



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS
MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

FRANCISCO WILLAME COELHO DE VASCONCELOS

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SENSORES INTERFEROMÉTRICOS DE
FIBRAS ÓPTICAS COM NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO COMO
ELEMENTO SENSOR**

FORTALEZA

2023

FRANCISCO WILLAME COELHO DE VASCONCELOS

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SENSORES INTERFEROMÉTRICOS DE FIBRAS
ÓPTICAS COM NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO COMO ELEMENTO
SENSOR

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Ciência de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimaraes

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- V45e Vasconcelos, Francisco Willame Coelho de Vasconcelos.
Estudo e desenvolvimento de sensores interferométricos de fibras ópticas com nanopartículas de ferrita de cobalto como elemento sensor / Francisco Willame Coelho de Vasconcelos Vasconcelos. – 2023.
94 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães .
Coorientação: Prof. Dr. Marcus Aurélio Ribeiro Miranda.
1. Sensor de corrente e campo magnético. 2. Interferômetro de Mach-Zehnder. 3. Ferrita de cobalto. I.
Título.

CDD 620.11

FRANCISCO WILLAME COELHO DE VASCONCELOS

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SENSORES INTERFEROMÉTRICOS DE FIBRAS
ÓPTICAS COM NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO COMO ELEMENTO
SENSOR

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Ciência de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Aprovada em: 7 de julho de 2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Membro interno)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. André de Oliveira Girão Maia (Membro
externo)
Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN)

Dedico este trabalho a Deus, a minha família e a todos os estudantes das zonas rurais que assim como eu, enfrentam todos os dias as mais diferentes dificuldades para se deslocarem para terem acesso a uma escola pública, vocês são vencedores!!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS por ter me concedido saúde e disposição durante todo esse percurso.

A meus avós Francisco Antônio e Nilsa pela minha criação, que apesar das dificuldades não mediram esforços para que os filhos, netos e eu tivéssemos uma ótima base familiar. Ao meu pai Everardo por todo apoio e minha mãe Jucelena por toda coragem a qual teve que encarar na minha infância.

Aos meus compadres Aragão e Erieny Vasconcelos, que me receberam e acolheram em sua casa durante esse período de mestrado, sou eternamente grato por tudo e tanto. Meu afilhado Miguel que sempre me recebia com aquele sorriso inocente e abraço puro de amor.

Aos meus amigos de infância e interior, Matheus Barbosa, Lucas Barbosa, Iuri Barbosa, Alan, Anderson, Beatriz Vasconcelos que sempre estiveram juntos e mostrar que não importa a condição estarão sempre ao meu lado. Ao meu amigo Eratano Castro, que me instruiu na minha adaptação em uma nova cidade motivando com conselhos e conversas sábias, sou muito grato a você por tudo. Ao meu orientador Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães, por ter aceitado ser meu orientador e ter desempenhado tal função com tanta dedicação. Sou muito grato, por toda paciência, atenção e discussões, para fazer dessa pesquisa um grande aprendizado. Toda minha admiração e gratidão!

Ao meu Coorientador, Prof. Dr. Marcus Aurelio Ribeiro Miranda, por ter aceito o desafio de encarar a realização desse trabalho e o apoio dado.

Ao amigo Prof. Dr. Yosdan Martínez Camejo, toda minha gratidão pela ajuda e os ensinamentos, orientações e discussões. Por estar disponível em todos os momentos quando tive que solicitar nas dúvidas, nos dias da semana e finais de semana, e sempre estar me incentivando a acreditar que tudo daria certo, Muito obrigado. Agradeço às minhas amigas e irmãs desde a graduação Lidia Quirino e Ianna Alencar por estarem juntas em todos os momentos. Meus amigos de UFC e IFCE, Luana Maia, Matheus Rodrigues, Clara Maciel, Maycon Melo, entre outros, pelas valiosas discussões, descontração, solidariedade e compartilhar esses momentos juntos.

Aos professores, que participaram da banca da dissertação deste trabalho, o prof. Dr. José Marcos Sasaki e prof. Dr André de Oliveira Girão Maia pelas considerações valiosas que melhoram a estrutura e escrita do mesmo.

A todos os membros do Laboratório de Fotônica do Instituto Federal - IFCE, que

me receberam de braços abertos. Agradeço a disposição em me ajudar, as risadas e os ótimos momentos compartilhados.

Ao laboratório de DRX da Universidade Federal do Ceará.

A todos os membros do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, pela oportunidade de realizar esse trabalho. Agradeço a CAPES pelo auxílio financeiro da bolsa de mestrado, sem o auxílio não seria possível concluir mais esta etapa da minha jornada.

A todos que contribuíram para minha formação acadêmica ou como pessoa.

RESUMO

Neste trabalho, um sensor de corrente e campo magnético é proposto e demonstrado experimentalmente, usando uma estrutura de interferômetro de Mach-Zehnder (MZI) de fibra óptica, onde um dos braços do interferômetro é revestido com nanopartículas magnéticas. O MZI é constituído por uma fonte laser que emite um sinal óptico, onde o mesmo é dividido por um acoplador em dois sinais que se propagam por uma fibra referência e uma fibra sensora, a qual é envolvida pela ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). A CoFe_2O_4 quando colocada na presença de um campo magnético provoca uma vibração na fibra, alterando a transmissão do sensor, ocasionando um desequilíbrio entre os sinais ópticos dos braços do interferômetro onde é possível analisar o desempenho do sensor por parâmetros de sensibilidade, precisão e saturação. Essas nanopartículas foram produzidas pelo método sol-gel proteico, obtendo um tamanho médio de cristalito de 8, 27 e 67 nm. Para uma melhor análise de desempenho foram feitas as caracterizações das amostras por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, medidas magnéticas de VSM e espectroscopia Mössbauer. O sensor apresentou um desempenho linear com regressão máxima entre 93,0 % e 98,6 % em todos os pontos das amostras nas regiões entre 0 a 15 mT com um valor de potência de saída de aproximadamente 20 dBm, essa potência sendo relacionada com o campo magnético aplicado que também pode-se obter a sensibilidade que apresentou 0,92, 0,74 e 1,12 dB/mT. Estudos na literatura mostraram a relação da largura horizontal do ciclo de histerese e a saturação do sensor composto da mesma aplicação dessa pesquisa, porém, neste trabalho aplicou-se um revestimento diferente, o qual complementou com mais resultados que relata que o campo aplicado máximo no sensor se for menor que a largura do ciclo de histerese o sensor tende a não saturar.

Palavras-chave: Sensor de corrente e campo magnético. Interferômetro de Mach-Zehnder. Ferrita de cobalto.

ABSTRACT

In this work, a current and magnetic field sensor was proposed and experimentally demonstrated, using a fiber optic Mach-Zehnder interferometer (MZI) structure, where one of the interferometer arms is coated with magnetic nanoparticles. The MZI consists of a laser source that emits an optical signal, where it is divided by a coupler into two signals that are propagated by a reference fiber and a sensor fiber, which is surrounded by cobalt ferrite (CoFe_2O_4). CoFe_2O_4 , when placed in the presence of a magnetic field, causes a vibration in the fiber, altering the sensor's transmission, causing an imbalance between the optical signals of the interferometer arms, where it is possible to analyze the sensor's performance by parameters of sensitivity, precision and saturation. These nanoparticles were produced by the protein sol-gel method, obtaining an average crystallite size of 8, 27 and 67 nm. For a better performance analysis, samples were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, VSM magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy. The sensor presented a linear performance in all points of the samples in the regions between 0 to 15 mT with an output power value of approximately 20 dBm related to the output power and the applied magnetic field that can also be obtained the sensitivity that it presented 0,92, 0,74 and 1,12 dB/mT. Studies in the literature have shown the relationship between the horizontal width of the hysteresis loop and the saturation of the sensor composed of the same application of this research, however, in this work a different coating was applied, which complemented with more results that reports that the maximum applied field in the If the sensor is smaller than the width of the hysteresis cycle, the sensor tends not to saturate.

Keywords: Current and magnetic field sensor. Mach-Zehnder interferometer. Cobalt ferrite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de uma Fibra Óptica.	21
Figura 2 – Tipos de fibras: a) monomodo b) Multimodo.	21
Figura 3 – Conector de Fibra Óptica tipo FC/PC.	22
Figura 4 – Interferômetro de Mach-Zehnder.	26
Figura 5 – Estrutura espinélio. Os círculos vermelhos representam o oxigênio, os sítios tetraédricos aparecem em amarelo e os sítios octaédricos aparecem em azul.	29
Figura 6 – Momentos Magnéticos de Spin (a) e Orbital (b).	30
Figura 7 – Representação de materiais ferromagnéticos.	32
Figura 8 – Resentação de materiais antiferromagnéticos.	32
Figura 9 – Representação de materiais ferrimagnéticos.	33
Figura 10 – Figura esquemática mostrando as orientações dos momentos magnéticos em materiais com comportamento paramagnético, ferromagnético e superparamagnético.	34
Figura 11 – Diagrama esquemático de um espectrômetro por FRX convencional.	36
Figura 12 – Esquema do fenômeno da difração para os planos cristalinos hkl	38
Figura 13 – Esquema das interações hiperfinas em espectroscopia Mössbauer. (1a) Núcleo livre. (2b) Deslocamento isomérico (δ). (3c) Desdobramento quadrupolar (Δ). (4d) Campo magnético hiperfino (B_{hf}).	43
Figura 14 – Configuração do sensor com fibra multimodo. Descrição: 1 – Laser Borboleta; 2 – Fibra monomodo; 3 – Fibra multimodo com aço carbono; 4 – Bobina; 5 – Fotodiodo; 6 – Circuito eletrônico; 7 – Osciloscópio.	45
Figura 15 – Diagrama da estrutura da fibra SNS.	46
Figura 16 – Diagrama esquemático do sistema de medição.	47
Figura 17 – Mapa de ideias dos materiais usados no protótipo.	48
Figura 18 – Fonte de luz portátil 1310/1550 nm.	49
Figura 19 – Fotodiodo de germânio, que opera em uma faixa de comprimento de onda de 800 nm a 1800 nm.	50
Figura 20 – Configuração do sensor de fibra óptica à base de interferômetro Mach-Zehnder.	51
Figura 21 – Fibra monomodo envolvida por nanopartículas de CoFe_2O_4	52
Figura 22 – Bancada óptica do sensor óptico de corrente e campo magnético alternados, utilizando interferômetro MZI com fibra revestida de CoFe_2O_4	53

Figura 23 – Formação xerogel da CoFe_2O_4	54
Figura 24 – (A) Mufla para a calcinação das amostras CoFe_2O_4 .(B) Pó obtido após a calcinação de coloração preto.	55
Figura 25 – Fluxograma de preparação das amostras.	56
Figura 26 – Espectrometro de fluorescência de raios-X da marca Rigaku e modelo ZSX-Mini II.	57
Figura 27 – Rigaku D/MAX-B.	58
Figura 28 – Magnetômetro de Amostra Vibrante do LAMOp.	59
Figura 29 – Difratoograma de CoFe_2O_4 calcinada a 350°C	62
Figura 30 – Difratoograma de CoFe_2O_4 calcinada a 500°C	62
Figura 31 – Difratoograma de CoFe_2O_4 calcinada a 800°C	63
Figura 32 – Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a 350°C	64
Figura 33 – Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a 500°C	64
Figura 34 – Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a 800°C	65
Figura 35 – Gráfico do <i>Size Strain Plot</i> para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a 350°C	65
Figura 36 – Gráfico do <i>Size Strain Plot</i> para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a 500°C	66
Figura 37 – Gráfico do <i>Size Strain Plot</i> para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a 800°C	66
Figura 38 – Espectro Mössbauer das amostras de 350°C	67
Figura 39 – Espectro Mössbauer das amostras de 500°C	68
Figura 40 – Espectro Mössbauer das amostras de 800°C	68
Figura 41 – Ciclo de histereses, referente à amostra CoFe_2O_4 - 350°C	70
Figura 42 – Ciclo de histereses, referente à amostra CoFe_2O_4 - 500°C	70
Figura 43 – Ciclo de histereses, referente à amostra CoFe_2O_4 - 800°C	71
Figura 44 – Campo magnético produzido pela bobina, nas distâncias 1, 2, 3, 4 e 5 cm.	72
Figura 45 – Curvas de magnetização das nanopartículas na região de campo magnético de interesse.	74
Figura 46 – Resposta do sensor vista no osciloscópio, e a CoFe_2O_4 como elemento sensor.	75
Figura 47 – Testes realizados no sensor interferométrico utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas a 350°C	76
Figura 48 – Testes realizados no sensor interferométrico utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas a 500°C	76

Figura 49 – Testes realizados no sensor interferométrico utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$	77
Figura 50 – (A) Variação de potência óptica em função da corrente elétrica e do (H) campo magnético medido para fibra sensora com CoFe_2O_4 ($350\text{ }^\circ\text{C}$).	78
Figura 51 – Resposta do sensor óptico com relação a potência de saída em função do campo magnético para fibra óptica com CoFe_2O_4 ($350\text{ }^\circ\text{C}$): (A) 1º Teste; (B) 2º Teste; (C) 3º Teste.	79
Figura 52 – (A) Variação de potência óptica em função da corrente elétrica e do (B) campo magnético medido para fibra sensora com CoFe_2O_4 ($500\text{ }^\circ\text{C}$).	80
Figura 53 – Resposta do sensor óptico com relação a potência de saída em função do campo magnético para fibra óptica com CoFe_2O_4 ($500\text{ }^\circ\text{C}$): (A) 1º Teste; (B) 2º Teste; (C) 3º Teste.	80
Figura 54 – (A) Variação de potência óptica em função da corrente elétrica e do (B) campo magnético medido para fibra sensora com CoFe_2O_4 ($800\text{ }^\circ\text{C}$).	81
Figura 55 – Resposta do sensor óptico com relação a potência de saída em função do campo magnético para fibra óptica com CoFe_2O_4 ($800\text{ }^\circ\text{C}$): (A) 1º Teste; (B) 2º Teste; (C) 3º Teste.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise de FRX das nanopartículas de CoFe_2O_4	60
Tabela 2 – Proporção molar entre o Co e o Fe.	61
Tabela 3 – Resultados do refinamento de Rietveld	61
Tabela 4 – Parâmetros Mössbauer a temperatura ambiente das CoFe_2O_4	69
Tabela 5 – Parâmetros magnéticos das amostras de CoFe_2O_4	71
Tabela 6 – Campo magnético (mT) em função da corrente I e da distância entre o sensor e a face lateral da bobina.	72
Tabela 7 – Resposta do sensor com fibra óptica com CoFe_2O_4 - 350 °C.	78
Tabela 8 – Resposta do sensor com fibra óptica com CoFe_2O_4 - 500 °C.	81
Tabela 9 – Resposta do sensor com fibra óptica com CoFe_2O_4 - 800 °C.	82
Tabela 10 – Parâmetros de interesse na análise do sensor interferométrico.	82
Tabela 11 – Medidas obtidas nos experimentos da fibra sensor com CoFe_2O_4 - 350 °C .	92
Tabela 12 – Medidas obtidas nos experimentos da fibra sensor com CoFe_2O_4 - 500 °C .	92
Tabela 13 – Medidas obtidas nos experimentos da fibra sensor com CoFe_2O_4 - 800 °C .	93

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de incidência
λ	Comprimento de onda
I	Corrente elétrica
δ	Deslocamento isomérico
Δ	Deslocamento quadrupolar
d	Distância interplanar
A	Intensidade da área relativa do espectro
β	Largura meia altura
ε	Microdeformação
μ	Momento magnético
γ	Parâmetro de não linearidade
D	Tamanho médio dos cristalitos.
N	Número de átomos magnéticos na partícula
H	Campo magnético
H_c	Campo coercivo
B_{hf}	Campo magnético hiperfino
S_Φ	Fator de escala
$F_{h\Phi}$	Fator de estrutura
$L_{ph\Phi}$	Fator de Lorentz e de Polarização
$G_{h\Phi i}$	Função perfil
$a_{h\Phi i}$	Função para corrigir a assimetria
$P_{h\Phi}$	Função para corrigir a orientação preferencial
M_{Hmax}	Magnetização a campo máximo
M_s	Magnetização de saturação
M_r	Magnetização remanente
μ_{at}	Momento magnético atômico

$J_{h\Phi}$	Multiplicidade da reflexão
P_{out}	Potência de saída
Φ_{rsi}	Rugosidade superficial
A_0	Sinal óptico de entrada
β_1 e β_2	São as constantes de propagação para os dois braços do MZI
ρ_1 e ρ_2	Frações de divisão de potência nos acopladores
T_b	Transmissividade
hkl	Índices de Miller
$Y_{(obs)i}$	Intensidade observada
$Y_{(calc)i}$	Intensidade calculada
dB	Decibel
dBm	Decibel miliwatt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivos	19
<i>1.1.1</i>	<i>Objetivo Geral</i>	<i>19</i>
<i>1.1.2</i>	<i>Objetivos específicos</i>	<i>19</i>
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Fibra Óptica	20
<i>2.1.1</i>	<i>Perdas por conectorização</i>	<i>22</i>
2.2	Sensores Ópticos	23
<i>2.2.1</i>	<i>Sensores de fibra óptica</i>	<i>24</i>
2.3	Interferômetro de Mach-Zehnder	25
<i>2.3.1</i>	<i>Sensor de fibra óptica baseado no interferômetro de Mach-Zehnder</i>	<i>27</i>
2.4	Ferritas	27
<i>2.4.1</i>	<i>Estrutura cristalina</i>	<i>27</i>
<i>2.4.2</i>	<i>Ferrita de cobalto</i>	<i>29</i>
2.5	Propriedades magnéticas	30
2.6	Método sol-gel protéico	34
2.7	Espectrometria por Fluorescência de raios X	35
2.8	Difração de Raios-x	36
<i>2.8.1</i>	<i>Os fundamentos da difração de raios X</i>	<i>37</i>
<i>2.8.2</i>	<i>Refinamento estrutural</i>	<i>38</i>
<i>2.8.3</i>	<i>O Cálculo Do Tamanho Do Cristalito (Tamanho de Domínio Coerente)</i>	<i>40</i>
<i>2.8.3.1</i>	<i>Equação de Scherrer e os gráficos de Williamson-Hall</i>	<i>40</i>
<i>2.8.3.2</i>	<i>Método do Size-Strain Plot (SSP)</i>	<i>41</i>
<i>2.8.4</i>	<i>Magnetometria de amostra vibrante (VSM)</i>	<i>42</i>
<i>2.8.5</i>	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	<i>42</i>
2.9	Sensores ópticos de medição de campo magnético	44
3	METODOLOGIA	48
3.1	Materiais utilizados	48
<i>3.1.1</i>	<i>Laser</i>	<i>49</i>
<i>3.1.2</i>	<i>Fibra óptica monomodo</i>	<i>49</i>

3.1.3	<i>Fotodiodo</i>	49
3.1.4	<i>Osciloscópio</i>	50
3.1.5	<i>Multímetro</i>	50
3.1.6	<i>Medidor de campo magnético</i>	51
3.1.7	<i>Nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4</i>	51
3.2	Sensor Mach-Zehnder	51
3.2.1	<i>Descrição do setup experimental do sensor de MZI</i>	51
3.3	Síntese das Nanopartículas	54
3.4	Caracterização das Nanopartículas	56
3.4.1	<i>Fluorescência de raios-X</i>	56
3.4.2	<i>Difração de raios-X</i>	57
3.4.3	<i>Magnetômetro de amostra vibrante</i>	58
3.4.4	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	59
4	RESULTADOS	60
4.1	Caracterização das Nanopartículas	60
4.1.1	<i>Fluorescência de raios X</i>	60
4.1.2	<i>Difração de raios-X</i>	61
4.1.3	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	66
4.1.4	<i>Magnetômetro de amostra vibrante</i>	69
4.1.5	<i>Resultados experimentais do sensor MZI</i>	71
4.1.5.1	<i>Validação da bobina</i>	71
4.2	Resultados experimentais usando o sensor MZI	73
4.2.1	<i>Resposta do sensor, contendo nanopartículas de CoFe_2O_4 - 350 °C</i>	77
4.2.2	<i>Resposta do sensor, contendo nanopartículas de CoFe_2O_4 - 500 °C</i>	79
4.2.3	<i>Resposta do sensor, contendo nanopartículas de CoFe_2O_4 - 800 °C</i>	81
4.2.4	<i>Saturação</i>	83
5	CONCLUSÕES	85
5.1	Sugestões de trabalhos futuros	85
	REFERÊNCIAS	86
	APÊNDICES	92
	APÊNDICE A – Tabelas	92

1 INTRODUÇÃO

O século XXI está cada vez mais voltado ao uso de novas tecnologias, de modo que, para atender as demandas do mercado, é preciso o desenvolvimento de novos materiais. Dentre os novos materiais, os magnéticos desempenham funções muito importantes no cotidiano, seja na orientação rudimentar através de uma bússola, na comunicação telefônica, em dispositivos de gravação de dados ou em aplicações voltadas para as ciências médicas.

A história dos materiais magnéticos é talvez tão antiga quanto a da humanidade. As “estranhas propriedades” da magnetita (Fe_3O_4) são conhecidas há muito tempo. No entanto, o desenvolvimento significativo do magnetismo ocorreu em 1825 quando H. Oersted publicou a descoberta do fenômeno da geração de campos magnéticos por corrente elétrica. Esta descobertas, modelos, teorias e aplicações desenvolveram-se em uma velocidade crescente. Um fato curioso é que toda a impressionante variedade de materiais magnéticos e suas aplicações originam-se, principalmente, de três elementos: Ferro, Cobalto e Níquel (VALENZUELA, 2012).

As maiores áreas da indústria beneficiadas com a nanotecnologia são as relacionadas ao desenvolvimento de novos materiais funcionais, processamento em micro e nanoescala, produção de novos produtos e nanosensores para a segurança. Um crescente interesse tem surgido nas últimas décadas na aplicação de nanopartículas na fabricação de sensores (DURAN, 2006), aplicados em diferentes áreas do conhecimento (eletrônica, magnetismo, biomédica, farmacêutica, cosmética, energia e catálise). Por sua vez, as nanopartículas possuem dimensões da ordem nanométrica ($\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$), podendo se estender até cerca de 100 nm (FECHINE, 2020). Por outro lado, os sensores ópticos estão sendo cada vez mais utilizados para medir diversos parâmetros físicos associados a inúmeras aplicações. Entre elas, podemos citar a medição de temperatura (SOUZA, 2018), corrente elétrica e campo magnético (SOUZA *et al.*, 2018; MAIA, 2020), sendo de grande importância na inovação dos sistemas de monitoramento em diversas áreas tecnológicas, onde podemos citar, o uso no monitoramento das condições de uma ponte (LIU *et al.*, 2019), de navios (FRIEBELE, 1998) e de parâmetros físico-químicos (FALATE, 2006). Podendo ser definido um sensor óptico como um dispositivo que converte os raios de luz em sinais eletrônicos.

Os sensores baseados em fibras ópticas, ou sensores a fibra óptica, aparecem hoje em dia em diferentes aplicações na engenharia, muito devido aos avanços científico-tecnológicos obtidos na década de 1960. Tendo ampla aplicação nas áreas de desenvolvimento de lasers e fabricação de fibras ópticas com altas taxas de transmissão (GRATTAN; SUN, 2000). Essa

tecnologia, foi desenvolvida inicialmente para atender as necessidades no campo das telecomunicações (BERKOVIC; SHAFIR, 2012), seu emprego tem sido observado em muitas situações por meio de diferentes técnicas e para os mais variados fins. Isso acontece uma vez que são capazes de inferir diversos parâmetros físicos, tais como intensidade luminosa, deslocamento, temperatura, pressão, rotação, som, deformação, campo magnético (ARAÚJO, 2021), radiação, fluxo, análise química, vibração, entre outros (KROHN *et al.*, 2014). Desse modo, sensores de fibras ópticas surgem como interessantes soluções para aplicação em diversos dispositivos.

Os sensores de fibras ópticas apresentam grandes vantagens em relação a sensores convencionais, destacando-se os sensores que utilizam interferometria, pois exibem características desejáveis para o desenvolvimento de muitos dispositivos promissores, com a capacidade de fazer medições extremamente precisas em uma variedade de quantidades físicas ou químicas. Conseqüentemente, a associação de nanopartículas a sensores ópticos vem despertando um grande interesse para a medição de diferentes parâmetros. É possível destacar alguns trabalhos na literatura referente a sensores de corrente e campo magnético.

(SOUZA *et al.*, 2018) propuseram um sensor de corrente elétrica e campo magnético utilizando o interferômetro Mach-Zehnder em fibras ópticas com nanopartículas de Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) com tamanho médio de cristalito de 72 nm, calcinada a 1000 °C. (ARAÚJO, 2021) desenvolveu um sensor de campo magnético, que também utiliza nanopartículas de NiFe_2O_4 analisando o efeito do tamanho de cristalito de 3,3 nm, 51,9 nm e 74,3 nm, em um interferômetro de Mach-Zehnder em fibras ópticas em diferentes temperaturas 300, 600 e 800 °C.

As características das nanopartículas, como o tamanho de cristalito, influenciam nas medições de campo magnético quando aplicadas em sensor de fibras ópticas, motivaram o desenvolvimento deste trabalho. O trabalho propõe-se usar um sensor de corrente elétrica e campo magnético, usando o interferômetro Mach-Zehnder em fibras ópticas que foram revestida com nanopartículas de (CoFe_2O_4), as quais foram sintetizadas pelo método sol-gel proteico (M, b), as temperaturas de 350, 500 e 800 °C, visando determinar os efeitos do tamanho do cristalito no desempenho do sensor magnético.

1.1 Objetivos

1.1.1 *Objetivo Geral*

O objetivo deste trabalho é analisar o desempenho de sensores de corrente e campo magnético alternado, considerando a estrutura de interferômetro de Mach-Zehnder de fibra óptica com nanopartículas de Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) como elemento sensor.

1.1.2 *Objetivos específicos*

- Averiguar a síntese sol-gel proteico e caracterização de Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) para uma análise do desempenho do sensor.
- Determinar a influência do tamanho de cristalito no desempenho do sensor de fibras ópticas com configuração de MZI por meio dos parâmetros de sensibilidade, precisão e exatidão.
- Analisar o impacto do comportamento do sensor comparando com resultados da literatura, a qual usaram NiFe_2O_4 como elemento sensor.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os tópicos de caracterizações das fibras ópticas, exibindo a base teórica do sensor com foco no Interferômetro de Mach-Zehnder, um estudo referente às propriedades magnéticas e o desenvolvimento de nanopartículas relacionadas ao efeito do tamanho médio do cristalito. Por fim, são apresentados resultados encontrados na literatura sobre sensores de corrente e campo magnético, pelo método de interferência, com interferômetros ou em fibras com multipercursos.

