

CARACTERIZAÇÃO DA PERMEABILIDADE À ÁGUA DE ELEMENTOS CERÂMICOS DE $ZrO_2 - TiO_2$ POR TÉCNICAS FOTOACÚSTICAS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE UMIDADE

Daniel Moura (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq) – daniel@las.inpe.br

Orientador: Dr. Marcos Dias da Silva (LAS/CTE/INPE) – marcos@las.inpe.br

Co-orientador: M.Sc. Carlos Kuranaga (LAS/CTE/INPE) – kuranaga@las.inpe.br

RESUMO

Este trabalho faz parte do projeto de sensores cerâmicos do LAS e tem como objetivo a caracterização de elementos cerâmicos de $ZrO_2 - TiO_2$ para a aplicação como sensores de umidade do ar. A caracterização é feita através de medidas de permeabilidade do elemento sensor, ao vapor de água, utilizando técnicas fotoacústicas. O efeito fotoacústico é obtido através da incidência de um feixe de luz modulado sobre a amostra em estudo, acoplada a uma célula fotoacústica. Este dispositivo consiste de um pequeno volume fechado, a pressão ambiente, ao qual é acoplado um microfone. A luz incidente é absorvida pela amostra gerando pulsos de calor que causam uma flutuação periódica de temperatura na camada de gás adjacente a amostra (geralmente ar a pressão ambiente) com a mesma frequência de modulação que a do feixe de luz incidente. A flutuação de temperatura causa a expansão e compressão dessa camada de ar, dando origem a ondas de pressão dentro da câmara, que são detectadas pelo microfone. Neste trabalho, uma amostra de cerâmica porosa é fixada na câmara fotoacústica, com o lado externo voltado para um ambiente onde a umidade é controlada. Dependendo da configuração experimental pode-se medir a variação da pressão interna da câmara fotoacústica em função da umidade, ou a variação da efusividade térmica da amostra em função da umidade. Medidas em função do tempo, do transiente entre uma umidade relativa e outra, permitem obter o tempo de difusão de vapor de água na amostra e a sua permeabilidade. Para o controle da umidade relativa dentro da célula foram utilizados recipientes parcialmente preenchidos com solução salina saturada. Nessa fase do projeto, foram utilizadas cerâmicas com temperatura de sinterização variando entre 1000, 1100 e 1200 °C sem dopagem e com dopagem de 5% de uma mistura de óxido de ítrio e terras raras. Os resultados obtidos com os diferentes tipos de amostras cerâmicas de $ZrO_2 - TiO_2$ mostram o comportamento destes elementos como sensor de umidade. Embora os resultados obtidos ainda sejam preliminares, evidenciam a potencialidade das cerâmicas de $ZrO_2 - TiO_2$ para aplicação como sensores de umidade do ar. As técnicas fotoacústicas utilizadas se mostraram bastante úteis para a caracterização de elementos porosos quanto à permeabilidade à água. Também foi proposto um método de normalização do sinal fotoacústico para assegurar a reprodutibilidade dos resultados com o envelhecimento das amostras.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1.1) OBJETIVOS	1
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1) MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS CERÂMICAS	3
2.2) FOTOACÚSTICA	5
MATERIAIS E MÉTODOS	9
3.1) OBTENÇÃO DAS CERÂMICAS.....	9
3.1.1) <i>Características estruturais da cerâmica utilizada</i>	9
- Curvas de distribuição de poros	9
- Área superficial específica	10
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	10
3.2) SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS.....	11
3.3) MEDIDAS FOTOACÚSTICAS	12
RESULTADOS E ANÁLISES	13
4.1) CERÂMICAS SEM DOPAGEM	13
- Temperatura de sinterização de 1000 °C	13
- Temperatura de Sinterização de 1100 °C.....	15
- Temperatura de Sinterização de 1200 °C.....	17
4.2) CERÂMICAS DOPADAS COM 5% DE OTR	19
- Temperatura de Sinterização de 1000 °C.....	19
- Temperatura de Sinterização de 1100 °C.....	20
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	22
AGRADECIMENTO	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24
APÊNDICE A	26
APÊNDICE B	27
APÊNDICE C	28

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A automação e controle de processos na indústria e no campo, bem como o crescente interesse pelo monitoramento ambiental, têm exigido cada vez mais esforços no desenvolvimento de sensores e sistemas sensores mais confiáveis, versáteis e de custo menor. Neste sentido, a busca de novos materiais, o estudo de modelamento de sensores e o desenvolvimento de novas técnicas de medidas e processamento de sinais têm norteado os avanços na área.

Os sensores de umidade têm sido desenvolvidos para uma variedade enorme de aplicações nas indústrias de sistemas de climatização de ambientes, equipamentos médicos, secadores, microondas, automobilística, têxtil, alimentos, eletrônica e outras, bem como na automação da produção agrícola e no monitoramento ambiental [1,2].

Existe no mercado, hoje, uma grande variedade de sensores de umidade, que incluem materiais cerâmicos, poliméricos, eletrólitos e compósitos. Entretanto, todos os tipos de sensores apresentam vantagens e limitações [1]. Os sensores de materiais poliméricos e eletrólitos podem ser aplicados apenas em uma faixa de temperatura entre 0 °C e 90 °C e faixas de umidade relativa que não desagreguem fisicamente o material. Os sensores de materiais cerâmicos já suportam temperaturas e umidades mais elevadas [1,2], porém trazem os problemas de estabilidade mecânica e controle de porosidade quando se deseja confeccionar filmes finos para diminuir o tempo de resposta.

Para os sensores de umidade cerâmicos são conhecidos dois mecanismos de adsorção de água, o químico e o físico [1,2]. A natureza do material cerâmico e do mecanismo de adsorção de água, ou do grupo Hidroxila (OH), são os fatores que irão determinar os tipos de alterações nos parâmetros físicos do elemento sensor. As interações na superfície e nos contornos de grão são de fundamental importância nesse processo.

A grande maioria dos sensores de umidade é baseada no monitoramento das mudanças nas propriedades dielétricas (condutância e/ou capacitância) do elemento sensor em função da umidade. A condutividade dos elementos sensores cerâmicos pode ser predominantemente eletrônica ou iônica [1,2]. Nos de natureza iônica, a condutividade varia com a água adsorvida fisicamente nas superfícies expostas, e/ou condensação da água por capilaridade dentro da estrutura do poro [1,2,3,4]. Os sensores de umidade do tipo semicondutor são aqueles onde a condutividade eletrônica se modifica com a adsorção química da água.

O controle da microestrutura (área superficial e distribuição do tamanho dos poros) é de fundamental importância no desenvolvimento de elementos cerâmicos para utilização como sensores de umidade, onde se busca um baixo tempo de resposta e alta capacidade de regeneração, aliados à estabilidade mecânica e reprodutibilidade no processamento.

1.1) Objetivos

O grupo TECAMB - Tecnologias Ambientais do LAS tem firmado-se ao longo dos últimos 12 anos na elaboração de técnicas de diagnóstico de materiais, desenvolvimento e caracterização de materiais e desenvolvimento de sensores e

sistemas sensores de parâmetros ambientais; especificamente, em sensores de umidade, foram desenvolvidos elementos à base de gesso e acetato de celulose.

O objetivo deste trabalho é a caracterização de elementos cerâmicos, para aplicação como sensores de umidade do ar e do solo, através de medidas de permeabilidade ao vapor de água utilizando técnicas fotoacústicas.

Este trabalho faz parte do projeto de sensores cerâmicos de umidade do LAS, cujo objetivo é estudar e otimizar o processamento de elementos cerâmicos (ZrO_2-TiO_2 dopada com mistura de óxido de ítrio e de terras raras) para aplicação em sensores de umidade. Aliada às técnicas de caracterização usuais ao processamento de cerâmicas, como análise química, difração de raios X, porosidade, densidade, MEV, são utilizadas técnicas fotoacústicas [5,6,7] de caracterização, especialidade deste laboratório, para o estudo da adsorção, difusão e dessorção de água pelas cerâmicas. Em particular, medidas de permeabilidade, em ambientes com umidade controlada, têm se mostrado de grande eficiência na determinação do tempo de adsorção e dessorção de materiais porosos [8].

