados e outros laboratórios pela ajuda, ensino, e experiência a qual vivi durante os anos de iniciação científica, em especial Eduardo Lima Costa, Érika Gomes, Camile Chaves, Laiza Sanches, Gabriel Rocha e Rafael Misael Vedovatte

Agradeço a todos os amigos e colegas durante a graduação que contribuíram para enriquecimento de minha vida pessoal e acadêmica, em especial Pedro Garcia, Marcus Vinicius, Andre Furuyama, Ramon Oliveira, Guilherme Wicher e Matheus Garcia.

Heróis são aqueles que se aventuram e contribuem para as pesquisas científicas.

Autoria Própria.

RESUMO

MELLO, Thiago I.T.A. **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL**. 2020. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2020.

Nanomateriais tem despertado interesse de diversas áreas de aplicação devido as propriedades, como alta área superficial e efeitos quânticos. Filmes finos de óxidos semicondutores tem aplicações na área da ótica, eletrônica e em sensores. As nanopartículas de óxido de níquel apresentam propriedades interessantes para aplicação como um sensor de gás devido ao comportamento semicondutor do óxido de níquel e a alteração na resposta elétrica quando em contato com gases oxidantes e redutores. Com elevada área superficial, proveniente do tamanho nanométrico da partícula, as interações da superfície do material com o gás em análise são intensificadas. Um dos desafios envolvendo a sua aplicação é a deposição de partículas com baixa aglomeração em substratos, para suprir esta necessidade técnicas de deposição têm sido desenvolvidas para melhorar a deposição de nanomateriais. Neste trabalho nanopartículas de óxido de níquel foram dispersas em toluenos e depositadas através da técnica interfacial, que consiste em dispor o material na interface entre dois líquidos imiscíveis em um substrato. Uma amostra de óxido de níquel foi sintetizada para estudo da estrutura cristalina do material, esta não foi utilizada para deposição, mas a síntese demonstrou a estrutura cristalina cúbica de face centrada. A deposição ocorreu com concentrações de 0,5 e 1,0 mg/ mL de óxido de níquel em tolueno, sendo estudado a deposição de até 5 camadas de óxido de níquel em um mesmo substrato. A espessura e rugosidade das camadas foram obtidas por perfilometria. Imagens de microscopia eletrônica das partículas depositadas demonstraram que a técnica forma superfícies homogêneas do material depositado apesar de ter a formação de aglomerados quanto maior é o número de camadas depositadas. Quanto maior é a concentração maior é o tamanho dos aglomerados e quanto maior o número de camadas maiores são os aglomerados. A rugosidade e a espessura acompanham o mesmo princípio. A técnica de deposição se mostra promissora na escala laboratorial já que esta consegue depositar de forma uniforme toda a superfície do substrato como também distribuir o material em formas que não foi possível quando feito por gotejamento ou *spin coating*.

Palavras-Chaves: Óxido de níquel; Dispersão; Interfaces.

ABSTRACT

MELLO, Thiago I.T.A. **CHARACTERIZATION OF NICKEL OXIDE NANOPARTICLES FILMS**. 2020. 49 f. Course Conclusion Work (Undergraduate) - Academic Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2020

Nanomaterials have aroused interest in several areas of application due to properties, such as high surface area and quantum effects. Thin films of semiconductor oxides have applications in the area of optics, electronics and sensors. Nickel oxide nanoparticles have interesting properties for application as a gas sensor due to the semiconductor behavior of nickel oxide and the change in electrical response when in contact with oxidizing and reducing gases. With a high surface area, resulting from the nanometric size of the particle, the interactions of the material surface with the gas under analysis are intensified. One of the challenges involving its application is the deposition of particles with low agglomeration on substrates, to meet this need deposition techniques have been developed to improve the deposition of nanomaterials. In this work, nickel oxide nanoparticles were dispersed in toluene and deposited using the interfacial technique, which consists of arranging the material at the interface between two immiscible liquids on a substrate. A nickel oxide sample was synthesized to study the crystalline structure of the material, it was not used for deposition, but the synthesis showed the cubic crystalline structure with a centered face. The deposition occurred with concentrations of 0.5 and 1.0 mg / mL of nickel oxide in toluene, and the deposition of up to 5 layers of nickel oxide on the same substrate was studied. The thickness and roughness of the layers were obtained by profiling. Electron microscopy images of the deposited particles demonstrated that the technique forms homogeneous surfaces of the deposited material despite having the formation of agglomerates the greater the number of deposited layers. The greater the concentration, the greater the size of the clusters and the greater the number of layers, the greater the clusters. Roughness and thickness follow the same principle. The deposition technique is promising on the laboratory scale since it can uniformly deposit the entire surface of the substrate as well as distribute the material in ways that were not possible when done by casting or spin coating.

Keywords: Nickel oxide; Dispersion; Interfaces

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO	3
1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	9
2.1 OBJETIVOS GERAIS	9
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	9
3 JUSTIFICATIVA	10
4 REFERENCIAL TEÓRICO	11
4.1 SENSORES DE GASES	11
4.1.1 Interação eletrônica entre um gás e uma superfície	12
4.2 NANOMATERIAIS	15
4.3 NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE NIQUEL	17
4.4 SÍNTESE POR SOL-GEL DE ÓXIDO DE NÍQUEL	18
4.5 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO MAIS UTILIZADOS.....	18
4.4.1 Gotejamento	19
4.4.2 <i>Spin Coating</i>	20
4.4.3 <i>Sputtering</i>	21
4.6 Método automontado	22
5 MATERIAIS E MÉTODOS	24
5.1 MATERIAIS	24
5.2 MÉTODOS.....	25
5.2.1 Síntese de nanopartículas de óxido de níquel	25
5.2.2 Limpeza dos substratos	26
5.2.3 Limpeza das vidrarias	26
5.2.4 Dispersão de nanopartículas óxido de níquel	26
5.2.5 Interfaces de nanopartículas óxido de níquel	27
5.2.6 Transferência de interface para substratos e eletrodos	27
5.2.7 Caracterização do material com gás alvo	28
5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura	28
5.2.8 Perfilometria.....	29
5.2.9 Microscopia Ótica	30
5.2.10 Difração de Raio-X	30
5.2.11 Análise do Tamanho das Partículas e Porosidade	30
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	31
6.2 DISPERSÕES	32
6.3 DEPOSIÇÕES POR <i>SPIN COATING</i> E POR GOTEJAMENTO	33
6.4 INTERFACES COM ALCÓOL ETILICO/TOLUENO	33

6.5 INTERFACES COM TOLUENO/ÁGUA	33
6.6 MICROSCOPIA ÓTICA	36
6.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	37
6.8 PERFILOMETRIA.....	41
6.9 CARACTERIZAÇÃO COMO SENSOR DE GÁS	42
7 CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIAS.....	44

1 INTRODUÇÃO

Os sensores de gás são importantes dispositivos para o monitoramento da presença e quantidade de gases em um local. Tais dispositivos são requisitados devido a incapacidade dos sentidos humanos em detectar algum destes gases como também em mensurar a quantidade dos gases em uma mistura. As aplicações de sensores de gases são diversas, como a medida da concentração e dos tipos de gases em áreas urbanas (BRAGA, et al., 2001), a detecção de doenças a partir da respiração humana (RIGHETTONI; TRICOLI, 2011), a presença de gases explosivos durante a extração de recursos naturais (WANG, CHENG; LIU, 2013), a presença de gases em atmosferas de planetas, como em marte (MAHAFFY, et al., 2013), e a qualidade e validade de um alimento (MATINDOUST, et al., 2015). Não ter o conhecimento da presença de gases pode levar a malefícios a saúde de pessoas, causar a degradação da qualidade de um produto, ocorrer acidentes e explosões indesejáveis os quais podem levar a morte de seres humanos (WANG, CHENG; LIU, 2013). Com isto, a detecção de determinados gases em ambientes se torna vital para a segurança e qualidade de vida da sociedade contemporânea.

O processo de detecção de um gás consiste em observar alguma mudança em uma propriedade do material que interaja com a molécula do gás através da adsorção da molécula em sítios no material (JAANISO; TAN, 2013). Para garantir aplicações práticas os sensores de gases devem ter sensibilidade ao gás, seletividade, ou seja, interagir apenas com o gás que se deseja detectar, um rápido tempo de resposta e um rápido tempo de recuperação.

Neste trabalho foi investigado dispersões de nanopartículas de óxido de níquel em tolueno e álcool etílico. Depositando as nanopartículas em substratos através de gotejamento, *spin coating* e o método de transferência de interface.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Obter um filme de nanopartículas de óxido de níquel, sensível a gás hidrogênio depositado através da formação da interface do material entre dois líquidos imiscíveis, por gotejamento e por *spin coating*. Analisar as dispersões de nanopartículas de óxido de níquel em meio de tolueno e álcool etílico. Caracterizar a morfologia, tamanho das partículas depositadas, a espessura e rugosidade dos filmes depositados. Com o filme obtido, analisar em atmosferas de hidrogênio (H₂): A sensibilidade, o tempo de resposta, o tempo de recuperação, a seletividade e a faixa de operação do sensor de gás.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Este estudo visa alcançar os seguintes objetivos:

- Revisar literaturas sobre sensores de gases baseados em óxidos semicondutores como também outros materiais;
- Dispersar de forma eficiente nano óxido de níquel em tolueno e álcool etílico;
- Depositar em eletrodos e substratos de vidro a dispersão obtida por três diferentes técnicas: Gotejamento, *Spin Coating* e método automontado.
- Determinar a espessura e rugosidade do material depositado.
- Determinar o tamanho das partículas depositadas e porosidade do filme;
- Determinar a sensibilidade, tempo de resposta, tempo de recuperação e seletividade e a faixa de operação do sensor em atmosferas de H₂;

3 JUSTIFICATIVA

“Os cientistas têm a obrigação moral de alertar claramente a humanidade sobre qualquer ameaça catastrófica e de dizer como ela é.” (RIPPLE, WOLF, *et al.*, 2019) , as ameaças citadas pelos autores estão diretamente ligadas pelas mudanças climáticas causadas pela humanidade com a utilização de combustíveis fósseis para a movimentação de automóveis e geração de energia elétrica que tem causado uma excessiva produção de monóxido de carbono. Países como a China já enfrentam a consequência da geração excessiva de monóxido de carbono tendo uma drástica queda na qualidade do ar. A perda da qualidade do ar impacta no detrimento da saúde da população. A excessiva geração de monóxido de carbono é proveniente de sua matriz energética ser composta em 70% da combustão de carvão (WORLDBANK, 2015). Uma alternativa para movimentação de automóveis e geração de energia elétrica é utilizar o hidrogênio como combustível em células combustíveis para automóveis, tendo como resíduo água. Para a geração de energia elétrica a utilização de usinas nucleares de fusão. Apesar de ainda estarem em testes e em busca de aprimoramentos como, o único resíduo material da usina é o gás hélio. Tais usinas tem como o resíduo apenas gás hélio. Entretanto ainda é necessário alcançar a eficiência da geração da energia que as mesmas consomem para iniciar a fusão nuclear e mantê-la. Para um futuro próximo no qual o hidrogênio seja a matriz energética do mundo algumas barreiras devem ser vencidas como a estocagem eficiente do gás, a obtenção eficiente do hidrogênio e também a aceitação da população como um combustível seguro.

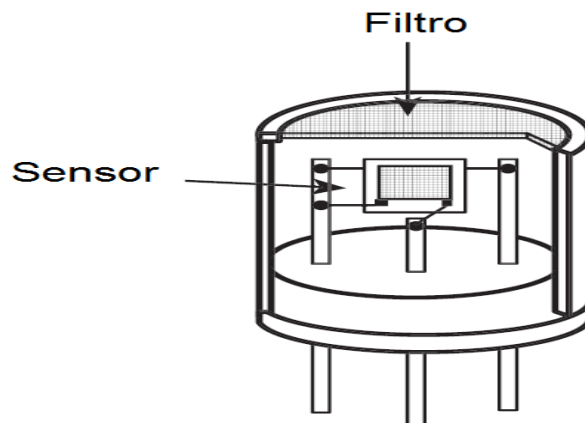
Apesar do grande potencial energético do hidrogênio atualmente a maior utilidade comercial do hidrogênio é no craqueamento do petróleo, há um consumo de menor intensidade no tratamento para remoção de oxigênio em processos metalúrgicos, produção de fertilizantes e processamento de alimentos (RAMACHANDRAN; MENON, 1998). Para garantir eficiência e qualidade da produção de processos que utilizam hidrogênio e a segurança dos trabalhadores, a necessidade de detectar o gás hidrogênio é uma característica fundamental para garantir a viabilidade desse combustível. Atrelados a estas necessidades é vital que o detector tenha uma rápida resposta, detecte o hidrogênio isolado ou misturado com outros gases e que seja possível operar o sensor em temperaturas adequadas do processo de produção. Os avanços em materiais para detecção de gases aperfeiçoam os detectores para as aplicações atuais e garantem a sua utilização em aplicações futuras.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 SENSORES DE GASES

Sensores convencionais de gases, se baseiam em um material que interaja com o gás (sensor), depositado em um substrato acoplado com um aquecedor e um medidor de resistência elétrica (transdutor), dentro de uma carcaça metálica com um filtro (JAANISO; TAN, 2013). Nesta configuração a interação do gás com o sensor varia alguma propriedade do material, ou emite luz ou calor. A mudança produzida é detectada pelo transdutor que a transforma em um sinal elétrico. O aquecedor atua na temperatura ideal de detecção do sensor. Na Figura 1 há um sensor de gás esquematizado, onde há o sensor, interligado com contatos elétricos e um filtro para remover gases indesejados que possam atrapalhar na detecção do gás alvo.