2.1 Fibra Óptica

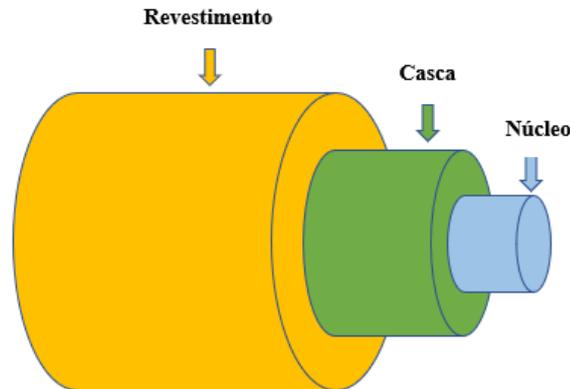
As fibras ópticas são usadas como guias de onda na transmissão de sinais ópticos, onde a propagação da luz nas mesmas é possível devido ao fenômeno de reflexão total da luz, conhecido desde 1854. No entanto, fibras ópticas com revestimento só foram idealizadas a partir de 1950 por Brian O'Brien (HECHT, 1993), porém estas fibras possuíam altas perdas e por isso suas aplicações eram limitadas a pequenas distâncias. Em contrapartida, o desenvolvimento de técnicas de medição óptica a partir dos anos 70 e de fibras ópticas com baixas perdas e alta qualidade para uso em telecomunicações permitiu o avanço significativo das técnicas de sensoriamento.

Uma fibra óptica é composta basicamente de material dielétrico, ou seja, isolante, geralmente plástico ou sílica, com a capacidade de transmitir luz através de uma longa estrutura cilíndrica, opticamente transparente e flexível, de dimensões comparáveis às de um fio de cabelo. Uma fibra óptica é constituída de um núcleo e uma casca Figura 1, onde cada um destes elementos possui índices de refração diferentes, para que a luz se propague, é necessário que o índice de refração do núcleo seja maior que o da casca (LAGE; OLIVEIRA, 2006). Isto faz com que a luz percorra o núcleo refletindo na fronteira com a casca, percorrendo todo o trajeto da fibra.

Outra característica das fibras ópticas é sua classificação em relação ao número de modos guiados em sua estrutura, que podem ser monomodo ou multimodo. A estrutura destes tipos de fibra é ilustrada na Figura 2. A escolha entre esses dois tipos depende da aplicação na qual a fibra óptica será utilizada.

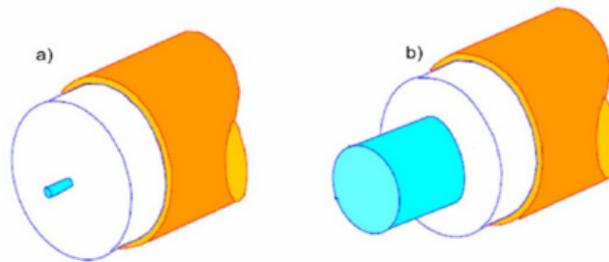
- **Multimodo:** As fibras multimodais permitem a propagação de vários modos guiados, cada um percorrendo um caminho distinto dentro da fibra óptica, sendo que o diâmetro de seu núcleo varia entre $12.5 \mu\text{m}$ e $100 \mu\text{m}$. As fibras multimodo podem ser classificadas em

Figura 1 – Estrutura de uma Fibra Óptica.



Fonte:Próprio Autor

Figura 2 – Tipos de fibras: a) monomodo b) Multimodo.



Fonte: (SANTOS, 2008)

índice de grau e índice gradual de acordo com o tipo de variação radial descrito pelo índice de refração (DUTTON, 1998).

- **Monomodo:** As fibras monomodo possuem um único modo de propagação, ou seja, os raios de luz percorrem um único caminho no interior da fibra. Elas contam com um diâmetro de núcleo entre $1 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$. Em geral apresentam perfil de índice degrau, mas podem possuir perfis mais complexos para que a dispersão cromática seja alterada, tendo uma fabricação mais complexa do que as fibras multimodo, mas apresentam características muito superiores, principalmente em relação à banda passante que é mais larga, possuindo uma baixa atenuação, o que permite uma maior distância de transmissão sem a necessidade do uso de repetidores e amplificadores (RIBEIRO, 2003).

O sinal transmitido por uma fibra sofre alguns fenômenos inerentes a propagação em um meio dielétrico, por exemplo, efeitos não lineares e efeitos lineares. Neste trabalho, o laser opera em uma potência significativamente baixa, então podemos considerar apenas os efeitos de linearidade, que são: dispersão e atenuação. Uma descrição mais detalhada sobre estes efeitos é

apresentada na seção seguinte.

2.1.1 Perdas por conectorização

Geralmente as ligações entre as fibras ópticas são feitas por conectores ópticos, por um alinhamento preciso dos ferrules desses mesmos conectores, porém, o procedimento mais seguro para realizar uma ligação entre duas fibras, especialmente na presença de sinais ópticos, é através da fusão das fibras. Apesar disso, este método pode não ser sempre aplicável, e assim, os conectores por contato físico FC/PC são os mais utilizados nestas situações.

Os conectores FC/PC tem uma superfície polida no formato convexo (Figura 3), o polimento mais comum e utilizado com diversos tipos de fibras multimodo - MM e monomodo - SM. Devido ao acoplamento de duas superfícies planas, ele não possui um desempenho tão rigoroso em perda de retorno, possuindo valores típicos que variam de 30dB à 50dB.

Figura 3 – Conector de Fibra Óptica tipo FC/PC.



Fonte: (THORLABS, 2013)

Alguns conceitos são fundamentais para o entendimento dos conectores ópticos, do funcionamento da conexão e da qualidade na produção desses itens:

- Perda de inserção (IL – Insertion Loss): avalia a quantidade de potência óptica (luz) que é perdida na conexão óptica (medida em dB, decibéis). Deve-se principalmente aos desalinhamentos entre os elementos da fibra e do ferrule ou à inserção de conector ou emenda;

- Perda de retorno (RL – Return Loss): essa medição avalia a quantidade de potência óptica (luz) que retorna à fonte em função de irregularidades na geometria do ferrolho em função do polimento. Resultante da reflexão do sinal em uma descontinuidade da fibra óptica (NEVES, 2018).

Um dos danos mais comuns em relação aos conectores ópticos, deriva da contaminação das suas extremidades, sendo provocado pelo fato de ligar e desligar os conectores, essa contaminação seja devida ao pó ou partículas orgânicas facilmente encontradas na montagem de experimentos ou de redes ópticas. Essas impurezas podem afetar o núcleo da fibra, e agir como centros de absorção do sinal óptico resultando num aquecimento local, o que induz danos permanentes na região do núcleo da fibra, com a consequente degradação do desempenho do conector.

Outro problema frequentemente encontrado em relação ao rendimento das fibras ópticas, são as perdas por curvatura, visto que, as fibras são facilmente dobradas. Essas perdas aumentam muito rapidamente quando um determinado raio de curvatura crítico é atingido. Normalmente, as perdas de dobra aumentam fortemente para comprimentos de onda mais longos, embora a dependência do comprimento de onda seja frequentemente fortemente oscilatória devido à interferência com a luz refletida no limite do revestimento ou na superfície externa do revestimento.

2.2 Sensores Ópticos

Sistemas ópticos são de grande importância para o progresso de novas tecnologias para o século XXI, desempenhando um papel essencial em diversas aplicações como sensores de chuva, distância, velocidade, tensão, temperatura, pressão, entre outras aplicações (NASCIMENTO, 2013).

Sensores ópticos são dispositivos baseados em emissão e detecção de luz que são capazes de detectar e medir diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos. Apesar disso, todos os sensores ópticos possuem a estrutura fundamental comum: fonte de luz, fotodetectores e um componente óptico para guiar a luz (SILVA, 2018).

Embora ainda sofra concorrência de outras tecnologias de sensores consolidadas, tais como sensores eletrônicos, existem sensores ópticos bem sucedidos comercialmente, com tecnologias bem estabelecidas e boa performance (LEES *et al.*, 1996). Além disso, os sensores ópticos apresentam múltiplas vantagens em relação aos seus análogos eletrônicos. Dentre elas

pode-se destacar o baixo ruído, a grande faixa dinâmica, e a preservação da medida no que se refere a erros sistemáticos, uma vez que a medição é feita em um meio isolado do ambiente (HAUS, 2010).

2.2.1 Sensores de fibra óptica

A fabricação de sensores de fibra óptica foi impulsionada pela diminuição dos custos e pelas características intrínsecas das fibras ópticas. Entre essas características, destacam-se a imunidade às interferências eletromagnéticas (EMI), a resistência a altas temperaturas, a elevada sensibilidade e a robustez em relação ao meio envolvente. Esses atributos tornam as fibras ópticas uma escolha atraente para a substituição de sensores tradicionais em diversas aplicações, incluindo a medição de temperaturas, deformações, deslocamentos, pressões, acelerações, entre outros.

A tecnologia dos sensores à base de fibra óptica deve seu desenvolvimento a dois dos mais importantes avanços científicos realizados na década de 60. Esses avanços foram o laser (*Light Amplified by Stimulated Emission*) (1960) e as fibras ópticas (1966). Assim, em 1970, os primeiros experimentos, utilizando lasers e fibras ópticas de baixas perdas, aconteceram na área de telecomunicações (UDD, 2011). Isso foi o ponto de partida para o desenvolvimento de sensores ópticos.

Os sensores a fibra óptica possuem características inerentes que os tornam vantajosos em relação aos sensores eletrônicos tradicionais (UDD; SPILLMAR-JR, 2011). Algumas dessas vantagens são:

- Possuem imunidade à interferência eletromagnética e são estruturas que não conduzem corrente elétrica;
- São capazes de operar em ambientes severos: alta temperatura, alta pressão, e corrosivos;
- Apresentam desempenho excelente, como alta sensibilidade;
- São menores e mais leves;
- Podem operar a longa distância;
- Podem fazer medidas multiplexadas ou distribuídas.

Os sensores podem ser classificados quanto ao local onde a interrogação é realizada, existindo duas classes: sensores extrínsecos e sensores intrínsecos. Os sensores extrínsecos não utilizam a fibra óptica como elemento sensor mas somente como transmissor, realizando o transporte do sinal óptico para o local de sensoriamento, na qual, a luz é guiada pela fibra até

chegar à região em que se deseja realizar o sensoriamento, neste ponto a luz é desacoplada da fibra para o sensor e modulada (KERSEY, 1996). Em seguida a luz é novamente acoplada à fibra e guiada até onde será então processada.

Em relação aos sensores intrínsecos, a fibra óptica funciona como elemento sensor, e não há a necessidade de interromper o feixe de luz. Dessa forma, as perdas ópticas devido às conexões entre fibra e sensor são eliminadas (CULSHAW; KERSEY, 2008). É comum a classificação dos sensores de fibra óptica tendo por base a sua configuração de sensoriamento. Os sensores neste caso são agrupados em três categorias: sensores pontuais, sensores multiponto e sensores distribuídos (KERSEY, 1996). Os sensores à fibra óptica podem ser classificados (quanto à interrogação do sinal) em três categorias básicas: sensores de modulação de intensidade, sensores de modulação de fase e sensores de modulação de frequência.

2.3 Interferômetro de Mach-Zehnder

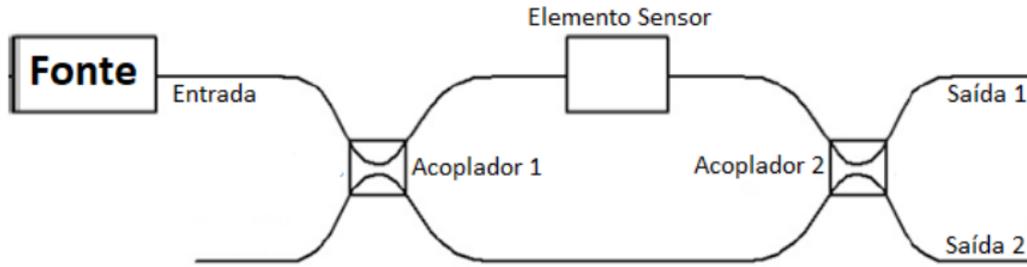
Interferômetros são dispositivos que permitem medir ou comparar comprimentos de onda com grande precisão utilizando franjas de interferência, bem como a determinação de índices de refração de materiais, podendo ser aplicados no ensino sobre o fenômeno de interferência e em várias outras aplicações no campo da física experimental (RICCI *et al.*, 2007).

Existem vários tipos de interferômetros, como por exemplo: o interferômetro de Pohl, de Twyman-Green, de Rayleigh, de Fizeau, de Lummer Gehrcke e também o Interferômetro de Michelson, de Mach-Zehnder, de Fabry-Pérot, de Sagnac, destacando a importância de cada um deles na evolução da Física, tanto experimental quanto teórica, além do papel de cada um na compreensão dos conceitos de interferência no ensino de Física.

O interferômetro de Mach-Zehnder (MZI) foi desenvolvido independentemente pelos físicos Ludwig Mach e Ludwig Zehnder em 1891-92 e o princípio de funcionamento é baseado na divisão da amplitude de onda incidente (AGRAWAL, 2004). O MZI é uma estrutura capaz de causar interferência entre sinais de luz, originando um padrão chamado de interferometria. É possível criar uma estrutura de MZI, conectando-se dois acopladores de fibra óptica em série, como mostra a Figura 4, a qual o Acoplador 1 divide o sinal de entrada em duas partes, estas partes se propagam nos braços de fibra do dispositivo e adquirem deslocamentos de fase diferentes se os braços tiverem comprimentos diferentes. Ao alcançarem o Acoplador 2, elas se recombinam interferometricamente e são transmitidas pelas duas portas de saída.

O MZI na Figura 4 pode ser descrito matematicamente pelas equações 2.1 e 2.2 para

Figura 4 – Interferômetro de Mach-Zehnder.



Fonte: (CAVALCANTE, 2017)

detalhar o sinal óptico de entrada A_0 que é dividido no primeiro acoplador em dois sinais A_1 e A_2 , que se propagam-se pelos braços do MZI,

$$A_1 = \sqrt{A_0} \exp(i\beta_1 L_1 - i\rho_1 \gamma |A_0|^2 L_1) \quad (2.1)$$

$$A_2 = i\sqrt{A_0} \exp(i\beta_2 L_2 - i(1 - \rho_1) \gamma |A_0|^2 L_2) \quad (2.2)$$

na qual, L_1 é o comprimento do braço superior onde está o elemento sensor e L_2 é o comprimento do braço inferior, β_1 e β_2 são as constantes de propagação, ρ_1 e ρ_2 as frações de divisão de potência nos acopladores, γ é o parâmetro de não linearidade da fibra óptica (AGRAWAL, 2001). De maneira análoga ao procedimento para o acoplador, a matriz de transferência para o segundo acoplador do MZI pode ser definida na equação 2.3,

$$\begin{pmatrix} A_3 \\ A_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\rho_2} & i\sqrt{1-\rho_2} \\ i\sqrt{1-\rho_2} & \sqrt{\rho_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

A fração de energia transmitida da porta de barra do MZI é obtida usando $T_b = |A_3|^2 / |A_0|^2$ e é dado por:

$$T_b = \rho_1 \rho_2 + (1 - \rho_1)(1 - \rho_2) - 2[\rho_1 \rho_2 (1 - \rho_1)(1 - \rho_2)]^{1/2} \cos(\theta_L + \theta_{NL}) \quad (2.4)$$

Onde as partes lineares e não lineares da mudança de fase relativa são dadas por:

$$\theta_L = \beta_1 L_1 - \beta_2 L_2 \quad \theta_{NL} = \gamma P_0 [\rho_1 L_1 - (1 - \rho_1) L_2] \quad (2.5)$$

Esta equação pode ser simplificada para um MZI simétrico usando dois acopladores de 3dB de modo que $\rho_1 = \rho_2 = 0,5$. A mudança de fase não linear desaparece para tal acoplador quando $L_1 = L_2$, e a transmissividade da porta da barra é dada como:

$$T_b = \sin^2\left(\frac{\theta_L}{2}\right) \quad (2.6)$$

2.3.1 *Sensor de fibra óptica baseado no interferômetro de Mach-Zehnder*

Um sensor de fibra óptica baseado no MZI consiste em dois braços: um braço de detecção, com uma fibra sensora, e um braço de referência, com uma fibra de referência (Figura 4). A luz proveniente de uma fonte de luz é dividida em dois feixes de intensidade igual por um acoplador direcional, sendo metade da intensidade enviada através da fibra sensora e metade da intensidade enviada através da fibra de referência (SOUZA, 2018). Nesse processo, um dos caminhos precisa ser arranjado de forma que este seja afetado pela perturbação externa que se deseja analisar, por exemplo, o elemento sensor. Após a fibra sensora sofrer uma perturbação externa, a saída tanto da fibra sensora como da fibra de referência é recombinada por um segundo acoplador. Assim, um sinal de interferência entre os dois feixes é formado e detectado pelo fotodetector (YU; YIN, 2002).

Os sensores de fibras interferométricas são, geralmente, construídos usando fibras ópticas monomodo convencionais. Entretanto, a fibra de modo único convencional pode suportar dois modos e podem ocorrer efeitos de polarização ortogonal, como curvatura tornando a fibra birrefringente e podendo alterar a visibilidade da interferência. Portanto, a relação sinal-ruído do sinal de detecção pode ser influenciada por birrefringência.

2.4 Ferritas

2.4.1 *Estrutura cristalina*

As ferritas compreendem uma classe de óxidos de ferro mistos nas quais podem estar presentes em sua estrutura cristalina, juntamente com os íons Fe^{3+} , uma diversidade de cátions divalentes, como por exemplo: Fe^{2+} (Fe_3O_4 – magnetita); Ni^{2+} (NiFe_2O_4 – ferrita de níquel); Cd^{2+} (CdFe_2O_4 – ferrita de cádmio); Mg^{2+} (MgFe_2O_4 – ferrita de magnésio); Co^{2+} (CoFe_2O_4 – ferrita de cobalto); Cu^{2+} (CuFe_2O_4 – ferrita de cobre) e Zn^{2+} (ZnFe_2O_4 – ferrita de zinco).

As ferritas podem apresentar-se em diferentes tipos de ordenamentos cristalinos,

tais como, cúbico, ortorrômbico ou hexagonal, de acordo com o empacotamento dos átomos de oxigênio (SILVA, 2011). As ferritas com estrutura hexagonal ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), também conhecidas como magneto plumbeus, em virtude de suas notáveis propriedades magnéticas, ópticas e elétricas, são largamente aplicadas como materiais cerâmicos avançados para a fabricação imãs permanentes, dispositivos de armazenamento de dados, além de dispositivos eletrônicos que operam em faixas de frequência na região dos gigahertz (GHz) (PULLAR, 2012). Nas ferritas de estrutura ortorrômbica ou hexagonal (GdFeO_3 , SmFeO_3), o cátion divalente geralmente consiste em um íon terra-rara e são amplamente utilizadas em células combustíveis e catálise.

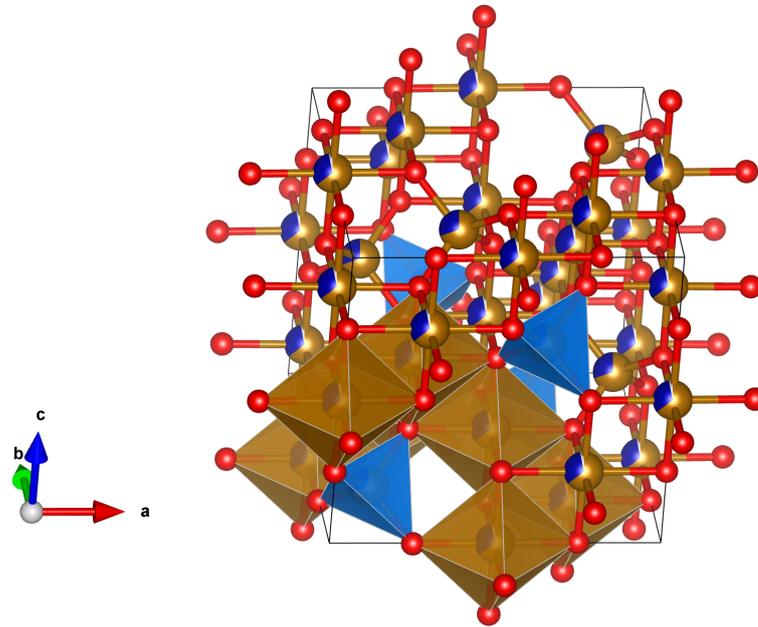
Dentre a classe das ferritas cúbicas, destacam-se as ferritas de metais do bloco *d*, que apresentam estrutura do tipo espinélio (CuFe_2O_4 e ZnFe_2O_4) e espinélio inverso (Fe_2O_3 e CoFe_2O_4), e as ferritas de elementos do bloco *f*, que apresentam estrutura do tipo *garnet* ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) (HAJALILUOU; MAZLAN, 2016).

Ao longo dos últimos sessenta anos, as ferritas de estrutura do tipo espinélio têm despertado grande interesse de diversos setores científicos e tecnológicos devido a sua facilidade de obtenção, elevada estabilidade química e variabilidade de propriedades magnéticas e ópticas de acordo a dimensão do material, bulk ou nanométrica.

Nesta estrutura cristalina, cada cela unitária possui oito grupos AB_2O_4 e pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, que podem apresentar íons disposto nas formas de espinélio normal, no qual os cátions divalentes ocupam oito sítios tetraédricos e os cátions trivalentes ocupam dezesseis sítios octaédricos ou na forma de espinélio inverso, no qual oito cátions trivalentes ocupam oito sítios tetraédricos e os dezesseis sítios octaédricos são ocupados por oito cátions trivalentes e oito cátions divalentes (NAKAGOMI, 2008). A Figura 5 exhibe a estrutura cristalina e a distribuição dos sítios para a estrutura espinélio.

A ferrita de cobalto exhibe uma estrutura espinélio cúbica, normalmente é relatada na literatura como uma ferrita com estrutura cristalina inversa, que possui as coordenações tetraédricas e octaédricas ocupadas por quatro e seis íons O^{-2} , respectivamente. No entanto, é constatado que, na forma de nanopartículas, os íons de Co^{2+} e Fe^{+3} não têm preferência pelos sítios tetraédricos ou octaédricos, apresentando estrutura cristalina predominantemente mista. Variando o método e os parâmetros de síntese é possível controlar a forma e a distribuição de cátions na estrutura cristalina, podendo obter ferritas de espinélio inversas ou mistas (TURTELLI *et al.*, 2012).

Figura 5 – Estrutura espinélio. Os círculos vermelhos representam o oxigênio, os sítios tetraédricos aparecem em amarelo e os sítios octaédricos aparecem em azul.



Fonte: Próprio Autor.

2.4.2 Ferrita de cobalto

As ferritas de cobalto são bastante estudadas em diversas áreas devido às suas propriedades magnéticas como alta coercitividade, magnetização de saturação moderada, dureza mecânica e estabilidade química (RUBIO, 2014). A ferrita de cobalto tem sido utilizada atualmente em diversos campos tecnológicos incluindo a criação de dispositivos com alta capacidade de armazenamento magnético até aplicações na saúde por meio de nanopartículas magnéticas capazes de realizar o carregamento de fármacos otimizando sua absorção e eficácia. Em comparação com outras ferritas, exibe um relaxamento mais lento dos spins e como consequência tem uma melhor resposta magnética $M(H)$ e de magnetização de saturação (M_s) (CALERO-DDELIC; RINALDI, 2007). Além disso, apresenta ferrimagnetismo (magnetização remanescente) devido ao alinhamento antiparalelo de spins de diferentes magnitudes. Essas características a tornam excelente candidata para utilização em ímãs permanentes, meios de gravação e fluidos magnéticos (VENTURINI, 2015).

As Ferritas de Cobalto apresenta estrutura espinélio invertida ou mista e pode ser representado pela fórmula: $(CO_x Fe_{(1-x)})^A [CO_{(1-x)} Fe_{(1+x)}]^B O_4$, onde x é a posição dos íons de cobalto nos sítios tetraédricos (sítio A) (JAUHAR *et al.*, 2016). A ferrita de cobalto é um material

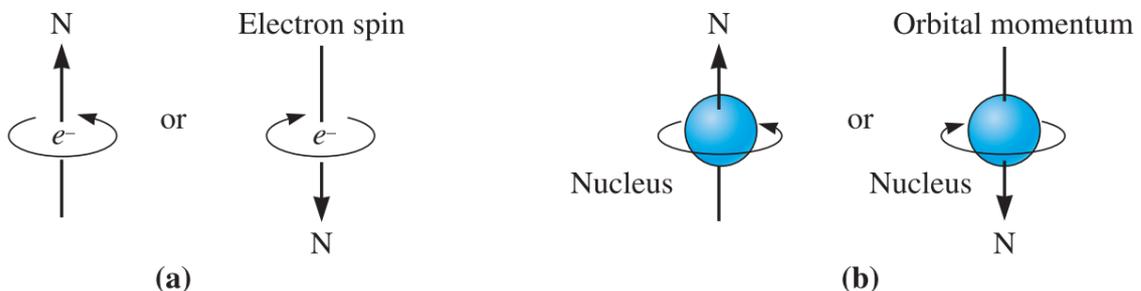
magneticamente duro, ela se destaca por possuir alta anisotropia magnetocristalina ($K_2=20 \times 10^5$ ergs/cm³), alta coercividade ($H_c= 750-980$ Oe), magnetização de saturação moderada ($M_s=80$ emu/g) e alta temperatura de Curie (520 °C). Ela também apresenta boa resistência mecânica e alta estabilidade química (GUZIK *et al.*, 2017).

Diferentes resultados relacionados às propriedades de nanopartículas de ferrita de cobalto são encontrados em outras referências (KUMAR *et al.*, 2013). Isto se deve a alta sensibilidade de suas propriedades físicas ao processo de síntese utilizado. Diferentes técnicas já foram reportadas em sua produção, tais como: coprecipitação química, condensação por evaporação, reação de combustão, rota aerossol, etc. Apesar da variedade de técnicas, nem todas apresentam controle no tamanho das nanopartículas, propriedade crucial a várias aplicações (FRANCO *et al.*, 2007). Dentre as técnicas apresentadas, o método sol-gel, na qual, será usado neste trabalho.

2.5 Propriedades magnéticas

Os diversos tipos de comportamentos magnéticos apresentados pelos materiais têm origem nas suas interações em nível atômico dos elementos constituintes e estruturas cristalinas. O momento magnético de um átomo vem de dois pontos principais: do momento de dipolo angular magnético orbital e do momento angular magnético gerado pelo spin dos elétrons como mostrado na Figura 6, o momento magnético de um átomo é a soma vetorial de todos os momentos angulares dos elétrons (de spin e orbital) (FARIA; LIMA, 2005).

Figura 6 – Momentos Magnéticos de Spin (a) e Orbital (b).



Fonte: (ASKELAND *et al.*, 2010)

Essa soma pode gerar dois resultados: os momentos podem estar orientados de tal forma que se cancelem mutuamente, fazendo com que o átomo não apresente um momento magnético líquido. Materiais que não apresentam momentos magnéticos líquidos são chamados

de diamagnéticos. O outro resultado é um cancelamento parcial dos momentos dos elétrons, de modo que o átomo, e o material em geral, apresentará algum tipo de interação magnética. Nesse caso, a interação apresentada pelo material pode ser paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo ou ferrimagnetismo.

