

6

Referências bibliográficas

- [1] Schwartz Lyle H., Sustainability: The Materials Role, Metallurgical and Materials transaction B, April, 1999, vol.30B, pp. 157-170.
- [2] Manahan, S.E., Fundamentals of Environmental Chemistry, Lewis Publishers, Chelsea, 1993.
- [3] Lenel, U. And Smith, D. “ Selecting materials with the environment in mind”, Metals and M, Materials, September, 1990, pp 555-556.
- [4] Matos, G and Wagner, L., Consumption of materials in the USA, 1900-1995, Ann. Rev. Energy Envir., 1998, vol.23, pp. 107-122.
- [5] Gardner, G. and Sampat, P., “Mind over Matter: Recasting the Role of Materials in Our lives, World watcher paper 144, World watch Institute, Danvers, MA, 1998.
- [6] A. K. Sarychev and F. Brouers, “New Scaling for AC Properties of Percolating Composite Materials,” Phys. Rev. Lett., 1994, vol.73, pp. 2895-98.
- [7] L. Esaki, Tunneling Phenomena in Solids, E. Burstein and S. Lundqvist, Ed., Plenum Press, New York, 1969, pp. 47-48.
- [8] P.Sheng, E. K.Sichel, J.L.Gittleman, Fluctuation Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites, Phys. Rev. Lett., 1998, vol. 40 pp. 1197-00.
- [9] F.A. Modine, H. M. Hyatt, New Varistor Material, J. Appl. Phys., 1998, vol. 64 pp.4229-32.
- [10] B. Szyska, S. Jager, J. Non-cryst. Solids, 1997, vol.218 pp. 74.

- [11] D.H. Zhang, T.L. Yang, J. Ma, Q.P. Wang, R.W. Gao, H.L. Ma, Appl. Surf. Sci., 2000, vol.158, pp 43.
- [12] A. Hartmann, M.K. Puchert, R.N. Lamb, Surf. Interface Anal., 1996, vol.24, pp.671.
- [13] M.K. Puchert, A. Hartmann, R.N. Lamb, J.W. Martin, J. Mater. Res., 1996, vol.11, pp.2463.
- [14] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, Appl. Phys. Lett., 1999, vol.74, pp.2534.
- [15] M. Labeau, P. Reu, J.L. Deschanvres, J.C. Joubert, G. Delabouglise, Thin Solid Films, 1992, vol.213, pp.94.
- [16] A.E. Jimenez-Gonzalez, J. Solid State Chem., 1997, vol.128, pp.176.
- [17] Nanoscale Science, Engineering, and Technology in DOE's Office of Basic Energy Sciences, Brochure, February 2003. Disponível em:< www.nano.gov> Acesso em: 21/07/2004.
- [18] N. Viart. M. Richard-Plouet, D. Muller, G. Pourroy, Thin Solid Films, 2003, vol. 437, pp. 1-9.
- [19] Department of Energy in the USA. Disponível em:< www.doe.gov> Acesso em: 22/07/2004.
- [20] D. Dalacu, L. Martinu, J. Appl. Phys., 2000, vol. 87, pp.228.
- [21] A.B. Pakhomov, S.K. Wong, X. Yan, X.X. Zhang, Phys. Rev., 1998, vol. B58, R1335
- [22] O. Cintora-Gonzalez, D. Muller, C. Estournes, M. Richard-Plouet, R. Poinot, J. Grob, J. Guille, Nucl. Instrum. Methods, 2001, vol.B178, 144.

[23] National Nanotechnology Initiative. Disponível em: < www.nano.gov >
Acesso em: 21/07/2004.

[24] E. E. Fullerton, J. S. Jiang, C. H. Sowers, J. E. Pearson, and S. D. Bader; Structure and magnetic properties of exchange–spring Sm–Co/Co superlattices, Appl. Phys. Lett., 1998, vol. 72, pp. 380.

[25] R. Notzel, Self–organization of Nanostructures on planar and patterned high–index semiconductor surfaces; Microelectronics Journal, 1977, vol. 28, pp. 875 .