Figura 1 – Configuração padrão de um sensor de gás, utilizando um material que interaja com o gás alvo, um filtro para impedir a entrada de outros gases.



Fonte: Adaptado de JAANISO; TAN (2013).

Alguns parâmetros são utilizados para se caracterizar um sensor de gás como: Tempo de resposta que é o tempo que o material leva para alcançar um valor constante na propriedade que se deseja medir quando em atmosfera com o gás alvo, o tempo de recuperação que é o tempo necessário para o material recuperar 90% da propriedade original em atmosfera sem o gás alvo, a seletividade que é a mudança de propriedade apenas com o gás alvo, a sensibilidade que é o quanto a propriedade varia em uma dada concentração de gás em dada temperatura de operação (JAANISO; TAN, 2013). Um bom sensor deve apresentar um rápido tempo de resposta, um tempo rápido de recuperação, boa seletividade, alta sensibilidade e trabalhar em altas faixas de temperatura (ERANNA, et al., 2010).

O primeiro sensor de gás baseado em filmes finos de óxidos semicondutores foi criado por Seyiama, utilizando óxido de zinco (ZnO), depositado por evaporação térmica a vácuo de zinco metálico, seguido de oxidação do zinco em um substrato de sílica. Tal material apresentava tempo de resposta em torno de segundos, e tempo de recuperação em torno de 1 minuto, funcionando apenas em altas temperaturas de 400 °C. Desde então sensores de gás baseados em óxidos semicondutores têm sido muito pesquisados, sendo o mais pesquisado o óxido de zinco, seguido do óxido de estanho, utilizando como método de deposição o *sputtering*, e utilizando da variação da resistência como método para detecção (ERANNA, et al., 2010). Além dos óxidos semicondutores, novos materiais (YOON, et al., 2011), (LI, et al., 2003), métodos de deposição (LI, et al., 2003) (SIMON; BÂRSAN; BAUER, 2000) e formas de detecção (JAKUBIK; URBANCZYK, 2004) também são pesquisadas e aprimoradas. Contudo os sensores de gases mais comercializados e estudados são sensores baseados na variação da resistência elétrica de óxidos semicondutores (ERANNA, et al., 2010).

Os gases adsorvem na superfície do material causando um acréscimo ou decréscimo da resistência, de acordo com o tipo de gás, e a intensidade desta variação está relacionado com a pressão parcial do gás. No processo de adsorção de um gás em qualquer material, as moléculas do gás podem interagir com a superfície de duas formas: por adsorção física (fisissorção) ou por adsorção química (quimissorção).

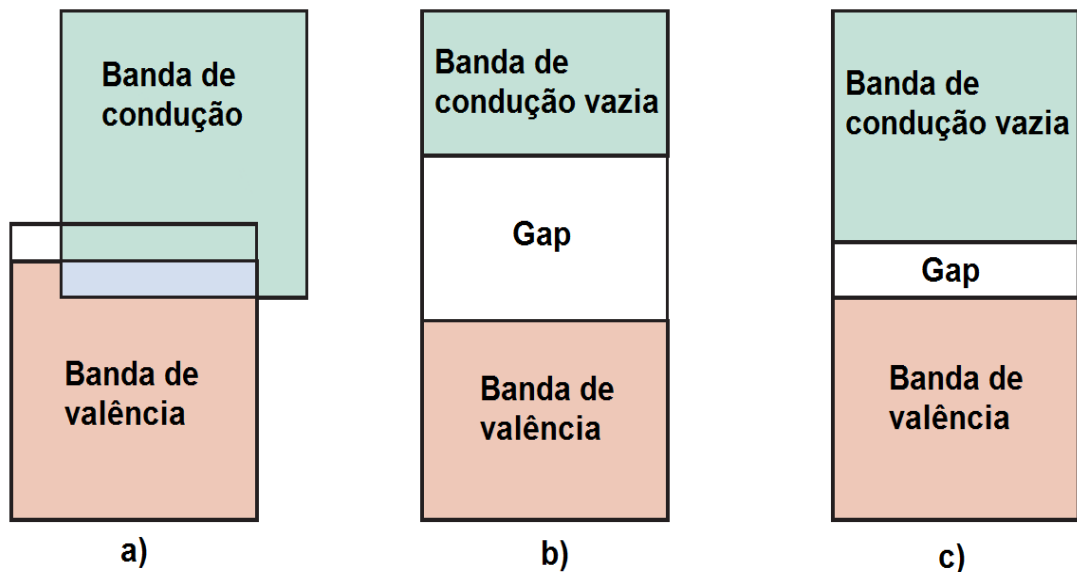
Na fisissorção a força que mantém o gás próximo a superfície é a interação de Van der Waals entre o adsorvido (gás) e a superfície do material. Neste processo a molécula de gás se acomoda em sítios específicos do material reduzindo a energia da molécula. A interação de Van der Waals é considerada uma força de interação fraca. Na quimissorção há a interação de forças covalentes, com o compartilhamento de elétrons entre as espécies, resultando em uma interação mais forte. Tal interação não retorna as condições iniciais sem um processo externo (LI, et al., 2003).

4.1.1 Interação eletrônica entre um gás e uma superfície

Em um material sólido há diversos átomos influenciando o arranjo eletrônico entre si, onde a distribuição dos elétrons ocorre em valores específicos de energia sendo melhores definidos como bandas de energia. As bandas ocupadas por elétrons são chamadas de bandas de valência, enquanto as bandas não ocupadas são chamadas de bandas de condução. A diferença energética entre as bandas é chamada de gap. A distribuição dos elétrons entre as bandas e o nível de Fermi podem ser utilizados para

classificar os materiais em relação à condução, na Figura 2 estão representados os diagramas energéticos dos materiais. O nível de Fermi representa o maior valor energético que os elétrons ocupam na temperatura de 0 K. Se a banda de valência se encontra no mesmo nível energético que o nível de Fermi, o material é considerado condutor, tendo alguns elétrons ocupando parcialmente as bandas de condução. Enquanto que se o nível de Fermi for acima do nível energético da camada de valência e o gap for muito grande não permitindo a movimentação de elétrons, este material é considerado isolante. No meio termo, um nível de Fermi acima do nível energético da camada de valência com um gap de aproximadamente 1 eV, permite o movimento de cargas, sejam elas elétrons ou buracos, caso haja alteração de alguma condição física (SZE; NG, 2007) (CALLISTER, 2007).

Figura 2- Bandas eletrônicas em sólidos em 0K. a) representa um material condutor, b) representa um material isolante e c) representa um material semiconductor.



Fonte: Adaptado de CALLISTER (2007).

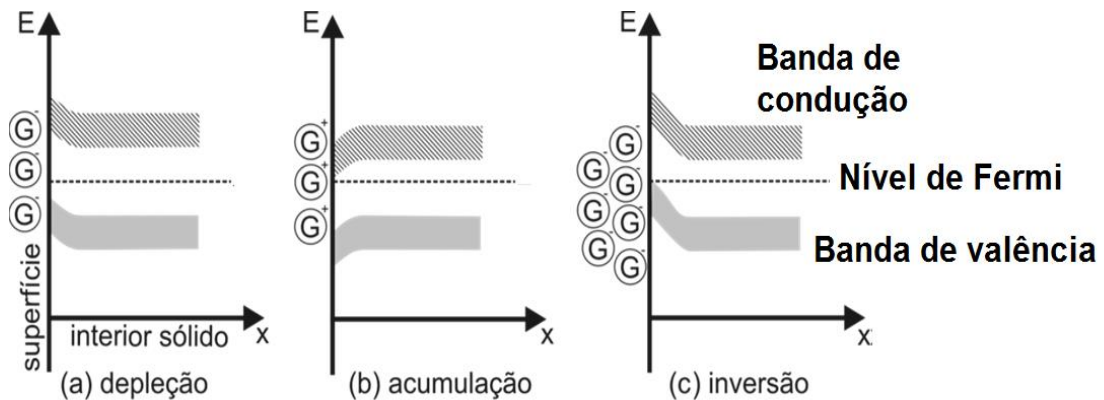
As propriedades elétricas de um material semiconductor extrínseco são ditadas pelas concentrações de impurezas, onde tais impurezas podem aumentar o número de elétrons ou buracos. Os buracos são portadores de carga positiva que são gerados quando um elétron sai do estado ocupado da camada de valência e preenche um estado vazio na camada de condução. Podendo classifica-los entre semicondutores intrínseco ou extrínseco. Os semicondutores intrínsecos são aqueles onde o comportamento elétrico depende apenas da estrutura eletrônica do material puro. Enquanto que no semiconductor extrínseco os átomos de impurezas determinam o comportamento elétrico do semiconductor, podendo os átomos de impurezas introduzir elétrons, com elementos

com mais elétrons que o material base, ou buracos com elementos com menos elétrons que o material base. Quando se introduz elétrons o semiconductor é chamado do tipo N, enquanto que ao introduzir buracos o semiconductor é chamado do tipo P.

Quando uma molécula de um gás adsorve em um material, a molécula necessariamente provoca um excesso de cargas, isto gera uma distorção nas bandas de energia do material. Se o material for um semiconductor a distorção gera um desequilíbrio da superfície com o interior do material, este desequilíbrio é compensado pela geração de cargas espaciais de sinais opostos para anular as cargas que foram adsorvidas. A forma como o material compensa este desequilíbrio é classificado em três camadas: a de depleção, a de acumulação e a de inversão. Na Figura 3 é demonstrada a distorção nos níveis energéticos com um gás adsorvido em um semiconductor do tipo N. Em semicondutores do tipo P o efeito será o mesmo, com cargas adsorvidas de sinal oposto.

A camada de depleção ocorre quando um gás aceitador de elétrons adsorve na superfície do semiconductor do tipo N, aumentando sua resistência. A camada de acumulação ocorre quando um gás doador de elétrons adsorve na superfície do semiconductor do tipo N, reduzindo sua resistência. A camada de inversão ocorre quando há um excesso de cargas opostas do tipo do semiconductor ocorrendo a inversão, aproximando a camada de valência do nível de Fermi.

Figura 3 - Diagrama da distorção energética causada pela adsorção de gases em semicondutores do tipo N versus interior do sólido, a) Camada de depleção gerada pela adsorção de um gás aceitador de elétrons em um semiconductor do tipo n, b) Camada de acumulação gerada pela adsorção de um gás doador de elétrons em um semiconductor do tipo n, c) Camada de inversão gerada pela adsorção do excesso de cargas de sinal oposto.



Fonte: Adaptado de CAVA (2012).

Quando temos uma camada de material compacto, a interação do gás acontece apenas na superfície do material. Entretanto ao diminuir o tamanho de grão, aumentar a

porosidade ou diminuir o tamanho da partícula do material, o gás penetra mais no material, aumentando a camada que interage na superfície.

Em uma camada compacta de semicondutor do tipo N, onde ocorra a formação de uma camada de depleção, a superfície terá uma resistência maior que no interior do material, tendo a corrente paralela à superfície. Com a corrente paralela à superfície, a condução ocorre apenas no interior do material com menor resistência. Isto causa poucas variações na relativa resistência do material tendo uma menor sensibilidade para detectar gases.

A interação de gases com materiais em suas propriedades elétricas é um fenômeno explorado em outros materiais além dos óxidos. Contudo é necessário investigar materiais que além de apresentarem mudanças nas propriedades elétricas, elas sejam apreciáveis.

4.2 NANOMATERIAIS

O conceito da nanotecnologia, descrita inicialmente pelas revolucionárias ideias de Richard Feynman em 1960 na palestra *There's Plenty of room at the bottom: An Invitation to enter a new field of physics*. Nesta palestra foram propostas ideias provocativas como nanomáquinas que fossem capazes de se auto fabricar átomo por átomo, guardar 24 volumes da enciclopédia britânica na cabeça de uma agulha, computadores de tamanhos menores (na época computadores ocupavam tamanhos de salas). Atualmente estas ideias revolucionarias muitas se concretizaram como a possibilidade de guardar muito mais que 24 volumes de qualquer enciclopédia de informações em dispositivos menores que cabeças de agulhas como memórias de alta densidade desenvolvido por (LI et al., 2010) e computadores que ocupam tamanho de um criado mudo e ainda computadores portáteis devido a miniaturização de dispositivos eletrônicos como em 2017 como um transistor de 40nm desenvolvido por (CAO et al., 2017). Tais dispositivos, entretanto, não teriam propriedades práticas tão relevantes se não estivessem na escala nanométrica os materiais que os compõem.

Segundo (GUOZHONG, 2004), os nanomateriais podem ser divididos em 3 classes distintas baseadas nas dimensões que eles podem conter: Materiais de dimensão zero, uma dimensão, duas dimensões e três dimensões.

Nas estruturas de dimensão zero encontram-se partículas onde todas as dimensões estão na escala nanométrica. Neste grupo encontram-se nanopartículas e pontos quânticos. Uma nanopartícula se torna um ponto quântico quando o fenômeno

de confinamento quântico é observado, isto ocorre quando a partícula do material se encontra na mesma magnitude do comprimento de onda de de Broglie, nesta magnitude o elétron encontra maior dificuldade para se movimentar entre uma partícula e outra tendo um aumento no gap do material inversamente proporcional ao tamanho da partícula (DELLEY; STEIGMEIR, 1992).

As estruturas são classificadas de uma dimensão quando a partícula encontra apenas uma das dimensões em escala maior que a nanométrica. As partículas nesta classificação têm formatos de nanoflores (VENKATESAN et al., 2016), nanofios (SOARES, 2017), nanobastões (SETT; BASAK, 2016), nanotubos (CAVA, 2012), nanofitas (YANG et al., 2015), nanofibras (SADEK et al., 2006). Um fenômeno interessante que acontece é a ressonância de plasmons de superfície em partículas metálicas, absorvendo comprimentos de ondas em regiões do espectro antes não absorvíveis (SOARES, 2017).