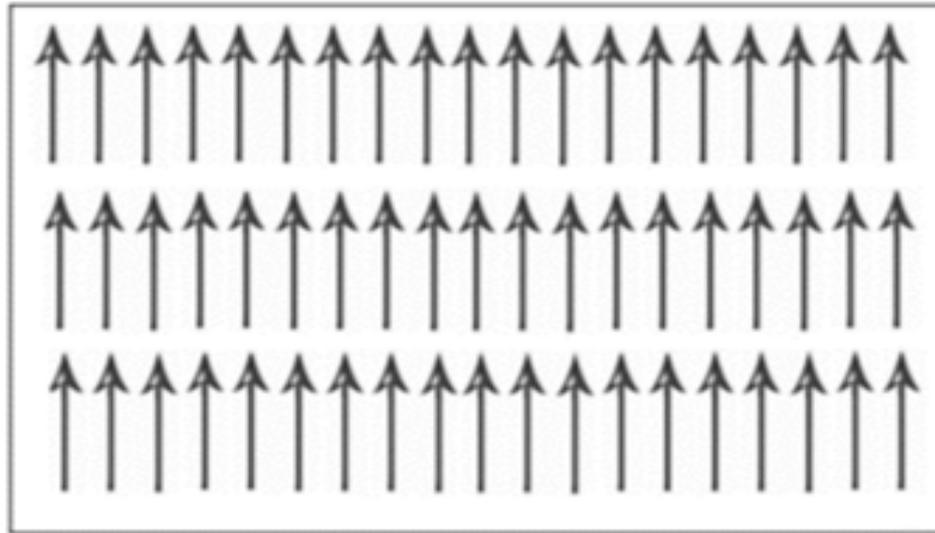
Alguns exemplos de materiais com forte magnetismo são o ferro, alguns aços e o mineral magnetita que ocorre naturalmente. O interessante é que apesar de apresentarem forte magnetismo, os materiais são diferentes quanto ao seu comportamento diante de um campo magnético, podendo ser influenciados em maior ou em menor grau. Diante disso é possível diferenciar certos fenômenos magnéticos, como o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo:

Materiais Diamagnéticos: são aqueles em que os momentos se alinham de forma a se anularem mutuamente, de modo que o material não produz um campo magnético próprio. Quando submetidos a um campo externo, os momentos tendem a se alinhar de forma contrária ao campo aplicado, gerando uma espécie de magnetização negativa. A tendência destes materiais é de se afastarem das regiões onde o campo magnético externo for mais forte.

Materiais Paramagnéticos: são aqueles que apresentam campo magnético próprio, porém, possuem susceptibilidades magnéticas comparáveis aos diamagnéticos. Esse fato faz com que mesmo na presença de um campo externo, os paramagnéticos não sejam capazes de produzir fortes campos próprios. Tais momentos individuais, tendem a se alinhar com o campo externo reforçando-o. Este efeito é em geral fraco quando comparado com as forças de movimento térmico, no entanto o paramagnetismo é sensível à temperatura onde os efeitos de desarranjo das colisões é menor, tendo assim um efeito de alinhamento mais forte quanto mais baixo for a temperatura.

Materiais Ferromagnéticos: são aqueles que apresentam comportamento similar aos paramagnéticos: elétrons desemparelhados e campo magnético próprio. Nos ferromagnéticos, as susceptibilidades magnéticas variam de centenas a milhares de vezes maiores do que nos paramagnéticos. Estes materiais possuem elétrons desemparelhados nas últimas camadas e são capazes de produzir campos magnéticos quando estimulados por um campo externo, e após a retirada do campo externo, manter certa magnetização. Quando na presença de um campo externo, os domínios magnéticos de um ferromagnético tendem a se alinhar, produzindo um campo cada vez mais forte, até ser atingido o ponto de saturação, onde todos os domínios magnéticos são alinhados. Esse ponto é conhecido como magnetização de saturação (M_s), a

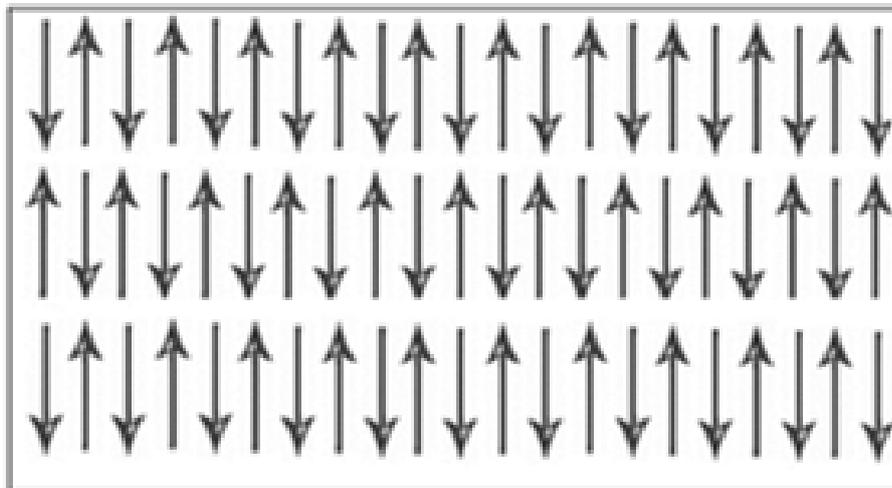
Figura 7 – Representação de materiais ferromagnéticos.



Fonte: (ASKELAND *et al.*, 2010)

magnetização máxima que o material pode alcançar (ASKELAND *et al.*, 2010). Os materiais Ferromagnéticos são aqueles cuja organização dos spins ocorre paralelamente como na Figura 7.

Figura 8 – Resentação de materiais antiferromagnéticos.

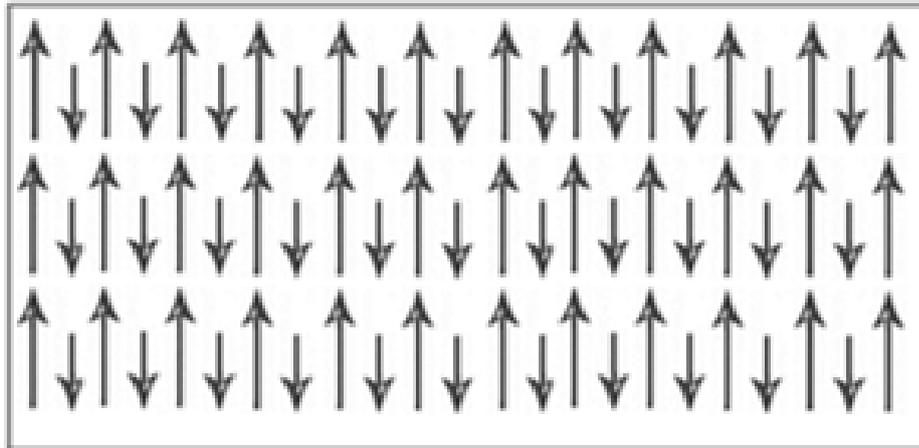


Fonte: (ASKELAND *et al.*, 2010)

Materiais Antiferromagnéticos: são aqueles que apresentam seus íons alinhados de forma antiparalela, de modo que há um cancelamento total dos momentos magnéticos. Na presença de um campo externo esses materiais não se magnetizam. A Figura 8 ilustra a disposição dos momentos magnéticos em relação ao fluxo de indução de materiais antiferromagnéticos (CAMEJO, 2017).

Materiais Ferrimagnéticos: Materiais ferrimagnéticos exibem uma magnetiza-

Figura 9 – Representação de materiais ferrimagnéticos.

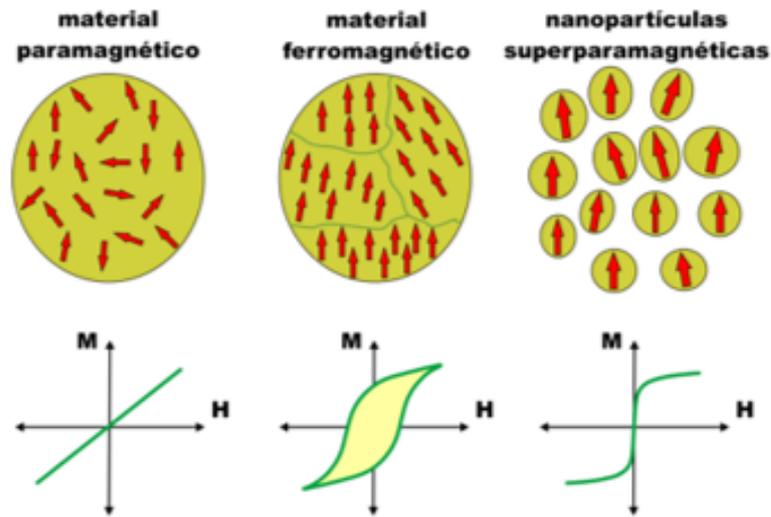


Fonte: (ASKELAND *et al.*, 2010)

ção permanente. As características magnéticas dos ferrimagnetos e dos ferromagnetos são semelhantes, a distinção reside na fonte dos momentos magnéticos. Os momentos de dipolo magnético dos íons estão em sentidos opostos, mas diferentemente dos antiferromagnéticos possuem magnitudes distintas o que permite a permanência do estado magnético, conforme a Figura 9.

Superparamagnetismo: Esse fenômeno foi introduzido por Bean e Livingston em 1959, com vistas a descrever o comportamento magnético de partículas magnéticas de dimensões na escala nanométrica. Nessa escala, existem efeitos de tamanho, de confinamento e de superfície que influenciam as propriedades magnéticas das nanopartículas. Na suposição inicial, considerou-se que os momentos magnéticos no interior de uma partícula se movimentam coerentemente, apontando na mesma direção mediante a aplicação de um campo magnético externo, ou seja, o momento magnético total pode ser representado por meio de um único vetor clássico de magnitude $\mu = \mu_{at}N$, onde μ_{at} é o momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos na partícula (BARBOSA, 2012). A redução de tamanho da nanopartícula considerada monodomínio é suficiente para que o seu momento magnético não fique estável no eixo magnético preferencial durante um tempo típico de medida. Dependendo do tamanho da partícula, a energia térmica pode ser suficiente para que o momento magnético oscile em diferentes direções, assumindo um comportamento superparamagnético (Figura 10), com maior magnetização. Isso pode ser definido pela estrutura da partícula e a forma da superfície (ARAÚJO, 2021).

Figura 10 – Figura esquemática mostrando as orientações dos momentos magnéticos em materiais com comportamento paramagnético, ferromagnético e superparamagnético.



Fonte: (FONTANIVE *et al.*, 2014)

2.6 Método sol-gel protéico

O método sol-gel proteico é um método usado na síntese de nanopartículas de óxido, bem como ligas magnéticas com alto grau de estabilidade química. Esta rota de síntese difere da Sol-Gel convencional pela utilização de um precursor orgânico, no caso a proteína presente na gelatina (DIAS, 2015). O método sol-gel protéico é uma variação do método sol-gel. A fase sol é a suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido e a fase gel é uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida em seus interstícios (M, b).

A ideia surgiu através do uso da água de coco, pelo fato de haver uma grande concentração de proteína e açúcar na sua composição. Através de vários estudos e fazendo uma analogia com resultados obtidos, a gelatina comestível está sendo usada como uma rota para obtenção dessas nanopartículas uma vez que, assim como a água de coco, ela também possui concentrações bastante significativas de proteínas (M, a). A gelatina é composta basicamente de 84% a 90% de proteína, 8% a 12% de água e de 2% a 4% de sais minerais. De acordo com a fabricante, a gelatina comestível é um alimento natural extraído de pele (suínas e bovinas) e ossos bovinos. A fabricação da gelatina é essencialmente feita da proteína (colágeno). O colágeno por sua vez é uma escleroproteína ou uma proteína fibrilar (proteína longa e filamentosa) que se constitui de aproximadamente 1050 aminoácidos (LIMA, 2011).

A gelatina é uma mistura de vários aminoácidos que se interagem por meio de ligações peptídicas com outras cadeias de aminoácidos através de ligações de hidrogênio dando origem a uma estrutura chamada de tripla hélice. A cadeia polimérica da gelatina é composta basicamente por 18 aminoácidos, dos quais os de maior concentração são: a glicina e a prolina.

O método sol-gel protéico consiste, inicialmente, na dissolução da gelatina em água sob constante agitação. Nesse momento, ocorre o desarranjo da estrutura da gelatina, que antes era mantida através das ligações de hidrogênio e interações entre os grupos R (amina e ácido carboxílico) dos aminoácidos constituintes. Em seguida, adicionam-se os sais metálicos na solução de gelatina em proporção estequiométrica. A partir daí ocorreram interações entre os íons metálicos e os grupos reativos da estrutura da gelatina (NOGUEIRA, 2013). A partir da utilização do método sol-gel protéico foram sintetizados filmes, pigmentos e nanocompósitos.

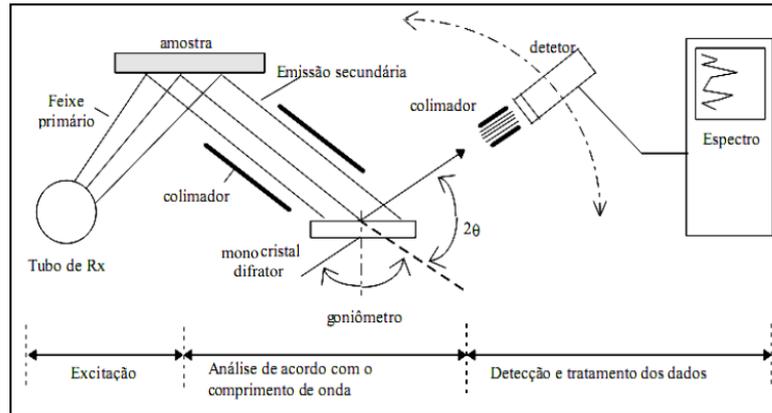
2.7 Espectrometria por Fluorescência de raios X

A análise espectrométrica por fluorescência de raios-X (EFRX), tem fins qualitativos ou quantitativos se baseando em medições das intensidades dos raios-X característicos, emitidos pelos elementos que constituem a amostra quando excitada. A amostra é irradiada por um espectro contínuo de raios X que causa a emissão de fluorescência (SANTOS *et al.*, 2013).

A Fluorescência de raios X (FRX) é um método não destrutivo para análise da constituição química de sólidos e líquidos, essas amostras são devidamente preparadas e expostas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra, a qual acontece um deslocamento de um elétron das camadas mais internas do átomo. Posteriormente, outro elétron de uma das camadas mais externas, substitui o elétron perdido, liberando energia na forma de raios-X irradiados em comprimento de onda, sendo característicos de cada elemento, de intensidade proporcional à concentração (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Na espectrometria por dispersão em comprimento de onda FRX, os fótons de raios X emitidos por um determinado elemento são selecionados por um monocristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda (λ), obedecendo à lei de Bragg na Equação 2.7 O diagrama esquemático pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 – Diagrama esquemático de um espectrômetro por FRX convencional.



Fonte: (LIMA, 2011)

2.8 Difração de Raios-x

A virada do século XIX para o século XX foi marcada por um turbilhão de descobertas e novos desenvolvimentos na Física. Neste período desenvolveram-se a Física Quântica, a Física Nuclear e a Teoria da Relatividade, todas baseadas em uma série de experimentos que culminaram com grandes descobertas e trouxeram para a humanidade uma nova visão da natureza, possibilitando um progresso científico-tecnológico-filosófico sem precedentes. Nos anos de 1895, muitos físicos trabalhavam com um aparelho chamado válvula de Hittorf. Eles estudavam a emissão de raios catódicos tentando descobrir suas propriedades. (GONÇALVES, 2011).

A descoberta dos raios X ocorreu em 1895, enquanto o físico Wilhelm Conrad Roentgen estudava tubos de raios catódicos. Roentgen, a fim de bloquear raios visíveis provenientes do tubo, isolou-o dentro de uma caixa de papelão preto. No entanto, ele observou um fenômeno: uma placa coberta de platinocianeto de bário, distante do tubo, estava iluminada em fluorescência. Tal fluorescência não poderia ser causada pelos raios catódicos, já que estes se propagam no ar por poucos centímetros. Além do mais, os raios viajavam em linha reta e não sofriam influência pela presença de um campo magnético e, ainda, não foi possível verificar fenômenos de refração e interferência, normalmente associados a ondas. Devido, então, a sua origem desconhecida, Roentgen deu a estes raios o nome, até então provisório, de raios X (CARUSO; OGURI, 2016).

Roentgen verificou o poder de penetração desses raios e compreendeu que eles eram provenientes dos raios catódicos colidindo com as paredes de vidro do tubo. Os raios X, apesar de bloqueados por finas folhas metálicas, possuem poder de penetração em materiais como a

madeira, por exemplo, muito maior do que qualquer outra onda eletromagnética. Foi justamente esta característica que tornou possível a utilização dos raios X na medicina, pouco tempo após a publicação do primeiro artigo de Roentgen (CARUSO; OGURI, 2016).

Desse modo, só por volta de 1912 foi possível a realização de difração dos raios X e, portanto, a confirmação de que os raios X são uma forma de radiação eletromagnética. Como estes raios possuem comprimento de onda da ordem de 0,1 nm, o alemão Max von Laue propôs utilizar uma estrutura cristalina como rede de difração, sob afirmação de que a distância entre os átomos de um cristal é da ordem do comprimento de onda dos raios X. Cerca de um ano mais tarde, William L. Bragg desenvolveu uma analogia simples para analisar o fenômeno de difração por um cristal. Esta técnica proposta por Bragg tornou-se importante pois, a partir dela, foi possível ser feita a caracterização precisa das estruturas de sólidos cristalinos (TIPLER; LLEWELLYN, 2014).

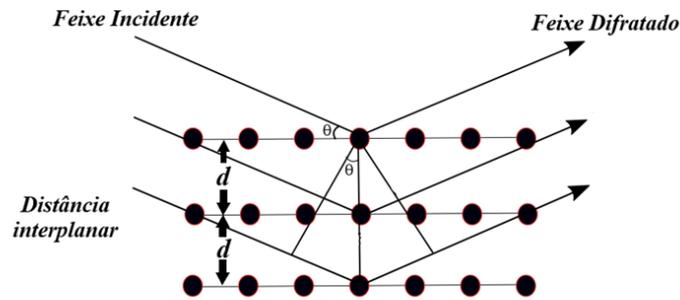
O mundo inteiro se voltou para a descoberta dos raios X. Os maiores cientistas da época como Boltzmann, Stokes, Poincaré, Lord Kelvin e outros reconheceram o valor da descoberta e sua importância para o progresso da ciência. Roentgen foi agraciado com o prêmio Nobel de Física em 1901. A comunidade médica, no intervalo de apenas um ano passou a utilizar chapas radiográficas como auxílio nos diagnósticos. Este tipo de investigação contribuiu significativamente para a elucidação da estrutura de dupla hélice do DNA. Hoje, com o advento da nanociência, os raios X ainda continuam sendo uma ferramenta indispensável na caracterização destas estruturas.

2.8.1 Os fundamentos da difração de raios X

A identificação de fases cristalinas é realizada através da técnica de difração de raios X. Esta análise indica a presença de uma ou mais fases constituintes de um material bem como a ausência das mesmas. Os raios X são incididos sobre a estrutura de um cristal e são difratados. O fenômeno ocorre principalmente, quando o comprimento de onda da radiação incidente possui a mesma ordem de grandeza das distâncias inter atômicas do cristal. Os raios X difratados podem sofrer interferência destrutiva e construtiva, sensibilizando um detector para formar um padrão de difração (CULLITY; STOCK, 2014).

A Figura 12 ilustra um esquema da geometria que fundamenta a lei de Bragg. Vemos que a diferença de caminho entre os feixes que interagem com planos adjacentes é dada por $2d\sin\theta$. Esta diferença de caminho percorrido pelos feixes será responsável por provocar

Figura 12 – Esquema do fenômeno da difração para os planos cristalinos hkl .



Fonte: (SILVA, 2018)

interferências construtivas ou destrutivas. Haverá interferência construtiva quando a diferença de caminho entre os feixes for um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X (CULLITY, 2001). Portanto, podemos escrevemos a lei de Bragg como:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.7)$$

Onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ e λ é o comprimento de onda dos raios X.

2.8.2 Refinamento estrutural

Os padrões de difração de raios X são obtidos através do método de refinamento Rietveld. O método permite a determinação precisa dos parâmetros de rede, das posições atômicas e ângulos interatômicos, do volume da cela unitária, da ocorrência de orientação preferencial, e o cálculo de tamanho de cristalito e microdeformação. Durante o refinamento, os parâmetros relacionados à estrutura cristalina e à função de perfil dos picos de difração são ajustados, o último permite a obtenção de informações microestruturais da amostra (RIETVELD, 1969).

O refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais é obtido a partir da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas para cada ponto do padrão de difração da amostra. Esse método precisa previamente da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas. A quantidade a ser minimizada é mostrada na equação 2.8 (YOUNG, 2002).

$$S_y = \sum_i w_i (Y_{(obs)i} - Y_{(calc)i})^2 \quad (2.8)$$

Onde $(Y_{(obs)i})$ e $(Y_{(calc)i})$ são, respectivamente, as intensidades observadas (ou experimental) e a calculada para cada ponto i da medida, e w_i é o peso para cada ponto i , sendo $w_i = 1/Y_{(obs)i}$.

A intensidade calculada $Y_{(calc)i}$ é dada pela equação:

$$Y_{(calc)i} = \Phi_{rsi} \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_h J_{h\Phi} L_{ph\Phi} |F_{h\Phi}|^2 G_{h\Phi} a_{h\Phi} P_{h\Phi} + Y_{0i} \quad (2.9)$$

Onde:

- i. Φ_{rsi} é a rugosidade superficial;
- ii. S_{Φ} é o fator de escala;
- iii. $J_{h\Phi}$ é a multiplicidade da reflexão;
- iv. $L_{ph\Phi}$ é o fator de Lorentz e de Polarização;
- v. $F_{h\Phi}$ é o fator de estrutura;
- vi. $G_{h\Phi}$ é a função perfil;
- vii. $a_{h\Phi}$ é a função para corrigir a assimetria;
- viii. $P_{h\Phi}$ é a função para corrigir a orientação preferencial;
- ix. Y_{0i} é a intensidade da linha base no i -ésimo passo do goniômetro

Os principais parâmetros refináveis na amostra são: parâmetros de rede $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$; posições atômicas (x, y, z) ; fator de ocupação; deslocamentos atômicos (ARAÚJO, 2021). Este método tem como objetivo ajustar os parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos pela difratometria da amostra. Os parâmetros estruturais, tais como: posições atômicas, parâmetros térmicos (isotrópico e anisotrópico) e parâmetros instrumentais, deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal e orientação preferencial, utilizando algumas funções perfis, que estão relacionadas ao cálculo da largura meia-altura do pico (Full Width at Half Maximum - FWHM). E essa largura está associada diretamente ao tamanho da partícula.

2.8.3 O Cálculo Do Tamanho Do Cristalito (*Tamanho de Domínio Coerente*)

2.8.3.1 Equação de Scherrer e os gráficos de Williamson-Hall

Os picos de difração de raios X para uma amostra, possuem uma certa largura. Vários efeitos podem contribuir para que um pico de difração de raios X torne-se alargado. Dentre estes efeitos o mais conhecido é o tamanho do cristal. O físico suíço Paul Scherrer (1890-1969), foi o primeiro a estudar a relação entre o tamanho de partícula (ou grão) e diferença do tamanho de cristalito (AZAROFF *et al.*, 1959). A maneira mais conhecida (e aplicada por pesquisadores) de se calcular o tamanho de uma partícula é através da conhecida equação de Scherrer estabelecida em 1918 (AZAROFF *et al.*, 1959).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.10)$$

Onde, k é uma constante que vai depender do formato das partículas e da direção cristalográfica, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β é a largura meia altura e D é o tamanho médio dos cristalitos.

Além da equação de Scherrer, outros métodos podem ser usados para obter os tamanhos de cristalito, tais como, gráficos de Williamson-Hall (HALL, 1949). Segundo o tratamento feito pelos pesquisadores Williamson e Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953), os padrões de difração têm as larguras dos picos afetadas não só pelo tamanho de cristalito, mas também pela microdeformação da rede. No gráfico de Williamson-Hall é possível separar os efeitos e determinar um tamanho de partícula bem como um valor para a microdeformação dos cristais. Neste método supõe-se que tanto o tamanho de partícula quanto a microdeformação contribuem para o alargamento dos picos de difração com perfis descritos por funções gaussianas e lorentzianas (WILLIAMSON; HALL, 1953).

Portanto, Williamson e Hall obtiveram a equação:

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin\theta \quad (2.11)$$

Nota-se que a Equação 2.11 é equivalente a equação de uma reta, com coeficiente linear k/D e coeficiente angular 4ϵ . Em outras palavras, após gerar o gráfico de Williamson-Hall, é possível extrair o tamanho médio de cristalito para um conjunto de picos de difração e ainda

quantificar a microdeformação da amostra. Considera-se ainda que, quanto mais próximos de uma reta estiverem os pontos experimentais, mais homogênea será a amostra. Da qual, temos que ε será o nível de microdeformação da amostra analisada, D é o tamanho médio dos cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e β é a largura meia altura (FWHM) do pico de difração na posição angular 2θ .

No entanto, uma correção experimental deve ser realizada para o parâmetro β , pois os erros podem ser introduzidos pelo equipamento de medidas, quando não for calibrado adequadamente. Esta correção é introduzida pela equação 2.12, onde β_i é a largura à meia altura do pico de difração de uma amostra de referência utilizada (padrão NIST) na calibração do equipamento e β_0 é a largura à meia altura do pico do padrão de difração experimental.

$$\beta^2 = \beta_0^2 - \beta_i^2 \quad (2.12)$$

Esta correção é feita usando a equação 2.12 quando a interpolação dos picos de difração é realizada através de uma função Gaussiana. Para uma interpolação por uma função Lorentziana (Cauchy) usa-se geralmente a equação 2.13, enquanto quando não se têm evidências claras da natureza do pico usa-se a equação 2.14 (CAMEJO, 2017).

$$\beta = \beta_0 - \beta_i \quad (2.13)$$

$$\beta = \sqrt{(\beta_0 - \beta_1) \sqrt{(\beta_0^2 - \beta_1^2)}} \quad (2.14)$$

2.8.3.2 Método do Size-Strain Plot (SSP)

Diferentemente do método gráfico de Williamson-Hall, o método gráfico do Size Strain Plot – SSP assume que o perfil dos picos de difração é a convolação de duas funções gaussianas. No método SSP, não se calcula a microdeformação para cada direção cristalográfica, no lugar disso calcula-se uma microdeformação (Raiz quadrada média – *rms*), baseado no valor médio *rms* de uma função gaussiana (MANIAMMAL *et al.*, 2017). Assim, pelo método do SSP temos a equação:

$$\frac{(d\beta \cos\theta)^2}{\lambda^2} = \frac{k}{D} \frac{d^2\beta \cos\theta}{\lambda} + 2\pi\langle\varepsilon\rangle^2 \quad (2.15)$$

onde d é a distância interplanar e ε é a microdeformação. Plotando o gráfico de $(d\beta\cos\theta)^2$ versus $d^2\beta\cos\theta$, o tamanho do cristalito e a microdeformação podem ser obtidos da inclinação e da interceptação no eixo y, respectivamente.