[26] J. Kuma, N. Kitajima, Y. Kanai, and H. Fukunaga, Maximum energy product of isotropic Nd–Fe–B–based nanocomposite magnets; 1988, J. Appl. Phys. vol. 83, pp. 6623.

[27] A. Inoue, A. Takeuchi, and T. Zhang, “Ferromagnetic bulk amorphous alloys,” Metall. Mater. Trans., 1998, vol. A29, pp. 1779.

[28] S. Raghavan, H. Wang, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter, and M.J. Mayo, “The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia,” Scripta Mater., 1998, vol. 39, pp. 1119.

[29] P. G. Klemens, in: Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Non–Equilibrium Materials, TMS, Warrendale PA, 1997, pp. 97–104 .

[30] J. A. Eastman, U. S. Choi, S. Li, G. Soye, L. J. Thompson, and R. J. DiMelfi, in: Proceedings of the International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed, and Nanocrystalline Materials ISMANAM'98), in press., 1998.

[31] S. Lee, U.S. Choi, S. Li, and J. A. Eastman, J. Heat Transfer, 1999, vol. 121, pp., 280–289.

[32] D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer, and D. Park, Fine structure splitting in the optical spectra of single GaAs quantum dots, Phys. Rev. Lett., 1996, vol. 76, pp. 3005.

- [33] N. H. Bonadeo, G. Chen, D. Gammon, D. S. Katzer, D. Park, and D. G. Steel, Nonlinear nano-optics: probing one exciton at a time, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, vol. 81, pp.2759.
- [34] Bonadeo, J. Erland, D. Gammon, D. Park, D. S. Katzer, and D. G. Steel, Coherent optical control of the quantum state of a single quantum dot, *Science*, 1998 vol.282, pp.1473.
- [35] Nanoscale Science, Engineering and Technology. Disponível em: <www.sc.doe.gov/bes> Acesso em: 23/07/2004.
- [36] J. R. Weertman, D. Farkas, K. Hemker, H. Kung, M. Mayo, R. Mitra, and H. Van Swygenhoven, *MRS Bulletin*, February 1999, pp. 44–50.
- [37] F. M. Ross, J. Tersoff, and R. M. Tromp, Coarsening of self-assembled Ge Quantum Dots on Si(001), *Phys. Review Lett.*, 1998, vol80, pp. 984.
- [38] T. I. Kamins and S. Williams, Lithographic positioning of self-assembled Ge islands on Si(001), *Appl. Phys. Lett.*, 1997, vol. 71, pp. 1201.
- [39] J. F. Wendelken, W. W. Pai, Z. Zhang, Nanocluster Growth Under the Influence of Coulombic Forces, *Bulletin of the American Physical Society*, 1999, vol. 44, pp.706.
- [40] BES Annual Research Highlights, Seven Years of BES Accomplishments. Disponível em: <www.sc.doe.gov/bes> Acesso em: 23/07/2004.
- [41] L. Brus, Semiconductor colloids: Individual nanocrystals, opals and porous silicon, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1996, vol. 273, pp.199–241.
- [42] T. P. Martin, Shells of atoms, *Physics Reports—Review Section of Physics Letters*, 1996, vol. 273, pp.199–241.

- [43] W. C. W. Chan, S. N. Nie, Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection, *Science*, 1998, vol. 281, pp.2016–2018.
- [44] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science*, 1998, vol. 281, pp.2013–2016.
- [45] R. C. Flagan, M. M. Lunden, Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase, *Mats Sci. & Eng.*, 1995, vol. A204, pp.113.
- [46] HSC Chemistry for Windows, Version 5.0 – Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine.
- [47] Microcal Origin 6.0 for Windows, Microcal Software Inc./One Roundhouse Plaza Northampton, MA, USA.
- [48] Image Tool 3.0, software de domínio público, Texas University, USA. Disponível em: < <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html> > Acesso em: 19/03/2005
- [49] H.C. Kohl and B. Maurinek, *Helv. Chim. Acta*, 1966, vol.49, p.p 1229.
- [50] J. Khaji and H. Roy, *Trans. Indian Inst. Met.*, 1974, vol. 27, p.p 40.
- [51] N. Gallegos and J. M. Porto Lopez, *Materials Chemistry and Physics*, 1988, vol. 19, p.p 431-446.
- [52] Hsin-Yu Lin, Yu-wen Chen, *Mater. Chem. And Physics*, 2004, vol. 85, p.p 171-175.
- [53] ChemOffice 2005, ChemOffice Corporation, MA, USA.