As estruturas de duas dimensões são classificadas quando há duas dimensões em escala maior que a nanométrica. As estruturas nesta classificação são filmes finos, recobrimentos e estruturas com espessura de um átomo (VENKATESAN et al., 2016). A obtenção destes materiais pode ser dada pelo método de deposição em um substrato que garanta que a espessura da camada depositada esteja na escala nanométrica. Quando há uma espessura de tamanho tão reduzido algumas propriedades são otimizadas como a transparência e a área superficial.

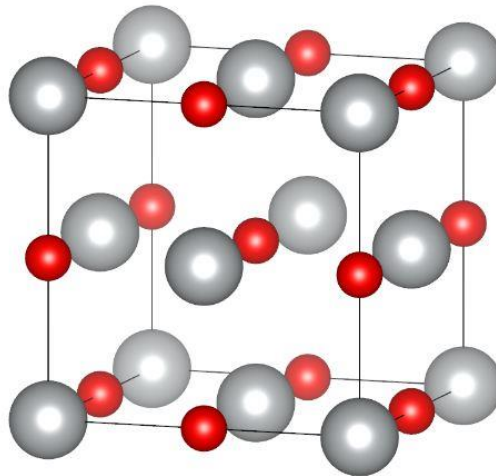
As estruturas de três dimensões são classificações de nanomateriais em pós, agregados, dispersões de nanopartículas e aglomerados de nanofios, nanotubos e camadas aglomeradas. Neste formato, os aglomerados ou agregados tem tamanho maiores que nanômetros, mas os materiais que os compõem são estruturas de pelo menos uma dimensão na escala nanométrica.

As aplicações de nanomateriais estão na medicina com a utilização de nanopartículas de quitosana como uma partícula de transporte de medicamento para Alzheimer (WILSON et al., 2009), na conversão de energia solar em energia elétrica utilizando fulerenos em dispositivos fotovoltaicos do tipo sanduiche (YAMAMOTO, 2014), utilização de um sensor de gás ultra sensível com nanotubos de titânia para detecção de gás hidrogênio (PAULOSE, et al., 2005), entre outras.

4.3 NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE NIQUEL

O óxido de níquel (II) (NiO) é um material com estrutura cristalina cúbica de face centrada com íons de oxigênio intercalados com íons de níquel (ARIF, *et al.*, 2019), uma representação está na Figura 4.

Figura 4 - Célula unitária do tipo cúbica de face centrada para uma estrutura de óxido de níquel, os íons vermelhos são oxigênio e os cinza são íons de níquel.



Fonte: Autoria própria.

O óxido de níquel é encontrado naturalmente em um mineral raro, a bunsenita que é um recobrimento verde escuro em outros minerais, apesar da raridade do óxido de níquel, o níquel em compostos é abundante na crosta terrestre, e com a purificação do níquel metálico a obtenção para o óxido é feita através do aquecimento em atmosferas com oxigênio. Para obtenção de nanopartículas de óxido de níquel é utilizado como matéria-prima compostos de níquel tais como: Cloreto de níquel, carbonato de níquel e nitrato de níquel.

Para um óxido de níquel estequiométrico, ou seja, para cada átomo de oxigênio presente existe um átomo de níquel resultando em uma razão 1:1, ele apresenta alta resistividade e uma coloração verde. Entretanto o óxido de níquel também pode aparecer na forma não estequiométrica com defeitos pontuais (vacâncias) tendo uma mudança para a coloração preta (MEYBODI, *et al.*, 2012).

O óxido de níquel não estequiométrico ganha características de um semicondutor do tipo P, devido a existência da maior concentração de buracos no material, este efeito ocasionado pelas vacâncias de íons de oxigênio ou da existência de níquel com estado de oxidação 3^+ (SATO, *al.*, 1993).

Quando as partículas do óxido de níquel se aproximam da escala nanométrica há um aumento do *bandgap* do material devido ao fenômeno de confinamento quântico, neste fenômeno ao quando a partícula tem a mesma magnitude do tamanho do comprimento de onda do elétron de De Broglie, o elétron tem menor espaço para movimentação, tendo um aumento no *bandgap* quanto menor a partícula se torna (DELLEY; STEIGMEIR, 1992), no caso do óxido de níquel diversos autores concordam com uma faixa de *bandgap* de 3,6 a 4,0 elétron-volt (SATO, et al., 1993).

Contudo é importante destacar a necessidade de manter as nanopartículas desagregadas umas das outras para manterem o tamanho nanométrica e conservar as propriedades adquiridas nesta escala, como a possibilidade de modificar o *gap* e a alta área superficial das partículas, e a possibilidade de serem agregadas a outros materiais.

4.4 SÍNTESE POR SOL-GEL DE ÓXIDO DE NÍQUEL

Para a obtenção de nanopartículas o método sol-gel é um método eficiente, com baixo consumo de materiais, utilizando materiais com baixa toxicidade e que gera poucos resíduos. No método sol-gel a utilização de um sal precursor do material que se deseja formar é disperso em um solvente, a fase sol, e um ligante é colocado em seguida formando uma rede tridimensional ligando as moléculas do material precursor diminuindo a viscosidade da dispersão, formando a fase de gel (MAMANI, J.B. 2009).

Com o gel formado um aquecimento em temperaturas específicas serão decisivos nas propriedades finais do material.

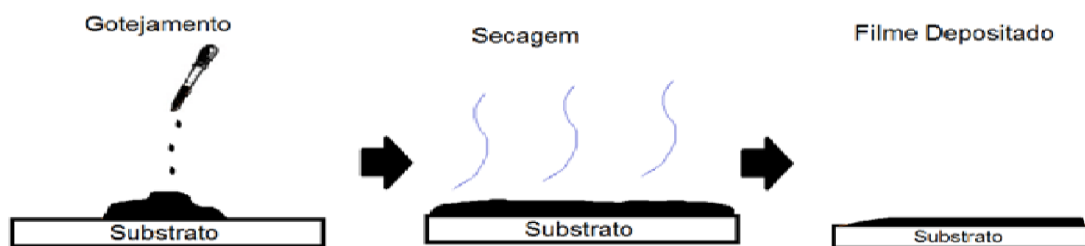
4.5 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO MAIS UTILIZADOS

Depositar um material em uma superfície impacta de forma significativa fatores do material e do produto sendo necessário projetar o melhor método de deposição para cada tipo de aplicação, levando em conto os fatores mais importantes para o produto desejado. A forma da deposição pode impactar fatores do produto/produção como: Design da peça, performance do material depositado, custo, tempo de deposição, produtividade, reprodutibilidade e os resíduos gerados. Para um sensor de gás utilizando, nanomateriais as formas para deposição mais utilizadas são: Gotejamento, *Spin Coating* e por *Sputtering*. Os métodos de deposição mais utilizados são descritos e aprofundados a seguir, entretanto é importante salientar que há diversas outras formas sendo investigadas para depositar nanomateriais para sensores de gases.

4.4.1 Gotejamento

Um dos métodos de recobrimento de uma superfície consiste na deposição por gotejamento com uma gota da solução que ao ser depositado recobre o substrato, evapora-se o líquido, mantendo apenas o material para recobrir o substrato, o processo da deposição por gotejamento está na Figura 5. Com a gota depositada, os mecanismos de transporte de calor, de massa e de momento atuam em conjunto, para secagem da gota formando a morfologia final do recobrimento (DEEGAN, et al. 1997) (LARSON, 2017).

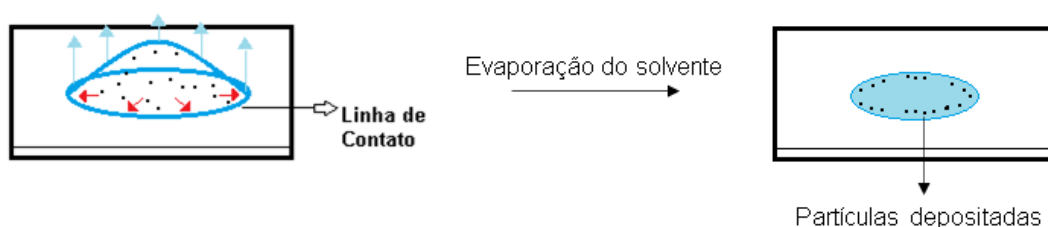
Figura 5 – Processo de deposição por gotejamento nas etapas de deposição, secagem de solvente, e deposição do substrato.



Fonte: Autoria própria.

Uma análise mais detalhada da deposição é apresentada na Figura 6. Uma dispersão ocorre normalmente em três etapas : 1) A dispersão é depositado no substrato, criando um ângulo de contato diferente de zero entre a gota e o substrato. 2) A gota cria uma linha de contato, permanecendo presa na posição depositada, isto ocorre devido a rugosidade do substrato que impede o encolhimento e/ou expansão da gota, ; 3) A evaporação do solvente com o fluxo de massa do topo da gota para a linha de contato, depositando as partículas.

Figura 6 – Processo de deposição de uma gota com a formação do efeito *coffe-ring*.



Fonte: Autoria própria.

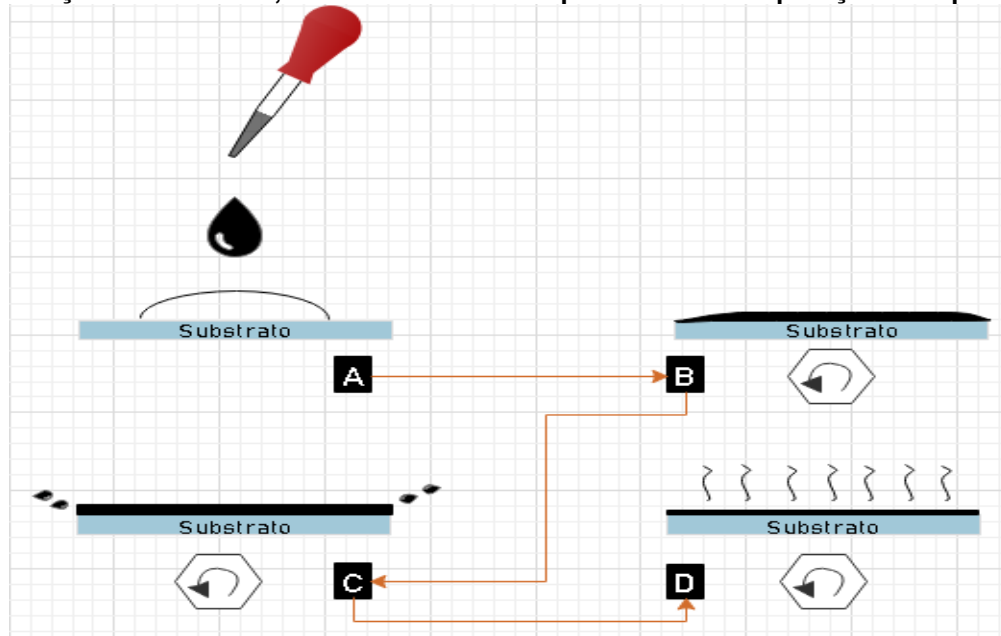
Durante a secagem a taxa de secagem na linha de contato é maior que no interior da gota, esta maior taxa de evaporação ocorre devido a linha de contato estar presa e criar um fluxo de solvente para a linha de contato para compensar a perda por evaporação, pois caso isto não ocorra a gota iria encolher, com o fluxo de solvente as partículas dispersas também são conduzidas para a linha de contato formando a típica deposição do tipo *coffe-ring*. (LARSON, 2017)

4.4.2 Spin Coating

O método de deposição por *spin coating* é uma técnica amplamente empregada na obtenção de filmes de finos uniformes. A primeira análise da técnica foi publicada em 1957 por EMSLIE, BONNER e PECK, com o espalhamento de um fluido newtoniano em uma placa rotativa com uma velocidade angular constante.

Partindo de um material disperso, a técnica consiste em quatro etapas, esquematizadas na Figura 7: Deposição do material no centro do substrato, com o disco parado, aonde acontecerá o movimento de rotação do substrato, rotação do substrato. O líquido da dispersão é removido devido ao fluxo radial para as bordas do substrato e remoção do líquido que alcança as bordas. Durante todas as etapas há evaporação constante do líquido.

Figura 7 – Esquema das etapas do método *spin coating*. Começando da deposição, rotação do substrato, saída constante de líquido e então evaporação do líquido.



Fonte: Autoria própria.

As últimas duas etapas, saída constante e evaporação do líquido, são as mais importantes para a obtenção de um filme uniforme.

O processo de formação do filme ocorre dependendo da velocidade de rotação e da viscosidade da dispersão. A uniformidade do filme obtido depende da homogeneidade da dispersão depositada, e da uniformidade da viscosidade do filme depositado, pois regiões com viscosidade maior terão menor retirada de líquido pela força centrípeta, causando uma retirada não uniforme do material prejudicando a qualidade final do filme. Ao obter uma solução com a viscosidade uniforme o fator que irá determinar a uniformidade será a velocidade de rotação.

Esta técnica demonstra uma reprodutibilidade da espessura dos filmes. A espessura obtida dos filmes depende da velocidade de rotação, tempo de rotação, viscosidade inicial da dispersão, e a taxa de evaporação do líquido.