2.8.4 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

As propriedades magnéticas podem ser medidas com um equipamento que tem como característica fazer uma amostra vibrar em um campo magnético. Tal equipamento é conhecido como magnetômetro de amostra vibrante (VSM), foi desenvolvido por S. Foner em 1955. O VSM é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pela sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento (SAMPAIO *et al.*, 2000).

São necessários para o funcionamento do magnetômetro de amostra vibrante dispositivos tais como: Fonte geradora de corrente; Amplificador Lock-in; Eletroímã; Bobinas de detecção; Sistema de vibração da amostra; Sistema de refrigeração; Bomba de vácuo e computador. O objetivo geral de um magnetômetro é obter magnetização de uma amostra que está sendo analisada na presença de campo magnético aplicado (H).

2.8.5 Espectroscopia Mössbauer

Em 1957 Rudolf Mössbauer, durante o seu doutorado, efetuava medidas da vida média no nível de 129 keV do ir-191. Ao abaixar a temperatura para reduzir a seção de choque de absorção gama, observou que esta aumentava. Este resultado inesperado, que foi por ele corretamente interpretado, ficou conhecido como “absorção ressonante nuclear sem recuo” ou simplesmente “efeito Mössbauer”, e lhe valeu o prêmio Nobel de Física em 1961. Mössbauer fez uma descoberta que permitiu o uso de razões extremamente pequenas entre a largura e a energia dos primeiros estados excitados com um espectrômetro de altíssima resolução (EISBERG; RESNICK, 1979).

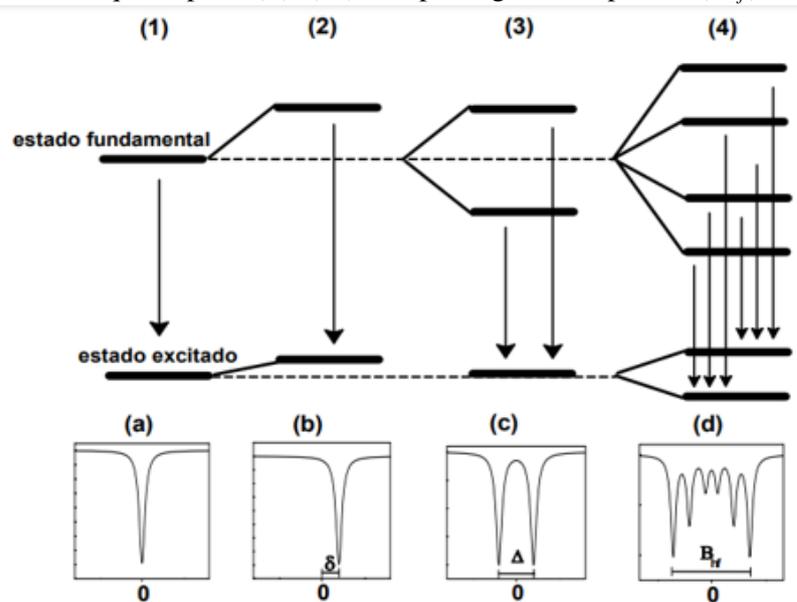
A espectroscopia Mössbauer é uma técnica nuclear muito poderosa capaz de se obter informações precisas sobre a estrutura, o ambiente químico e sobre o magnetismo dos materiais compostos de ferro, tudo isso graças ao efeito Mössbauer, esta é uma técnica de altíssima resolução para estudar as interações hiperfinas característico de cada matéria.

Mössbauer mostrou que um núcleo em um material sólido pode emitir e absorver raios- γ sem recuo. Quando o núcleo pertence a uma matriz sólida, o mesmo faz parte de uma

rede, não podendo mais ser tratado como isolado e livre. Nesta situação, a energia de recuo pode ser inferior a menor energia vibracional da rede, e assim os raios- γ podem ser emitidos sem perda considerável de energia devido ao recuo do núcleo. Uma vez que a probabilidade de um evento de recuo livre depende da energia do raio- γ nuclear, o efeito Mössbauer é restrito a certos tipos de isótopos com baixos estados excitados. Esta probabilidade também depende da temperatura e das propriedades vibracionais do sólido em que o núcleo está situado (UNZUETA *et al.*, 2017).

A quantidade de energia de um fóton emitido ou absorvido depende da posição dos níveis de energia nuclear. Esses níveis são alterados pelas interações do núcleo com elétrons e íons que o cercam. A Espectroscopia Mössbauer é usada para medir essas alterações de posições de níveis de energias e a partir disso deduzir informações sobre vizinhanças dos núcleos dos átomos na rede (REIS, 2014).

Figura 13 – Esquema das interações hiperfinas em espectroscopia Mössbauer. (1a) Núcleo livre. (2b) Deslocamento isomérico (δ). (3c) Desdobramento quadrupolar (Δ). (4d) Campo magnético hiperfino (B_{hf}).



Fonte: (REIS, 2014)

As principais interações hiperfinas que podem ser observadas na espectroscopia Mössbauer são:

- i. Interação do Monopolo Elétrico ou Deslocamento Isomérico (δ) origina-se da interação coulombiana da distribuição de carga no núcleo sobre o raio do núcleo no seu estado fundamental e no estado excitado, a magnitude desse deslocamento depende da densidade

de carga eletrônica no núcleo absorvedor.

- ii. Interação de Quadrupolo Elétrico ou Deslocamento Quadrupolar (ΔQ) resulta da interação entre o gradiente de campo elétrico no núcleo e o momento de quadrupolo elétrico do próprio núcleo, que ocorre devido a um desvio na simetria dos íons da rede e seus respectivos elétrons.
- iii. Interação de Dipolo Magnético ou Deslocamento Magnético (H_{hf}) esta interação acontece devido ao momento angular intrínseco das partículas nucleares (spin), na presença de um campo magnético ocorre o efeito Zeeman para os estados nucleares, ou seja, o desdobramento de níveis de energia com diferentes valores de spin (OVCHINNIKOV, 2006). Essa interação é responsável pelo aparecimento do desdobramento magnético cuja magnitude é proporcional ao campo magnético hiperfino (B_{hf}) experimentado pelo núcleo. Esse campo pode ter origem na própria esfera eletrônica atômica ou ser externamente aplicado na amostra (REIS, 2014) a (Figura 13)

O esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer é bastante simples. Consideremos que a amostra seja um material sólido e que os átomos que compõem a rede do cristal estejam em vibração (fônons), uma fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor que executa um movimento oscilatório longitudinal.

2.9 Sensores ópticos de medição de campo magnético

A seguir são apresentados uma pesquisa de alguns trabalhos encontrados na literatura, relacionado a sensores ópticos MZI no estudo de medição de corrente e campo magnético, ou outros métodos que apresentaram uma metodologia parecida com a que está sendo proposta neste trabalho.

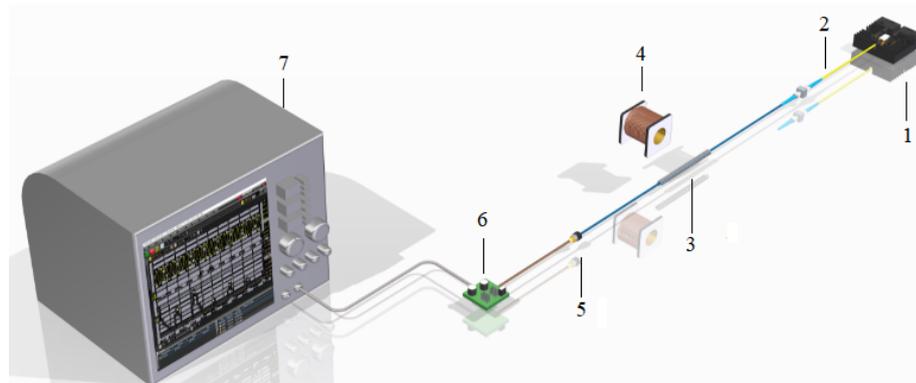
Um sensor que foi baseado nos princípios de interferometria, foram propostos pelos autores (SOUZA, 2018), um sensor de corrente e campo magnético usando o Interferômetro MZI em fibras ópticas com nanopartículas magnéticas (NiFe_2O_4), com tamanho médio de cristalito de 72 nm, as nanopartículas foram revestidas em um dos braços do sensor, na qual a fibra oscilava com uma aplicação de um do campo magnético crescente, posteriormente observando o sinal de saída do sensor. O sensor teve uma faixa de detecção do campo magnético variando de 0,74 mT a 2,14 mT.

(ARAÚJO, 2021), analisa o desempenho do sensor magnético utilizando o MZI, observando o efeito do tamanho de cristalito de nanopartículas de NiFe_2O_4 (3,3, 51,9 e 74,3 nm.)

em diferentes temperaturas (300, 600 e 800°C) respectivamente, ARAÚJO. 2021 verifica os parâmetros de sensibilidade, precisão e exatidão para os diferentes tamanhos de nanopartículas, apresentando assim, que a resposta do sensor abrange uma linearidade entre 87,6 % e 99,2%, e um valor de sensibilidade para os diferentes tamanhos de partículas que variou entre 1,31 dB/mT e 2,49 dB/mT, mostrando que a sensibilidade do sensor aumenta com a magnetização da nanopartícula.

(MAIA, 2020) apresenta um sensor de campo magnético utilizando fibra óptica, baseando-se em efeitos de interferência multimodal, cuja fibra MM (Mutimodo) foi revestida com aço carbono Figura 14. O sensor mostra um comportamento crescente em relação ao sinal de saída. Duas sensibilidades foram encontradas ao posicionar a bobina em 2 cm e 4 cm em relação a fibra MM, cujos valores variaram entre 78,13 mV/mT e 79,80 mV/mT. A sua sensibilidade foi equivalente a uma faixa de campo de 4,49 a 12,57 mT, sendo que o crescimento da potência em função ao campo possuía um comportamento logarítmico. No entanto, a faixa de campo total medida foi de 1,46 à 13,89 mT.

Figura 14 – Configuração do sensor com fibra multimodo. Descrição: 1 – Laser Borboleta; 2 – Fibra monomodo; 3 – Fibra multimodo com aço carbono; 4 – Bobina; 5 – Fotodiodo; 6 – Circuito eletrônico; 7 – Osciloscópio.

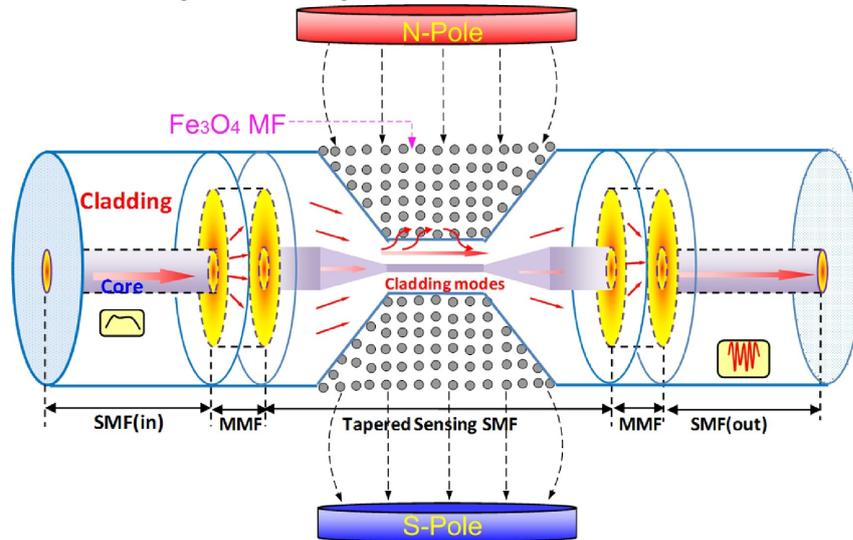


Fonte: (MAIA, 2020)

Um interferômetro Mach-Zehnder de fibra óptica foi proposto por (CHEN et al., 2018) para ser feito uma medida de campo magnético, mostrado na Figura 15. O dispositivo contém uma estrutura em sanduíche em linha, isto significa uma estrutura multimodo, monomodo e multimodo (MSM) que é selada em um tubo com um fluido magnético (FM). O diâmetro da fibra monomodo é reduzido para 4,2 μm , o que melhora efetivamente o acoplamento e o desacoplamento dos modos de revestimento à radiação e aumenta a sensibilidade do interferômetro à

alteração do índice de refração no FM.

Figura 15 – Diagrama da estrutura da fibra SNS.



Fonte (CHEN *et al.*, 2013)

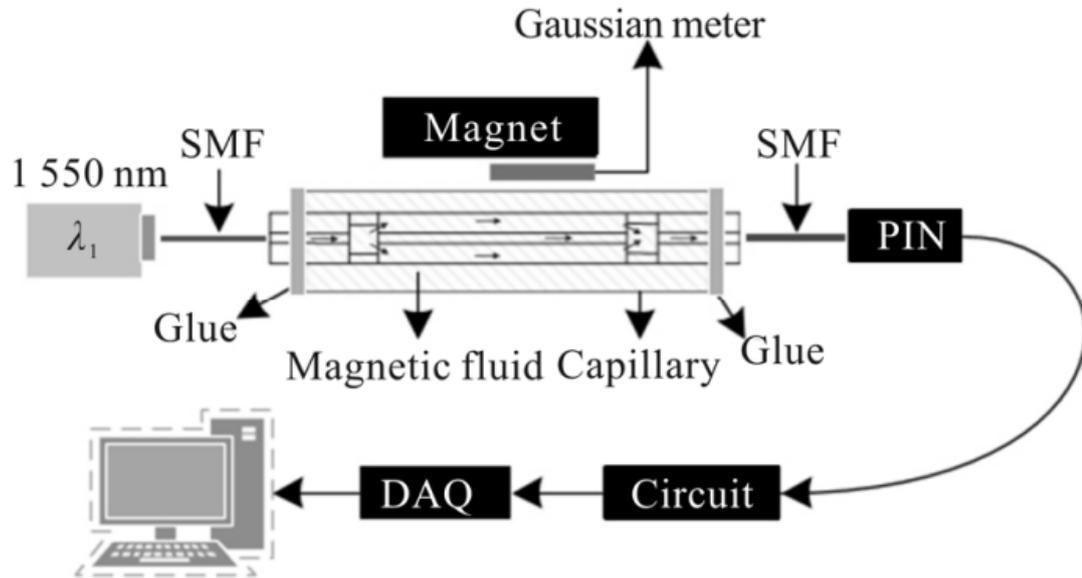
Como resultado, o sensor é capaz de medir um campo estimado em uma escala variando de 0,24 a 2,0 mT com uma sensibilidade magnética referenciada ao comprimento de onda de $-2,886 \text{ nm/mT}$.

O trabalho nomeado “*Hybrid Opto-Mechanical Current Sensor Based on a Mach-Zehnder Fiber Interferometer*”, propõe um sensor óptico de corrente baseado em um interferômetro de Mach-Zehnder, construído com fibras ópticas monomodo operando em $1,55 \mu\text{m}$ Figura 15. O sensor foi testado com uma corrente alternada variando entre (60 Hz) até 110 A. E sua curva de calibração atinge uma sensibilidade entre 0,8 e 1,54 mV/A.

A fonte de luz é um Laser de diodo CW (THORLABS S1FC1550 a $1,55 \mu\text{m}$, que está associado à uma baixa perda das fibras ópticas para este determinado comprimento de onda, conectado a dois acopladores de fibra de 3 dB e um detector (Fotodetector THORLABS Modelo PDA50B-EC, 800–1800 nm) e um sistema para processamento de sinal digital. A faixa da corrente alternada (CA) no experimento é de 0 a 110 A.

(LEI *et al.*, 2019) apresenta um sensor de campo magnético de fibra óptica baseado no interferômetro de Mach-Zehnder, possuindo uma estrutura de fibra multimodo, monomodo e multimodo, onde um fluido magnético (FM) um novo tipo de nanomaterial óptico funcional com características ópticas interessantes com aplicação de um campo magnético externo a qual, causa mudanças no índice de refração FM. A sonda de detecção de campo magnético foi realizada inserindo a estrutura de fibra óptica em um tubo capilar preenchido com FM.

Figura 16 – Diagrama esquemático do sistema de medição.



Fonte: (LEI *et al.*, 2019)

O sensor alcançou uma sensibilidade de $0,123 \text{ nm/mT}$ na faixa de $0,6 \text{ mT}$ a $21,4 \text{ mT}$. A mudança do comprimento de onda do vale com a intensidade do campo magnético com uma linearidade de $99,6\%$. Referindo assim a simplicidade e facilidade de fabricação desse sensor, com um sistema de medição proposto baseado na estrutura multimodo, monomodo e multimodo, sendo um modelo disponível para opção de detecção de campo magnético, bem como detecção de corrente.

Diante da descrição dos trabalhos acima, foi possível verificar sensores interferométricos desenvolvidos utilizando um arranjo de fibras ópticas multimodo e monomodo, colocadas ou revestidas por fluido magnético. Dessa maneira, percebe-se que o envoltório de nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 em um sensor interferométrico MZI, a qual é proposto neste trabalho, torna-se de fundamental importância na verificação de uma estrutura para um sensor de corrente e campo magnético.

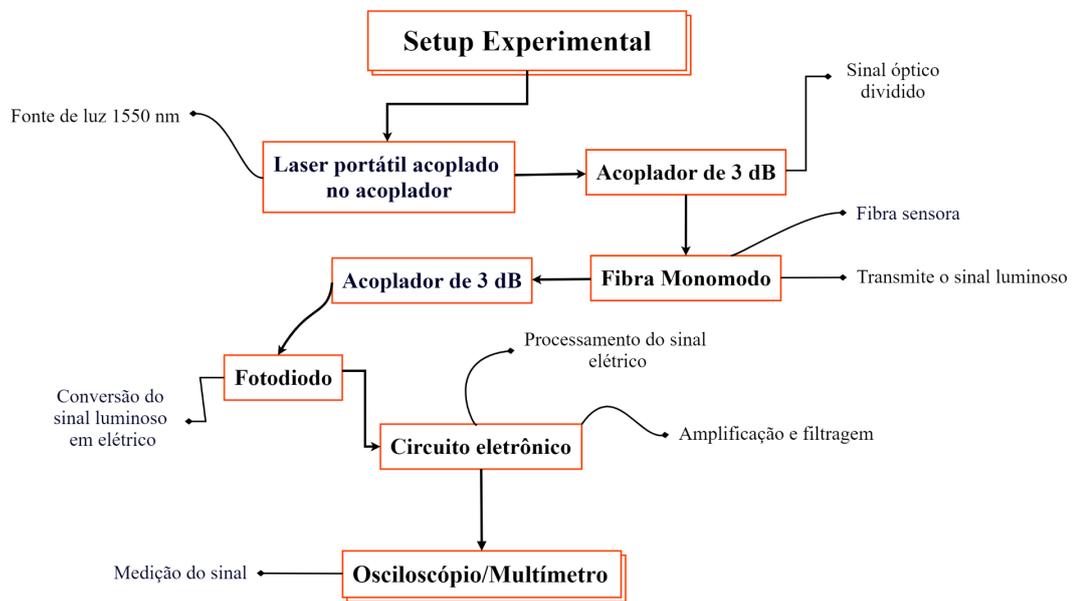
3 METODOLOGIA

Neste capítulo é descrito o processo de desenvolvimento do sensor óptico de corrente elétrica e campo magnético alternados utilizando o interferômetro Mach-Zehnder com fibra revestida com nanopartículas. Primeiramente é especificado a preparação da ferrita de cobalto e as condições experimentais utilizadas nas medidas. Em seguida, foi apresentado o protótipo experimental descrevendo os equipamentos e materiais usados no *setup* do sensor de corrente e campo magnético.

3.1 Materiais utilizados

Na Figura 17 é apresentado um mapa de ideias que exemplifica os materiais utilizados na montagem do protótipo experimental, assim como, uma breve descrição destes. Nas subseções posteriores os materiais serão melhor detalhados.

Figura 17 – Mapa de ideias dos materiais usados no protótipo.



Fonte: Próprio Autor.

As nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 foram feitas no laboratório LSCNano no departamento de Física na Universidade Federal do Ceará (UFC).

3.1.1 Laser

A fonte luminosa usada no *setup* experimental é uma fonte de potência óptica portátil da OptoLink (OPTOLINK) que opera no comprimento de onda de 1310 nm ou 1550 nm, largura de banda de 5 nm e conector de saída FC-PC, conforme é mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Fonte de luz portátil 1310/1550 nm.



Fonte: Próprio Autor.

3.1.2 Fibra óptica monomodo

No *setup* apresentado neste trabalho utilizou-se a fibra monomodo, que permite a transmissão de um único modo de propagação. A fibra utilizada opera em uma faixa de comprimento de onda de 320 nm até 2300 nm, possui um núcleo com diâmetro de 125 μm .

3.1.3 Fotodiodo

Os fotodiodos são dispositivos semicondutores de junção p-n, tem seu comportamento elétrico alterado quando a luz incide sobre essas junções, com a luz, os mesmos são otimizados para atuar sob o efeito descrito acima. Os fotodiodos são diodos com um encapsulamento

sulamento que permitem a incidência de luz sobre suas junções p-n. Porém, funcionam de modo contrário ao LED (diodo emissor de luz), isto é, ao receberem uma radiação luminosa na junção, produzem uma corrente reversa que é proporcional à intensidade luminosa incidente. A energia luminosa, trazida pelos fótons, é entregue ao material e os elétrons ao absorverem essa energia deslocam-se para a banda de condução, reduzindo a barreira de potencial. A resposta desses componentes é muito alta, permitindo aplicá-los onde antes não era possível aplicar os LDRs (Resistor dependente de luz). De uma forma mais geral, o fotodiodo é responsável por converter um sinal luminoso em um sinal elétrico. Na Figura 19 está representada uma imagem do fotodiodo utilizado no *setup* apresentado neste trabalho.

Figura 19 – Fotodiodo de germânio, que opera em uma faixa de comprimento de onda de 800 nm a 1800 nm.



Fonte: (THORLABS, 2006)

3.1.4 Osciloscópio

O osciloscópio permite visualizar um sinal de tensão e sua variação no domínio do tempo em um gráfico bidimensional. O modelo utilizado neste trabalho possui a função FFT (Fast Fourier Transform), que permite plotar na tela o sinal também no domínio da frequência.

3.1.5 Multímetro

O multímetro é um aparelho utilizado para medir algumas grandezas elétricas, tais como corrente, tensão, resistência e etc. Nos experimentos deste trabalho, o multímetro foi

utilizado para medir o parâmetro tensão elétrica e sua variação.

3.1.6 Medidor de campo magnético

As medições de campo magnético foram feitas por um teslameter digital da marca *Phywe*. A ponta de prova usada foi a axial, contendo três faixas de medição 20, 200 e 2000 mT, a qual foi usada a escala de 200 mT.

3.1.7 Nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4

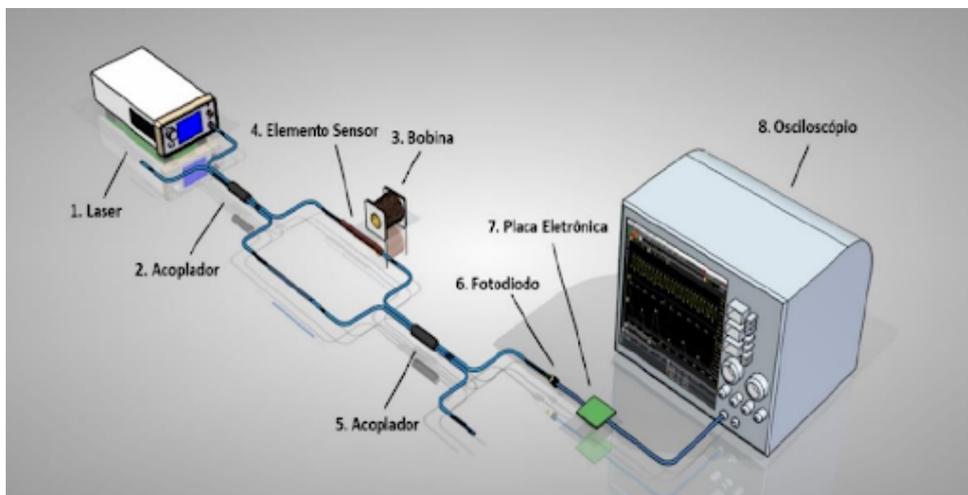
A síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4 foram feitas a partir do método sol-gel proteico (ALMEIDA *et al.*, 2008), calcinadas em três temperaturas distintas 350, 500 e 800 °C, sendo usada uma quantidade 0,8 g de cada amostra no revestimento da fibra.

3.2 Sensor Mach-Zehnder

3.2.1 Descrição do setup experimental do sensor de MZI

O *setup* experimental desenvolvido neste trabalho foi um sensor para monitoramento de corrente e campo magnético alternados, sendo um sensor de fibra óptica baseada no interferômetro de Mach-Zehnder, como mostrado na Figura 20. Os experimentos foram desenvolvidos em uma bancada óptica no laboratório de Fotônica do Instituto Federal do Ceará - IFCE.

Figura 20 – Configuração do sensor de fibra óptica à base de interferômetro Mach-Zehnder.



Fonte: (SOUZA *et al.*, 2018)

O *setup* é montado da seguinte forma: uma fonte de laser (fonte de luz portátil) com um comprimento de onda de 1550 nm e potência óptica de 398,1 μW , emite um sinal óptico em uma fibra monomodo, a qual, este sinal é dividido por um acoplador de 3 dB. Os sinais oriundos do primeiro acoplador se propagam nos braços de fibra óptica, sendo um dos braços constituído pelo elemento sensor (Ferrita de Cobalto - CoFe_2O_4), onde uma região da fibra está envolta por nanopartículas, (Figura 21), e o outro braço era uma fibra óptica convencional. Os sinais provenientes de ambos os braços foram acoplados em um segundo acoplador de 3 dB e analisados na saída do interferômetro.

Figura 21 – Fibra monomodo envolvida por nanopartículas de CoFe_2O_4 .