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1) Mecanismos de adsorção de água e condutividade elétrica nas cerâmicas

Para os sensores de cerâmicas são conhecidos dois mecanismos de adsorção de água. São eles: a adsorção química e a adsorção física da água. A natureza do material cerâmico e do mecanismo de adsorção de água, ou do grupo Hidroxila (OH⁻), são fatores que irão determinar os tipos de alterações nos parâmetros físicos do elemento sensor. A influência das reações de superfície e contornos de grão é de grande importância; o transporte elétrico no volume também representa um papel significativo no comportamento semicondutor do óxido e a sua reatividade [3,4,5].

A condutividade dos elementos sensores cerâmicos pode ser predominantemente eletrônica ou iônica [1,2]. Nos de natureza iônica, a mudança na condutividade se deve predominantemente à água adsorvida fisicamente nas superfícies expostas e à condensação de água nos microporos por capilaridade[1,2,3]. Os materiais cerâmicos utilizados como sensores de umidade, cuja condutividade é de natureza iônica são: ZnCr₂O₄, Zeólitas porosas, vidros cerâmicos de La-Ti-V-O, apatita [Ca₁₀(PO₄)₆F₄], filmes finos de Zn₂Al(OH)₆Cl.nH₂O, MgCr₂O₄-TiO₂ dopados com V₂O₅, MgFe₂O₄ dopado com íons alcalinos, ZrO₂ - TiO₂ [1,4].

Os sensores de umidade do tipo semicondutor são aqueles onde a condutividade eletrônica se modifica com a adsorção química da água. Os materiais cerâmicos utilizados que apresentam como característica condutividade de natureza eletrônica são: óxidos do tipo perovskita (CaTiO₃, CaSnO₃), ZrO₂-MgO, ZrO₂TiO₂ . SnO₂ e Nb₂O₅ dopada com TiO₂ [1,2,3].

Nos sensores cerâmicos para os quais o mecanismo de transporte de cargas elétricas é de natureza iônica, inicialmente, a baixas umidades, as moléculas de água são adsorvidas quimicamente na superfície, devido à alta densidade de cargas e aos altos campos elétricos locais dos sítios catiônicos ou aniônicos. Após a formação desta primeira camada ligada quimicamente, à medida que a umidade aumenta, as moléculas de água passam a ser adsorvidas fisicamente para a formação das sucessivas camadas. Nas vizinhanças da camada adsorvida quimicamente, ocorre a dissociação das novas moléculas de água que se aproximam, pois trata-se de uma região de alta densidade de troca de elétrons e de campo eletrostático, produzindo hidrônio (H₃O⁺) e íons hidroxila (OH⁻); a dissociação da água pode ser descrita pela expressão :



As moléculas de água da primeira camada adsorvida fisicamente, que estão ligadas duplamente em duas superfícies de hidroxilas, não podem se mover livremente. As moléculas de água da segunda camada adsorvida fisicamente são ligadas simplesmente por pontes de hidrogênio na primeira camada e estas podem se mover livremente. Dessa forma, a adsorção física da molécula de água muda da primeira para as demais camadas, ou seja, passa de uma estrutura ordenada do gelo para líquidos absorvidos a medida que a umidade relativa aumenta.[3,4,5].

A mudança no transporte ocorre quando o hidrônio (H_3O^+) libera um próton para uma molécula de água quase ionizada e formando um outro íon hidrônio, resultando em um salto de hidrônio a partir de uma molécula para outra. Este processo refere-se a uma reação em cadeia de Grotthuss, que ocorre na água e sobre a superfície do óxido sensível a umidade. Em umidades relativas acima de 40%, além do transporte de hidrônio nas camadas adsorvidas, começa a ocorrer condução eletrolítica devido a condensação por capilaridade nos microporos, de acordo com a equação de Kelvin [3,4,5] :

$$r_k = 2\gamma M / \rho RT \ln P_s / P$$

Onde r_k é o raio de Kelvin, γ é a tensão superficial ($72,75 \text{ dyn cm}^{-1}$ a 20°C), ρ é a densidade, M é o peso molecular da água, P_s é a pressão de vapor saturado e P é a pressão do gás.

Este modelo aplica-se a condensação por capilaridade da água em elementos com poros cilíndricos fechados em um dos lados. No caso de poros abertos em ambos os lados, é observada histerese na condensação por capilaridade. Normalmente os materiais porosos são compostos de poros abertos e poros fechados. Cada tipo de poro consiste de algumas unidades de poros com diferentes raios, constituindo estruturas de redes tridimensionais. A condensação por capilaridade em uma unidade de poro não depende somente do raio do poro, mas também se nas unidades de poros adjacentes contém água condensada ou não. Uma simulação do processo de condensação por capilaridade em um modelo de poros tridimensionais mostra que mais da metade dos poros com raio r_k , particularmente os poros maiores, estão preenchidos com água via equação de Kelvin.

O controle da microestrutura é de suma importância para os sensores de umidade de materiais cerâmicos, pois para sensibilidade acentuada é desejável uma área superficial grande, o que pode comprometer a estabilidade mecânica. Para que os sensores de umidade de óxidos metálicos tenham uma acentuada estabilidade e sensibilidade, são freqüentemente sinterizados para ter uma acentuada conectividade e condutividade. É desejável que estes sensores tenham a capacidade de saída fácil da água. A sensibilidade é função da taxa de difusão da água no corpo do poro; portanto, tamanho de poro, distribuição do tamanho de poro, e conectividade são importantes. A presença de pescoço dentro do corpo dos poros pode conduzir para um ponto de condensação não reprodutível, o que pode afetar as respostas do sensor e sua precisão [3,4,5].

Os sensores de umidade do tipo condutividade eletrônica são os óxidos tipo perovskita. Nestes óxidos, a água é adsorvida quimicamente doando elétrons. A mudança na condutividade depende do tipo do material semicondutor (p ou n). Assim, esses sensores têm a vantagem serem utilizados à temperaturas altas ($>150^\circ$), em relação aos sensores de condutividade iônica, que dependem da presença de adsorção física e condensação da água por capilaridade. Entretanto, existe um problema significativo neste tipo de sensor, pois, sendo um processo de transferência de elétrons, pode ocorrer a redução de gases, que envolve a transferência de elétrons entre a molécula do gás e a cerâmica semicondutora. Isto pode afetar a sensibilidade à umidade do sensor [3,4,5].

A exposição da superfície do material sensor por um longo período de tempo, sem a devida regeneração, pode resultar em mudanças nas respostas de umidade causada pela adsorção de moléculas de água via ativação térmica nos sítios de baixa energia. As reações de superfície, causadas pela adsorção de outras moléculas de gases, também podem modificar as respostas à umidade. Para minimizar estes efeitos são necessários o uso de dopantes que possam melhorar a estabilidade dos sensores de material semicondutor [3,4,5].

2.2) Fotoacústica

O Efeito Fotoacústico, pioneiramente descoberto por Alexander Graham Bell [9] em 1880, foi elaborado experimentalmente e teoricamente, como técnica de diagnóstico, por Rosencwaig e Gersho [10] na década de 70. Este efeito consiste na geração de ondas de pressão em uma câmara fechada (Célula Fotoacústica), devido à absorção de luz modulada por uma amostra. O modelo convencional de uma câmara fotoacústica está representado na Figura 1.

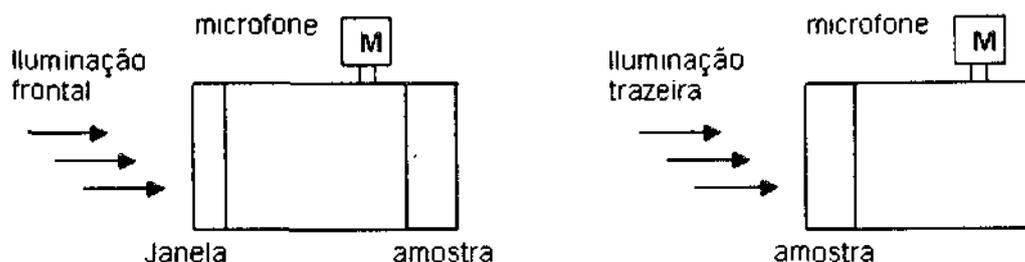


Figura 1. Células Fotoacústicas Convencionais (configurações de iluminação frontal e traseira).