4.4.3 *Sputtering*

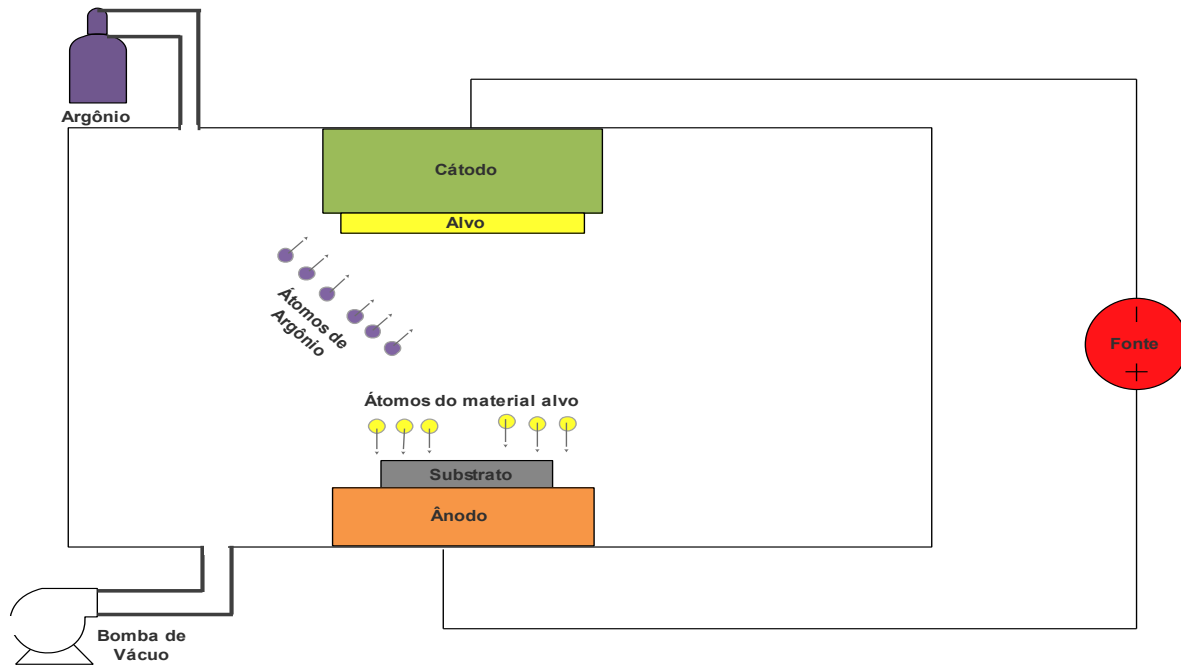
Segundo (PETER, 1981) critérios para definir o que é a técnica de *sputtering* são: 1) um fenômeno de erosão em uma superfície de um material como consequência do bombardeamento de partículas; 2) É observável em um pequeno limite de faixa de partículas incidentes; 3) É observável em materiais de composição homogênea e 4) É observável em um pequeno limite de fluxo de partículas.

Esta técnica é uma das mais importantes em deposição de filmes em substratos devido a ter sido amplamente estudada e ainda utilizada devido a obtenção de filmes homogêneos, de espessuras na escala de nanômetros, com alta reprodutibilidade e com alta uma adesão ao substrato.

A técnica consiste em bombardear um alvo do material que se deseja depositar com íons, normalmente argônio no estado de gás, acelerado por um campo magnético. Quando os íons acelerados atingem o alvo removem átomos da superfície, estes átomos quando retirados fluem em direção ao substrato sendo depositados átomo por átomo no substrato criando o filme.

Há hoje em dia diferentes técnicas de *sputtering*, sendo possível depositar materiais condutores, isolantes, semicondutores e óxidos. Algumas técnicas de *sputtering* são: *Sputtering* por radiofrequência, *sputtering* reativo e *sputtering* por fluxo de gás. Na Figura 8 está representado o esquema para a deposição de *sputtering* por fluxo de gás.

Figura 8 - Uma câmara criada para a deposição por *sputtering* de fluxo de gás. Utilizando argônio como gás inerte, e uma bomba de gás para a retirada de gases oxidantes.



Fonte: Autoria própria.

O processo inicia-se com a criação de um vácuo dentro da câmara, liberação de fluxo de gás inerte, criação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo ao ponto de acelerar os átomos de argônio colidindo com o material alvo retirando átomos da superfície do material e ejetando-os na direção do substrato, depositando átomo por átomo no substrato, formando uma camada fina do material depositado.

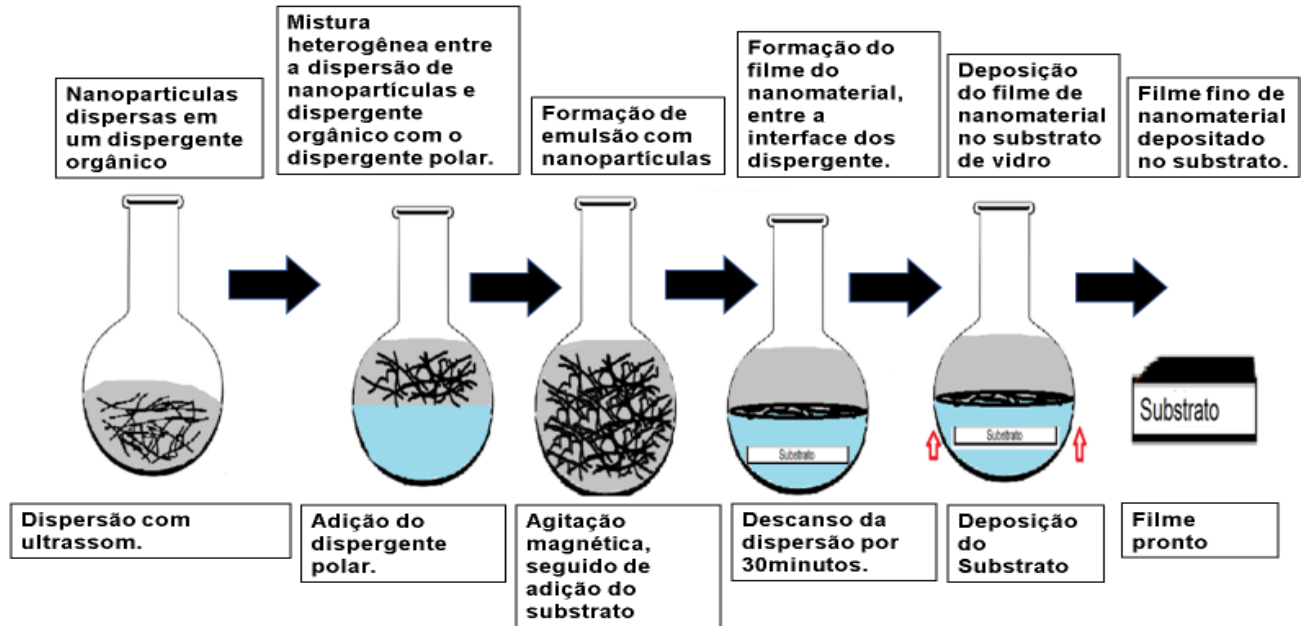
4.6 MÉTODO AUTOMONTADO

O método automontado é um processo definido como a organização autônoma de componentes em agregados muito bem definidos por um fenômeno que é naturalmente promovido seja por interações físicas ou químicas, ou ainda auxiliado por moléculas (SALVATIERRA, 2014). Esta forma de organização apresenta inúmeros benefícios como versatilidade, facilidade, e estruturas robustas e estáveis. Há alguns mecanismos de como pode ser feito a deposição de uma interface, podendo ocorrer por forças eletrostáticas, forças de superfície, interações químicas, interações hidrofílicas e hidrofóbicas e auxiliados por biomoléculas.

Neste método de deposição as nanopartículas são dispersas em um dispersante apolar (tolueno), depois a dispersão é colocada em um dispersante polar (água destilada). Agitando a mistura há a formação de uma emulsão. A emulsão é deixada em repouso. Depois do repouso há a formação de duas fases devido a imiscibilidade dos

líquidos. Devido as forças de Van der Waals, as nanopartículas tendem a se aglomerar e decantar. Contudo, forma-se um filme entre a interface do dispersante apolar e do dispersante polar, tendo uma monocamada automontada de nanopartículas. Para depositar a monocamada um substrato é levantado na direção filme, retirando-o da mistura heterogênea. O esquema da formação e deposição está na Figura 9.

Figura 9 – Método de deposição por interfaces.



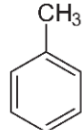
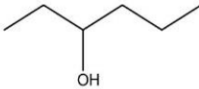
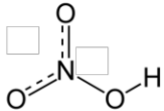
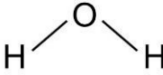
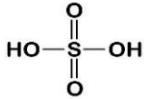
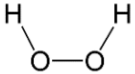
Fonte: Autoria própria.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a limpeza dos substratos, das vidrarias, reagentes utilizados para a dispersão e criação das interfaces estão listados na Tabela 1 com a devida estrutura química e fornecedor.

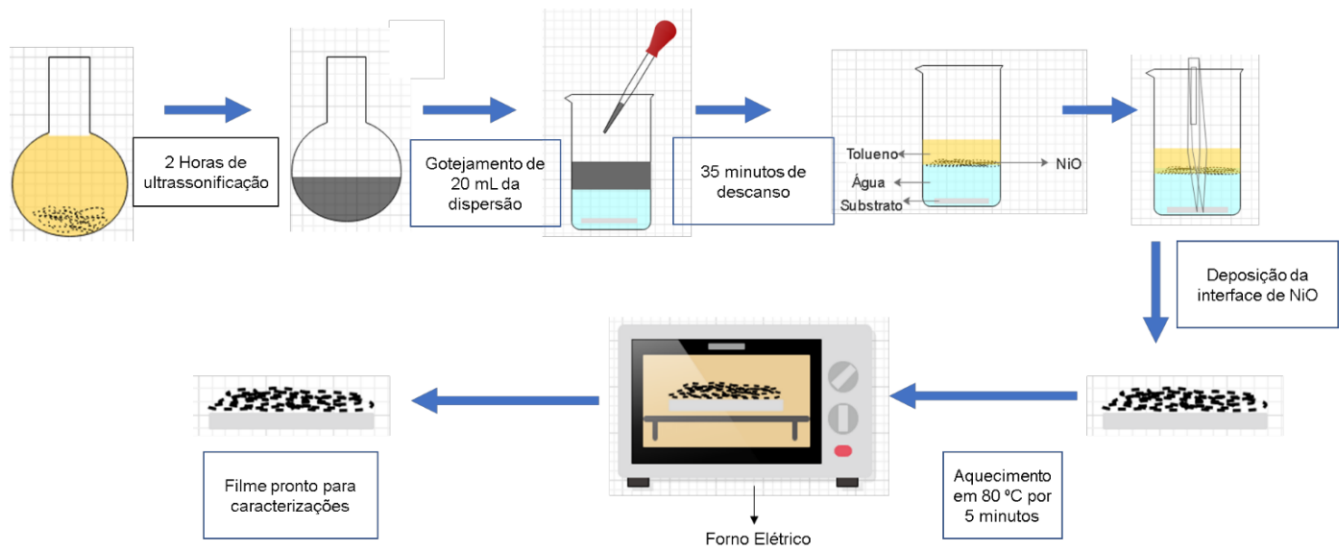
Tabela 1: Materiais utilizados na preparação dos filmes de NiO.

Material	Fórmula Química	Estrutura Química	Fornecedor
Nanopartículas de óxido de níquel 99,8% <50nm	NiO	NiO	Sigma-Aldrich
Tolueno	C ₇ H ₈		Synth
Alcool Etilico	C ₂ H ₅ OH		Neon
Ácido nítrico 28%	HNO ₃		Synth
Água Destilada	H ₂ O		-
Ácido Sulfúrico 32%	H ₂ SO ₄		Neon
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂		Synth
Nitrato de níquel hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sigma Aldrich
Ácido Clorídrico 32%	HCl	H—Cl	Metaquimica

5.2 MÉTODOS

Neste trabalho foi obtido uma dispersão eficiente de nano óxido de níquel em tolueno e em álcool etílico feito a deposição em substratos através da formação de uma interface de nanopartículas de óxido de níquel entre tolueno/água. Um fluxograma do processo está na Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma do processo de dispersão e deposição dos filmes de óxido de níquel.



Fonte: Autoria própria

5.2.1 Síntese de nanopartículas de óxido de níquel

Para a síntese pesou-se 20 gramas de nitrato de níquel hexahidratado em um béquer seguidos de uma maceração manual em um cadinho por 1 hora para quebrar qualquer aglomerado do material devido a absorção de água.

Com o sal macerado foi dispersado 10 gramas em 10mL de água deionizada sob agitação magnética, aumentando a temperatura da dispersão para até 70°C. Ao atingir 70°C foi gotejado lentamente ácido clorídrico (HCl) até começar a formação da fase gel, tendo como consequência aumento da viscosidade da dispersão. O gotejamento de HCl foi cessado quando a quantidade gotejada de HCl atingiu 10 gramas. Com o gel formado o béquer foi colocado em um forno em temperatura de 110°C para evaporação completa da água e do HCl. A amostra obtida foi então calcificada na temperatura de 400°C em um forno Muffla durante 1 hora e 30 minutos.

5.2.2 Limpeza dos substratos

Substratos de vidro previamente foram cortados utilizando uma lâmina para cortar vidros, obtendo substratos com 1 cm de largura por 2 cm de altura. O béquer utilizado foi limpo com álcool isopropílico e deixado no ultrassom por 5 minutos. Removido o álcool etílico do béquer um jato de ar seco foi condicionado para remover resquícios do álcool. Os substratos cortados foram alocados no béquer em seguida foi adicionado 70 mL de ácido sulfúrico, 32% (H_2SO_4) e 30 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) deixando a reação ocorrer por 2 horas, esta reação é utilizada para remoção de material orgânico nos substratos, pois a superfície do vidro deve estar limpa para que a deposição seja homogênea. Os substratos então foram removidos do béquer e colocados em outro béquer com 50 mL de álcool isopropílico.