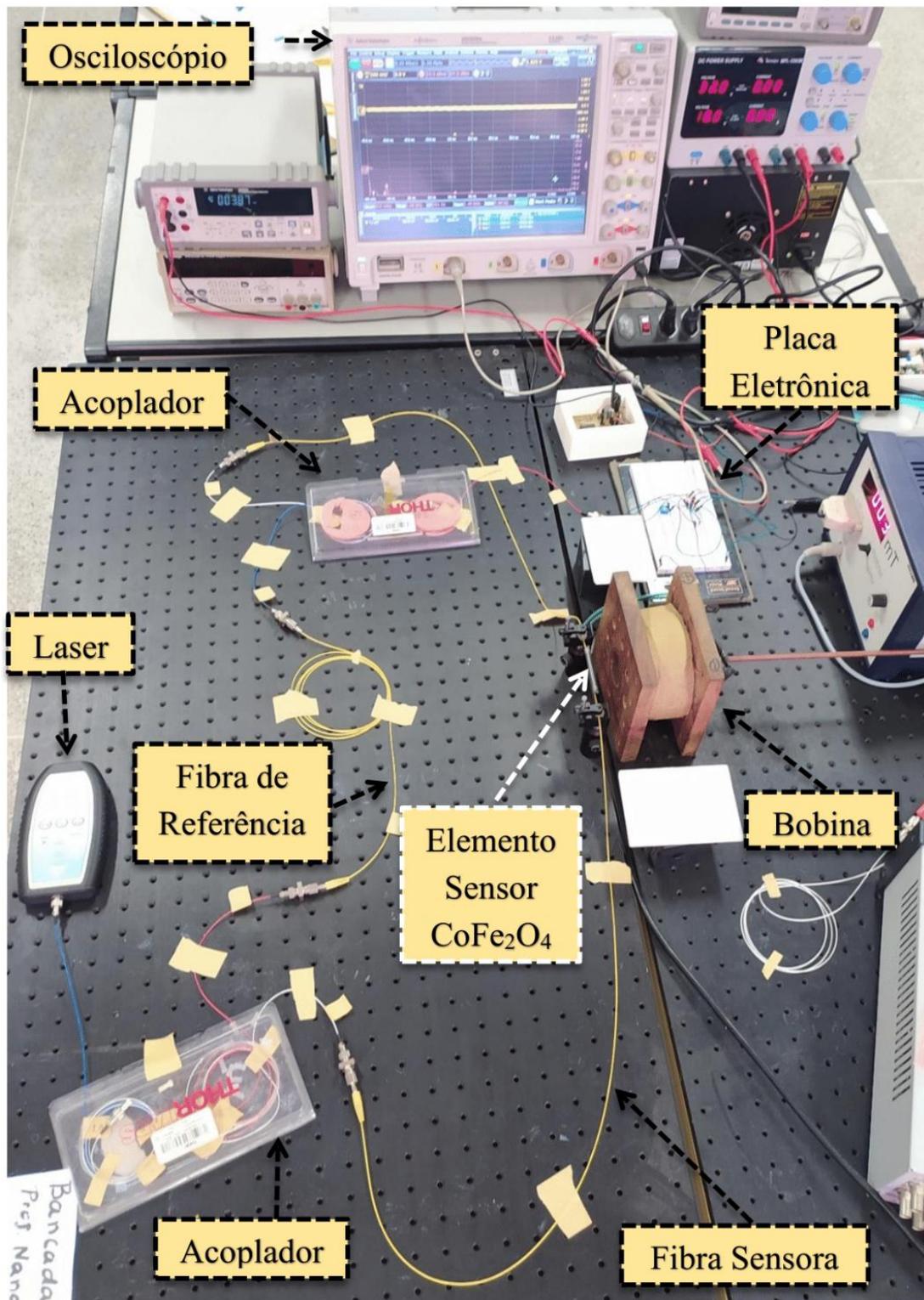


Fonte: Próprio Autor.

O sinal detectado no fotodiodo foi tratado na placa eletrônica, com um circuito específico elaborado para amplificar e filtrar o sinal, que é analisado no osciloscópio. Por fim, o circuito eletrônico é ligado a um osciloscópio e também em um multímetro para medição e coleta dos valores de tensão elétrica. O campo magnético foi gerado através da passagem da corrente elétrica variável em uma bobina, a bobina faz com que o elemento sensor module seu sinal através do campo magnético.

A fibra óptica com nanopartículas é tensionada por um suporte preso a uma mesa óptica com uma distância fixa estabelecida entre o elemento sensor e a bobina. Um variac foi usado para alimentar a bobina e gerar um campo magnético variável para ser medido pelo sensor. A intensidade desse campo magnético foi controlada pela corrente circulante na bobina. Em um dos fios de conexão da bobina com o variac foi ligado um alicate amperímetro para monitoramento dos valores de corrente injetados.

Figura 22 – Bancada óptica do sensor óptico de corrente e campo magnético alternados, utilizando interferômetro MZI com fibra revestida de CoFe_2O_4 .



Fonte: Próprio Autor.

O campo magnético gerado pela circulação de corrente na bobina alterna de acordo com a frequência da rede elétrica, como as nanopartículas são magnéticas, elas são atraídas pelo

campo, e assim a força magnética pode induzir uma flexão na fibra óptica e induzir diferenças de fase. As nanopartículas foram envoltas na fibra óptica utilizando um tubo de plástico. A fibra é passada por dentro de um pequeno tubo até a região que o núcleo está exposto e as nanopartículas foram colocadas dentro do tubo, que é fechado em ambos os lados com esponja e fixado na fibra com cola. O experimento montado na bancada óptica é mostrado na Figura 22.

3.3 Síntese das Nanopartículas

A síntese da nanopartícula de CoFe_2O_4 foi feita a partir do método sol-gel proteico (ALMEIDA, J. M. A, 2008). Este método é derivado do método sol-gel convencional e utiliza como material orgânico precursor a gelatina, na qual, os seguintes reagentes foram utilizados: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de ferro III nona-hidratado) e o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobalto II hexa-hidratado) e a gelatina hidrolisada da marca *SIGMA-ALDRICH*.

Figura 23 – Formação xerogel da CoFe_2O_4 .

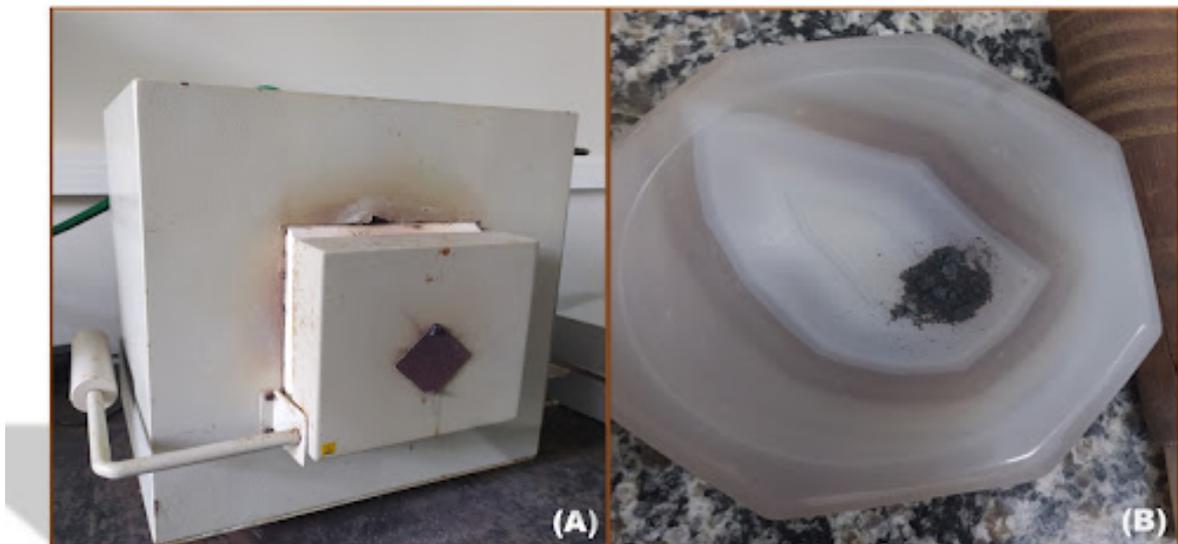


Fonte: Próprio Autor.

O processo de síntese iniciou-se com a dissolução, em um béquer, de 8 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de ferro III nona-hidratado) em 10 ml de água destilada à temperatura ambiente. Em outro béquer e também à temperatura ambiente, foi dissolvido 4 g de

gelatina hidrolisada em 10 ml de água destilada, juntando-se as duas soluções sob agitação magnética (500 rpm) por 20 minutos. Essa solução foi chamada de solução A. Em outros dois béqueres, nas mesmas condições ambientes, foram dissolvidos 2,910 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobalto II hexa-hidratado) em 10 ml de água destilada e em seguida 1,455 g de gelatina hidrolisada em 10 ml de água destilada foi dissolvido em um dos béqueres, juntou-se essas duas últimas soluções sob agitação magnética (500 rpm) por 20 minutos e essa solução foi chamada de solução B. Essas soluções obtidas A e B, foram misturadas em um único béquer, e colocada novamente, em agitação magnética (500 rpm) por 2 horas. Após esse processo, a solução final A + B foi levada para secagem em uma estufa a uma temperatura média de $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas para remoção de água. Após esse tempo foi formado o xerogel (Figura 23), que é um material esponjoso, também conhecido por *puff*, que consiste num polímero formado pela gelatina e os íons.

Figura 24 – (A) Mufla para a calcinação das amostras CoFe_2O_4 . (B) Pó obtido após a calcinação de coloração preto.

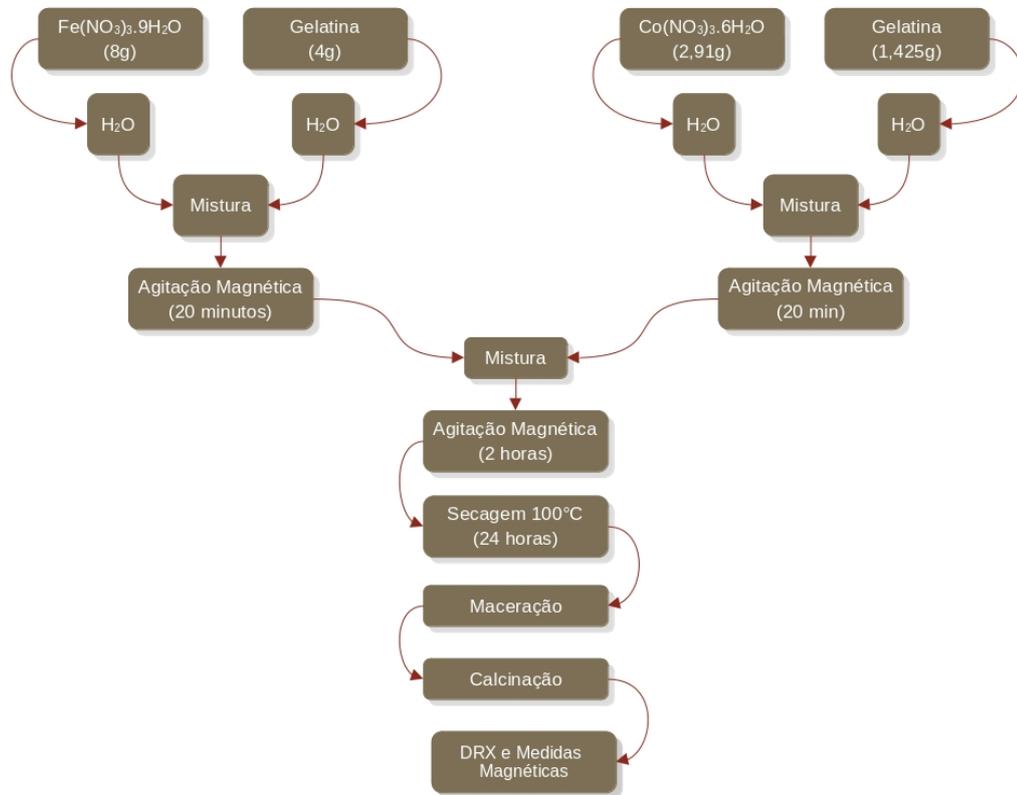


Fonte: Próprio Autor.

Por fim, o xerogel foi macerado e posto para calcinar em uma mufla, (Figura 24 A), nas temperaturas de 350 , 500 e $800\text{ }^\circ\text{C}$, em um tempo de 4 horas, e o produto obtido foi um pó de coloração preto, (Figura 24 B).

Desse modo, uma parte do pó foi separado para serem feitas os DRXs, e posteriormente, já com a identificação da fase CoFe_2O_4 , foram feitas as caracterizações: VSM, EM e

Figura 25 – Fluxograma de preparação das amostras.



Fonte: Próprio Autor.

Fluorescência (FRX). Em seguida, o restante do pó foi levado para o protótipo do sensor MZI. A Figura 25, apresenta o fluxograma de preparação das amostras da CoFe_2O_4 .

3.4 Caracterização das Nanopartículas

3.4.1 Fluorescência de raios-X

A análise química dos elementos contidos nas amostras foi realizada no Laboratório de Raios X, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará - UFC, utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X ZSXMini II - Rigaku, operando a 40 kV e 1.2 mA com tubo de Paládio (Pd).

As análises são semiquantitativas com capacidade de quantificar elementos com número atômico igual ou superior ao do flúor até o urânio. O equipamento possui três monocromadores (LiF, PET e TAP) responsáveis pela dispersão em comprimento de onda dos fótons de raios-X gerados pelos elementos químicos presentes na amostra. A Figura 26, mostra a imagem do equipamento.

Figura 26 – Espectrometro de fluorescência de raios-X da marca Rigaku e modelo ZSXMini II.



Fonte: Próprio Autor.

A FRX está baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando adequadamente excitada. O funcionamento da FRX acontece quando os raios X emitidos por tubos de raios X, excitam os elementos da amostra (CoFe_2O_4), visto que, essa amostra irá emitir linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra. Portanto, a análise por FRX consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

3.4.2 *Difração de raios-X*

A difração de raios-X das amostras foi realizada no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará (UFC) (Figura 27). Foi utilizado um difratômetro convencional de raio X para amostras policristalinas com geometria Bragg-Brentano da marca Rigaku modelo D/MAX-B com raio do goniômetro de 185 mm e passo de 0,02 graus, equipado com tubo de Cu. Possui fenda de espalhamento de 1 grau, duas fendas soller, fenda de divergência de 1 grau e fenda receptora de 0,3 mm. A contagem dos fótons de raios-X é feita por meio de detector de cintilação (NaI). A potencial de aceleração foi de 40kV e corrente de 25mA, o tubo de Raios-X emite radiação $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ de 1,54050 Å; 1,54443 Å, respectivamente.

Figura 27 – Rigaku D/MAX-B.



Fonte: Próprio Autor.

3.4.3 Magnetômetro de amostra vibrante

As medidas magnéticas foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), em temperatura ambiente. Essa técnica possibilita obter a resposta magnética da amostra (as curvas de histerese) quando submetida a um campo magnético aplicado. O magnetômetro de amostra vibrante nos possibilita realizar medidas em amostras com temperaturas que variam entre 10K e 300K, além de nos permitir medir a magnetização da amostra para cada valor de campo aplicado. As medidas de magnetização das nanopartículas foram realizadas no Laboratório de Análises Magnética e Óptica – LAMOp da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), que pode ser visto na Figura 28.

Figura 28 – Magnetômetro de Amostra Vibrante do LAMOp.



Fonte: Próprio Autor.

3.4.4 Espectroscopia Mössbauer

Os experimentos de espectroscopia Mössbauer foram realizados no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará. As medidas dos espectros Mössbauer a temperatura ambiente foram realizadas em uma geometria de transmissão usando uma fonte radioativa de Co em uma matriz de Rh montada em um *driver* de velocidade com modo senoidal. As amostras pulverizadas foram inseridas em um porta-amostra de acrílico com uma abertura central de 0,5 cm. Uma máscara de chumbo foi usada para colimar o feixe. Os fótons transmitidos foram coletados por uma câmara de íons operando em modo de contagem proporcional enquanto os espectros foram contados e definidos por um analisador multicanal sincronizado ao driver de velocidade. Os dados foram tratados por um método de mínimos quadrados ajustando sub espectros discretos com perfil Lorentziano por meio do software Normos. Todos os deslocamentos isoméricos (σ) cotados neste trabalho são relativos ao ferro metálico (α -Fe).

A utilização da espectroscopia Mössbauer em diferentes áreas da ciência, devido ao fato de fornecer informações bem precisas quanto à estrutura química e propriedades magnéticas do material, estando relacionado ao fato de incluir a técnica ser definitivamente muito seletiva, em relação ao elemento químico sonda, e de permitir detectar transições nucleares de energias relativamente muito baixas. Obtendo informações locais sobre ligações químicas, estruturas moleculares, distribuição de carga eletrônica em torno dos átomos e de parâmetros nucleares (NASCIMIENTO, 2013).

4 RESULTADOS

Neste capítulo iremos apresentar os resultados do sensor de campo magnético utilizando Interferômetro de Mach-Zehnder (MZI), em fibras óptica recobertas com nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). Primeiramente discutiremos dados referentes às medidas de difração de Raios-X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia Mössbauer (EM) e magnéticas feitas no VSN (Magnetometria de amostra vibrante). Posteriormente serão analisados os testes experimentais dos sensores de fibras ópticas recobertas com nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas em distintas temperaturas (350, 500 e 800°C).

4.1 Caracterização das Nanopartículas

4.1.1 Fluorescência de raios X

Os resultados, baseados na FRX são mostrados na Tabela 1. Estes resultados mostraram que o Ferro e o Cobalto são os principais elementos presentes na amostra CoFe_2O_4 . Foram encontrados outros elementos químicos (S, Ca, K, Cl, Ni, Al e P), nas diferentes temperaturas calcinadas, porém estão em baixas concentrações, mas não foram identificados nas fases cristalinas pela técnica de DRX.

Tabela 1 – Análise de FRX das nanopartículas de CoFe_2O_4 .

	350 °C	500 °C	800 °C
Elemento	Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)
Fe	62,681	62,647	59,012
Co	34,696	34,429	32,464

Fonte: Próprio Autor.

As medidas de FRX foram realizadas para as amostras à 350, 500 e 800 °C. Na Tabela 1 são apresentadas as porcentagens somadas para o Fe e o Co, e que equivalem a aproximadamente a 100% do total da amostra, o que já era esperado. Sabendo dos seus valores de massa atômica e das porcentagens das massas para Fe e o Co, é possível estimar a proporção molar da amostra em estudo. Na Tabela 2 são apresentadas as relações estequiométricas, onde podemos observar que a estequiometria calculada está coerente com o valor teórico proposto na síntese das amostras.

Tabela 2 – Proporção molar entre o Co e o Fe.

Temperatura (°C)	Co	Fe
350	1,38	2,63
500	1,42	2,63
800	1,26	2,47

Fonte: Próprio Autor.

4.1.2 Difração de raios-X

Nas nanopartículas de Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4), após serem calcinadas nas temperaturas (350, 500 e 800 °C), foi realizado um estudo das propriedades estruturais mediante a análise das medidas de difração de raios-X. As identificações das fase de cada amostra foi realizada utilizando o software X'Pert HighScore Plus (ANALYTICAL, 2001) com auxílio do banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) (HELLENBRANDT, 2004). Para o refinamento dos parâmetros estruturais foi utilizado o software GSAS/EXPGUI (LARSON; DREELE, 1994; TOBY, 2001) que utiliza o método Rietveld (RIETVELD, 1969). Os gráficos foram plotados utilizando o software ORIGINPRO 8 (MAY; STEVENSON, 2009).

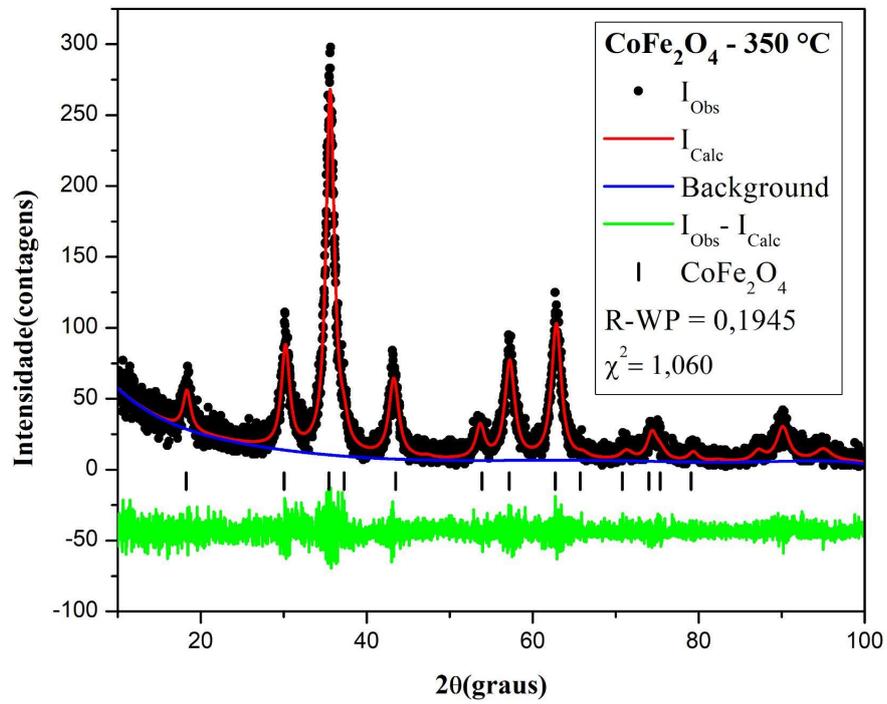
A fase identificada em cada padrão de difração corresponde à fase única da ferrita de cobalto (ICSD 29630) cuja estrutura cristalina é cúbica (CFC) com grupo espacial de simetria $Fd\bar{3}m$. As Figuras 29, 30 e 31, apresentam os resultados do refinamento pelo método de Rietveld para as amostras calcinadas a 350, 500 e 800°C, respectivamente, onde temos a intensidade observada (em pontos pretos), a intensidade calculada (linha em vermelho) e a diferença entre a intensidade observada e a intensidade calculada (linha em verde) em função do ângulo de varredura (2θ).

Tabela 3 – Resultados do refinamento de Rietveld

Amostra/Temperatura(°C)	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 350\text{ °C}$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 500\text{ °C}$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 800\text{ °C}$
Rwp (%)	19,45	20,01	21,05
Rp (%)	14,24	14,31	16,19
χ^2	1,060	1,149	1,230
Parâmetro de Rede (Å)	8,359(6)	8,382(4)	8,392(7)
Scherrer	8	27	67
D (nm)			
W-H	N/D	N/D	N/D
SSP	8	26	71
ϵ (%)			
W-H	N/D	N/D	N/D
SSP	$1,12 \times 10^{-5}$	$6,07 \times 10^{-7}$	$2,77 \times 10^{-6}$
Fases Identificadas	CoFe_2O_4 (100%)	CoFe_2O_4 (100%)	CoFe_2O_4 (100%)

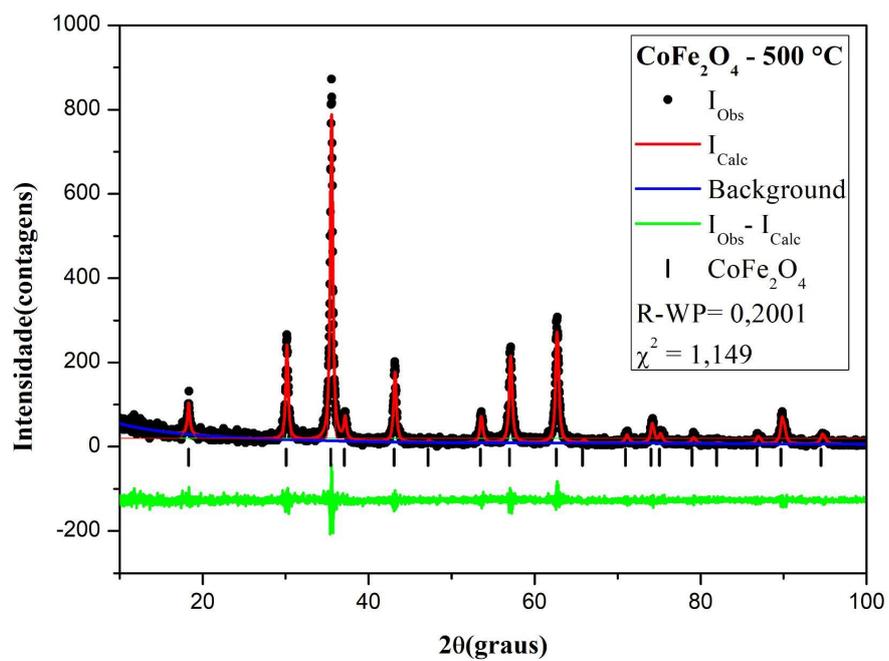
Fonte: Próprio Autor.

Figura 29 – Difratoograma de CoFe_2O_4 calcinada a 350°C .

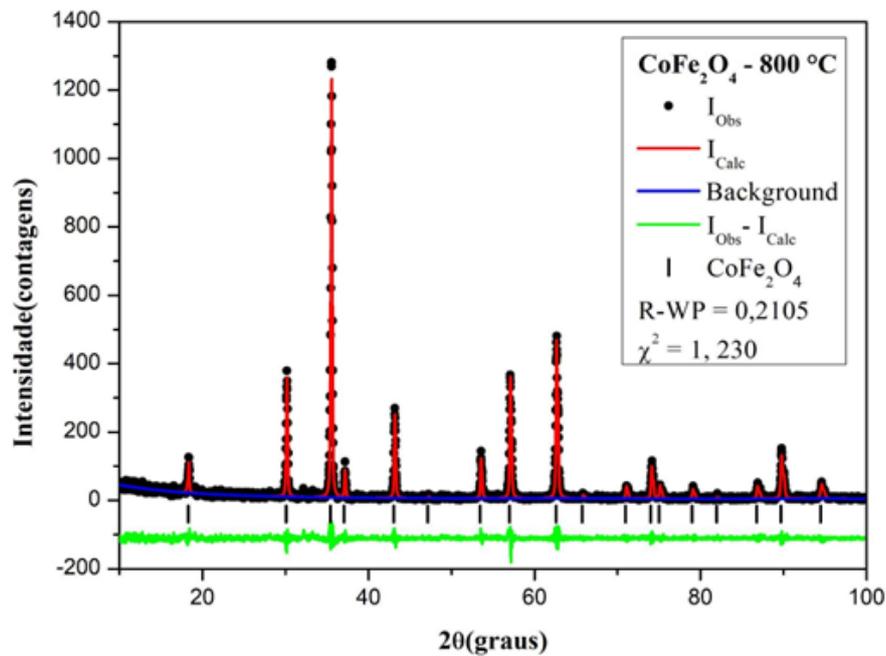


Fonte: Próprio Autor.

Figura 30 – Difratoograma de CoFe_2O_4 calcinada a 500°C .



Fonte: Próprio Autor.

Figura 31 – Difratoograma de CoFe_2O_4 calcinada a 800°C .

Fonte: Próprio Autor.

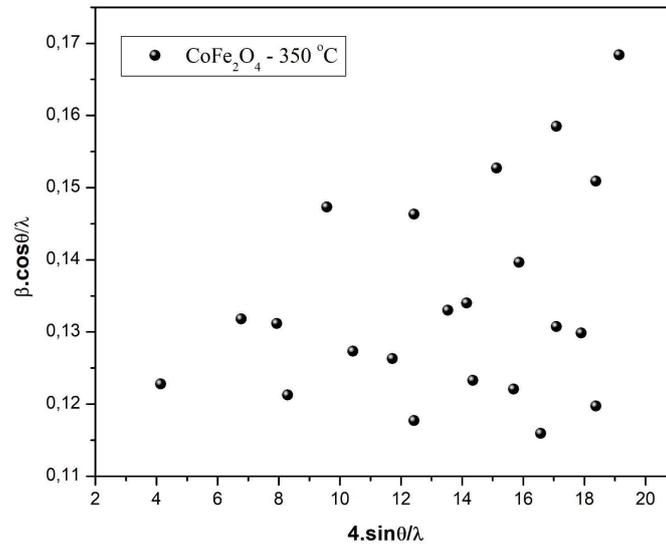
Os resultados referentes ao refinamento estrutural pelo método de Rietveld são apresentados na Tabela 3. O tamanho médio dos cristalitas foi calculado pela fórmula de Scherrer (SCHERRER, 1918), pelo método de Williamson-Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953) e pelo método do Size-Strain Plot (ZAK *et al.*, 2011). Também foram determinado mediante o método de W-H e SSP a microdeformação. A acurácia dos refinamentos é verificada usando os parâmetros de qualidade do ajuste χ^2 e dois fatores de confiabilidade R_p e R_{wp} (AGOURIANE *et al.*, 2016).