Anexo I - Varistores

Antes de iniciarmos uma exposição sobre varistor é necessário conhecer o conceito de transiente.

Transiente é o período de instabilidade que todo circuito elétrico tem ao sofrer uma alteração brusca de energia.

Varistor ou supressor de transiente é um componente eletrônico que funciona como filtro de linha, evitando desta forma interferências elétricas causadas por descargas elétricas, problemas na linha de transmissão que poderiam atingir e danificar circuitos elétricos.

Aplicações

- Proteção de Instrumentos Eletrônicos
- Proteção de Sistemas Telefônicos
- Proteção de Contatos de Relé
- Proteção de Diodos Retificadores
- Proteção de SCR
- Redução da tensão anormal em transitórios de corrente
- Proteção de Transistor de Comutação
- Redução das ondas eletromagnéticas em surtos de comutação
- Prevenção de erros em circuitos digitais
- Redução de ruído em transitórios de tensão
- Proteção nos transitórios de tensão em Transistores, Diodos, IC's, Tristores, Triac's, semicondutores, etc

Fundamentos Teóricos

Os varistores são cerâmicas policristalinas e como todo material policristalino possui alta concentração de defeitos estruturais, superficiais e eletrônicos (intrínsecos e extrínsecos, quando dopados). O tipo e a quantidade

destes defeitos estão diretamente relacionados com as diversas etapas de processamento empregado na obtenção das peças cerâmicas. Portanto, estes sistemas têm como característica principal a presença de grãos, os quais estão interligados por uma interface que é tida como fator determinante das propriedades elétricas. Os varistores são corpos cerâmicos altamente densos, com características não-ôhmicas. Estes materiais atuam como dispositivos de proteção em equipamentos eletroeletrônicos, cuja função é restringir sobrevoltagens transitórias, ou seja, tem como principal função manter o valor do potencial elétrico quando ocorre um grande aumento na intensidade do campo elétrico aplicado (sobretensão). Os varistores são também conhecidos como resistores não lineares ou limitadores de voltagem.

Resistores não-ôhmicos (varistores) são materiais cerâmicos densos, caracterizados por uma resistência elétrica que diminui com o aumento do potencial aplicado, ou seja, são materiais que não obedecem a lei de Ohm:

$$I=U/R$$

em que U é a diferença de potencial aplicada, R é a resistência e I a corrente que passa pelo circuito. Para os materiais varistores essa equação é modificada pelo fato que a corrente não varia linearmente com o potencial aplicado, ficando:

$$I = (U/C)^a$$

em que C é uma constante chamada de resistência não-ôhmica e 'a' de coeficiente de não linearidade. Quanto maior o valor de 'a', mais sensível é o dispositivo referente a pequenas mudanças no potencial elétrico aplicado, e, portanto, melhor é o varistor. Além disso, eles devem possuir uma grande capacidade de absorção de energia, que os tornam capazes de serem utilizados, por exemplo, como dispositivos de proteção contra surtos de sobrevoltagem. As propriedades destes materiais são altamente dependentes da sua microestrutura resultante, sendo assim, são dependentes também da sua composição química e das condições de tratamento térmico (sinterização) a que são submetidos.

A Figura 1 apresenta uma curva característica de um varistor. Nessa Figura, podemos identificar três regiões distintas com relação ao comportamento da curva

do campo elétrico aplicado em função da densidade de corrente, desta curva são obtidos os valores de campo elétrico de ruptura e o coeficiente de não linearidade.