A luz incidente, proveniente de uma fonte pulsada ou modulada por um modulador de feixe luminoso, é absorvida pela amostra gerando pulsos de calor que causam uma flutuação periódica de temperatura na camada de gás adjacente a amostra (geralmente ar a pressão ambiente) com a mesma frequência de modulação que a do feixe de luz incidente. A flutuação de temperatura causa a expansão e compressão dessa camada de ar, dando origem a ondas de pressão dentro da câmara, que são detectadas pelo microfone. O sinal do microfone depende de como a luz é absorvida pela amostra (Coeficiente de Absorção Óptica) e das condições de geração e transmissão de calor do sistema Ar - Amostra - Suporte. O modelamento matemático do sinal [10] é gerado pela solução da equação de difusão térmica para o sistema, tendo como condições de contorno a continuidade do fluxo de calor e a igualdade de temperatura nas interfaces. Dessa maneira o sinal gerado e sua fase são funções dos parâmetros térmicos da amostra, tais como, difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica, bem como da frequência de modulação da luz. A execução da técnica de diagnóstico consiste em medir o sinal e a fase em função da frequência; e os parâmetros térmicos são determinados pelo ajuste do modelo teórico.

As configurações mostradas na Figura 1 não são restritas; várias alterações são realizadas para diagnosticar gases, líquidos e sólidos, bem como para favorecer a obtenção (resolução) de um determinado parâmetro térmico. Dessa maneira, a fotoacústica tem se mostrado como uma poderosa técnica de diagnóstico em várias aplicações como espectroscopia, determinação de parâmetros térmicos, monitoramento de misturas gasosas, processos de relaxação em gases, aplicações biológicas, monitoramento de parâmetros ambientais e outras [6,7,11,12,13].

Voltando para nossa linha de aplicação, é instrutivo citar ainda trabalhos de detecção de oxigênio (O_2) evoluído durante a fotossíntese em plantas “*in vivo*” e “*in situ*” [14,15,16]. Nestes trabalhos, uma célula fotoacústica foi acoplada sobre uma folha da planta em estudo. A folha foi iluminada, com radiação visível modulada, para a excitação da fotossíntese. Dessa maneira, a indução periódica da fotossíntese provoca a

evolução de pulsos de O_2 para o interior da célula fotoacústica, que são detectados pelo microfone, constituindo uma nova técnica de monitoramento de oxigênio gasoso à temperatura ambiente. Cabe ressaltar que, neste caso, a geração do sinal fotoacústico não provém da absorção de radiação e geração de calor, mas sim do incremento periódico da pressão na célula fotoacústica devido a evolução de O_2 durante a fotossíntese.

Finalmente, medidas de difusividade térmica, efusividade térmica e permeabilidade a vapor de água em materiais porosos [8,17], utilizando técnicas fotoacústica, constituem parte importante de nosso trabalho. A difusividade térmica ($\alpha = K / \rho c$), onde K , ρ e c são, respectivamente, a condutividade térmica, a densidade e o calor específico da amostra, pode ser interpretada como uma medida do comprimento de difusão térmica ($\mu = (\alpha/\pi f)^{1/2}$) da amostra, onde f é a frequência de modulação da radiação incidente. A efusividade térmica ($e = (K\rho c)^{1/2}$) pode ser interpretada como a admitância térmica da amostra, em analogia com um circuito elétrico; é interessante denotar ainda que $e = K / (\alpha)^{1/2}$.

As Figuras 2, 3 e 4 mostram as configurações experimentais a serem utilizadas. Nessas medidas, uma amostra de cerâmica porosa é fixada na célula fotoacústica, com o lado externo voltado para uma câmara onde a umidade é controlada. Essa câmara consiste de um recipiente, hermeticamente fechado, na tampa do qual é fixada a célula fotoacústica. O recipiente é preenchido com soluções salinas até um certo nível; a umidade relativa entre a superfície da solução e a tampa do recipiente depende da pressão de vapor da solução e da temperatura, conforme listado na Tabela 1 para algumas soluções utilizadas à temperatura de $25^{\circ}C$.

Dependendo da configuração experimental pode-se medir a variação da pressão interna da célula fotoacústica em função da umidade, ou a variação da efusividade térmica, ou ainda a variação da difusividade térmica da amostra em função da umidade.

Nas medidas de permeabilidade o absorvedor de luz, uma folha de alumínio termicamente fina ($12\ \mu m$ de espessura), é fixada sobre a janela óptica, do lado interno da célula fotoacústica, conforme esquematizado na Figura 3, posição 1. O calor gerado pela absorção de luz modulada nessa superfície é dissipado periodicamente no gás interior da célula fotoacústica, gerando ondas de pressão que são medidas pelo microfone. O gás no interior da célula é composto por ar à pressão ambiente mais o vapor de água que permeou pela amostra. O sinal fotoacústico é função da pressão parcial de vapor de água dentro da célula, que por sua vez é função da umidade relativa. Medidas em função do tempo, do transiente entre uma umidade relativa e outra, permitem obter o tempo de difusão de vapor de água na amostra e a sua permeabilidade [17].

Com o absorvedor de luz fixado sobre a amostra, do lado interior da célula fotoacústica, e vedando a passagem de vapor para o interior da célula (posição 2 na Figura 3), o sinal fotoacústico depende fortemente de como o fluxo de calor gerado na superfície se divide entre a amostra e o ar da célula fotoacústica. Essa configuração é denominada em fotoacústica como de "iluminação frontal" e referida como uma medida de efusividade térmica.

Com o absorvedor de luz fixado sobre a amostra, do lado externo da célula fotoacústica (posição 3 na Figura 3), o sinal fotoacústico é gerado pelo calor que atravessa a amostra e se dissipa periodicamente no ar da célula fotoacústica, dependendo portanto do comprimento de difusão térmica da amostra ($\mu = (\alpha/\pi f)^{1/2}$). Essa configuração é denominada em fotoacústica como de "iluminação traseira" e referida como uma medida de difusividade térmica. Nesse experimento o absorvedor na posição 3 cobre apenas uma parte da superfície da amostra para permitir a adsorção de

água; a folha de alumínio da posição 2 pode ser mantida quando se deseja evitar penetração de vapor de água na célula fotoacústica e, assim, a componente do sinal devido ao aumento da pressão parcial de água na célula.

Tanto na medida de efusividade quanto na de difusividade, é feita uma varredura em frequência de modulação da luz e a amplitude e a fase do sinal fotoacústico são monitorados. A determinação dos parâmetros térmicos é feita pelo ajuste do modelo teórico aos pontos experimentais. Como esses parâmetros dependem não só da quantidade de água na amostra, mas também de como a água está ligada, medidas em função da umidade relativa poderão dar indicações sobre os processos de adsorção de água.

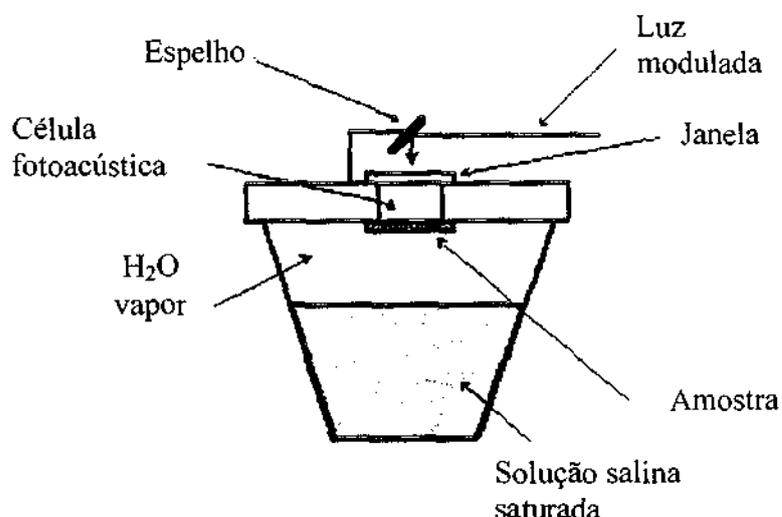


Figura 2. Esquema de medidas fotoacústicas ressaltando o controle de umidade relativa.

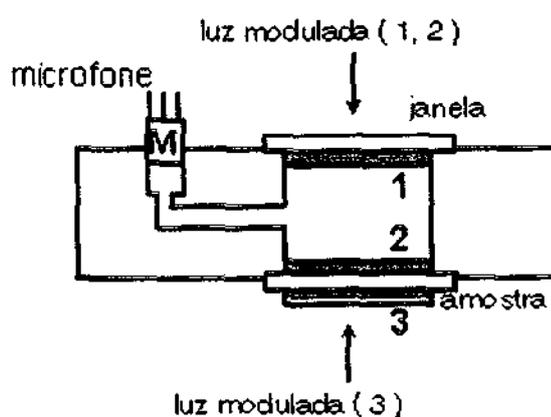


Figura 3. Detalhe da célula fotoacústica ressaltando as posições dos absorvedores de luz para as medidas de: permeabilidade (1), efusividade térmica (2) e difusividade térmica (3).