Pelos valores dos fatores de ajustes na Tabela 3, percebe-se que o fator de ajuste χ^2 das amostras 350 , 500 e 800°C variaram de $1,060$ a $1,295$, indicando concordâncias com a literatura. Por outro lado, os valores de R_p para as amostras de 350 , 500 e 800°C ficaram acima do 10% , em relação ao fator R_{wp} se observou um comportamento similar ao de R_p .

Como já foi dito o tamanho de cristalito foi determinado pela fórmula de Scherrer, pelos métodos gráficos de Williamson-Hall (WH) e Seze-Strain Plot (SSP). Quando calculado o tamanho de cristalito pela fórmula de Scherrer, nota-se na Tabela 3, um crescimento do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de calcinação de 8 nm para 350°C , 27 e 67 nm para 500 e 800°C , respectivamente.

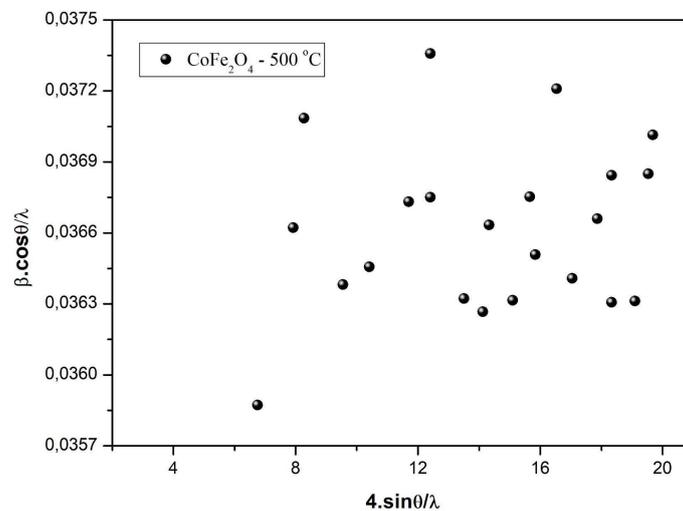
Em comparação com a fórmula Scherrer, quando utilizado o método de Williamson-

Figura 32 – Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a $350\text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Próprio Autor.

Figura 33 – Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$

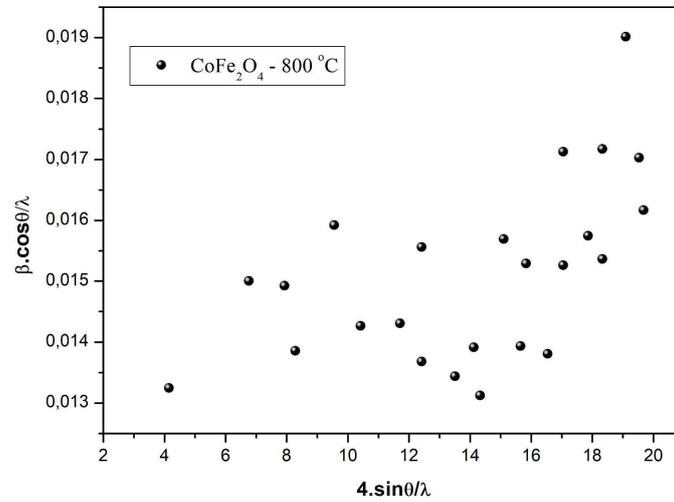


Fonte: Próprio Autor.

Hall (Figuras 32, 33 e 34), verifica-se que os pontos estão dispersos não permitindo fazer um bom ajuste. A dispersão dos pontos não possibilitou estimar o tamanho médio dos cristaltos e a microdeformação da amostras por este método.

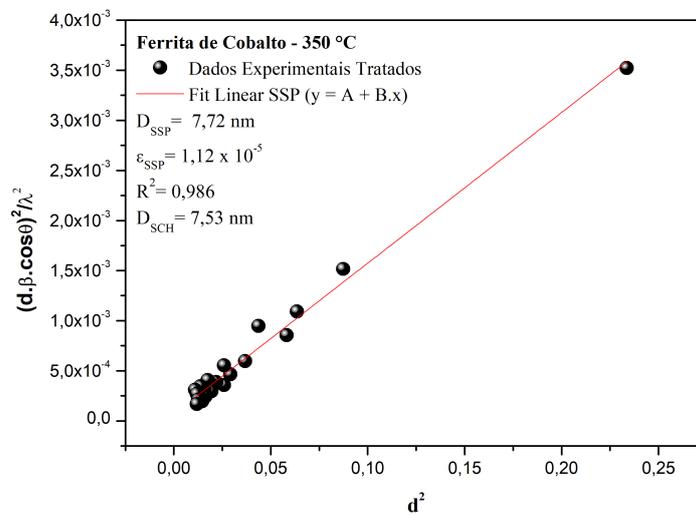
As Figuras 35, 36 e 37 apresentam os ajustes obtidos para CoFe_2O_4 pelo método SSP. Onde podemos observar que os valores obtidos por este método são ligeiramente diferentes

Figura 34 – Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a 800°C



Fonte: Próprio Autor.

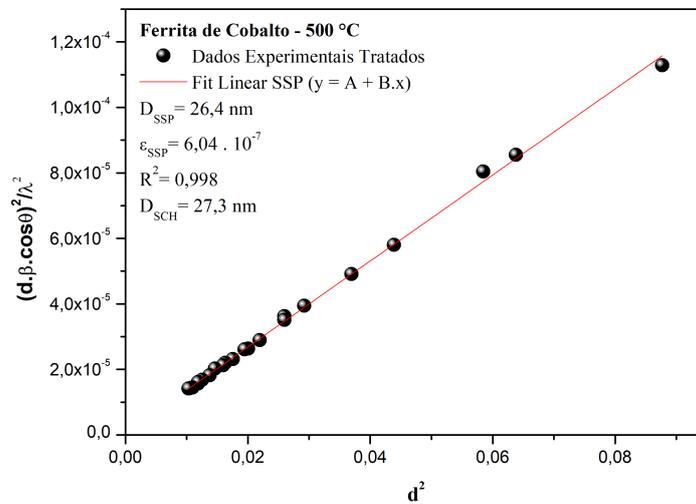
Figura 35 – Gráfico do *Size Strain Plot* para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a 350°C



Fonte: Próprio Autor.

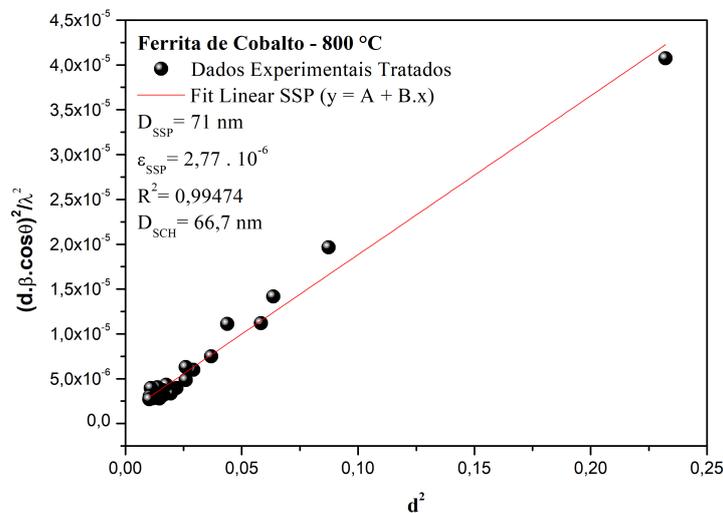
dos calculados pela fórmula de Scherrer para o tamanho de cristalito. Por outro lado, foi possível calcular por este método a microdeformação a qual va aumentando de 0,11 para 350°C até 3,50 para 800°C .

Figura 36 – Gráfico do *Size Strain Plot* para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Próprio Autor.

Figura 37 – Gráfico do *Size Strain Plot* para a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Próprio Autor.

4.1.3 Espectroscopia Mössbauer

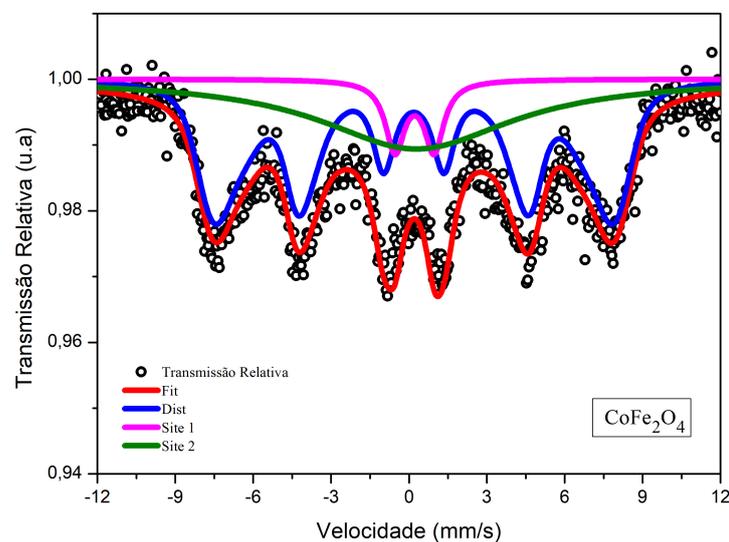
As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas à temperatura ambiente. Os espectros de Mössbauer das amostras CoFe_2O_4 calcinadas a diferentes temperaturas (350 , 500 e $800\text{ }^\circ\text{C}$) são mostrados nas Figuras 38, 39 e 40, respetivamente.

O espectro Mössbauer da amostra tratada à $350\text{ }^\circ\text{C}$ na Figura 38 apresentou três

subespectros: um dubleto; um singlete largo e uma distribuição de sextetos, indicando que está ocorrendo uma mudança do regime superparamagnético para o regime ferrimagnético da ferrita de cobalto. Isso pode estar associado ao aumento de tamanho de partícula do material.

A partir do valor de deslocamento isomérico δ e do valor de quadrupolo Δ apresentados pelo dubleto, podemos inferir que o ferro se encontra na forma Fe^{3+} em sítios octa e tetraédrico, característicos das ferritas. A distribuição do campo, gráfico menor, apresenta uma banda mais expressiva em valores variando de 35 à 55 T com máximo em 47,7 T, podendo ser associado à ferrita de cobalto.

Figura 38 – Espectro Mössbauer das amostras de 350 °C

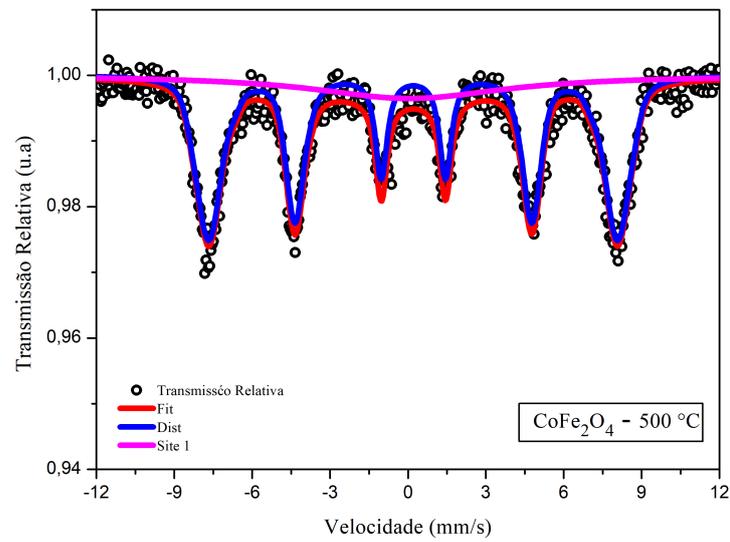


Fonte: Próprio Autor.

Nota-se, na Figura 39 que espectro da amostra tratada de CoFe_2O_4 á 500°C apresentando um singlete largo com baixa intensidade e uma distribuição de sextetos, indicando que ainda está ocorrendo a mudança do regime superparamagnético para o regime ferrimagnético da ferrita de cobalto. O mesmo pode-se perceber no espectro de 800°C na Figura 40, da qual, apresentando uma distribuição de sextetos, indicando que nesta temperatura, a mudança do regime superparamagnético para regime ferrimagnético da ferrita de cobalto já ocorreu.

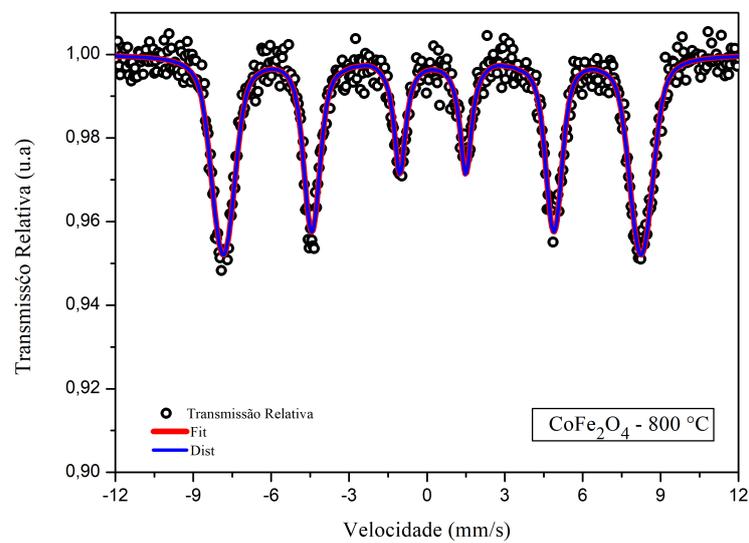
Esta transição ocorre porque à medida que a temperatura de calcinação aumenta o tamanho da partícula aumenta, como visto da difração de raios X. Isto significa que as partículas na amostra se tornam grandes o suficiente para que a agitação térmica não consiga romper os alinhamentos dos dipolos magnéticos. Nesta situação a amostra deixa de ser superparamagnética

Figura 39 – Espectro Mössbauer das amostras de 500 °C



Fonte: Próprio Autor.

Figura 40 – Espectro Mössbauer das amostras de 800 °C



Fonte: Próprio Autor.

e passa a ser magnética.

Os parâmetros Mossbauer, dos valores de deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (Δ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e intensidade da área relativa do espectro (A), obtidos após os ajustes, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros Mössbauer a temperatura ambiente das CoFe_2O_4

Amostra	Sítio	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)
$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 350\text{ }^\circ\text{C}$	Dubleto 1	0,33	1,52	-	0,9	7,18
	Dubleto 2	0,40	-	-	9	35,92
	Sexteto 1	0,30	0,012	45,18	-	56,90
$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 500\text{ }^\circ\text{C}$	Singleto 1	0,07	-	-	9	24,46
	Sexteto 1	0,31	- 0,01	48,53	-	75,54
$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 800\text{ }^\circ\text{C}$	Sexteto 1	0,32	- 0,02	48,87	-	100

Fonte: Próprio Autor.

4.1.4 Magnetômetro de amostra vibrante

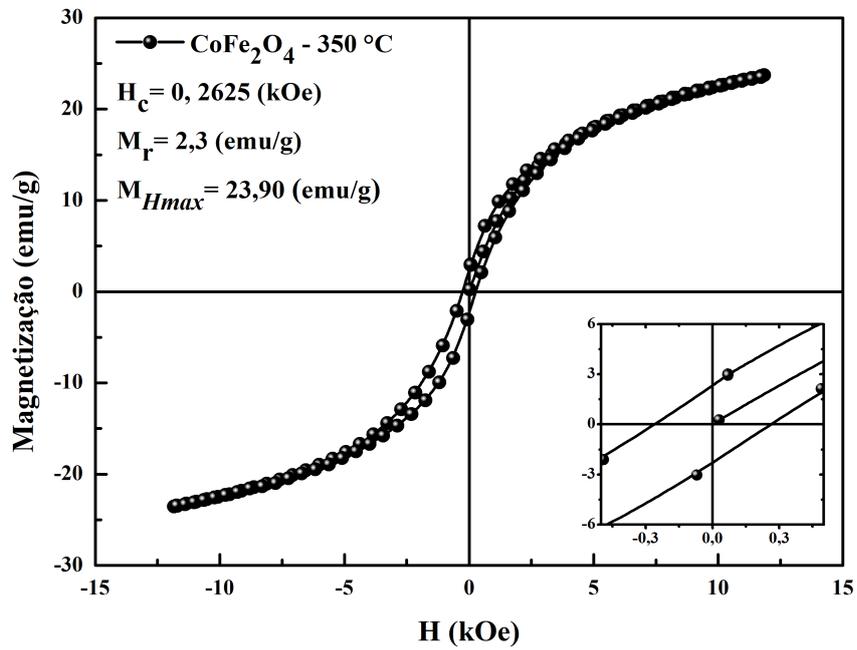
As medidas de magnetização em função do campo magnético foram feitas a temperatura ambiente, como apresentadas nas Figuras 41, 42 e 43, apresentando assim, os ciclos de histerese das amostras calcinadas a 350, 500 e 800 °C, respectivamente. Um fato interessante, é que nesta série de amostras nenhuma delas exibe comportamento superparamagnético, pois todas possuem campo coercivo considerável. Por outro lado, na literatura já foi reportado a CoFe_2O_4 como sendo superparamagnética quando seu tamanho de partícula está em torno de 4,6 nm, pois nessa faixa de tamanho a energia térmica do meio é suficiente para quebrar a barreira de energia magnetocristalina deste material (ESHARIGHI; KAMELI, 2011). Vale a pena salientar que as CoFe_2O_4 calcinadas, estudadas neste trabalho possuem tamanhos de partícula que variam de aproximadamente 8 nm a 67 nm, tendo tamanhos médios superiores ao tamanho crítico para poder exibir um comportamento superparamagnético.

A curva de histerese apresentada na Figura 41, pertence a amostra de CoFe_2O_4 calcinada a 350 °C, exibindo uma magnetização a campo máximo (M_{Hmax}) de 23,90 emu/g, campo coercivo (H_c) a 262,5 Oe e 2,3 emu/g de magnetização remanente (M_r).

Observa-se que as magnetizações a campo máximo das CoFe_2O_4 , crescem com o aumento da temperatura, 39,57 emu/g - 500°C (Figura 42) e 56,10 emu/g - 800 °C na Figura 43. As magnetizações a campo máximo, apresenta um crescimento em razão da elevação da temperatura, ou seja, crescem com o aumento do tamanho de partículas. O campo coercivo exibe um crescimento rápido com o aumento do tamanho de partícula como apresentado Tabela 5 (de 350 °C a 500 °C) e em 800 °C a coercividade decresce, sendo que esse comportamento já é analisado na literatura (GONÇALVES, 2011). O mesmo aconteceu com as magnetizações de remanências, diminuindo seu valor com o aumento da temperatura (500 °C) - 800 °C).

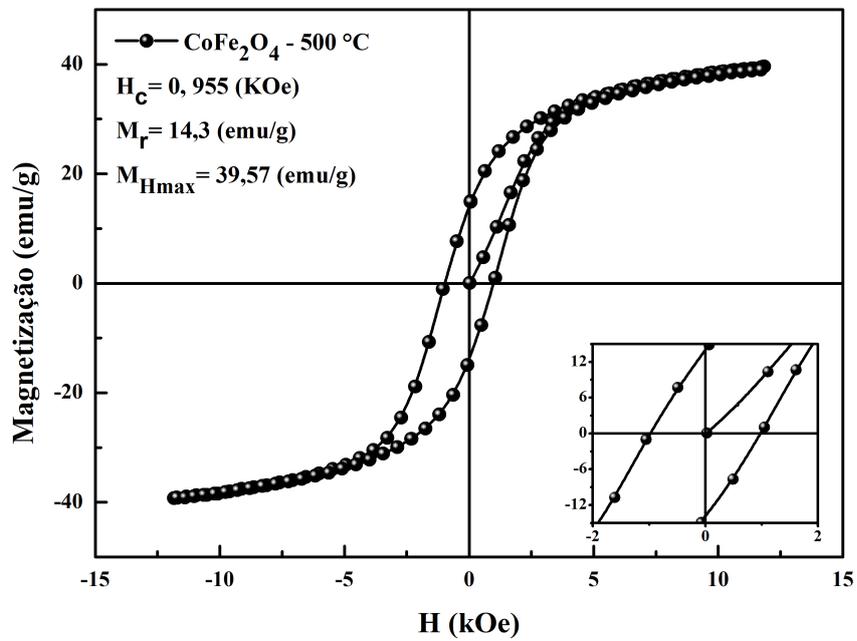
Na Tabela 5, apresenta os principais parâmetros obtidos das medidas magnéticas das amostras de CoFe_2O_4 . Exibindo os valores de magnetização a campo máximo - M_{Hmax} ,

Figura 41 – Ciclo de histereses, referente à amostra CoFe_2O_4 - 350°C.



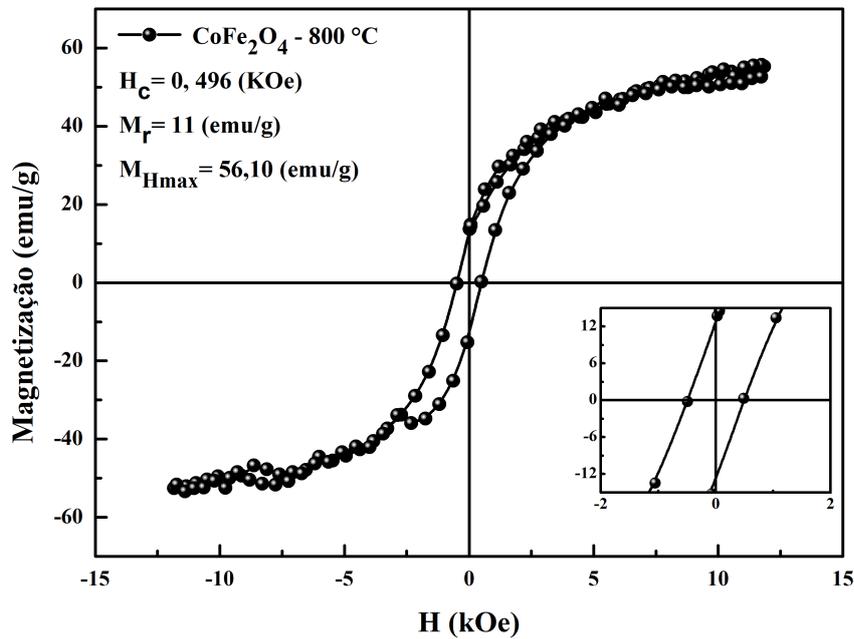
Fonte: Próprio Autor.

Figura 42 – Ciclo de histereses, referente à amostra CoFe_2O_4 - 500°C.



Fonte: Próprio Autor.

magnetização remanescente - M_r , coercividade - H_c , tamanho de cristalito - D e fase magnética.

Figura 43 – Ciclo de histereses, referente à amostra CoFe_2O_4 - 800°C .

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 5 – Parâmetros magnéticos das amostras de CoFe_2O_4

Amostra	CoFe_2O_4 - 350°C	CoFe_2O_4 - 500°C	CoFe_2O_4 - 800°C
D (Scherrer) (nm)	7,53	27,3	66,7
M_{Hmax} (emu/g)	23,90	39,59	56,10
M_r (emu/g)	2,3	14,3	11
H_c (Oe)	262,5	955	496
Fase Magnética	Ferrimagnético	Ferrimagnético	Ferrimagnético

Fonte: Próprio Autor.

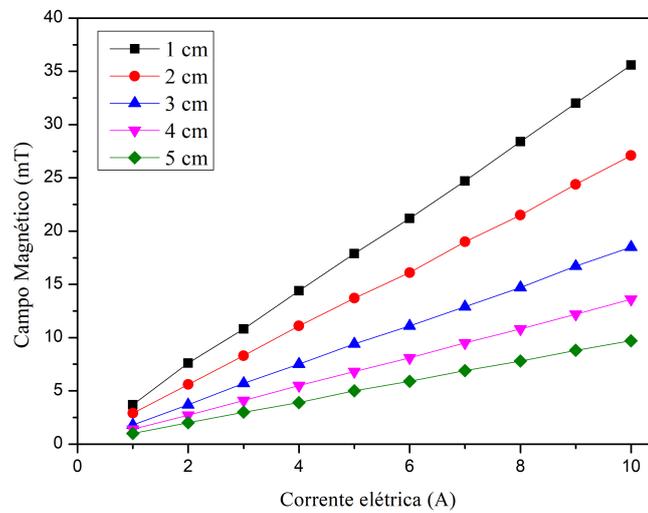
4.1.5 Resultados experimentais do sensor MZI

4.1.5.1 Validação da bobina

Primeiramente, foi realizada uma caracterização do campo magnético gerado pela bobina quando havia circulação de corrente. Verificou-se que o campo magnético é diretamente proporcional à corrente elétrica que passa na bobina, o que resultou em um gráfico linear do campo em função da corrente, Figura 44.

A medição da intensidade do campo magnético foi feito usando um teslameter, a corrente elétrica injetada por um *variac* na bobina era uma corrente alternada (CA). Tendo valores variando de um intervalo de 1 A à 10 A em intervalos de 1 A, para cada corrente foi medido o campo nas distâncias 1, 2, 3, 4, e 5 cm.

Figura 44 – Campo magnético produzido pela bobina, nas distâncias 1, 2, 3, 4 e 5 cm.



Fonte: Próprio Autor.

Constatando que, o campo magnético produzido pela bobina é diretamente proporcional à corrente aplicada nela, os testes da caracterização obtiveram, para a distância (1 cm) valores referentes ao campo magnético mínimo de 3,07 mT e máximo 35,6 mT, respectivamente. Para a maior distância (5 cm), foram atingidas amplitudes de 1,0 mT e 90,7 mT referente ao mínimo e máximo (Tabela 6).

Tabela 6 – Campo magnético (mT) em função da corrente I e da distância entre o sensor e a face lateral da bobina.

I(A)	Campo Magnético (mT)				
	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm	5 cm
1,0	03,7	02,9	01,8	01,4	01,0
2,0	07,6	05,6	03,7	02,7	02,0
3,0	10,8	08,3	05,7	04,1	03,0
4,0	14,4	11,1	07,5	05,5	03,9
5,0	17,9	13,7	09,4	06,8	05,0
6,0	21,2	16,1	11,1	08,1	05,9
7,0	24,7	19,0	12,9	09,5	06,9
8,0	28,4	21,5	14,7	10,8	07,8
9,0	32,0	24,4	16,7	12,2	08,8
10,0	35,6	27,1	18,5	13,6	09,7

Fonte: Próprio Autor.