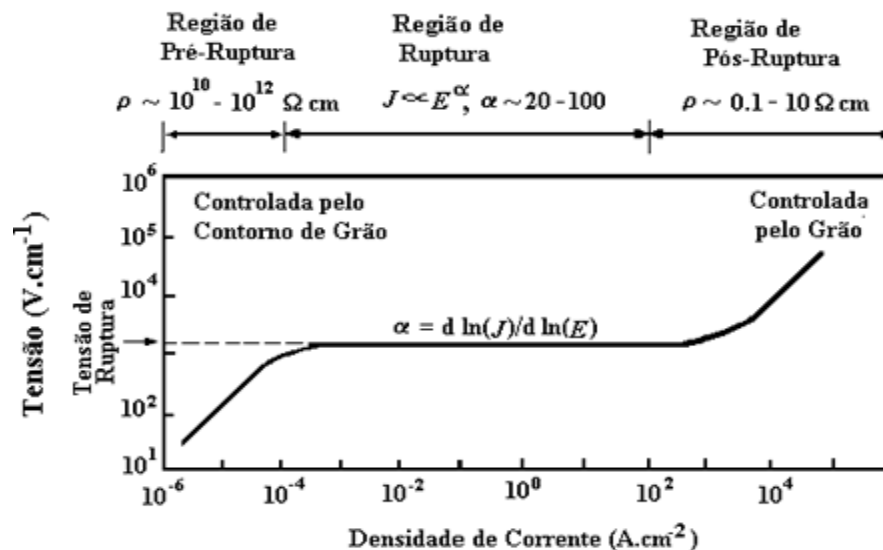


Figura 1 - Representação do campo elétrico versus densidade de corrente, característico de sistemas varistores.

Um circuito elétrico simples, que representa a atuação destas cerâmicas varistoras como dispositivo eletrônico, é ilustrado na Figura 2, tendo-se o sistema varistor em paralelo ao sistema de alimentação de energia e o equipamento. Em tensões elétricas superiores a capacidade da fonte é acionado o sistema varistor, onde a descarga elétrica é acumulada e posteriormente descarregada ao sistema de conexão terra. Evitando, portanto que o equipamento seja exposto a esta sobretensão.



Figura 2 - Circuito eletrônico contendo o sistema varistor aplicado à proteção de um equipamento eletrônico.

Bibliografia e “sites” consultados:

ELETRÔNICA: VOLUME 1/ Albert Paul Malvino; Tradução Romeu Abdo;
Revisão Técnica Antônio Pertence Júnior. -4ªed. - São Paulo :Makron Books,1995.