5.2.3 Limpeza das vidrarias

Para a limpeza das vidrarias a serem utilizadas, foi utilizado um galão de plástico cortado com uma solução de 100 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 900 mL de água destilada. Estas vidrarias permaneceram na solução por 24 horas para serem utilizadas. Quando foi necessário o uso elas foram retiradas, lavadas com álcool isopropílico e secadas com jato de ar seco. O intuito da limpeza de todas as vidrarias é para a eliminação de impurezas ou contaminações que podem afetar a formação da interface de nanopartículas de níquel.

5.2.4 Dispersão de nanopartículas óxido de níquel

Para a dispersão as nanopartículas de óxido de níquel utilizadas foram adquiridas da Sigma Aldrich Chemistry tendo tamanhos menores que 50 nanômetros e grau de pureza de 99,8%. O tolueno utilizado foi adquirido da Synth. O álcool etílico utilizado foi adquirido da Dinâmica com pureza de 99,5%.

Utilizando o balão volumétrico previamente limpo, foi pesada uma massa de NiO e adicionado tolueno para obter a concentração de 1,0 mg/mL e outra dispersão com 0,5 mg/mL. A dispersão passou pelo processo de ultrassonificação utilizando a lavadora ultrassônica Sanders Soniclean 2PS durante 2 horas para a desaglomeração das nanopartículas de óxido de níquel e formação da dispersão em tolueno.

O mesmo método foi empregado para uma dispersão utilizando álcool etílico para a concentração de 0,5 mg/mL de NiO, para testar a dispersividade em álcool etílico segundo os resultados obtidos por (TAO e WEI, 2004).

5.2.5 Interfaces de nanopartículas óxido de níquel

Para a formação das interfaces quatro substratos limpos foram retirados da solução de álcool isopropílico e secados com um jato de ar seco. Os substratos foram inseridos em quatro béqueres e três eletrodos planares com cromo e ouro.

Em cada béquer foi inserido um substrato e 30 mL de água destilada.

Em 3 béqueres foi adicionado 20 mL da dispersão de NiO com tolueno diretamente nos béqueres utilizando uma pipeta de 10 mL gotejando a uma taxa de 1 mL por segundo.

Em um balão volumétrico foi adicionado 30 mL de tolueno, em seguida adicionado 20 mL da dispersão de NiO com álcool etílico utilizando uma pipeta com uma taxa de gotejamento 1 mL por segundo.

A deposição das dispersões foi feita diretamente após a finalização da ultrassonificação para evitar qualquer aglomeração das partículas do nanoóxido de níquel com o intuito de obter as partículas no tamanho manométrico.

Após o gotejamento aguardou-se 35 minutos para a formação da interface de óxido de níquel entre os líquidos, tirando fotos a cada minuto durante a formação da interface, tanto para visualizar a formação da interface quanto para avaliar a dispersão de tolueno e álcool etílico.

5.2.6 Transferência de interface para substratos e eletrodos

Utilizando uma pinça previamente limpa com álcool isopropílico e seca com um jato de ar seco, os substratos foram retirados lentamente dos béqueres, passando pela interface de NiO. Entretanto na dispersão com álcool etílico não houve a formação da interface inviabilizando a deposição em um substrato.

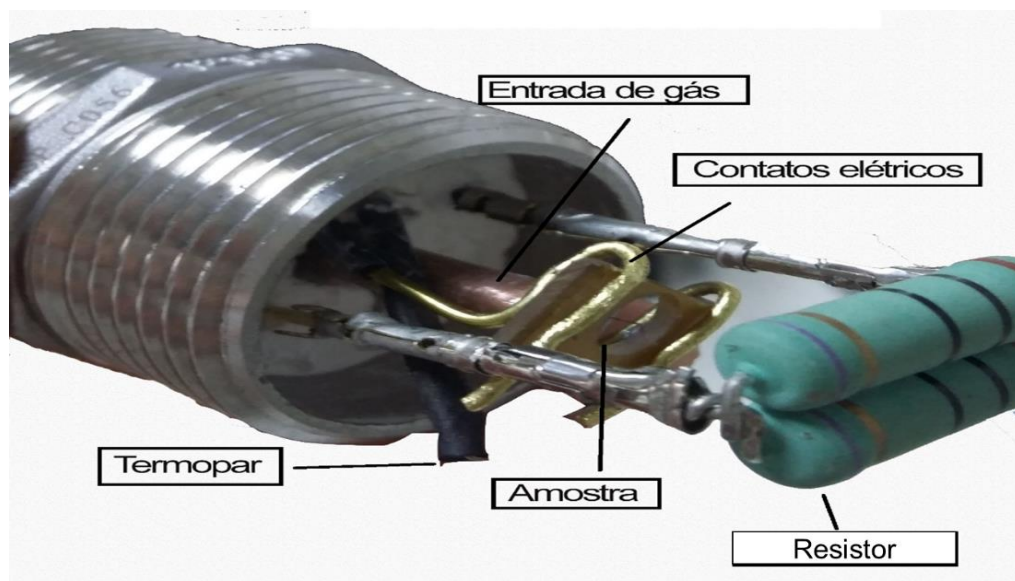
Nas dispersões com tolueno formou a interface e foi depositada através da retirada do substrato com a pinça. Nesta etapa foi realizada 6 deposições com as duas concentrações, de 1,0 mg/mL e 0,5 mg/mL, deixando seca-las na estufa durante 5 minutos na temperatura de 80 °C.

Em quatro amostras depositadas foi realizado novamente a deposição adquirindo 3 e 5 camadas em cada uma das concentrações. Entre cada deposição realizada, as camadas depositadas foram aquecidas na estufa durante 5 minutos na temperatura de 80°C.

5.2.7 Caracterização do material com gás alvo

Para a caracterização do gás com o material foi montado um sistema de detecção de gás, utilizando dois eletrodos conectados a um multímetro digital Tektronix para medida de resistência do material, para aumentar a temperatura do filme duas resistências em paralelo com um total de 120 ohms de resistência foram conectadas a uma fonte aplicando 8V de tensão para a geração de calor demonstrado na Figura 11. O gás percorreria um sistema de tubos de controlando a concentração de hidrogênio através de uma válvula eletrônica.

Figura 11 – Sistema de detecção de gás utilizado com termopar, resistência elétrica e porta amostra.



Fonte: Autoria própria.

5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura examina a superfície do material com a utilização de um feixe de elétrons provenientes de uma fonte, normalmente gerados por tungstênio, que pelo efeito termiônico emite elétrons quando

alcança altas temperaturas. Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, há a produção de elétrons secundários provenientes da interação entre os elétrons do feixe e elétrons fracamente ligados ao material que leva a ejeção destes elétrons da banda de condução sendo capturados por um fotodetector, os elétrons coletados são então convertidos em imagens (SKOOG, HOLLER; NIEMAN, 2002).

Os filmes obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura utilizando o microscópio PHILIPS/FEI do modelo Quanta 200 do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Todas as imagens retiradas foram pela detecção de elétrons secundários (SE) com uma tensão de 25 kV e utilizando como emissor de elétrons um filamento tungstênio. As imagens foram obtidas em aproximações de 250x, 5000x e 200000x para as amostras. Os substratos foram recobertos com finas camadas de ouro para aumentar a condutividade e melhorar as imagens obtidas.

5.2.8 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica muito empregada para o estudo da superfície de materiais para medir, estimar e visualizar a espessura, rugosidade e homogeneidade do material. A escolha de qual técnica utilizada para avaliar as propriedades, dependem da dimensão da amostra, condutividade elétrica, dureza, absorção de luz. Os métodos mais comuns são: Espalhamento de luz, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, perfilometro pelo método *stylus*, e perfilometria ótica.

Foi utilizado o método *stylus*, que consiste na caracterização da superfície com uma agulha, geralmente de diamante, que percorre a superfície do material. As variações da altura da agulha ao percorrer o material são registradas em um transdutor que transforma em um sinal elétrico gerando um gráfico da superfície do material. Neste método a agulha entra em contato com a amostra podendo danificá-la, pois exerce uma força sobre a amostra. As medidas obtidas foram a rugosidade média (R_a), e a espessura (ASH) do filme depositado.

Para a realização das medidas foi utilizado o perfilometro DekTakXT da Bruker do laboratório DFMNano da UTFPR, a ponta de diamante percorreu as amostras a uma taxa de 2,6 $\mu\text{m/s}$, exercendo uma força de 2 μN .

5.2.9 Microscopia Ótica

As imagens obtidas foram extraídas de um microscópio da marca Zeiss com a luz transmitida na magnificação de 100x para 1,0mg com 1 camada e 5 camadas e 0,5mg/ml para 1 camada e 5 camadas, sendo possível observar a porosidade nas amostras estão na Figura 12 e 13

5.2.10 Difração de Raio-X

Para analisar a estrutura cristalina sintetizada nas nanopartículas de óxido de níquel o pó proveniente da amostra foi caracterizado através da técnica de difração de raios-X. A técnica consiste em escanear a amostra com um feixe de raios X, que são ondas eletromagnéticas na faixa de 0,01 até 30 nanômetros. A varredura ocorre variando a posição da amostra ou do emissor de ondas de 0° até 180° entre eles, as ondas incidentes na amostra serão difratadas em diferentes direções específicas, com um fotodetector é possível identificar a intensidade das ondas difratadas criando uma imagem tridimensional do posicionamento dos átomos dentro do cristal. Com os raios difratados é possível identificar se o material analisado é cristalino. E a posição que os picos difratados aparecem determinam qual o tipo da estrutura cristalina do material em análise.

A amostra de pó de nano óxido de níquel foi analisada no laboratório multiusuário da UTFPR de Londrina, da marca Bruker modelo D2 Phaser com uma fonte de cobre com emissão Raio-X na faixa de 1,54 Angstrom.

5.2.11 Análise do Tamanho das Partículas e Porosidade

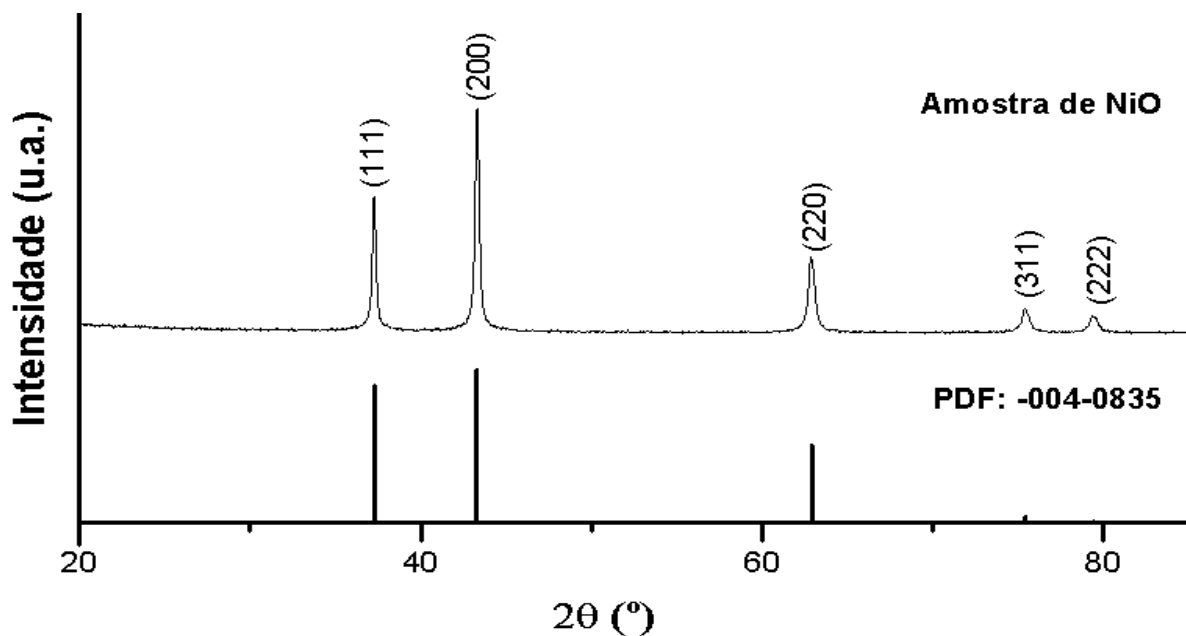
O tamanho médio dos aglomerados e a porosidade foram medidos com o auxílio do software ImageJ, utilizando as imagens de MEV. Para obtenção do tamanho médio dos aglomerados as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas, fazendo a medição de 25 aglomerados de tamanhos distintos na magnificação de 20000x. Para a determinação da porosidade, as imagens utilizadas foram as com magnificação de 20000x. A cálculo da % de porosidade é realizado pela área total ocupada pelos poros em relação a área total das imagens, obtidos através do ImageJ.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 DIFRAÇÃO DE RAIO- X

Para comparação, foi utilizado a base de dados PDF utilizando o óxido de níquel da base de dados. Os picos da base de dados coincidem com os picos da amostra sintetizada em 450°C nos ângulos, isto demonstra que a síntese teve a mesma estrutura cristalina do óxido de níquel da base dados PDF, comparados na Figura 12. A partir da Lei de Bragg foi possível identificar os planos da estrutura cristalina com os picos nos ângulos Os picos encontrados para a amostra de NiO utilizada foram nos ângulos de 37,2°; 43,3°; 62,8°; 75,4°; e 79,3°. Utilizando a Lei de Bragg para o cálculo da distância interplanar e a plataforma X-Pert, para obter os planos de estruturas do óxido de níquel, foi possível encontrar os índices dos planos, nos ângulos de 37,2° ; 43,3°; 62,8°; 75,4°; e 79,3° sendo respectivamente, os planos (111), (200), (220), (311) e (222). Tais planos indicam a estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada para óxido de níquel em análise.