4.2 Resultados experimentais usando o sensor MZI

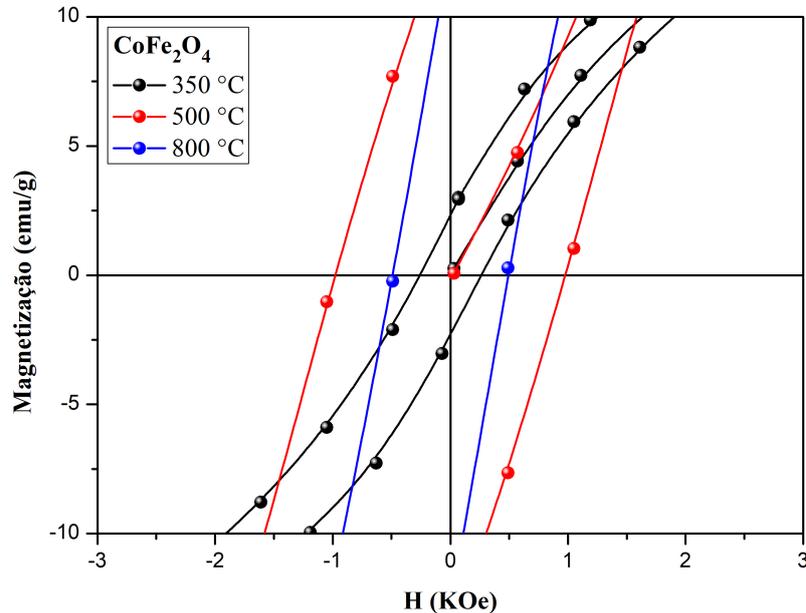
Vale a pena salientar que as nanopartículas foram sintetizadas pelo método Sol-gel proteico, obtendo amostras de boa qualidade, as quais foram estudadas inicialmente mediante técnicas de FRX e DRX. As medidas de FRX indicaram que existe um excesso de material que não formou a fase desejada, fato que é observado ao realizar os cálculos estequiométricos, onde foi obtido valores que não corresponderam com a proporção 1:2. Esta divergência na estequiometria pode ser associada a baixa temperatura de calcinação, assim como outros fatores envolvidos na síntese.

Por outro lado quando analisamos as medidas de DRX usando como pressuposto a presença de 100% da fase formada obtemos mediante o refinamento pelo método de Rietveld que o parâmetro de rede aumenta quando aumentamos a temperatura de calcinação de 8,359(6)Å, para 350°C até 8,392(7)Å, para 800 °C. Também foi observada uma tendência similar no tamanho de cristalito quando calculado pela equação de Scherrer, variando de 8 nm até 67 nm, respectivamente. No intuito de melhorar a acurácia de nossos valores de tamanho de cristalito, tentamos calcular pelo método gráfico de Willansom-Hall, não conseguindo nenhum resultado, devido a dispersão nos valores da largura a média altura dos picos de difração. Já quando tentamos melhorar usando o método SSP foram obtidos valores interessantes de tamanho de cristalito em alguns casos com uma variação de 10% em relação aos calculados pela equação de Scherrer.

No intuito de identificar o comportamento magnético das amostras de estudo, foram realizadas medidas de Mössbauer e VSM a temperatura ambiente. Nas medidas de Mössbauer foi identificado uma transição do regime superparamagnético para o ferrimagnético nas amostras calcinadas em 300 e 500 °C. Assim como foi identificado a presença de um regime ferrimagnético na amostra calcinada a 800 °C. Este comportamento magnético está diretamente relacionado com o tamanho de cristalito, seguindo a mesma tendência em relação a temperatura de calcinação, fato que reflete nos valores do campo magnético hiperfino, o qual aumenta de 44,18 (350 °C) para 48,87 T (800 °C), respectivamente.

Por outro lado, quando analisamos as medidas de VSM que as grandezas de interesse, campo coercitivo e magnetização remanescente não seguem a mesma tendência que o tamanho de cristalito (Figura 45). Este fato já foi identificado na literatura (GONÇALVES, 2011), onde o comportamento das grandezas H_c e M_r não segue uma progressão para valores de temperatura de calcinação maiores que 500 °C.

Figura 45 – Curvas de magnetização das nanopartículas na região de campo magnético de interesse.



Fonte: Próprio Autor.

Como apresentado na Tabela 5, nota-se um aumento do M_r das amostras de 350 °C para 500 °C de 2,3 para 14,3 emu/g e uma diminuição para 11 emu/g para 800 °C, a mesma tendência é observada para o H_c onde as amostras de 350 e 500 °C obtiveram valores de 262,5 e 955 Oe respectivamente, declinando em 800 °C para 496 Oe. O comportamento antes descrito pode ser observado de forma direta quando olhamos na Figura 45. Onde se pode apreciar que a largura do ciclo de histerese aumenta de 350 para 500 °C (gráfico em preto e vermelho, respectivamente) e posteriormente diminui para 800 °C (gráfico em azul).

Depois das caracterizações da nanopartícula e validação da fonte (bobina) de campo magnético, foram realizadas as medições com o sensor MZI de fibra, utilizados nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 com diferentes tamanhos, 8 nm (350 °C), 27 nm (500 °C) e 67 nm (800 °C) como elemento sensor, o qual foi apresentado no capítulo de metodologia.

Consequentemente, o sinal na fibra sensora na presença de um campo magnético gerado por uma corrente elétrica alternada de frequência de 60Hz, resultando em um sinal de saída que possui o dobro da frequência da rede elétrica, ou seja, 120 Hz, produto das oscilações das nanopartículas na fibra. Utilizando o protótipo de bancada do sensor MZI (Figura 22), foram realizados os testes nas nanopartículas CoFe_2O_4 , calcinados a 800 °C, obtendo um sinal de tensão no fotodiodo ao ligar a saída do circuito de aquisição de dados no osciloscópio (Figura

46).

Figura 46 – Resposta do sensor vista no osciloscópio, e a CoFe_2O_4 como elemento sensor.



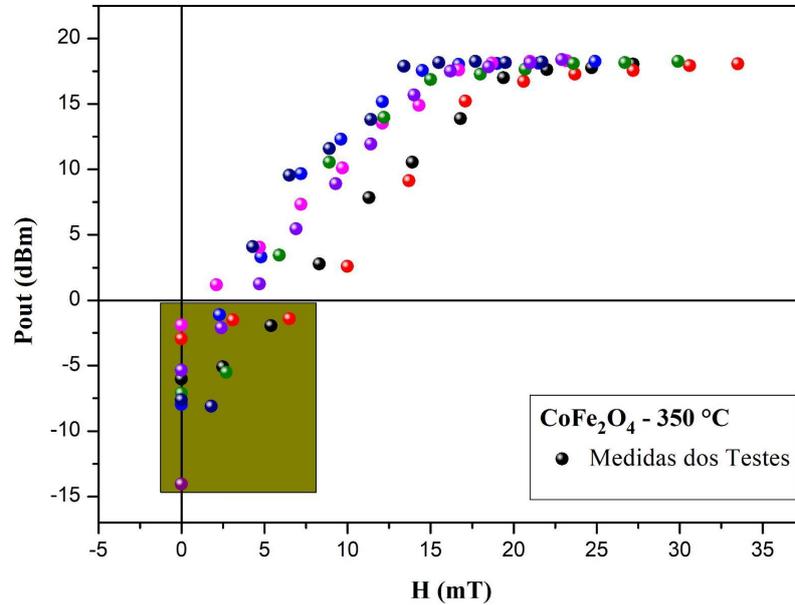
Fonte: Próprio Autor.

A curva em amarelo, na Figura 46, representa a tensão em função do tempo e a curva em rosa representa a potência no domínio da frequência, cujo sinal possui vários harmônicos.

Posteriormente as análises microestruturais e magnéticas, as nanopartículas de ferrita de cobalto foram utilizadas num sensor interferométrico de campo magnético. Realizaram-se um conjunto de testes sobre as amostras de estudo (Figuras 47, 48 e 49). Onde podemos observar que existe uma diferença substancial nos valores de potência de saída a campo zero, os quais têm variação de aproximadamente 15, 20 e 25 dBm, para as respostas dos sensores produzidos com nanopartículas calcinadas a 350, 500 e 800 °C, respectivamente.

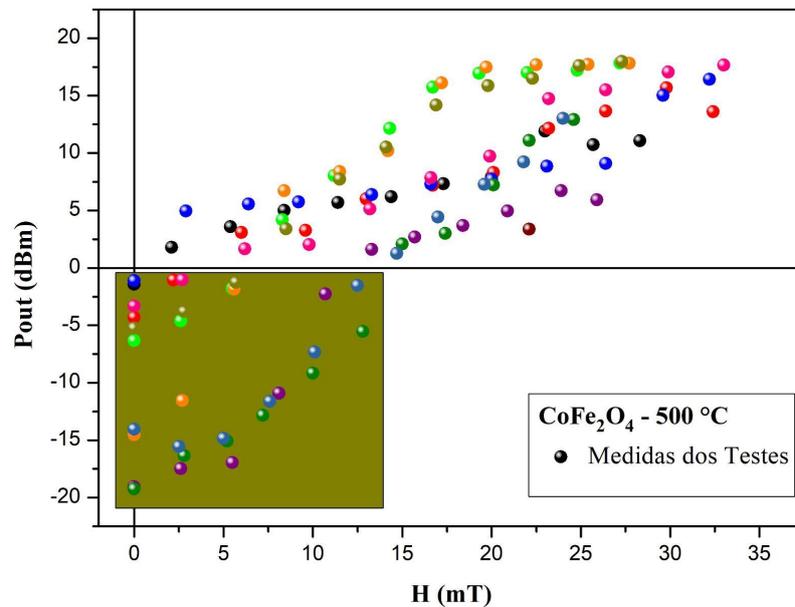
Também pode-se observar que a potência máxima observada em cada teste não supera os 20 dBm, tendo em alguns casos um comportamento quase constante com o campo magnético aplicado para as regiões de campo maiores que 15 mT. A fim de avaliar a sensibilidade dos sensores estudados, optou-se por escolher os 3 (três) mais coerentes de cada um dos sensores interferométricos, ou seja, analisando o comportamento dos testes das figuras 47, 48 e 49, percebe-se uma dispersão dos pontos, tal como, por alguma influência externa, desalinhamento do sensor ou por perdas de conectorização entre outros, assim, esses três teste são os que contêm

Figura 47 – Testes realizados no sensor interferométrico utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 48 – Testes realizados no sensor interferométrico utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

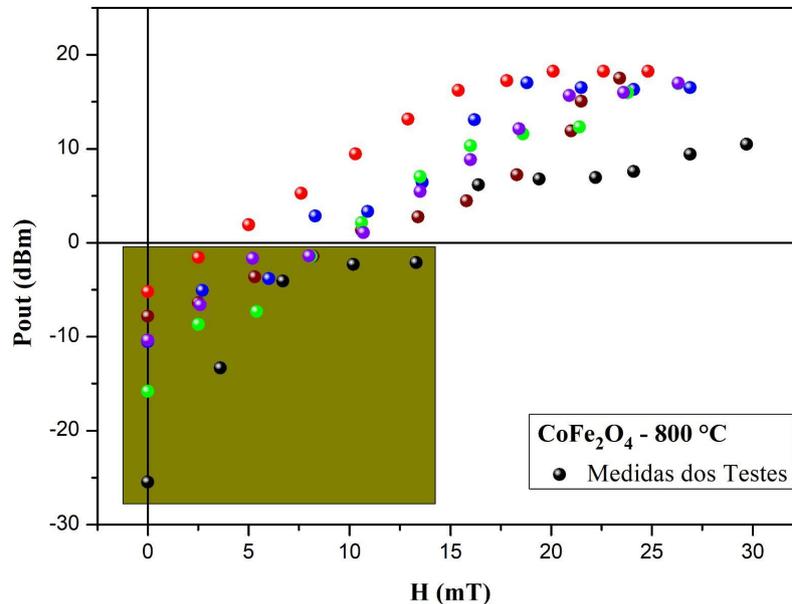


Fonte: Próprio Autor.

comportamentos lineares mais evidentes.

Os gráficos de resposta do sensor, relativo à intensidade óptica de saída em função

Figura 49 – Testes realizados no sensor interferométrico utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio Autor.

da corrente, e de sensibilidade foram obtidos considerando uma distância de 2,0 cm entre a fibra sensora (com nanopartículas) e a bobina, com uma variação de corrente alternada injetada na bobina de 1 a 10 A, com passo de 1 A e um intervalo de 30 minutos entre cada teste. Um procedimento similar foi realizado com cada uma das restantes amostras de estudo.

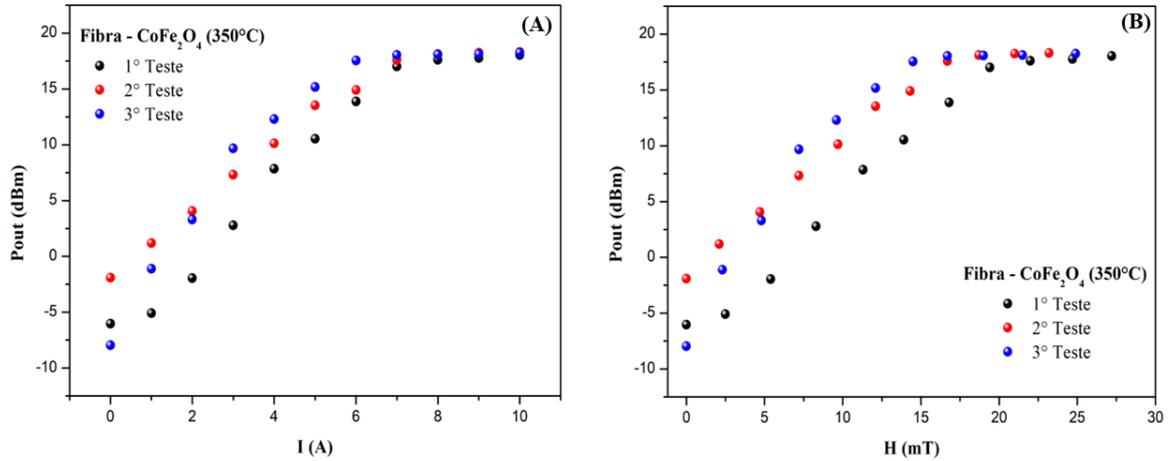
4.2.1 Resposta do sensor, contendo nanopartículas de CoFe_2O_4 - $350\text{ }^\circ\text{C}$

A Figura 50 expõe que a potência de saída em dBm (decibel miliwatt) cresce com o campo magnético até 15 mT e depois fica estável, para uma distância fixa de 2 cm entre fibra e a bobina com o elemento sensor de CoFe_2O_4 - $350\text{ }^\circ\text{C}$ e tamanho de cristalito de 8 nm.

Na Figura 51 são gráficos de regressão que mostram a precisão da estimativa do comportamento do sinal de saída do sensor, com ajustes lineares para os três testes apresentando valores de correlação $R^2 > 0,937$.

Por outro lado, a sensibilidade do sensor é exibida como um parâmetro importante do desempenho do sensor, logo, (SOUZA, 2018) mostrou que a sensibilidade do sensor (S) pode ser calculada através da mudança da potência de saída (P) pela variação do campo magnético aplicado (H), considerando valores de potências de saídas de mínimo e máximo P_1 e P_2 , obtidos para dois campos aplicados diferentes H_1 e H_2 , respectivamente. A sensibilidade é então

Figura 50 – (A) Variação de potência óptica em função da corrente elétrica e do (H) campo magnético medido para fibra sensora com CoFe_2O_4 (350 °C).



Fonte: Próprio Autor.

explicitada pela equação 4.1.

$$S = \frac{P_2 - P_1}{H_2 - H_1} \quad (4.1)$$

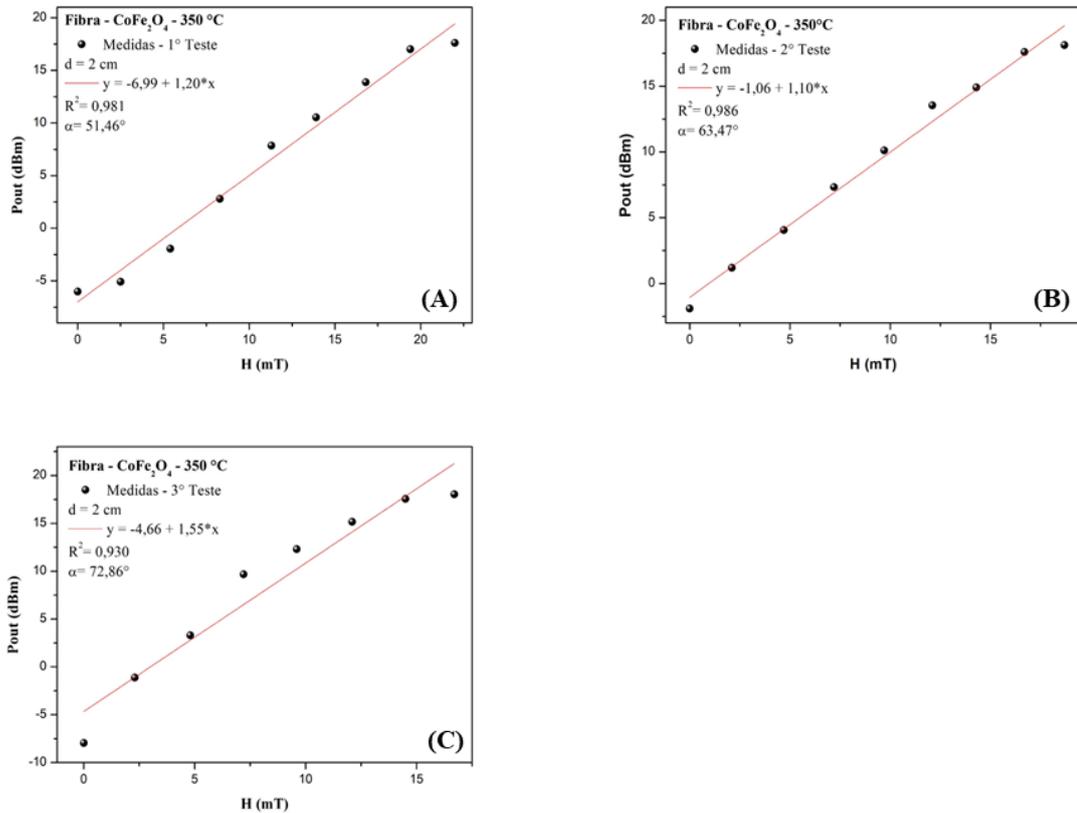
Através de uma relação logarítmica na sua função, o resultado obtido é em decibéis por mT (dB/mT). Com isso, na Tabela 7 é apresentada a sensibilidade do sensor, dos experimentos com a fibra óptica para as nanopartículas de CoFe_2O_4 - 350 °C. Em função disso, temos a variação do campo magnético (ΔH) e da potência de saída (ΔP_{out}) quando aplicada a menor e a maior corrente (anterior a saturação), a função de regressão, o coeficiente de correlação (R^2), ângulo de inclinação da reta e sensibilidade.

Tabela 7 – Resposta do sensor com fibra óptica com CoFe_2O_4 - 350 °C.

Teste	ΔH (mT)	ΔP_{out} (dBm)	R^2	S(dB/mT)
1° Teste	27,2	24,05	0,939	0,88
2° Teste	23,2	20,22	0,937	0,87
3° Teste	24,9	25,20	0,938	1,08
Média	24,8	23,49 -	-	0,94

Fonte: Próprio Autor.

Figura 51 – Resposta do sensor óptico com relação a potência de saída em função do campo magnético para fibra óptica com CoFe_2O_4 (350 °C): (A) 1º Teste; (B) 2º Teste; (C) 3º Teste.



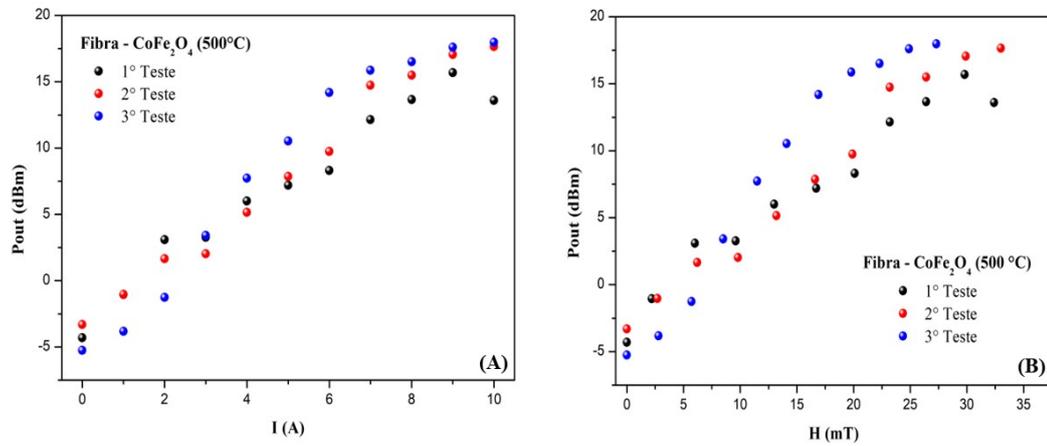
Fonte: Próprio Autor.

4.2.2 Resposta do sensor, contendo nanopartículas de CoFe_2O_4 - 500 °C

Os testes para a fibra sensora CoFe_2O_4 - 500 °C com tamanho de cristalito 27 nm, foram realizados seguindo os mesmos procedimentos da fibra sensora CoFe_2O_4 - 350 °C. Percebe-se na Figura 52 que o comportamento dos pontos, decorrente da potência de saída (P_{out}) medidos em função do campo magnético (H) e da corrente elétrica (I), apresentam uma resposta crescente, visto que, a potência cresce de acordo que aumenta o campo aplicado, até uma região de 28 mT em seguida tende a estabilizar Tabela 8.

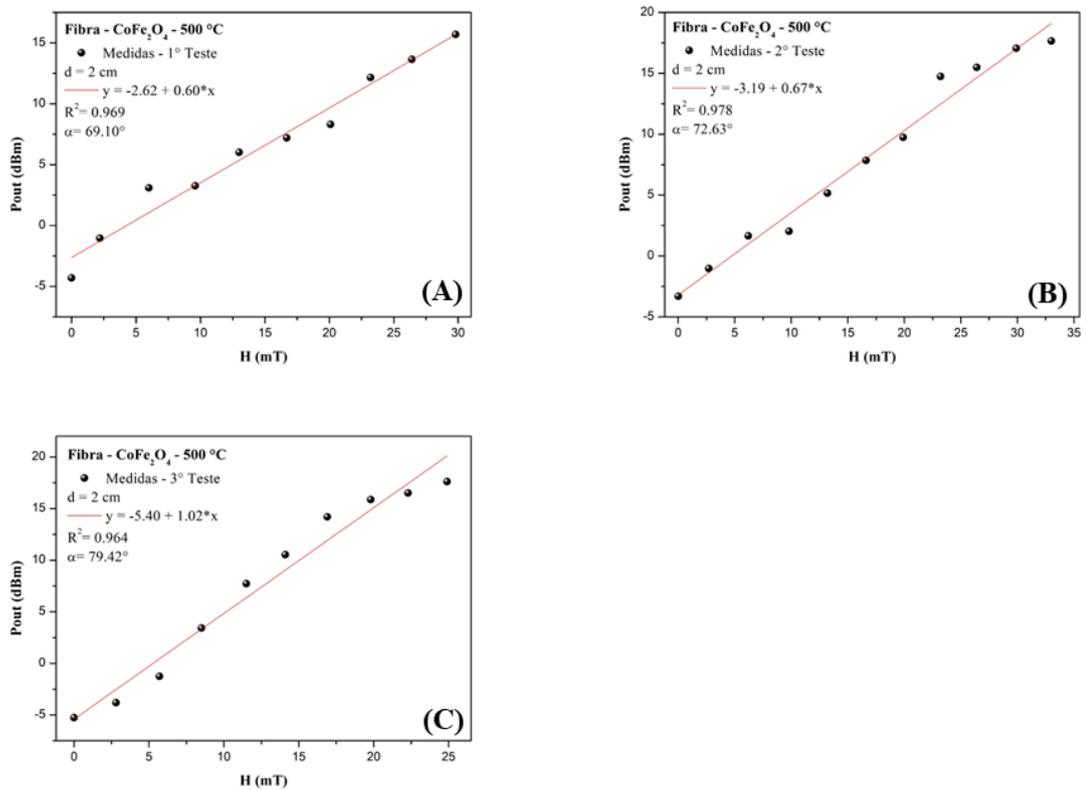
Na Figura 53 são gráficos de regressão que mostram a precisão da estimativa do comportamento do sinal de saída do sensor, com ajustes lineares para os três testes apresentando valores de correlação $R^2 > 0,964$.

Figura 52 – (A) Variação de potência óptica em função da corrente elétrica e do (B) campo magnético medido para fibra sensora com CoFe_2O_4 (500 °C).



Fonte: Próprio Autor.

Figura 53 – Resposta do sensor óptico com relação a potência de saída em função do campo magnético para fibra óptica com CoFe_2O_4 (500 °C): (A) 1° Teste; (B) 2° Teste; (C) 3° Teste.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 8 – Resposta do sensor com fibra óptica com CoFe_2O_4 - 500 °C.

Teste	ΔH (mT)	ΔP_{out} (dBm)	R^2	S(dB/mT)
1° Teste	29,8	19,994	0,969	0,67
2° Teste	29,9	20,353	0,978	0,68
3° Teste	24,9	22,852	0,964	0,91
Média	28,2	21,06	-	0,75

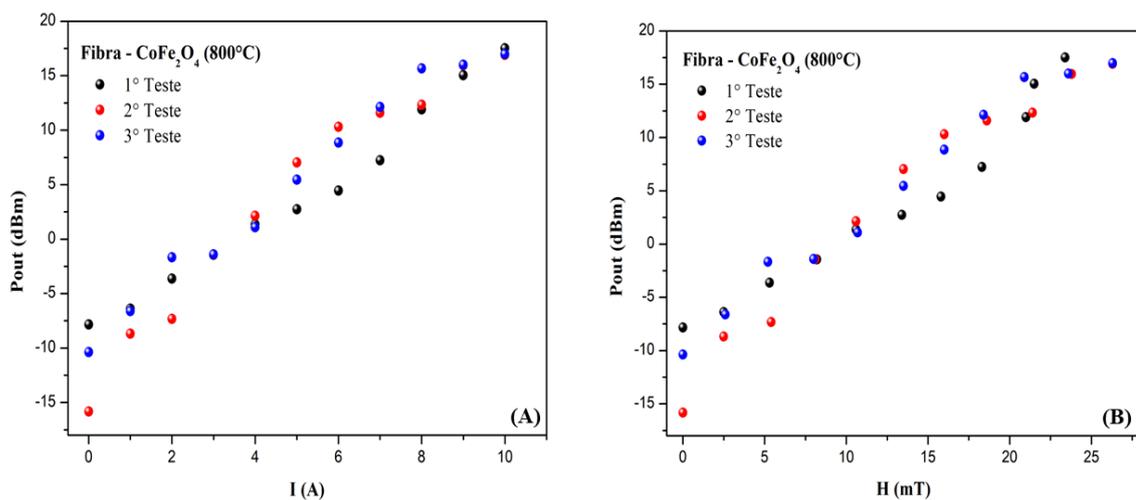
Fonte: Próprio Autor.