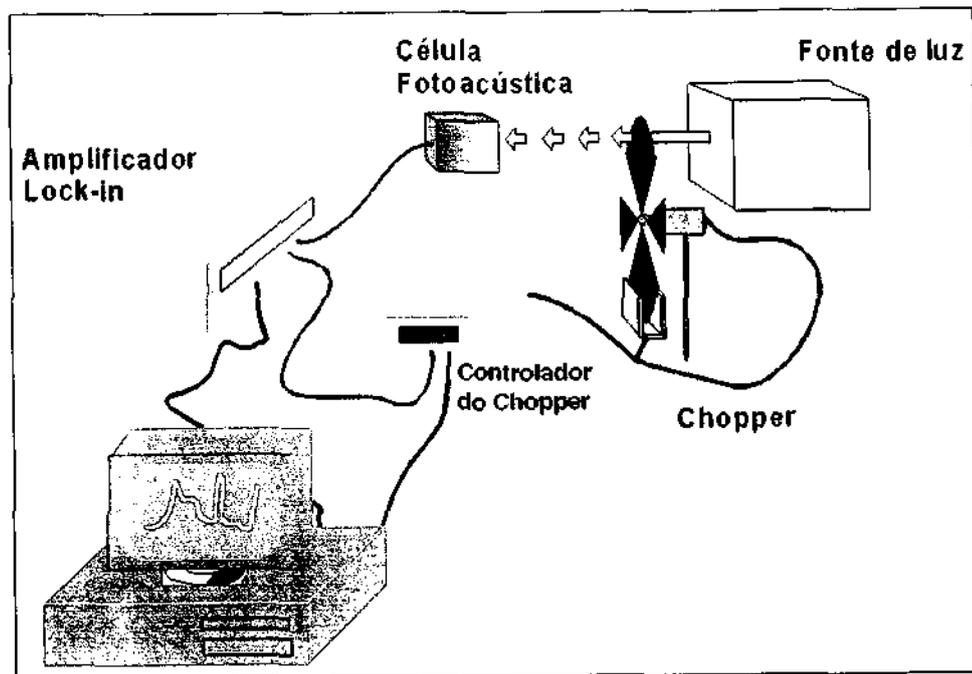


Figura 4. Instrumentação utilizada na realização de medidas fotoacústicas.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1) Obtenção das cerâmicas

Os elementos cerâmicos de ZrO_2-TiO_2 , sem dopagem e dopados com 1, 3, 5, 7, 9 e 11% em massa de mistura de óxidos de ítrio e terras raras (OTR), foram sintetizados a partir da mistura de 50% em mol de ZrO_2 e 50% em mol de TiO_2 . Os pós foram misturados, em suspensão aquosa, em moinho centrífugo, marca Retsch, modelo S100. Após a mistura o material foi prensado uniaxialmente, a uma pressão de 100MPa em matriz de aço, na forma de pastilhas (diâmetro aproximado de 14 mm e espessura com aproximadamente 1 mm) em uma bancada de testes mecânicos, marca COMTEN INDUSTRIES, modelo 944KVC0100. As pastilhas foram sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200°C por aproximadamente 3 horas em forno tipo câmara, marca BRASIMET, modelo K150.

3.1.1) Características estruturais da cerâmica utilizada

A caracterização estrutural dos elementos cerâmicos utilizados foi feita por Porosimetria de mercúrio e nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise da microestrutura.

- Curvas de distribuição de poros

A Figura 5. mostra as curvas resultantes dos testes de porosimetria por mercúrio em cerâmicas de ZrO_2-TiO_2 , sem dopagem e sinterizadas à temperatura de 1000, 1100 e 1200 °C.

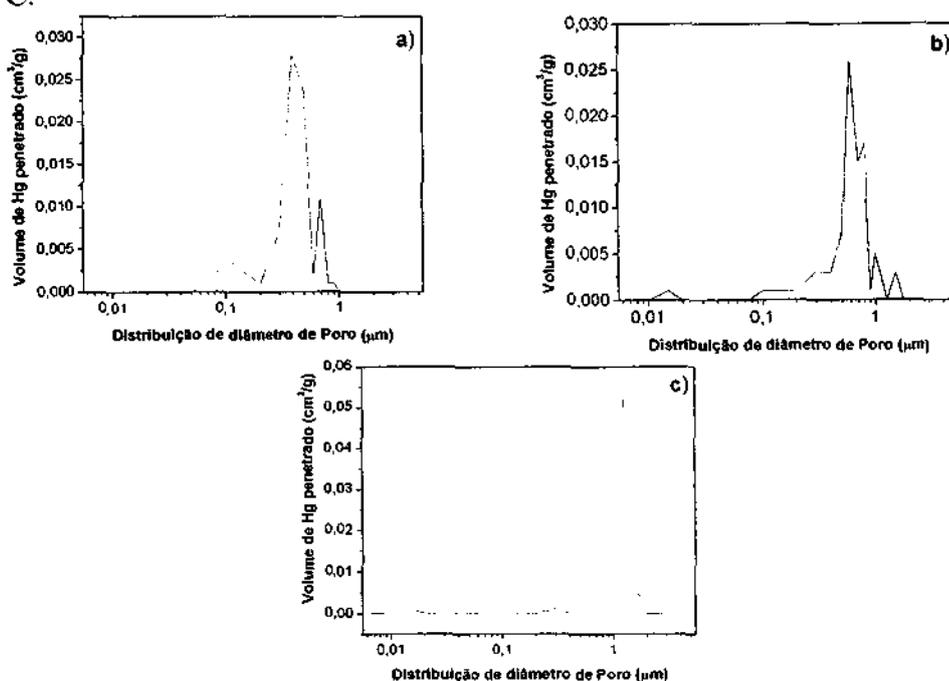


Figura 5. Curvas de distribuição de diâmetro de poros da cerâmica de ZrO_2-TiO_2 , sem dopagem, em função do volume de mercúrio penetrado.

Podemos observar na Figura 5.a) que a distribuição de poros em cerâmicas sinterizadas à 1000 °C é mais concentrada entre 0,2 e 0,6 μm . O gráfico da Figura 5.b), mostra que a concentração de poros do elemento cerâmico sinterizado à 1100 °C varia de 0,3 e 0,7 μm . Em cerâmicas com temperatura de sinterização de 1200 °C, a maior parte da porosidade esta concentrada na faixa entre 1 e 1,5 μm .

- Área superficial específica

Através da técnica de BET, foi medida a área superficial específica das cerâmicas de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, sem dopagem.

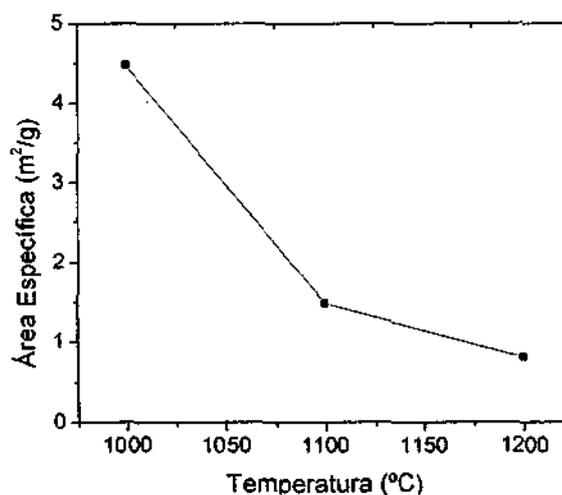


Figura 6. Área específica das cerâmicas em função de sua temperatura de sinterização.

Para a temperatura de 1000 °C, a área superficial específica foi de 4,48 m²/g. Para as temperaturas de 1100 e 1200 °C, a área superficial específica medida pela técnica de BET, foi de 1,48 m²/g e 0,8 m²/g, respectivamente.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Podemos observar na Figura 7. a micrografia de uma das cerâmicas utilizadas no processo de caracterização do elemento cerâmico, obtida a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta figura mostra a micrografia de uma cerâmica de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, sem dopagem, sinterizada a 1100 °C e indica que o tamanho médio dos poros é de 9 μm .