Figura 12 – Difratoograma obtido com a amostra sintetizada de NiO em 400°C, com os respectivos planos da célula cristalina cúbica de face centrado para o NiO, comparados com a base de dados PDF para um óxido de níquel padrão.



Fonte: Autoria própria.

Utilizando a equação de Scherrer (1) é possível determinar o tamanho da partícula com os dados providenciados do aparelho e usando o comprimento do pico com maior intensidade, medindo a largura do pico a sua a meia altura (FWHM).

Para o cálculo do tamanho da partícula os valores utilizados foram: $K = 0,9$, que é o fator de forma da partícula analisada, normalmente usado este valor, mas pode variar para partículas de outros formatos. $\lambda = 0,158\text{nm}$, que é o comprimento de onda da fonte emissora de cobre. β é o FWHM em radianos. E o $\cos \theta$ que é o ângulo em radianos em que a maior intensidade ocorre.

O pico com maior intensidade ocorreu no ângulo de 43,3 do plano (200), grifado em azul na Tabela 2. O tamanho de partícula observado foi de 24,1nanometros para a amostra sintetizada, com um FWHM de 0,31.

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (1)$$

Tabela 2: Intensidade dos picos e sua largura a meia altura do pico. Para o pico com maior intensidade o tamanho da partícula determinado foi de 24,1 +/- 0,05 nm.

PICO	INTENSIDADE DO PICO	FWHM	ANGULO (θ)	TAMANHO DA PARTICULA (nm)
(111)	62,7	0,29	37,2	26,3 +/- 0,05
(200)	99,5	0,31	43,3	24,1 +/- 0,05
(220)	35,3	0,44	62,8	15,5 +/- 0,05
(311)	10,8	0,48	75,3	13,0 +/- 0,05
(222)	7,4	0,49	79,3	1,24 +/- 0,05

Fonte: Aatoria própria.

6.2 DISPERSÕES

Nas concentrações de 0,5 e 1,0 mg/ml as nanopartículas de óxido de níquel foram dispersas em meio de tolueno e de etanol, demonstrando boa dispersividade.

O tempo para a formação das primeiras partículas aglomeradas foi de 5 e 15 minutos para a dispersão de 1,0 e 0,5 mg/mL em tolueno, respectivamente. Na dispersão utilizando álcool etílico com concentração de 0,5 mg/mL demonstrou maior tempo para formação das primeiras partículas, um total de 15 minutos para a formação dos primeiros aglomerados visíveis a olho nu.

Apesar da necessidade de um tempo de 2 horas para a dispersão completa nos meios de tolueno e álcool etílico, após este procedimento as partículas que se aglomeravam eram redispersas em menos de 2 minutos com o ultrassom.

6.3 DEPOSIÇÕES POR *SPIN COATING* E POR GOTEJAMENTO

Antes da deposição por interfaces as dispersões em tolueno e em álcool etílico foram testadas por gotejamento e *spin coating*. Entretanto por gotejamento o filme formado era tão fino que não era mantido na superfície do substrato e o material que era depositado não permanecia distribuído, apenas formando grandes vazios entre os pontos de material aglomerado.

Na técnica de *spin coating* o material depositado não obteve adesão ao substrato sendo que em qualquer velocidade que era centrifugado ele não era mantido no substrato sendo apenas espalhado pela câmara do aparelho, independente da quantidade em que era depositado ou concentração.

6.4 INTERFACES COM ALCOOL ETILICO/TOLUENO

Inicialmente ao depositar a dispersão no béquer com água destilada as nanopartículas de óxido de níquel permaneciam na fase do álcool etílico, mas em torno de 5 minutos a dispersão se tornava uma emulsão com as nanopartículas dispersas, mas sem a formação da interface, já que não existia uma interface entre os líquidos. Após deixar descansar por 40 minutos as nanopartículas decantavam no fundo do balão volumétrico na fase de tolueno.

Neste caso, não houve a formação da interface entre os líquidos não sendo possível estabilizar as nanopartículas entre os dois líquidos, mesmo que a nanopartícula tenha molhabilidade apreciável tanto em líquidos orgânicos quanto em líquidos polares, (óleo/água), não houve a formação da interface entre os dois líquidos. Não sendo possível deposita-las pela transferência da interface.

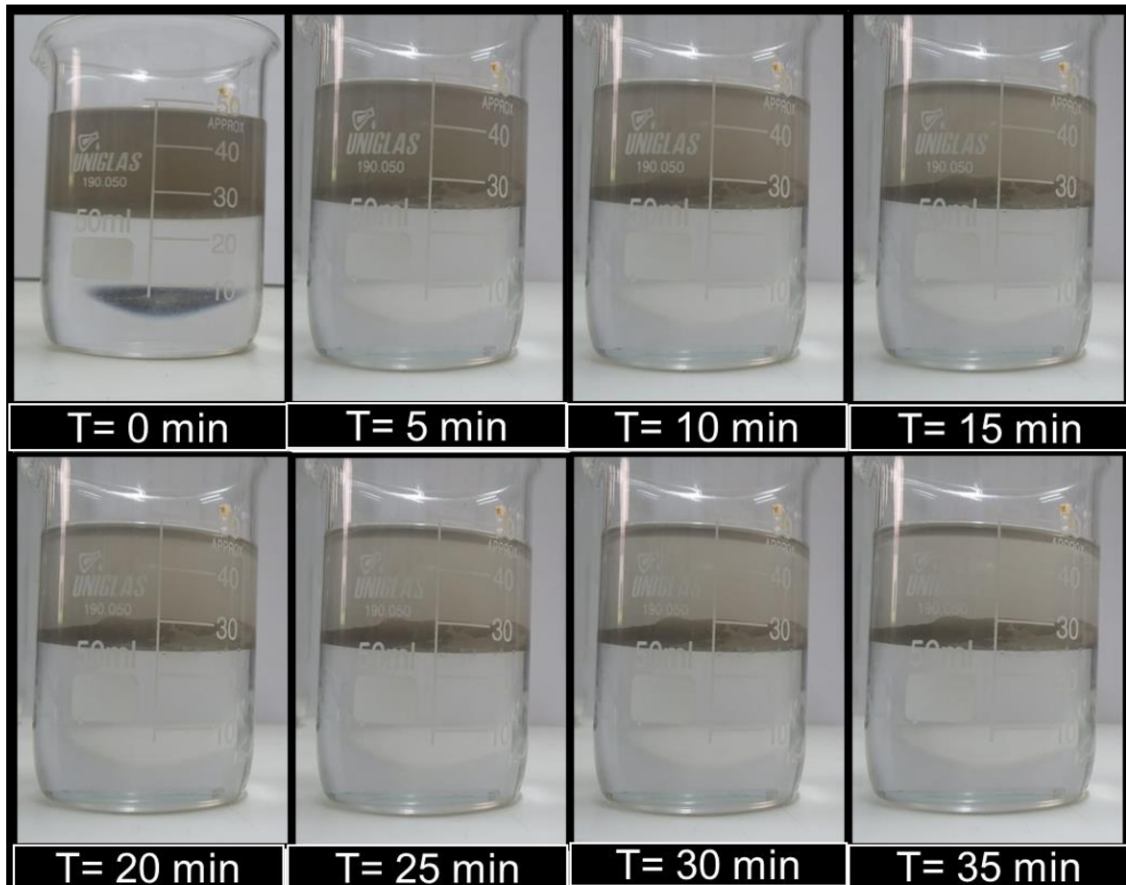
6.5 INTERFACES COM TOLUENO/ÁGUA

Inicialmente ao gotejar a dispersão na água destilada é evidente a formação das duas fases, pois os dois líquidos são imiscíveis entre si. As nanopartículas permanecem tanto na interface entre as fases quanto na fase dispersa, começando a transferir com o tempo para a interface entre os dois líquidos formando uma terceira fase entre os líquidos. Imagens retiradas a cada 5 minutos da transferência de material da fase dispersa para a interface estão nas Figura 13. A formação da interface e a permanência das nanopartículas na interface acontece segundo Chevalier e Bolzinger devido a

formação de uma camada do solvente, neste caso de tolueno, que recobre a nanopartícula pelo fenômeno da adsorção. Esta camada previne a junção da nanopartícula com a fase de água. Outra contribuição são as interações atrativas entre as próprias nanopartículas que preferem manter-se unidas do que dispersar na outra fase. Quando material suficiente foi para a interface entre os líquidos, inicia-se o processo de deposição no substrato.

Algumas perdas importantes de serem consideradas durante o processo de deposição: Durante a retirada do filme a pinça destrói parcialmente a interface inicialmente formada, sendo necessário, em deposições posteriores, depositar em partes da interface ainda intactas para garantir um recobrimento uniforme e padronizado das camadas no substrato; quando a pinça é inserida no béquer, parte da interface é depositada na pinça e parte, que foi removida do filme completo, é decantada para o fundo do béquer na fase que estiver abaixo, neste caso água.

Figura 13 - Formação da interface de nanopartículas de óxido de níquel entre os líquidos de tolueno e água.



Fonte: Autoria própria.

Com as interfaces de nanopartículas de óxido níquel formadas entre o tolueno e água, foi utilizado uma pinça, para depositar o filme no substrato quando retirado o substrato de dentro do béquer como na Figura 14. A pinça puxa o substrato de vidro para cima. O substrato no fundo do béquer, é erguido com o auxílio da pinça e passa pela interface depositando o material. O material depositado então é removido da mistura de água e tolueno colocado ao forno para remover qualquer líquido remanescente na interface. A morfologia final do filme é conferida no momento da remoção da interface e no processo de evaporação dos líquidos residuais.

Para a deposição de múltiplas camadas o processo para a remoção do material é realizado da mesma maneira. Entretanto o substrato deve ser reemergido na mistura. Ao ser reemergido, o substrato, destrói parcialmente a interface formada na mistura, sendo utilizado o restante da interface para fazer a deposição. Com a nova camada depositada o substrato novamente é aquecido para remoção dos líquidos residuais.

Figura 14 - Método para deposição através da interface formada de nanopartículas de óxido de níquel



Fonte: Autoria Própria.

Algumas perdas importantes de serem consideradas durante o processo de deposição: Durante a retirada do filme a pinça destrói parcialmente a interface inicialmente formada, sendo necessário, em deposições posteriores, depositar em partes da interface ainda intactas para garantir um recobrimento uniforme e padronizado das camadas no substrato; quando a pinça é inserida no béquer, parte da interface é depositada na pinça e parte, que foi removida do filme completo, é decantada para o fundo do béquer na fase que estiver abaixo, neste caso água.

6.6 MICROSCOPIA ÓTICA

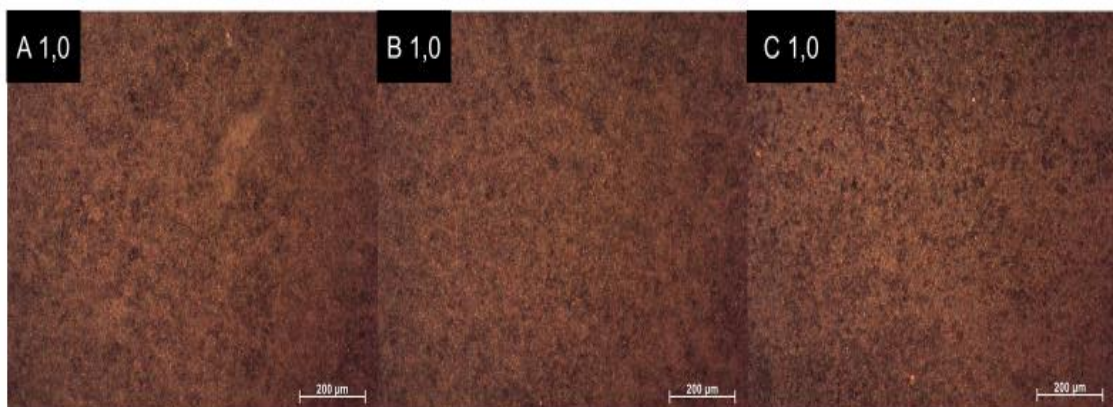
Na Figura 15 e Figura 16 estão as microscopias óticas para as concentrações de 0,5mg/ml e 1,0 mg/ml com 1 ,3 e 5 camadas, respectivamente. As microscopias óticas foram utilizadas para analisar a uniformidade do filme formado, e o preenchimento do substrato pelo filme formado.

Figura 15 – Microscopia ótica da concentração de 0,5mg/ml com magnificação de 100x. Com 1 camada (A 0,5), 3 camadas (B 0,5) e 5 camadas (C 0,5).



Fonte: Autoria Própria.

Figura 16 – Microscopia ótica da concentração de 1,0mg/ml com magnificação de 100x. Com 1 camada (A 1,0), 3 camadas (B 1,0) e 5 camadas (C 1,0).