geocities.yahoo.com.br/cadsrodper/materiaissemicondutores/varistor.html

www.tecway.com.br

www.kawakami.ind.br/produtos2.asp?id=25

www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/varistores/page2.html

Anexo II – Gráficos e tabelas de calibração dos rotômetros

FIGURA 1 Gráfico de calibração do rotômetro de H₂

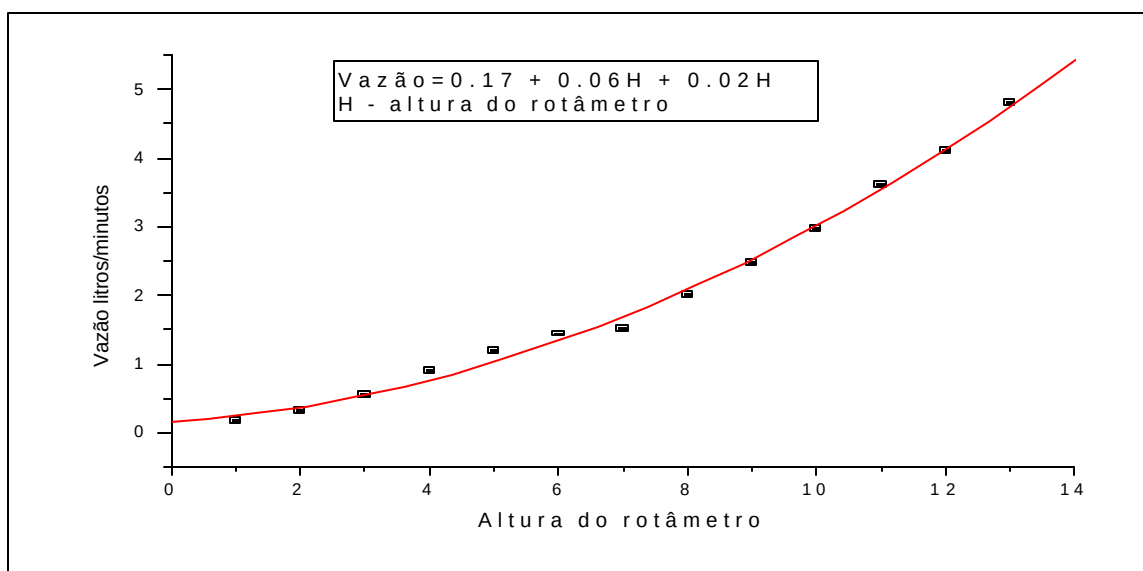


FIGURA 2 Gráfico de calibração do rotômetro de N₂

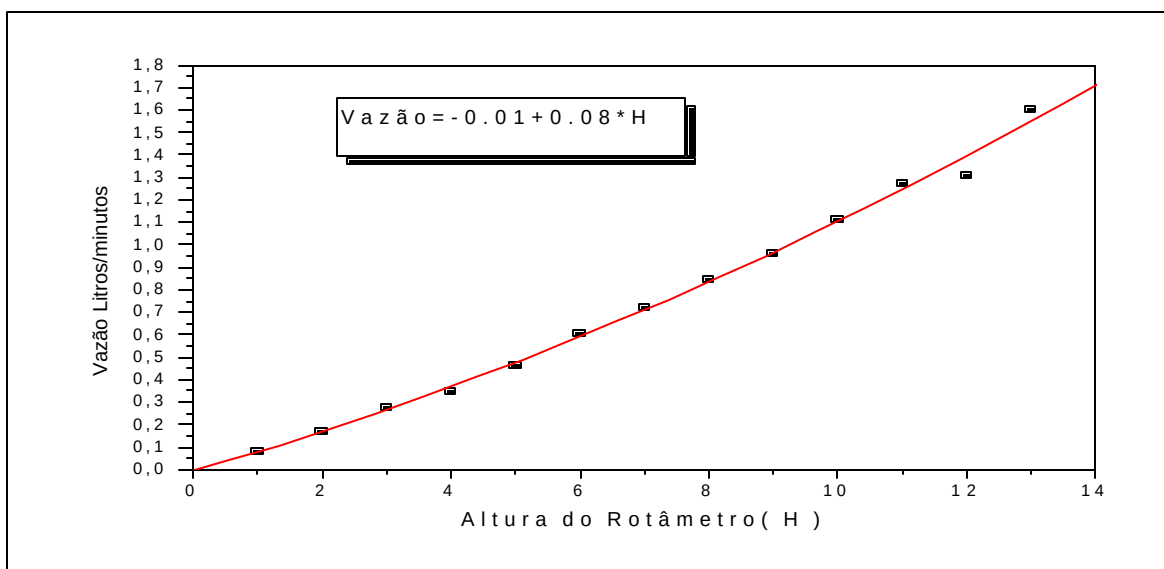


Tabela de calibração do rotâmetro de H₂

Medidas do rotâmetro de H ₂					Fluxo (L/min)	Tempo(min)
Abertura				Tempo médio (s) ⁹		
1	163	161	162	162	0,18	2,70
2	87	88	88	87,33	0,33	1,46
3	51	51	51	51	0,56	0,85
4	33	32	32	32,33	0,89	0,54
5	24	24	24	24	1,20	0,40
6	20	20	20	20	1,44	0,33
7	19	19	19	19	1,52	0,32
8	14	15	14	14,33	2,01	0,24
9	12	11	12	11,67	2,47	0,19
10	10	9	10	9,67	2,98	0,16
11	8	8	8	8	3,60	0,13
12	7	7	7	7	4,11	0,12
13	6	6	6	6	4,80	0,10