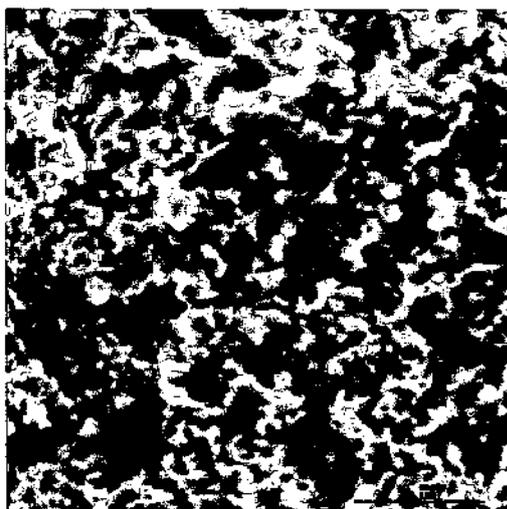


Figura 7. Micrografia obtida em MEV para a cerâmica de ZrO_2-TiO_2 , sem dopagem, sinterizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2) Soluções salinas saturadas

Para variação e controle da umidade relativa no sistema de medidas foram utilizados recipientes contendo diferentes soluções salinas saturadas. Os sais utilizados na preparação das soluções e suas umidades relativas características estão listados na Tabela 1.

Na Figura 2 foi apresentado o esquema do arranjo experimental, mostrando a câmara fotoacústica acoplada ao recipiente que contém a solução salina. O espaço entre a superfície da solução salina e a amostra cerâmica possui umidade relativa determinada pelas características da solução salina e temperatura, conforme a Tabela 1. Através da troca desses recipientes é possível fazer as variações e o controle das umidades relativas.

Tabela 1. Umidade relativa, a 25°C , em função das soluções salinas saturadas:

Solução Saturada ($25\text{ }^\circ\text{C}$)	Umidade Relativa (%)
LiCl	11,30
CH_3COOK	22,50
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	32,70
K_2CO_3	43,0
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	52,90
NaCl	75,7
KCl	84,65
KNO_3	93,58
K_2SO_4	97,3

3.3) Medidas Fotoacústicas

No primeiro ano de bolsa, foram realizadas medidas denominadas como de **Evolução Temporal 1**, nas quais as amostras são submetidas por aproximadamente 17 horas a uma única umidade relativa, para se estabelecer uma condição de equilíbrio plena, e então a amplitude do sinal fotoacústico é medida por 10 minutos; e medidas de **Varredura em Freqüência**, nas quais o sinal fotoacústico (amplitude e fase) é medido em função da freqüência de modulação do feixe luminoso para a determinação da efusividade térmica da amostra em função da umidade. Os resultados dessas medidas foram apresentados no relatório anterior (2001 / 2002) e no SICINPE 2002.

Neste segundo ano de bolsa foram realizadas medidas denominadas de **Evolução Temporal 2**, nas quais a amplitude do sinal fotoacústico é medida durante a troca de umidade relativa, para a observação da mudança do sinal fotoacústico enquanto a umidade varia no elemento sensor.

Na configuração utilizada, um feixe de luz modulado incidiu diretamente sobre uma das faces da amostra cerâmica (Figura 8). Essa configuração é uma variante daquela descrita na seção 2.2- Fotoacústica, para a qual uma folha de alumínio é colocada sobre a amostra na posição 2 da Figura 3; optou-se por não colocar a folha de alumínio sobre a amostra pelo fato de a substância de acoplamento, graxa de silicone ou adesivo, permear na cerâmica e mudar suas características.

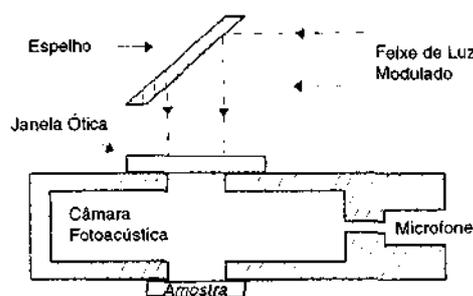


Figura 8. Configuração experimental utilizada na realização de medidas fotoacústicas de Evolução Temporal 2 : feixe de luz modulado incidido diretamente sobre a amostra.

Tomou-se como critério sempre partir de uma determinada umidade relativa (Tabela 1) para a umidade de 54 %, por ser esta a umidade ambiente do laboratório (aproximadamente), para que o equilíbrio se estabelecesse mais rapidamente.

Para a realização das medidas foram utilizadas amostras cerâmicas de ZrO_2-TiO_2 com as seguintes características (valores aproximados):

Espessura: 1 mm

Diâmetro: 14 mm

Temperatura de sinterização: 1000, 1100 e 1200 °C

Dopagem: 0 (zero) e 5%

Antes de acoplar a amostra à célula fotoacústica, foi necessária a limpeza da mesma. A amostra foi colocada em um béquer com água deionizada e em seguida foi feita uma limpeza por Ultrassom, para remoção de pós e sujeira aderidos à superfície e poros da pastilha. Após essa etapa, a amostra foi colocada em uma estufa, a 120 °C, para secar por aproximadamente 24 horas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E ANÁLISES

Para verificar a repetibilidade dos resultados, incluindo efeitos de envelhecimento da amostra, foram realizadas duas séries de medidas em cerâmicas de $ZrO_2 - TiO_2$, sem dopagem e dopadas com 5% de OTR, com temperaturas de sinterização variando entre 1000, 1100 e 1200 °C, utilizando as diferentes umidades de relativas (Tabela 1).

Particularmente para o elemento cerâmico sinterizado à temperatura de 1100 °C, foram realizadas 3 séries de medidas com uma cerâmica de $ZrO_2 - TiO_2$, sem dopagem e 2 séries com uma outra cerâmica deste mesmo tipo. Esse procedimento foi necessário devido aos problemas de desgaste físico apresentados pela primeira amostra cerâmica.

Os resultados obtidos são apresentados a seguir de acordo com o tipo de amostra, sem dopagem e dopadas, e de acordo com a temperatura de sinterização. Primeiramente, são apresentados os resultados obtidos com cerâmicas sem dopagem sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C e, na seqüência, os resultados das medidas feitas em cerâmicas dopadas em 5% de OTR, com temperaturas de sinterização de 1000 e 1100 °C.

4.1) Cerâmicas sem dopagem

– Temperatura de sinterização de 1000 °C

A Figura 9 apresenta os gráficos referentes às medidas do sinal fotoacústico em função da variação da umidade relativa. No gráfico da Figura 9.(a), iniciou-se a medida com a umidade relativa no valor de 11,30% e, aproximadamente 40 minutos após o início da medida, foi feita a variação da umidade relativa no sistema para o valor de 54%. Com isso é possível observar um aumento no valor do sinal fotoacústico, indicando assim que o elemento foi sensível a variação da umidade. Um comportamento semelhante é observado na Figura 9.(b). Nesse caso a umidade inicial (97,30%) foi maior que a umidade de referência (54%), ocasionando uma queda no valor do sinal fotoacústico, demonstrando novamente a sensibilidade do elemento à variação de umidade.

Para os resultados apresentados é importante ressaltar que, no gráfico da Figura 9.(a), houve um intervalo de 16 dias entre as medidas 1 e a medida 2. Entre as medidas 1 e 2, no gráfico da Figura 9.(b), o intervalo entre elas foi de 7 dias.

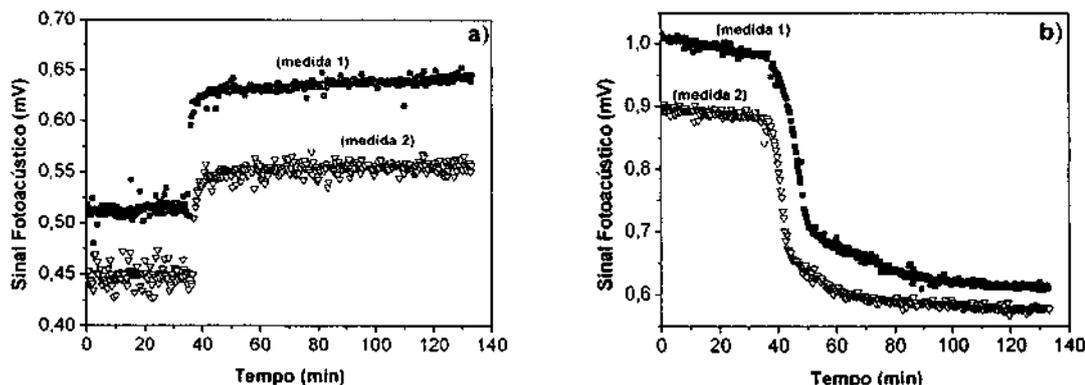


Figura 9. Gráficos do sinal fotoacústico em função do tempo da troca de umidade relativa de: (a) 11,30% para 54% (medidas 1 e 2) e (b) 97,30% para 54% (medidas 1 e 2), para cerâmica sinterizada a 1000 °C e sem dopagem.