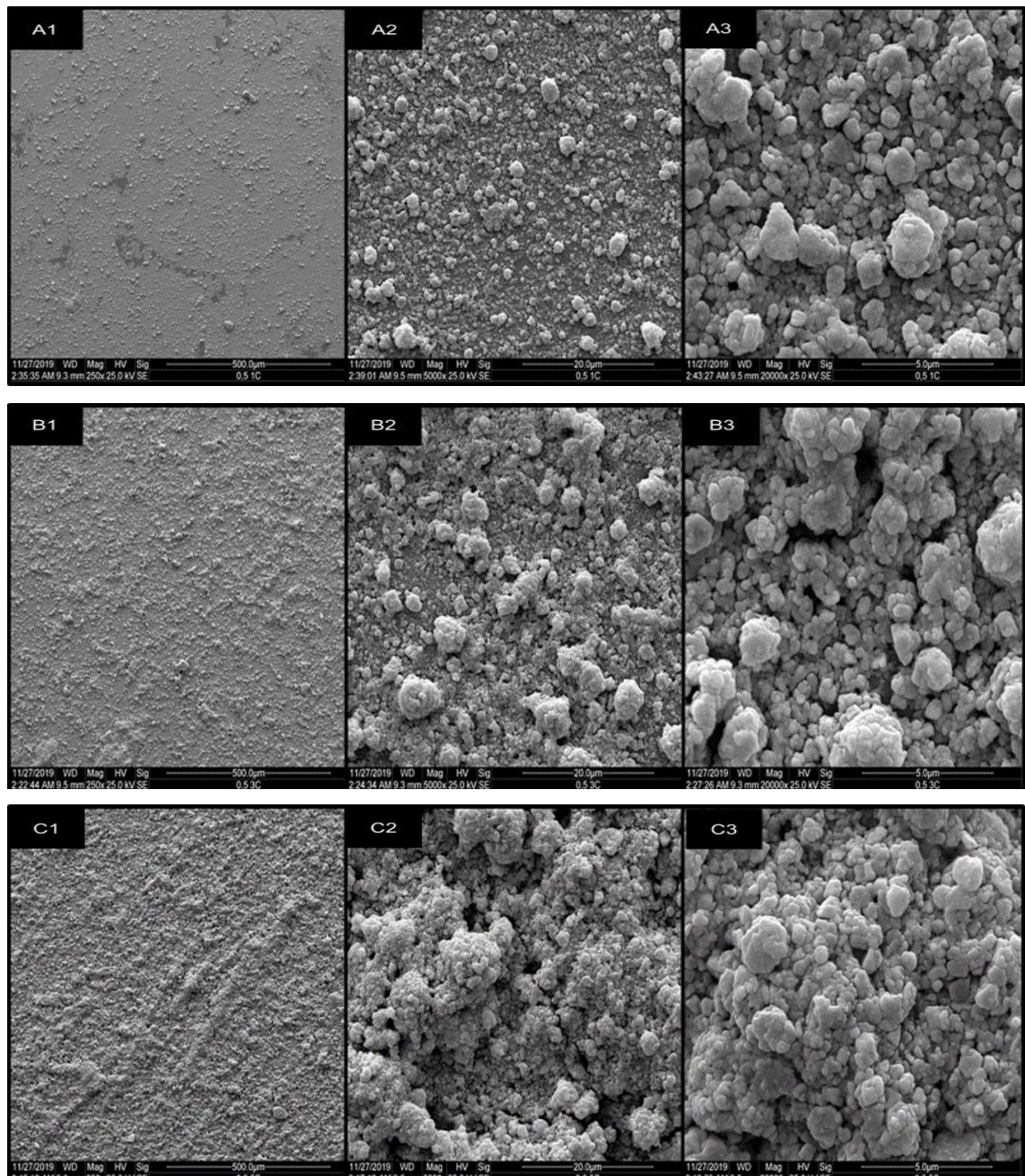
Fonte: Autoria Própria.

A partir das imagens obtidas é possível perceber que o filme conseguiu preencher completamente o substrato de vidro nas duas concentrações. Mesmo com 1 camada o filme depositado não apresentou porosidade aparentes em microscopia ótica.

6.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

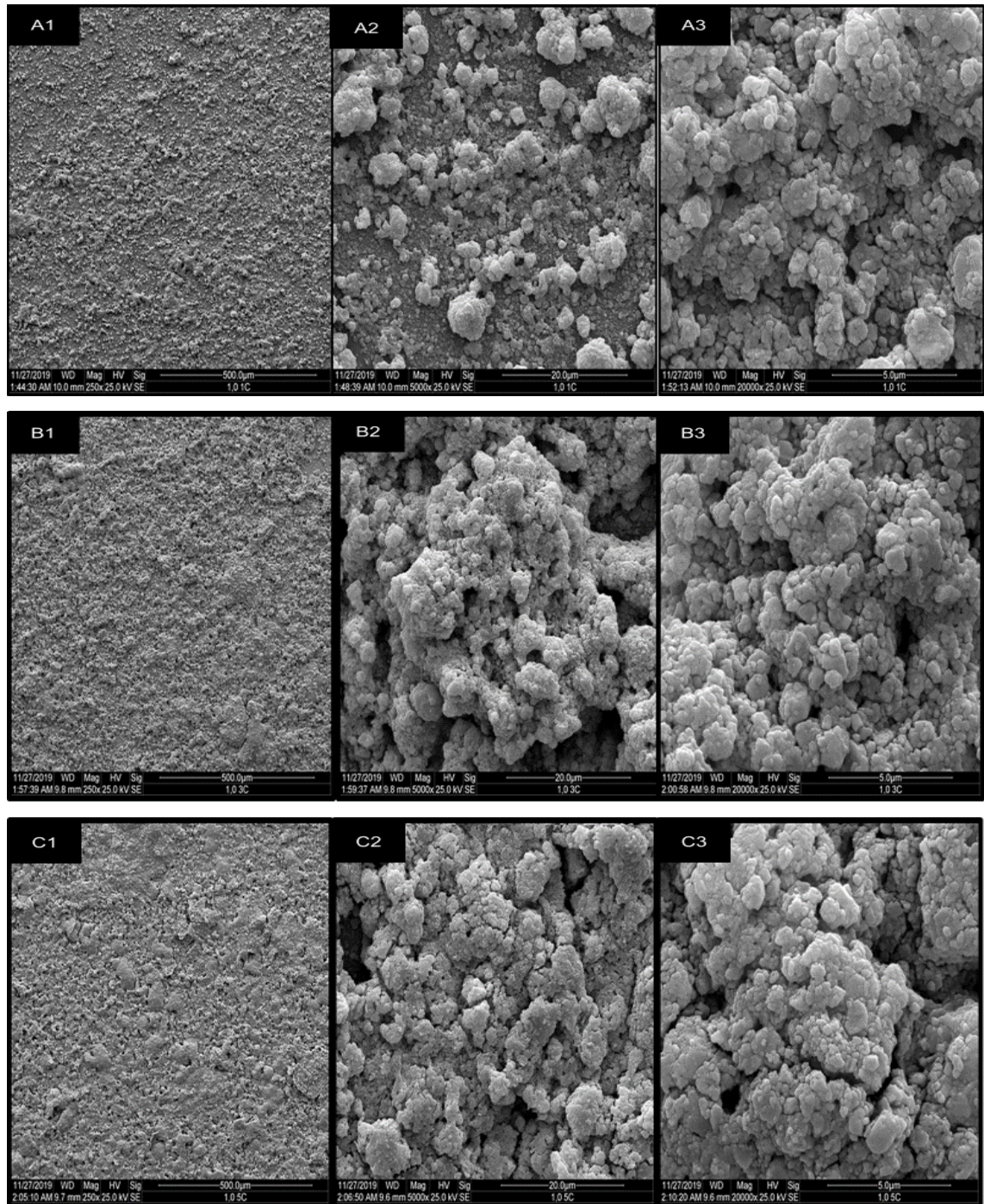
Na Figura 17 e Figura 18 estão as microscopias eletrônicas de varredura para as concentrações de 0,5mg/mL e 1,0mg/mL com 1 camadas, 3 camadas e 5 camadas, respectivamente.

Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura, aumento de camadas de 1 (A), 3(B) e 5(C). Com aumento de magnificação de 250X (1), 5000X (2) e 25000X (3), para concentração de 0,5/ml todas contêm aglomerados, mas o tamanho médio de partícula aumenta com o número de camadas.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura, aumento de camadas de 1 (A), 3(B) e 5(C). Com aumento de magnificação de 250X (1), 5000X (2) e 25000X (3), para concentração de 1,0/ml todas contêm aglomerados, mas o tamanho médio de partícula aumenta com o número de camadas.



Fonte: Autoria própria.

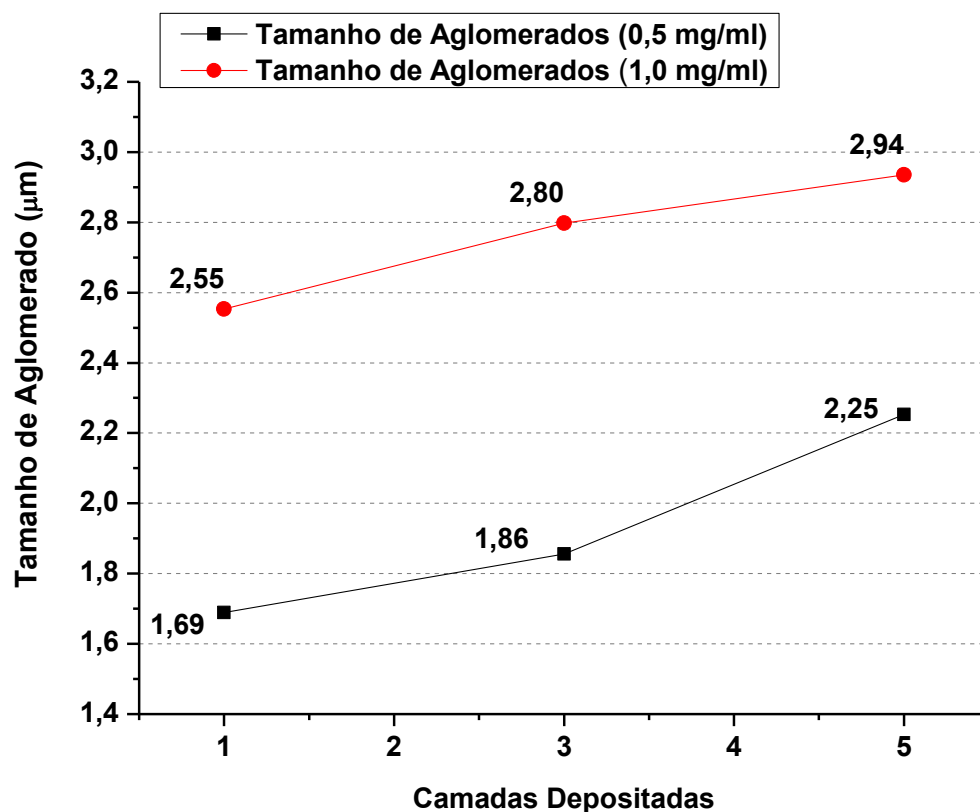
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostram que com uma camada depositada há a formação de aglomerados. Entretanto o filme depositado com uma camada é menos homogêneo que os filmes com três e cinco camadas depositadas, conforme aumenta o número de camadas o filme se torna mais homogêneo

mas com aglomerados cada vez maiores, isto acontece tanto para a deposição com 0,5 mg/ml quanto para 1,0 mg/ml

Na concentração de 0,5 mg/mL as partículas depositadas tem tamanhos menores que nas concentrações de 1,0 mg/mL. Isto permanece mesmo com o aumento das camadas depositadas. Os tamanhos médios obtidos para a concentração de 0,5mg/ml foi de: 1,69 μ m, 1,86 μ m e 2,25 μ m, para 1 camada, 3 camadas e 5 camadas respectivamente.

Na concentração de 1,0 mg/mL os aglomerados obtiveram um tamanho médio de 2,55 μ m, 2,70 μ m e 2,94 μ m para 1 camada, 3 camadas e 5 camadas, respectivamente, conforme plotado no gráfico da Figura 19.

Figura 19 – Tamanho de médio de aglomerados por camadas para as concentrações de 0,5mg/ml (vermelho) e 1,0mg/ml (preto).



Fonte: Autoria própria.

Na deposição com 1 camada foi obtido menor uniformidade no tamanho das partículas, tanto para concentração de 0,5mg/ml quanto para 1,0mg/ml. Este fato pode ser levado em consideração para uma maior sensibilidade das partículas ao gás alvo, pois como não haveria partículas em contato umas com as outras a área superficial da

partícula que entra em contato com o gás aumenta. Com o aumento da área que entra em contato com o gás, aumenta a interação da partícula com gás causando uma maior mudança na resistência elétrica do material.

Utilizando as imagens de MEV e o software ImageJ, foi possível analisar o percentual de poros através das imagens dos filmes depositados. A porcentagem de porosidade dos filmes depositado estão na Tabela 3.

Tabela 3: Porcentagem de porosidade por número de camadas para cada concentração.

CONCENTRAÇÃO (mg/ml)	POROSIDADE (%)		
	1 CAMADA	3 CAMADAS	5 CAMADAS
0,5	3,79%	0,96%	0,56%
1,0	3,51%	0,87%	0,46%

Fonte: Autoria Própria.

A cada nova camada depositada há uma redução da porosidade, devido ao preenchimento de poros antes existentes, estando descrito na Tabela 4.

Tabela 4: Variação de porosidade em relação a deposição anterior.