⁹ Tempo médio obtido pela média de 3 medições

Tabela de calibração do rotâmetro de N₂

Medidas do rotâmetro de N ₂					Fluxo (L/min)	Tempo(min)
Abertura		Tempo médio (s) ¹⁰				
1	183	183	183	183	0,08	3,05
2	86	87	86	86,33	0,17	1,44
3	52	52	53	52,33	0,28	0,97
4	42	41	42	41,67	0,35	0,69
5	31	31	31	31	0,46	0,51
6	24	24	24	24	0,60	0,40
7	20	20	20	20	0,72	0,33
8	17	17	17	17	0,85	0,28
9	15	15	15	15	0,96	0,25
10	13	13	13	13	1,11	0,22
11	12	11	11	11,33	1,27	0,19
12	11	11	11	11	1,31	0,18
13	9	9	9	9	1,60	0,15

¹⁰ O tempo médio foi obtido pela média de 3 medições.

Anexo III – Tabelas de valores das variáveis termodinâmicas das dissociações dos nitratos

Tabela 2.1 Valores das variáveis termodinâmicas da dissociação do nitrato de zinco.

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{a}) = \text{ZnO} + 2\text{NO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g})$				
T(K)	DH	DS	DG	K
298	67,973	106,471	36,245	$2,61 \cdot 10^{-27}$
398	71,483	116,601	25,076	$1,70 \cdot 10^{-14}$
498	75,311	125,169	12,976	$2,02 \cdot 10^{-6}$
598	79,381	132,612	0,079	$9,35 \cdot 10^{-1}$
698	83,661	139,225	-13,518	$1,71 \cdot 10^4$
798	88,128	145,204	-27,745	$3,97 \cdot 10^7$

Tabela 2.2 Valores das variáveis termodinâmicas da dissociação do nitrato de cobalto.

$2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CoO} + 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$				
T(K)	DH	DS	DG	K
298	119,405	219,218	54,078	$2,17 \cdot 10^{-40}$
398	118,747	217,314	32,256	$1,93 \cdot 10^{-18}$
498	118,018	215,686	10,607	$2,21 \cdot 10^{-5}$
598	117,145	214,092	-10,882	$9,50 \cdot 10^3$
698	116,09	212,465	-32,211	$1,22 \cdot 10^{10}$
798	114,831	210,783	-53,374	$4,16 \cdot 10^{14}$

Anexo IV – Tabelas de dados experimentais do estudo cinético das reduções do óxido de cobalto

Tabela 4.1 Efeito do fluxo do gás redutor sobre a redução do Co_3O_4 .

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_{2(\text{g})} = 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$						
Ensaio	T (K)	T(minutos)	Flux(L/min.)	$M_i(\text{g})$	$M_f(\text{g})$	$\alpha(\%)$
1	740	5	0,18	0,112	0,093	63,8
2	740	5	0,18	0,125	0,105	60,2
3	740	5	0,18	0,115	0,096	62,2
4	740	5	0,56	0,117	0,098	61,1
5	740	5	0,56	0,120	0,100	62,7
6	740	5	0,56	0,115	0,096	62,2

Tabela 4.2 Efeito da temperatura sobre a conversão ao longo do tempo.

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_{2(\text{g})} = 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$		
Temperatura (K)	Tempo (minutos)	¹¹ α (% de redução)
373	60	0
473	60	10
590	5	23,5
590	7,5	37,96
590	15	72,04
640	3	23,96
640	5	41,78
640	8	58,72
690	3	25
690	7,5	62,70
690	10	71,29
740	2	26,30
740	5	62,06
740	7	79,14
765	1,5	24,61
765	2,5	62,03
765	3,5	70
790	1	20,47
790	2	62,33
790	3	72,75

¹¹ Os percentuais de redução expressos nesta tabela, foram obtidos pela média de 3 experimentos em cada temperatura.