Em ambos os casos apresentados na Figura 9, é possível observar uma variação no valor do sinal fotoacústico entre as medidas, isto é, a queda desse valor entre as medidas 1 e 2, ocasionado por problemas de envelhecimento da amostra.

Observando o mesmo procedimento utilizado para as medidas apresentadas na Figura 9, foram feitas duas séries de medidas para cada uma das umidades relativas listadas na Tabela 1.

Devido a variação do sinal fotoacústico entre as medidas 1 e 2, conforme mostrado nas Figura 9.a) e 9.b), foi necessário fazer uma normalização dos valores obtidos experimentalmente. A normalização foi feita tomando-se o valor de umidade relativa de 54% como referência. Os valores das medidas da umidade relativa inicial foram divididos pelo valor da umidade relativa de referência para cada série de medidas. Com isso, pode-se observar (Figura 10.) que os valores normalizados ficam muito próximos nas duas séries de medidas. Cada série corresponde às medidas fotoacústicas realizadas com cada uma das umidades relativas relacionadas na Tabela 1.

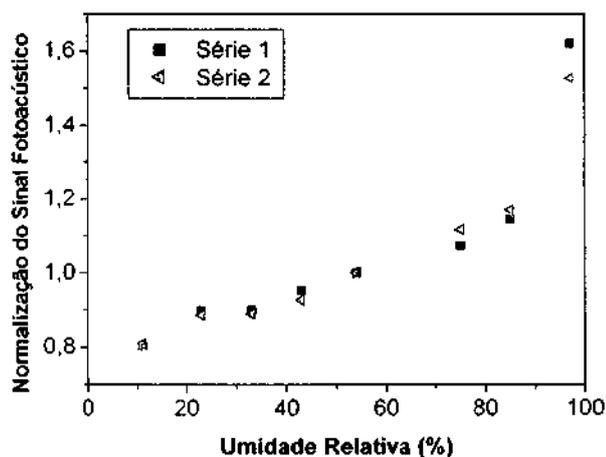


Figura 10. Gráfico dos valores normalizados em função da umidade relativa das medidas de evolução temporal 2, tendo como referência a umidade 54%, para cerâmica sinterizada a 1000 °C e sem dopagem.

Podemos observar, no gráfico da Figura 10, que os valores normalizados do sinal fotoacústico crescem linearmente com a umidade entre 11% e 85%, no entanto, para a umidade 97%, o valor do sinal aumenta consideravelmente. Isto deve-se ao fato de que, nesse ponto, a umidade relativa é bastante alta e se evidencia o mecanismo de condensação capilar nessa amostra.

– Temperatura de Sinterização de 1100 °C

De acordo com o mesmo procedimento citado anteriormente, foram realizadas as medidas em cerâmicas sinterizadas a 1100 °C. Foram feitas 3 séries de medidas com uma amostra e 2 séries com outra amostra. A seguir apresentamos os resultados referentes às duas amostras.

A Figura 11 mostra os resultados para a *primeira amostra cerâmica sinterizada a 1100 °C*. O gráfico da Figura 11.a) mostra as medidas de evolução temporal 2 para a troca de umidade relativa de 11,30% para 54% (medidas 1, 2 e 3) e o gráfico da Figura 11.b) representa a medida de evolução temporal 2 para a troca de 84,65% para 54% (medidas 1 e 2). Nestas figuras, observa-se que os valores do sinal fotoacústico apresentaram queda entre as medidas, com o envelhecimento, da mesma forma como ocorreu nas medidas apresentadas anteriormente. Entretanto, analisando as curvas das medidas realizadas pode-se observar que a cerâmica de ZrO_2-TiO_2 é sensível à umidade. Na Figura 11.a) observa-se que para a troca de umidade relativa de 11,30% para 54% há um aumento do sinal fotoacústico enquanto que, para a troca de umidade relativa de 84,65% para 54% há uma diminuição (Figura 11.b).

Entre a medida 1 e a medida 2, apresentada na Figura 11.a), houve um intervalo de 20 dias e a medida 3 foi realizada 47 dias após a medida 2. Na Figura 11.b), a medida 2 foi realizada 7 dias após a medida 1.

Além dessas medidas realizadas com umidade relativa variando de 11,30% para 54% (Figura 11.a) e 84,65% com troca para 54% (Figura 11.b), foram feitas também 3 séries de medidas com a primeira amostra cerâmica sinterizada a 1100 °C, sem dopagem, utilizando as diversas umidades relativas (Tabela 1).

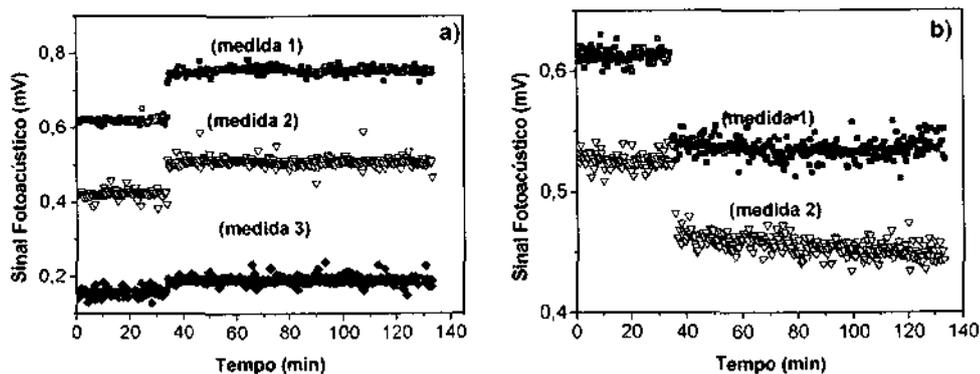


Figura 11. Gráfico de sinal fotoacústico em função do tempo da troca de umidade relativa de (a) 11,30% para 54% (medidas 1, 2 e 3) e (b) 84,65% para 54% (medidas 1 e 2), para cerâmica sinterizada a 1100 °C e sem dopagem.

Novamente, devido a variação do sinal entre as medidas foi feita a normalização dos resultados obtidos. Na Figura 12. observa-se outra vez que valor do sinal fotoacústico aumenta conforme a umidade relativa aumenta. No entanto, nesse caso, o aumento do sinal foi de forma quase linear, nas três séries de medidas, havendo uma pequena variação entre essas três séries de medidas.

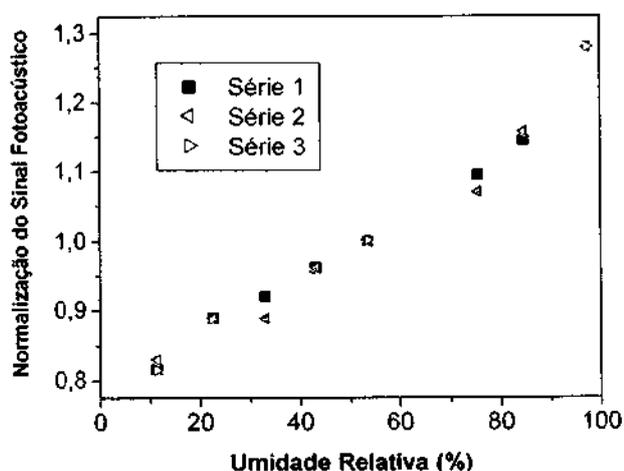


Figura 12. Gráfico dos valores normalizados em função da umidade relativa das medidas de evolução temporal 2, tendo como referência a umidade 54%, para cerâmica sinterizada a 1100 °C e sem dopagem.

Os resultados apresentados no gráfico da Figura 12 mostram que a cerâmica estudada tem um comportamento muito bom como sensor de umidade, uma vez que o sinal fotoacústico em função da umidade apresenta uma curva suave. Ademais, esses resultados mostram que é possível medir a umidade relativa do ar a partir da técnica fotoacústica.