CONCENTRAÇÃO (mg/ml)	Variação da porosidade		
	1 CAMADA	3 CAMADAS	5 CAMADAS
0,5	-	74,690%	41,962%
1,0	-	75,299%	46,882%

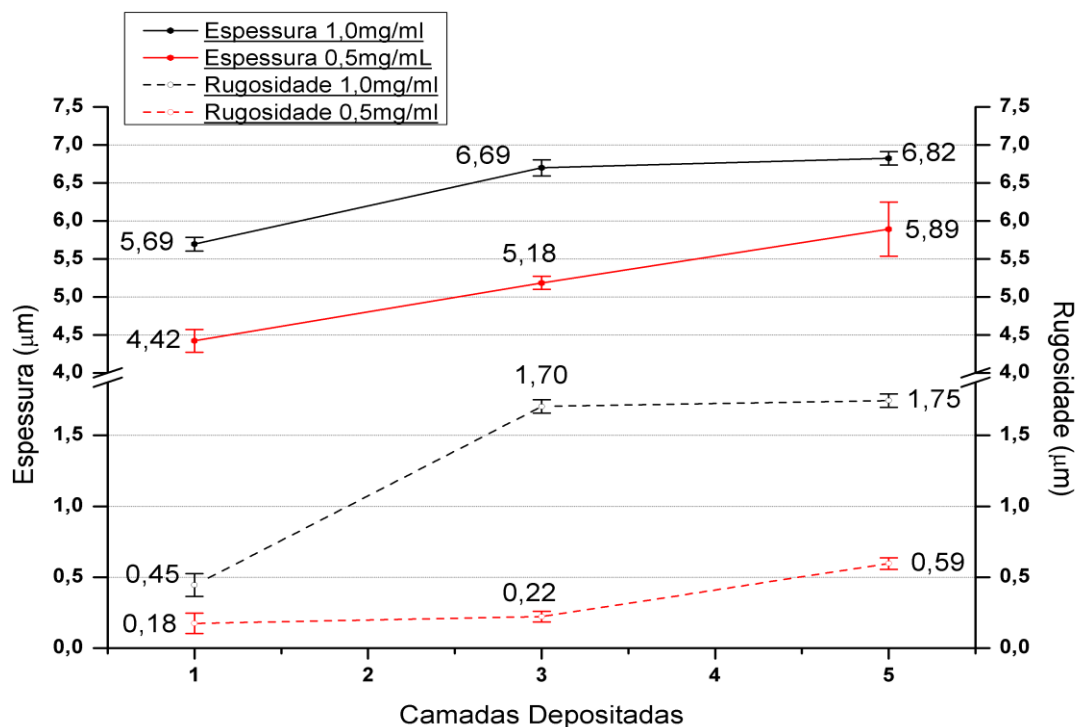
Fonte: Autoria Própria

Interessante ressaltar a diferença de mais de 70% quando é adicionado a terceira camada em relação a primeira, e como a quinta camada reduz em torno de 40% para ambas as concentrações. Importante ressaltar também a variação da porosidade, em relação a deposição anterior com as novas camadas são próximas mesmo com uma concentração maior de material sendo depositado.

6.8 PERFILOMETRIA

Evidentemente quanto maior o número de camadas e maior a concentração do material, maior será a espessura do material obtido. Há também um aumento na rugosidade do material conforme aumenta o número de camadas e a concentração do material depositado, conforme a Figura 20.

Figura 20 – Gráfico de espessura e rugosidade versus camadas depositadas de concentração 0,5mg/ml (vermelho), e 1,0 mg/ml(preto). As linhas pontilhadas são a rugosidade das amostras e as contínuas são as espessuras das amostras.



Fonte: Autoria própria

O aumento na rugosidade acontece devido as novas partículas depositadas ocuparem espaço não preenchidos com material, mas também se depositarem por cima das outras partículas previamente depositadas gerando picos cada vez maiores de material. O efeito de aumento da rugosidade também pode estar associado devido aos aglomerados, vistos nas Figura 17 e Figura 18. Por ter aglomerados separados temos uma baixa frequência de picos. Os aglomerados por não serem maciços eles há pequenas porosidades nos aglomerados, tais porosidades agem como sítios para deposição de material durante outras etapas deposição. Devido a estas características ao aumentar o número de camadas, conseqüentemente aumenta a espessura e a rugosidade do material.

6.9 CARACTERIZAÇÃO COMO SENSOR DE GÁS

Por se tratar de um material com alta resistência elétrica, as nanopartículas de óxido depositadas nos eletrodos de ouro-cromo não apresentaram uma resistência capaz de ser mensurada pelo multímetro de bancada em sua maior escala de mega Ohms. Com a incapacidade de se detectar uma resistência inicial no material, não foi possível mensurar uma resposta para o gás hidrogênio. Apesar de ser esperado que o óxido de níquel tenha resposta no gás hidrogênio devido a reação com as moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do material e a formação da camada de depleção devido a mudança de concentração de portadores de carga.

A mudança esperada era que com o aumento da concentração de gás alvo na superfície do óxido de níquel a resistência inicial do material fosse reduzida proporcional a concentração do gás hidrogênio na mistura de ar atmosférico /hidrogênio, com uma variação ainda maior quanto maior a temperatura do material, podendo assim determinar a concentração de hidrogênio na atmosfera baseado na mudança de resistência do material.

7 CONCLUSÕES

Verificou-se a síntese de nanopartículas óxido de níquel pelo método sol-gel e a dispersividade de nanopartículas de óxido de níquel em dois meios, tolueno e álcool etílico, testando a formação de uma interface com a dispersão em água e tolueno. A finalidade desta interface é para depositar nanopartículas menos aglomeradas, utilizando menor material, aumentando a área superficial do filme e aumentando a interação das nanopartículas com o gás alvo tornando assim mais eficiente o sensor de gás quando depositado em um substrato.

Na difração de Raio X o material apresentou picos bem expressivos para os planos (111), (200), (220), (311) e (222), demonstrando ter a estrutura cristalina característica do óxido de níquel, cúbica de face centrada, caracterizando assim uma síntese bem sucedida de óxido de níquel.

Para a dispersão com álcool etílico as nanopartículas foram dispersas mantendo a dispersão pelo tempo máximo de 15 minutos em uma concentração de 0,5 mg/mL, entretanto quando foi feito o processo de formação da interface de Alcool etílico/ NiO/ tolueno, não houve formação de uma interface entre os dois líquidos ocorrendo apenas a decantação das nanopartículas no álcool etílico no fundo do béquer utilizado.

Para a dispersão com tolueno, obteve-se uma dispersão estável com as nanopartículas utilizando a ultrassonificação, mantendo-se dispersas pelo tempo de 5 e 15 minutos para as concentrações de 1,0 e 0,5 mg/mL. A interface de Tolueno/NiO/ água destilada foi atingida depois de 10 minutos de descanso, atingindo a formação completa da interface, sem mudanças perceptíveis, após 35 minutos de descanso.

A retirada do filme através da transferência de interface, apresentou filmes com tamanhos de aglomerados variados, os tamanhos médios obtidos para a concentração de 0,5 mg/ml foram de: 1,69 μ m, 1,86 μ m e 2,25 μ m, para 1 camada, 3 camadas e 5 camadas respectivamente. Na concentração de 1,0 mg/ml os aglomerados obtidos tiveram um tamanho médio de 2,55 μ m, 2,80 μ m e 2,94 μ m para 1 camada, 3 camadas e 5 camadas, respectivamente, tendo maiores tamanhos para 5 camadas e com concentração de 1,0mg/ml e menores tamanhos para 1 camada e concentração de 0,5mg/ml. Em todos os filmes depositados houve a formação de aglomerados, sendo o tamanho dos aglomerados dependente da concentração da dispersão e do número de camadas depositadas.

A espessura dos filmes obtidos aumenta proporcionalmente a concentração e ao número de camadas, mas permanecendo na escala de micrometros dos filmes, sendo o menor valor de 4,42 μ m para 0,5mg/ml com 1 camada, e o maior valor de 6,82 μ m para 1,0mg/ml com 5 camadas. A rugosidade segue a mesma tendência de aumentar proporcionalmente com a concentração e o número de camadas, sendo o menor valor obtido 0,18 μ m para 0,5 mg/ml com 1 camada e o maior valor de 1,75 μ m para 1,0mg/ml com 5 camadas.

Não foi possível medir a mudança na resistência do óxido de níquel com o multímetro devido a alta resistência inicial do material, acima da escala de mega Ohms, entretanto é esperado que o óxido de níquel seja capaz de detectar gás hidrogênio sofrendo uma queda da resistência inicial do material proporcional a quantidade de gás hidrogênio na mistura de ar atmosférico/hidrogênio, sendo essa mudança na resistência elétrica acentuada com a temperatura que estiver o óxido de níquel.

REFERÊNCIAS

- ARIF, M. et al. Influence of interparticle interaction on the structural, optical and magnetic properties of NiO nanoparticles. **Physica B: Condensed Matter**, New Delhi, v. 552, n. 1, p. 8, 2019.
- BRAGA, A. L. F. P. et al. Health Effects of Air Pollution Exposure on Children and Adolescents in São Paulo, Brazil. **Pediatric Pulmonology**, Toronto, v. 31, n. 2, p. 8, 2001.
- CALLISTER, W. D. **Engenharia e ciência dos materiais: Uma introdução**. 7. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, v. 1, 2007.
- CAO, Q. et al. Carbon nanotube transistors scaled to a 40-nanometer footprint. **Science**, v. 356, n. 6345, p. 5, 2017.
- DELLEY, B.; STEIGMEIR, E. F. Quantum confinement in Si nanocrystals. **Physical Review B**, Zurich, v. 47, n. 3, p. 4, 1992.
- ERANNA, G. et al. Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors-A Comprehensive Review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 29, n. 3, p. 79, 2010.
- EMSLIE, A. G.; BONNER, T. A.; PECK, L. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. **Journal Of Applied Physics**, v.29, n. 858, 1957.
- GUOZHONG, C. **Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications**. Londres: Imperial College Press, 2004.
- JAANISO, R.; TAN, O. K. **Semiconductor Gas Sensors**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- JAKUBIK, W. P.; URBANCZYK, M. W. SAW hydrogen sensor with a bilayer structure based on interaction speed. **Sensors and Actuators B**, Gliwice, v. 106, p. 7, 2004.
- LI, H. et al. A Small-Molecule-Based Ternary Data-Storage Device. **Journal of the American Chemical Society**, Suzhou, v. 132, n. 16, p. 2, 2010.

LI, J. et al. Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection. **Nano Letters**, California, v. 3, n. 7, p. 5, 2003.

MAHAFFY, P. R. et al. Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover. **Science**, v. 341, n. 6143, p. 5, 2013.

MAMANI, Javier Bustamante. **Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel**. 2009, 200f. Tese(Doutorado - Curso de Física, Instituto de física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MATINDOUST, S. et al. Food quality and safety monitoring using gas sensor array in intelligente packaging. **Emerald**, v. 36, n. 2, p. 15, 2015.

MEYBODI, S. M. et al. Synthesis of wide band gap nanocrystalline NiO powder via a sonochemical method. **Ultrasonics Sonochemistry**, Tehran, v. 19, n. 4, p. 2, 2012.

PAULOSE, M. et al. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes. **Nanotechnology**, v. 17, p. 6, 2005.

PETER, S. Sputtering by ion bombardment theoretical concepts. In: BEHRISCH, R., et al. **Sputtering by Particle Bombardment I**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, v. 1, 1981. Cap. 2, p. 275.

RAMACHANDRAN, R.; MENON, R. AN OVERVIEW OF INDUSTRIAL USES OF HYDROGEN. **International Journal of Hydrogen Energy**, Murray Hill, v. 23, n. 7, p. 6, 1998.

RIGHETTONI, M.; TRICOLI, A. Toward portable breath acetone analysis for diabetes detection. **Journal of Breath Research**, Zurich, v. 5, n. 3, p. 8, 2011.

RIPPLE, W. J. et al. World Scientists' Warning of a Climate Emergency. **Bioscience**, p. 5, 2019.

SADEK, A. Z. et al. Polyaniline Nanofiber Based Surface Acoustic Wave Gas Sensors—Effect of Nanofiber Diameter on H₂ Response. **Institute of electrical and electronics engineer SENSORS JOURNAL**, Irvine, p. 6, 2006.

SATO, H. et al. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, nonoichi, v. 236, p. 5, 1993.

SETT, D.; BASAK, D. Highly enhanced H₂ gas sensing characteristics of Co:ZnO nanorods and its mechanism. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Kolkata, v. 243, p. 9, 2016.

SEIYAMA, T.; KAGAWA, S. Study on a Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. **Analytical Chemistry**, v. 38, p. 1069, 1966.

SIMON, I.; BÂRSAN, N.; MICHAEL BAUER, U. W. Micromachined metal oxide gas sensors. **Sensors and Actuators B**, Reutlingen, v. 73, p. 26, 2000.

SKOOG, D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **PRÍNCIPIOS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL**. 5. ed. Porto Alegre: Booman, 2002.

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. 3. ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2007.

TAO, D.; WEI, F. New procedure towards size-homogeneous and well-dispersed nickel oxide nanoparticles of 30 nm. **Materials Letters**, Beijing, v. 58, p. 3, 2004.

VENKATESAN, A. et al. Low temperature hydrogen sensing using reduced graphene oxide and tin oxide nanoflowers based hybrid structure. **Semiconductor Science and Technology**, Suwon, v. 31, n. 12, p. 11, 2016.

WANG, L.; CHENG, Y.-P.; LIU, H.-Y. An analysis of fatal gas accidents in Chinese coal mines. **Safety Science**, Xuzhou, v. 62, p. 7, 2013.

WILSON, B. et al. Chitosan nanoparticles as a new delivery system for the anti-Alzheimer drug tacrine. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, New Dehli, v. 6, n. 1, p. 9, 2009.

WORLDBANK. Electricity production from coal sources (% of total) - China. **WorldBank**, 2015. Disponivel em: <https://data.worldbank.org/indicator/EG.ELC.COAL.ZS?locations=CN&name_desc=false>. Acesso em: 2019.

YANG, S. et al. Highly Responsive Room-Temperature Hydrogen Sensing of α -MoO₃ Nanoribbon membranes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Hubei, v. 7, n. 17, p. 7, 2015.

YOON, H. J. et al. Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Detroit, v. 157, n. 1, p. 4, 2011.