Tabela 4.3 Evolução da constante cinética com a temperatura nas reações de redução do Co_3O_4 .

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_{2(g)} = 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)}$		
T(K)	$k_i(\text{min}^{-1})$	CCL(coef. de correlação linear)
590	0,0485	0,998
640	0,0661	0,997
690	0,0695	0,953
740	0,0999	0,998
765	0,02270	0,988
790	0,02614	0,990

Tabela 4.4 Cálculo da energia de ativação submetido ao modelo topoquímico.

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_{2(g)} = 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)}$					
590K	640K	690K	740K	765K	790K
¹² M.T - tempo	M.T -tempo	M.T- tempo	M.T - tempo	M.T- tempo	M.T – tempo
0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
0.08542 5	0.08725 3	0.09144 3	0.09525 2	0.0926 1.5	0.07352 1
0.14711 7.5	0.16497 6	0.28016 7.5	0.26431 5	0.2758 2.5	0.27781 2
0.34611 15	0.25539 8	0.3403 10	0.37791 7	0.3305 3.5	0.35173 3

Tabela 4.5 Efeito da pressão parcial do gás redutor.

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_{2(g)} = 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)}$			
Temperatura (K)	Tempo (minutos)	α (% de redução)	% H_2
590	5	13,56	10
590	7,5	17,58	10
590	15	30,50	10
590	5	14,06	25
590	7,5	21,91	25
590	15	57,61	25
590	5	16,36	35
590	7,5	29,18	35
590	15	64,98	35
590	5	18,00	50
590	7,5	32,62	50
590	15	66,95	50
590	5	20,15	75
590	7,5	37,91	75
590	15	72,01	75
590	5	23,50	100
590	7,5	37,96	100
590	15	72,04	100

Tabela 4.6 Efeito da pressão parcial do gás redutor submetido ao modelo topoquímico.