A Figura 13 apresenta os resultados das medidas realizadas com a *segunda amostra cerâmica sinterizada a 1100 °C* através dos gráficos das medidas do tipo evolução temporal 2 realizadas a partir da troca da umidade relativa inicial de 22,50% para 54% (Figura 13.a) e de 97,30 para 54% (Figura 13.b). Nos gráficos desta figura, houve um intervalo de 20 dias entre as medidas 1 e 2, mostrado pela Figura 13.a). Para o gráfico da Figura 13.b), intervalo entre a medida 1 e a medida 2 foi de 31 dias.

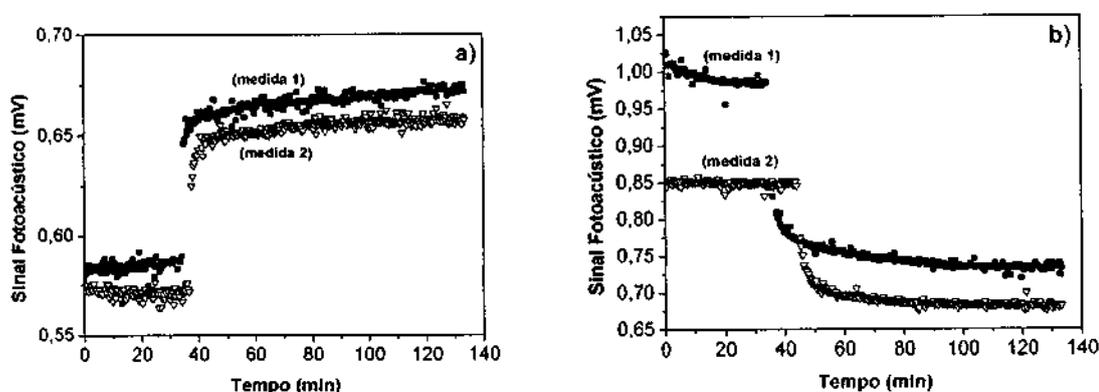


Figura 13. Gráfico de sinal fotoacústico em função do tempo da troca de umidade relativa de (a) 22,50% para 54% (medidas 1 e 2) e (b) 97,30% para 54% (medidas 1 e 2), para cerâmica sinterizada a 1100 °C e sem dopagem.

As medidas fotoacústicas de caracterização do segundo elemento cerâmico sinterizado a 1100 °C e não dopado, seguem o mesmo padrão das demais, ou seja, foram feitas medidas de evolução temporal 2 para as demais umidades relativas (Tabela 1).

A análise dos resultados dos gráficos da Figura 13. nos mostra que os dados obtidos foram semelhantes àqueles que foram obtidos com a cerâmica anterior, como era esperado. E, assim como nos casos anteriores houve queda no valor do sinal entre as medidas (medidas 1 e 2), fazendo-se necessária uma normalização (Figura 14.) para melhor interpretação dos resultados.

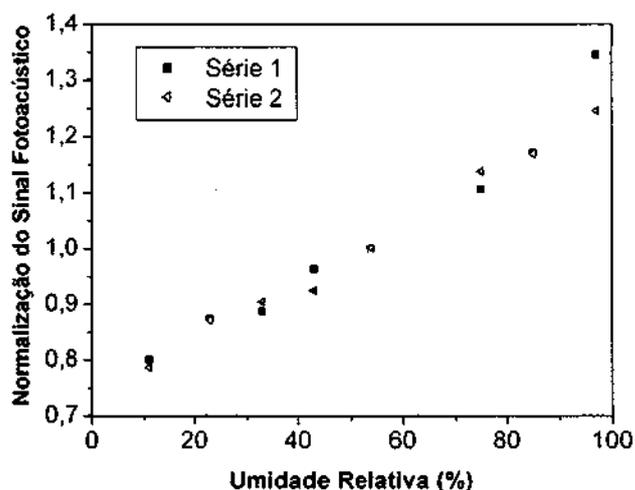


Figura 14. Gráfico dos valores normalizados em função da umidade relativa das medidas de evolução temporal 2, tendo como referência a umidade 54%, para cerâmica sinterizada a 1100 °C e sem dopagem.

Também nesse caso (Figura 14.), podemos observar uma boa linearidade entre os valores do sinal fotoacústico em função da umidade relativa, o que prova mais uma vez o potencial do elemento cerâmico em estudo para aplicação deste como sensor de umidade do ar. Esse resultado nos indica também que, com o elemento cerâmico sinterizado na temperatura de 1100 °C, é possível obter resultados mais satisfatórios para comprovação da eficiência deste elemento como sensor devido a maneira bastante linear com que o sinal fotoacústico aumenta à medida que a umidade aumenta.

– Temperatura de Sinterização de 1200 °C

Os resultados referentes às medidas realizadas em cerâmicas com temperatura de sinterização de 1200 °C são apresentados na Figura 15. As medidas 1 e 2 apresentadas na Figura 15.a) se referem à troca da umidade de 22,50% para 54% e na Figura 15.b) as medidas de troca entre as umidades de 84,65% para 54%.

Como é possível observar nos gráficos da Figura 15.a) e b), os valores do sinal fotoacústico na medida 2 são maiores do que os valores da medida 1. No primeiro caso (Figura 15.a), o intervalo entre as medidas foi de 42 dias e na Figura 15.b) a medida 2 foi realizada 43 dias após a medida 1.

Além dessas medidas realizadas nas umidades de 22,50% e 84,65%, foram feitas também medidas de caracterização com as diversas umidades relativas listadas na Tabela 1.

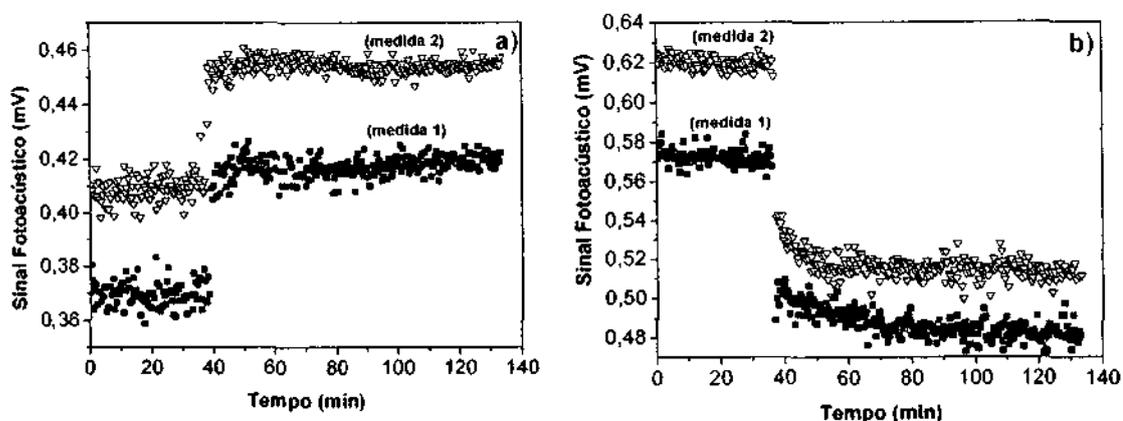


Figura 15. Gráfico de sinal fotoacústico em função do tempo da troca de umidade relativa de (a) 22,50% para 54% (medidas 1 e 2) e (b) 84,65 % para 54% (medidas 1 e 2), para cerâmica sinterizada a 1200 °C e sem dopagem.

Embora essa amostra se comportou diferentemente que as anteriores quanto ao envelhecimento, com o sinal fotoacústico aumentando conforme a amostra envelhece, continua havendo proporcionalidade entre o tempo de troca de umidade em cada medida, isto é, fazendo a normalização (Figura 16) é possível observar que o sinal fotoacústico permanece variando proporcionalmente de acordo com a variação da umidade relativa ambiente.

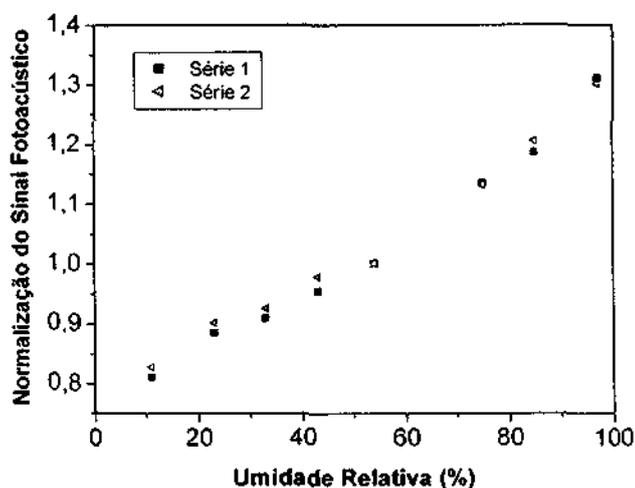


Figura 16. Gráfico dos valores normalizados em função da umidade relativa das medidas de evolução temporal 2, tendo como referência a umidade 54%, para cerâmica sinterizada a 1200 °C e sem dopagem.