4.2.3 Resposta do sensor, contendo nanopartículas de CoFe_2O_4 - 800 °C

Os testes para a fibra sensora da CoFe_2O_4 - 800 °C com tamanho de cristalito 67 nm, obtendo um comportamento linear nos seus pontos para medidas P_{out} medidos em função do H e I visto na Figura 54, no intervalo de 0 A a 10 A o seu campo máximo aplicado chega 26,4 mT na Tabela 9.

O desempenho dos testes na Figura 54, mostra que a potência máxima observada em cada teste não supera os 20 dBm. Os gráficos de regressão mostram a precisão da estimativa do comportamento do sinal de saída do sensor, com ajustes lineares para os três testes apresentando valores de correlação $R^2 > 0,954$.

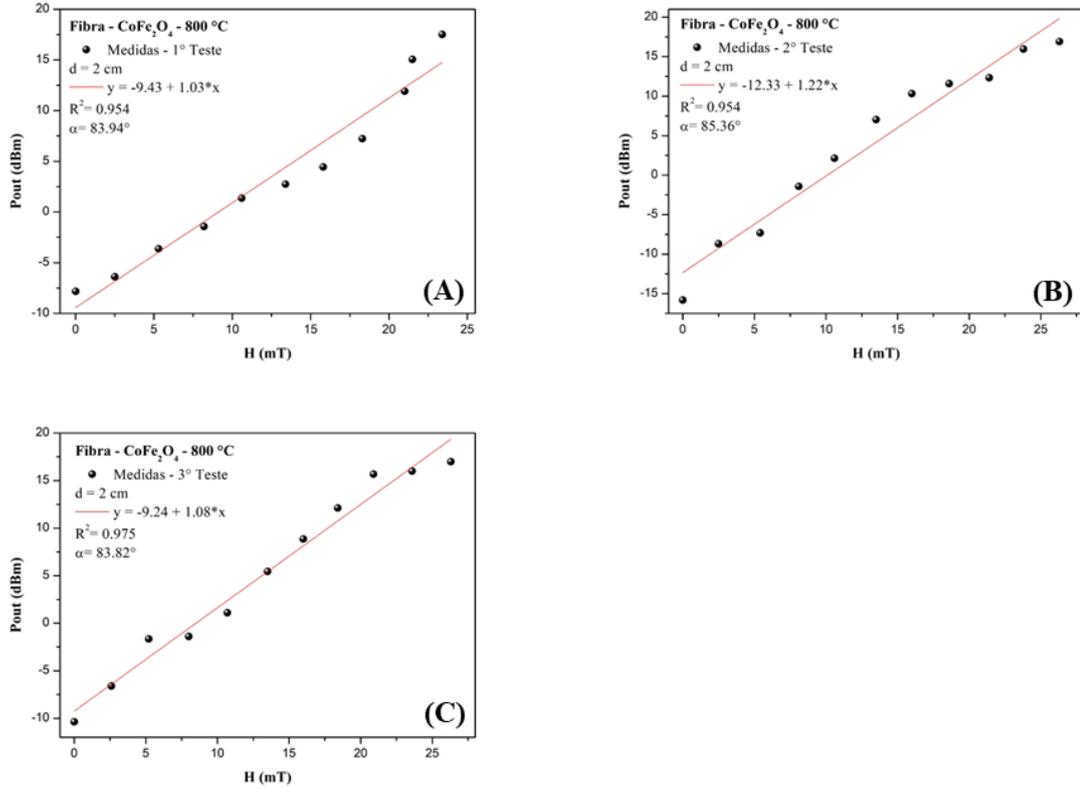
Figura 54 – (A) Variação de potência óptica em função da corrente elétrica e do (B) campo magnético medido para fibra sensora com CoFe_2O_4 (800 °C).



Fonte: Próprio Autor.

A partir dos resultados obtidos na Tabela 10, percebe-se que a sensibilidade do sensor que é dada pela variação da potência de saída (ΔP_{out}) em função a variação do campo aplicado (ΔH), diminui da amostra de 350 °C para a amostra de 500 ° de 0,92 dB/mT à 0,74 dB/dT em

Figura 55 – Resposta do sensor óptico com relação a potência de saída em função do campo magnético para fibra óptica com CoFe_2O_4 (800 °C): (A) 1° Teste; (B) 2° Teste; (C) 3° Teste.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 9 – Resposta do sensor com fibra óptica com CoFe_2O_4 - 800 °C.

Teste	ΔH (mT)	ΔP_{out} (dBm)	R^2	S (dB/mT)
1° Teste	23,4	25,35	0,954	1,08
2° Teste	26,4	32,73	0,954	1,23
3° Teste	26,4	27,35	0,975	1,03
Média	25,4	28,47	-	1,12

Fonte: Próprio Autor.

seguida a sensibilidade cresce na amostra de 800 °C alcançando 1,12 dB/mT.

Tabela 10 – Parâmetros de interesse na análise do sensor interferométrico.

Amostras	ΔH (mT)	ΔP_{out} (dBm)	S (dB/mT)
350	25,1	23,15	0,92
500	28,2	21,06	0,74
800	25,4	28,47	1,12

Fonte: Próprio Autor.

4.2.4 Saturação

Neste tópico, é conduzido uma análise da saturação das potências de saída dos sensores revestido com as amostras de 350, 500 e 800 °C . A saturação ocorre quando a potência de saída do sensor atinge seu limite máximo da resposta do sensor em relação ao campo aplicado, o que o impede de registrar valores mais elevados. Esta análise visa explorar e comparar esses comportamentos de saturação dos sensores com base em trabalhos da literatura, permitindo-nos obter uma compreensão mais profunda de suas características em diferentes condições.

O autor (ARAÚJO, 2021), realiza um estudo a qual, uma hipótese foi levantada, sugerindo que quanto maior a magnetização das amostras, maior seria a oscilação da fibra, resultando em uma potência de saída ampliada, com a saturação ocorrendo quando a magnetização da amostra atingisse níveis significativamente altos. No entanto, ao examinar as respostas dos sensores nas condições experimentais disponíveis, tornou-se evidente que o campo aplicado atingiu seu valor máximo em uma faixa de 20 a 30 mT para todos os sensores, e nenhum deles atingiu a saturação. Portanto, com base nas descobertas deste experimento, a hipótese de (ARAÚJO, 2021) não foi confirmada, pois não ocorre saturação nos testes.

Na realização dos experimentos com o sensor MZI utiliza-se campo magnético alternado , assim a oscilação da fibra é semelhante a uma histerese, já que a fibra varia de um valor positivo de campo magnético para um valor negativo de campo magnético. Logo, analisar o campo magnético a partir das medidas de VSM das amostras pode fornecer uma explicação para a saturação ou não saturação da potência de saída do sensor, com base em algumas condições da literatura.

Outra condição proposta por (ARAÚJO, 2021) pode ser confirmada por meio dos testes dos sensores. O autor sugere uma relação entre a saturação do sensor e o intervalo do campo magnético do ciclo de histerese das amostras, conforme apresentado na figura 45. Essa relação estabelece que, quando o campo magnético aplicado ao sensor excede um valor maior que o intervalo do campo magnético do ciclo de histerese, ocorre a saturação da potência de saída. Da mesma forma, quando o campo magnético aplicado ao sensor é inferior ao intervalo do campo magnético do ciclo de histerese, a saturação do sensor não ocorre.

É possível observar, através da 45 e a Tabela 10, é possível perceber que o intervalo do campo magnético do ciclo de histerese para cada amostra é superior ao campo máximo aplicado no sensor. Para a amostra de 350 °C, observamos que o intervalo do campo magnético do ciclo de histerese foi de 520 Oe, enquanto o campo máximo aplicado no sensor atingiu apenas

251 Oe. Já a amostra a 500 °C apresentou um intervalo de campo magnético de 1950 Oe, que é seis vezes maior que o campo máximo aplicado no sensor, o qual chegou a 282 Oe. Por fim, a amostra de 800 °C registrou um declínio no intervalo do campo magnético do ciclo de histerese, chegando a 970 Oe, mas ainda assim superior ao campo máximo aplicado ao sensor, que foi de 254 Oe.

Em resumo, esses dados confirmam a hipótese do autor (ARAÚJO, 2021) mostrando o por que os sensores não atingiram a saturação.

5 CONCLUSÕES

Nesta dissertação de mestrado, foi analisado o desempenho de sensores de corrente e campo magnético alternado, considerando a estrutura de interferômetro de Mach-Zehnder de fibra óptica com nanopartículas de Ferrita de cobalto como elemento sensor. A partir desta pesquisa foi possível firmar resultados já relatados na literatura e verificar novas considerações.

O sensor apresentou um comportamento linear em todos os pontos das amostras nas regiões entre 0 a 15 mT com um valor de potência de saída de aproximadamente 20 dBm, em seguida tendendo a um comportamento constante. Porém, o que se observou foi uma dispersão de potências no $H = 0$, onde teoricamente não era pra acontecer esse desempenho. Dessa maneira, é importante novos estudos com o intuito de fazer uma calibração mais precisa nas configurações do sensor.

Os resultados mostraram um estudo proposto na literatura para o uso de nanopartículas em sensores interferométricos, correlacionando a largura horizontal do ciclo de histerese e a saturação do sensor. Onde é possível confirmar pela largura horizontal e o campo máximo aplicado no sensor, se as amostras iriam saturar ou não. O sensor apresentou uma sensibilidade para as amostras 350 e 800 °C que coincide com o conceito de que a sensibilidade do sensor aumenta com a magnetização da nanopartícula, visto que, a magnetização da amostra aumenta com o tamanho de cristalito. Contudo, os resultados da amostra 500 °C não compactuam dessa relação.

5.1 Sugestões de trabalhos futuros

Aperfeiçoar o sensor utilizando nanopartículas de CoFe_2O_4 como elemento sensor em outros interferômetros, como o interferômetro de Sagnac e a interferometria modal.

Utilizar nanopartículas dopadas, como exemplo da própria CoFe_2O_4 no interferômetro MZI ou em outros interferômetros.

Fazer uma calibração do sensor mais precisa para evitar o máximo possível de interferências externas nos testes.

REFERÊNCIAS

- AGOURIANE, E.; ESSOUMHI, A.; RAZOUK, A.; SAHLAOU, M.; SAJIEDDINE, M. X-ray diffraction and Mössbauer studies of NiFe₂O₄ nanoparticles obtained by co-precipitation method. **J. Mater. Environ. Sci.**, Béni-Mellal, v. 7, n. 12, p. 4614–4619, 2016.
- AGRAWAL, G. P. **Nonlinear fiber optics**. [S.l.]: Springer, 2001.
- AGRAWAL, G. P. **Lightwave technology: components and devices**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2004.
- ALMEIDA, J. M. A.; MENESES, C. T. d.; MENEZES, A. D.; JARDIM, R. F.; SASAKI, J. M. Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles using gelatin as organic precursor. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Fortaleza, v. 320, n. 14, p. e304–e307, 2008.
- ANALYTICAL, B. V. P. **X'Pert HighScore**. [S.l.]: The Netherlands. Koninklijke Philips Electronics NV, 2001.
- ARAÚJO, M. R. **Efeito do tamanho de cristalito no sensor de campo magnético baseado no interferômetro de Mach-Zehnder com nanopartículas**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza,. 2021.
- ASKELAND, R. D.; PRADEPP, P. F.; WENDELIN, J. W. **The science and engineering of materials**. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.
- AZAROFF, L. V.; BUERGER, M. J.; FISHMAN, M. M. The Powder Method in X-Ray Crystallography. **Journal of The Electrochemical Society**, New York, v. 106, p. 15C, 1959. ISSN 0013-4651.
- BARBOSA, M. B. **Superparamagnetismo em jacobsitas sintéticas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) - Pós-Graduação em Física, do Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2012.
- BERKOVIC, G.; SHAFIR, E. Optical methods for distance and displacement measurements. **Advances in Optics and Photonics**, Yavne, v. 4, n. 4, p. 441–471, 2012.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. 2000. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>>. Acesso em: 21 de Outubro de 2022.
- CALERO-DDELIC, V. L.; RINALDI, C. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite (Co_xFe_{3-x}O₄) nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Mayagüez, v. 314, n. 1, p. 60–67, 2007.
- CAMEJO, Y. M. **Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto**. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2017.
- CARUSO, F.; OGURI, V. **Física moderna**. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2016.

CAVALCANTE, D. N. S. **Obtenção experimental de portas lógicas com interferômetro de Mach-Zehnder e SOA**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Telecomunicações) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, Departamento de Telemática, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza. 2017.

CHEN, Q.; WU, T.-T.; FANG, M. Detecting local community structure in complex networks based on local degree central nodes. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, Guangdong, v. 392, n. 3, p. 529–537, 2013.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 3. ed. Michigan: Prentice Hall, 2001. ISBN 0201610914.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. [S.l.]: Pearson Education Limited, 2014.

CULSHAW, B.; KERSEY, A. Fiber-optic sensing: A historical perspective. **Journal of lightwave technology**, Glasgow, v. 26, n. 9, p. 1064–1078, 2008.

DIAS, D. F. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe Co/(Fe,Co)3O4 com acoplamentos magnéticos sintetizadas pelo método sol-gel proteico**. 2015. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2015.

DURAN, N. **Nanotecnologia: : introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. [S.l.]: Artliber, 2006.

DUTTON, H. J. R. **Understanding optical communications**. [S.l.]: Prentice Hall PTR, 1998.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica**. [S.l.]: Editora Campus Ltda, 1979.

ESHARIGHI, M.; KAMELI, P. Magnetic properties of CoFe2O4 nanoparticles prepared by thermal treatment of ball-milled precursors. **Current Applied Physics**, Najafabad, v. 11, n. 3, p. 476–481, 2011.

FALATE, R. **Redes de período longo fabricadas com arco elétrico como sensores de parâmetros físico-químicos**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2006.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.

FECHINE, P. B. A. **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais**. [S.l.]: Imprensa Universitária, 2020.

FONTANIVE, V. C. P.; KHALIL, N. M.; COTICA, L. F.; MAINARDES, R. M. Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de ferritas magnéticas. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básicas e Aplicada**, Guarapuava, v. 35, n. 4, 2014.

FRANCO, A.; LIMA, E. C. O.; NOVAK, M. A.; JUNIOR, P. R. W. Synthesis of nanoparticles of Co_xFe_(3-x)O₄ by combustion reaction method. **Journal of magnetism and magnetic materials**, Goiânia, v. 308, n. 2, p. 198–202, 2007.

FRIEBELE, E. J. Fiber bragg grating strain sensors: present and future applications in smart structures. **Optics and photonics news**, Washington, v. 9, n. 8, p. 33, 1998.

GONÇALVES, N. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ferritas de níquel e de cobalto preparadas pelo método sol-gel proteico**. 2011. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2011.

GRATTAN, K. T. V.; SUN, T. Fiber optic sensor technology: an overview. **Sensors and Actuators A: Physical**, London, v. 82, n. 1-3, p. 40–61, 2000.

GUZIK, M. N.; GOLASIŃSKI, K. M.; PEDROSA, F. J.; JENUŠ, P.; BOLLERO, A.; HAUBACK, B. C.; DELEDDA, S. Influence of ultra-short cryomilling on the microstructural and magnetic properties of cobalt ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, Kjeller, v. 721, p. 440–448, 2017.

HAJALILUOU, A.; MAZLAN, S. A. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. **Applied Physics A**, Kuala Lumpur, v. 122, p. 1–15, 2016.

HALL, W. X-ray line broadening in metals. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, Birmingham, v. 62, n. 11, p. 741, 1949.

HAUS, J. **Optical sensors**. [S.l.]: Wiley Online Library, 2010.

HECHT, J. **Understanding fiber optics**. [S.l.]: Sams, 1993.

HELLENBRANDT, M. The inorganic crystal structure database (icsd)—present and future. **Crystallography Reviews**, Eggenstein-Leopoldshafen, v. 10, n. 1, p. 17–22, 2004.

JAUHAR, S.; KAUR, J.; GOYAL, A.; SINGHAL, S. Tuning the properties of cobalt ferrite: a Road towards diverse applications. **RSC advances**, Chandigarh, v. 6, n. 100, p. 97694–97719, 2016.

KERSEY, A. D. A review of recent developments in fiber optic sensor technology. **Optical fiber technology**, Washington, v. 2, n. 3, p. 291–317, 1996.

KROHN, D. A.; MACDOUGALL, T.; MENDEZ, A. **Fiber optic sensors: fundamentals and applications**. [S.l.]: Spie Press Bellingham, 2014.

KUMAR, L.; KUMAR, P.; KAR, M. Effect of non-magnetic substitution on the structural and magnetic properties of spinel cobalt ferrite (CoFe₂ - Al_x 4) ceramics. **Journal of materials science: materials in electronics**, Ranchi, v. 24, n. 8, p. 2706–2715, 2013.

LAGE, L. B.; OLIVEIRA, M. C. **Estudos de uma rede de acesso via fibra óptica**. 2006. Monografia (Bacharelado em Engenharia Elétrica) - Universidade de Brasília, Brasília. 2006.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. Gsas. **Report IAUR**, California, p. 86–748, 1994.

LEES, G.; LEACH, A.; HARTOG, A.; NEWSON, T. 1.64/spl um pulsed source for a distributed optical fiber raman temperature sensor. **Electronics letters**, Basingstoke, v. 32, n. 19, p. 1809–1810, 1996.

LEI, X.-q.; XU, Y.-c.; YU, Y.-t.; PENG, B.-j. Fiber in-line magnetic field sensor based on mach-zehnder interferometer integrated with magnetic fluid. **Optoelectronics letters**, Hangzhou, v. 15, p. 43–47, 2019.

LIMA, Z. M. **Nova rota de síntese de nanopartículas de NiMn₂O₄ usando o método sol-gel protéico**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2011.

LIU, S.; DING, L.; GUO, H.; ZHOU, A.; ZHOU, C.; QIAN, L.; YU, H.; JIANG, D. Thermal stability of drawing-tower grating written in a single mode fiber. **Journal of Lightwave Technology**, IEEE, v. 37, n. 13, p. 3073–3077, 2019.

MACÊDO. A. M. **Processo de fabricação de camadas finas óxidas utilizando a água de coco processada (ACP)**. Depositante: Fundação Universidade Federal de Sergipe. BR n. 9804719-1. Depósito: 19 de Novembro de 1988. Concessão: 25 de abril de 2006.

SASAKI. J. M.; MACÊDO. A. M. **Processo de Fabricação de pós Nanoparticulados**. Depositante: RENAMI/cnpQ. PI n. 0203876-5. Depósito: 24 de Setembro de 2002. Concessão: 25 de Maio de 2004.

MAIA, L. S. P. **Sensor de corrente elétrica e campo magnético alternados utilizando modulação da luz pela interferência multimodal em fibras ópticas**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Telecomunicações) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, Departamento de Telemática, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza. 2020.

MANIAMMAL, K.; MADHU, G.; BIJU, V. X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, Trivandrum, v. 85, p. 214–222, 2017.

MAY, R. A.; STEVENSON, K. J. **Software review of Origin 8**. ACS Publications, 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja809638x>>. Acesso em: 07 de Maio de 2022.

NAKAGOMI, F. **Efeito da distribuição da população de cobalto e magnésio nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de Co Fe(3-x)O₄ e Mg Fe(3-x)O₄**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física)-Universidade de Brasília, Brasília. 2008.

NASCIMIENTO, J. F. **Sensor multiponto de corrosão baseado em reflectometria amplificada em fibra óptica**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2013.

NEVES, D. S. **Modelagem e simulação de uma linha de produção de conectores ópticos**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2018.

NOGUEIRA, N. A. S. **Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de NiFe₂O₄ produzidas via método sol-gel protéico**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2013.

OVCHINNIKOV, V. V. **Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys**. [S.l.]: Cambridge Int Science Publishing, 2006.

PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. **Progress in Materials Science**, Aveiro, v. 57, n. 7, p. 1191–1334, 2012.

REIS, E. M. R. **Desenvolvimento da interação nanosonda magnética de magnetita – hemácia**. 2014. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Nanobiotecnologia)—Universidade de Brasília, Brasília. 2014.

RIBEIRO, J. A. J. **Comunicações ópticas**. [S.l.]: Editora Érica, 2003.

RICCI, T. F.; OSTERMANN, F.; PRADO, S. D. O tratamento clássico do interferômetro de Mach-Zehnder: uma releitura mais moderna do experimento da fenda dupla na introdução da física quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Porto Alegre, v. 29, p. 79–88, 2007.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, The Netherlands, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

RUBIO, F. M. **Influência da ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) na formação da fase beta em compósitos magnetoelétricos à base de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS. 2014.

SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R.; TAKEUCHI, A. Técnicas de magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 3, 2000.

SANTOS, A. B. **Geração de supercontínuo em fibra óptica de cristal fotônico com núcleo de água**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo. 2008.

SANTOS, E.; GAMA, E.; FRANÇA, R.; SOUZA, A.; MATOS, R. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia biosfera**, Bahia, v. 9, n. 17, 2013.

SCHERRER, P. Bestimmung der grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, mathematisch-physikalische Klasse**, Heidelber, p. 387–409, 1918.

SILVA, F. C. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de ferritas mistas de Co(1-x)Mg(1-x)Fe₂O₄ (0 < x < 0,6)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2011.

SILVA, M. S. P. **Sensor Distribuído de Temperatura à Fibra Óptica Baseado em Espalhamento Raman**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2018.

SOUZA, F. C. N. **Sensor óptico de corrente elétrica e campo magnético alternados utilizando interferômetro Mach-Zehnder com fibra revestida com nanopartículas paramagnéticas**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Telecomunicações) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, Departamento de Telemática, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza. 2018.

SOUZA, F. C. N.; MAIA, L. S. P.; MEDEIROS, G. M.; MIRANDA, M. A. R.; SASAKI, J. M.; GUIMARAES, G. F. Optical Current and Magnetic Field Sensor Using Mach-Zehnder Interferometer with Nanoparticles. **IEEE Sensors Journal**, Fortaleza, v. 18, n. 19, p. 7998–8004, 2018.

- THORLABS. **Germanium Photodiode**. 2006. Disponível em: <<https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=SM05PD6A>>. Acesso em: 07 Ago. 2022.
- THORLABS. **FC/PC type Fiber Optic Connector**. 2013. Disponível em: <<https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=30126C3>>. Acesso em: 06 Ago. 2022.
- TIPLER, P.; LLEWELLYN, R. A. **Física moderna**. [S.l.]: LTC, 2014.
- TOBY, B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. **Journal of applied crystallography**, Gaithersburg, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
- TURTELLI, R. S.; ATIF, M.; MEHMOOD, N.; KUBEL, F.; BIERNACKA, K.; LINERT, W.; GRÖSSINGER, R.; KAPUSTA, C.; SIKORA, M. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite. **Materials Chemistry and Physics**, Vienna, v. 132, n. 2-3, p. 832–838, 2012.
- UDD, E. Fiber optic sensors based on the sagnac interferometer and passive ring resonator. **Fiber optic sensors: An introduction for engineers and scientists**, Fairview, p. 199–230, 2011.
- UDD, E.; SPILLMAR-JR, W. B. **Fiber optic sensors: an introduction for engineers and scientists**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2011.
- UNZUETA, I.; LÓPEZ-GARCÍA, J.; SÁNCHEZ-ALARCOS, V.; RECARTE, V.; PÉREZ-LANDEZÁBAL, J. I.; RODRÍGUEZ-VELAMAZÁN, J.; GARITAONANDIA, J.; GARCÍA, J. A.; PLAZAOLA, F. Sn mössbauer spectroscopy for assessing the local stress and defect state towards the tuning of ni-mn-sn alloys. **Applied Physics Letters**, Leioa, v. 110, n. 18, 2017.
- VALENZUELA, R. Novel applications of ferrites. **Physics Research International**, México City, v. 2012, 2012.
- VENTURINI, J. J. **Síntese por Sol-Gel de Ferrita de Cobalto e sua Caracterização Microestrutural e de Propriedades Magnéticas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2015.
- WILLIAMSON, G.; HALL, W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta metallurgica**, Birmingham, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.
- YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. [S.l.]: Oxford, 2002.
- YU, F.; YIN, S. **Fiber optic sensors**. [S.l.]: Marcel-Dekker, 2002.
- ZAK, A. K.; MAJID, W. A.; ABRISHAMI, M. E.; YOUSEFI, R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, Kuala Lumpur, v. 13, n. 1, p. 251–256, 2011.

APÊNDICE A – TABELAS

Tabela 11 – Medidas obtidas nos experimentos da fibra sensor com CoFe_2O_4 - 350 °C

I (A)	1° Teste		2° Teste		3° Teste	
	H (mT)	P_{out} (dBm)	H (mT)	P_{out} (dBm)	H (mT)	P_{out} (dBm)
0	0	-6,02	0	-1,91	0	-7,958
1	2,5	-5,09	2,1	1,19	2,3	-1,11
2	5,4	-1,94	4,7	4,06	4,8	3,30
3	8,3	2,79	7,2	7,32	7,2	9,67
4	11,3	7,85	9,7	10,11	9,6	12,29
5	13,9	10,54	12,1	13,53	12,1	15,16
6	16,8	13,87	14,3	14,90	14,5	17,55
7	19,4	17,01	16,7	17,59	16,7	18,02
8	22	17,61	18,7	18,12	19	18,08
9	24,7	17,77	21	18,24	21,5	18,11
10	27,2	18,04	23,2	18,305	24,9	18,25

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 12 – Medidas obtidas nos experimentos da fibra sensor com CoFe_2O_4 - 500 °C

I (A)	1° Teste		2° Teste		3° Teste	
	H (mT)	P_{out} (dBm)	H (mT)	P_{out} (dBm)	H (mT)	P_{out} (dBm)
0	0	-4,303	0	-3,303	0	-5,256
1	2,2	-1,043	2,7	-1,024	2,8	-3,813
2	6	3,094	6,2	1,655	5,7	-1,258
3	9,6	3,263	9,8	2,024	8,5	3,417
4	13	6,015	13,2	5,156	11,5	7,732
5	16,7	7,206	16,6	7,861	14,1	10,532
6	20,1	8,307	19,9	9,74	16,9	14,191
7	23,2	12,154	23,2	14,739	19,8	15,869
8	26,4	13,655	26,4	15,488	22,3	16,511
9	29,8	15,691	29,9	17,05	24,9	17,608
10	32,4	13,598	33	17,657	27,3	17,976

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 13 – Medidas obtidas nos experimentos da fibra sensor com CoFe_2O_4 - 800 °C

I (A)	1° Teste		2° Teste		3° Teste	
	H (mT)	P_{out} (dBm)	H (mT)	P_{out} (dBm)	H (mT)	P_{out} (dBm)
0	0	-7,831	0	-15,819	0	-10,367
1	2,5	-6,381	2,5	-8,686	2,6	-6,604
2	5,3	-3,635	5,4	-7,321	5,2	-1,666
3	8,2	-1,44	8,1	-1,424	8	-1,402
4	10,6	1,356	10,6	2,149	10,7	1,097
5	13,4	2,743	13,5	7,029	13,5	5,447
6	15,8	4,45	16	10,311	16	8,859
7	18,3	7,242	18,6	11,586	18,4	12,121
8	21	11,818	21,4	12,328	20,9	15,672
9	21,5	15,055	23,8	15,956	23,6	15,991
10	23,4	17,515	26,3	16,911	26,3	16,985

Fonte: Próprio Autor.