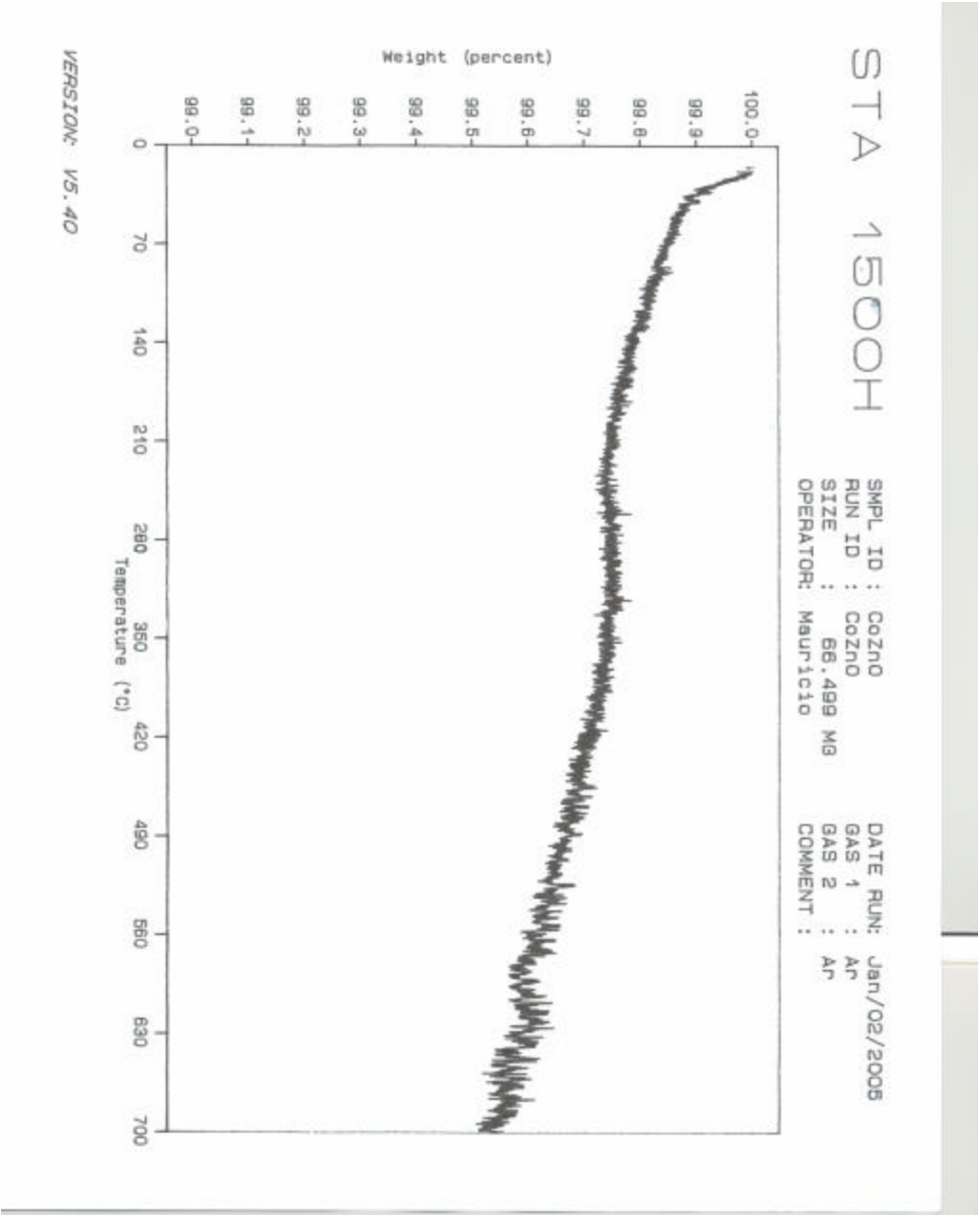
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_{2(g)} = 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)}$							
¹³ MT	(P=0,1atm)	MT	(P=0,25atm)	MT	(P=0,35atm)	MT	(P=0,50atm)
0	0 (min)	0	0 (min)	0	0 (min)	0	0 (min)
0,047	5 (min)	0,049	5 (min)	0,049	5 (min)	0,064	5 (min)
0,062	7,5 (min)	0,073	7,5 (min)	0,108	7,5 (min)	0,123	7,5 (min)
0,114	15 (min)	0,246	15 (min)	0,295	15 (min)	0,308	15 (min)

Tabela 4.7 Conversões percentuais do óxido de zinco em função da temperatura.

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_{2(g)} = 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)}$					
Ensaio	T(K)	Fluxo(L/min.)	M _i (g)	M _r (g)	α(%)
1	590	0,18	0,113	0,113	-
2	590	0,18	0,110	0,110	-
3	590	0,18	0,118	0,118	-

¹² M.T Submissão ao modelo topoquímico $[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$ ¹³ M.T é o equacionamento do modelo topoquímico $[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$

Anexo V - Gráfico da análise térmica diferencial



Anexo VI – Lista de materiais

- Nitrato cobaltoso hexaidratado, com a seguinte especificação:

Dosagem 98 – 102%

Insolúveis 0,01%

Cloreto 0,002%

Sulfato 0,005%

Amônia 0,2%

Cobre 0,002%

Origem: Isofar Ind. e Com. de Produtos químicos Ltda.

- Nitrato de zinco hexaidratado com a seguinte especificação:

Dosagem mínima de 98%

Chumbo 0,02%

Ferro 0,001%

Cloreto 0,005%

Origem: Vetec química fina Ltda.

- Navículas de alumina
- Balança eletrônica digital com precisão de três casas decimais
- Reator tubular

- Gás hidrogênio com as seguintes características:

Pureza > 99,97%

Água < 10ppm

Oxigênio molecular < 10ppm

Origem AGA S/A

- Gás nitrogênio com as seguintes características:

Pureza > 99,995%

Água < 10ppm

Oxigênio molecular < 10 ppm

Origem: AGA S/A