Contudo, é visível que houve uma boa linearidade entre os valores do sinal fotoacústico e da umidade relativa, evidenciando assim o comportamento deste elemento, sinterizado a 1200 °C, como um sensor.

4.2) Cerâmicas dopadas com 5% de OTR

As medidas realizadas em cerâmicas dopadas com OTR ainda estão em fase de análise, no entanto, os resultados preliminares obtidos através das medidas de caracterização realizadas com essas cerâmicas nos mostram alguns resultados interessantes que serão expostos a seguir.

– Temperatura de Sinterização de 1000 °C

O esquema de medidas adotado para a caracterização dos elementos cerâmicos dopados com OTR foi o mesmo daquele utilizado anteriormente para cerâmicas sem dopagem.

Os gráficos da Figura 17. mostram as medidas de troca de umidade relativa de 11,30% para 54% (Figura 17.a) e troca da umidade 84,65% para 54%. Na Figura 17.a) e 17.b), a medida 2 foi realizada 14 dias após a realização da medida 1. Em ambos os gráficos, podemos observar que a medida 2 tem seus valores de sinal fotoacústico menores do que os da medida 1, da mesma forma como ocorreu anteriormente.

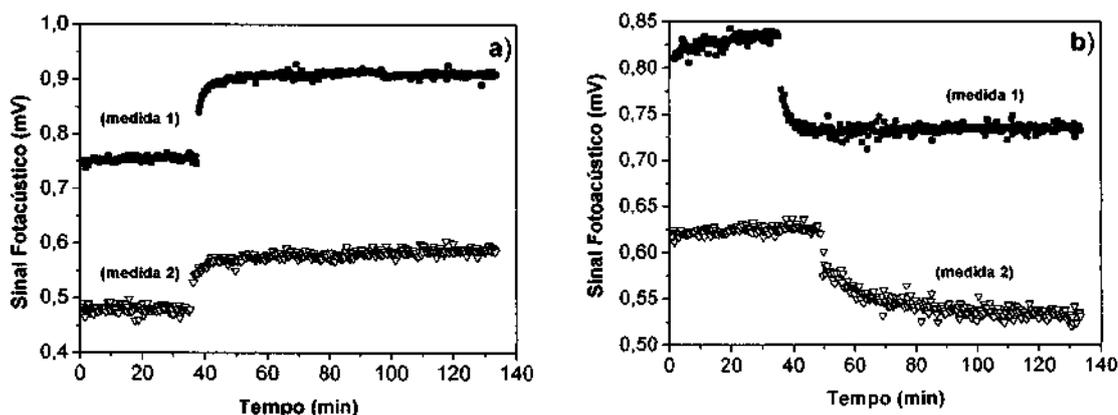


Figura 17. Gráfico de sinal fotoacústico em função do tempo da troca de umidade relativa de (a) 11,30% para 54% (medidas 1 e 2) e (b) 84,65 % para 54% (medidas 1 e 2), para cerâmica sinterizada a 1000 °C e dopada com 5% de OTR.

Para caracterização do elemento cerâmico sinterizado a 1000 °C e dopado com 5% de OTR foram feitas medidas com as demais umidades relativas (Tabela 1), além dessas duas medidas apresentadas nas umidades de 11,30% e 84,65%.

Seguindo os procedimentos anteriores, podemos observar na Figura 18. o gráfico da normalização do sinal fotoacústico proveniente das medidas realizadas nessa cerâmica. Esta figura mostra uma pequena variação entre a série 1 e a série 2 e no ponto onde a umidade relativa tem o valor de 97%, houve uma diferença significativa entre essas duas séries, pelo fato de que a umidade nesse ponto ser alta e o comportamento ser determinado pelo mecanismo de capilaridade.

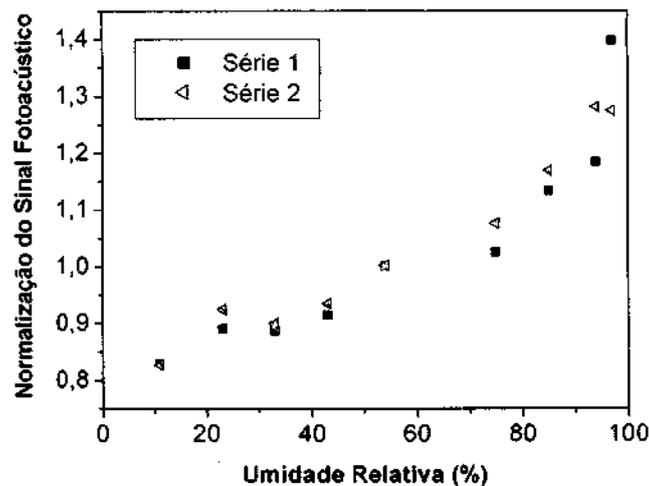


Figura 18. Gráfico dos valores normalizados em função da umidade relativa das medidas de evolução temporal 2, tendo como referência a umidade 54%, para cerâmica sinterizada a 1000 °C e dopada com 5% de OTR.

- Temperatura de Sinterização de 1100 °C

A Figura 19. mostra os gráficos das medidas do tipo evolução temporal 2 realizadas nas cerâmicas dopadas com 5% de OTR e sinterizadas a 1100 °C. Na Figura 19.a), a troca da umidade relativa foi de 11,30% para 54% (medida 1 e 2) e a medida 2 foi realizada 22 dias após a medida 1. No gráfico da Figura 19.b), a troca ocorreu entre as umidades 93,58% e 54%, com um intervalo entre as medidas 1 e 2 de 16 dias.

Foram realizadas também medidas fotoacústicas de caracterização em cerâmicas de $ZrO_2 - TiO_2$, sinterizada a 1100 °C e dopada com 5% de OTR, com as diversas umidades relativas (Tabela 1).

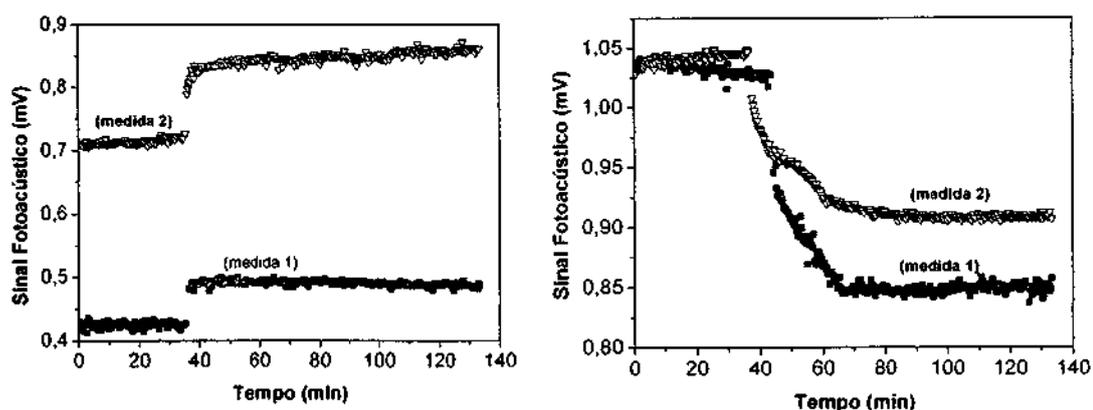


Figura 19. Gráfico de sinal fotoacústico em função do tempo da troca de umidade relativa de (a) 11,30% para 54% (medidas 1 e 2) e (b) 93,58 % para 54% (medidas 1 e 2), para cerâmica sinterizada a 1100 °C e dopada com 5% de OTR.

Como podemos observar na Figura 19.a) e 19.b), os valores do sinal fotoacústico da medida 2 são mais altos do que os valores da primeira medida. Além disso, no gráfico da Figura 19.b), é possível observar que no início da medida, com a umidade relativa de 93.58%, não há muita variação de valores entre a medida 1 e a medida 2, no entanto, com o decorrer desta verificamos que o valor do sinal fotoacústico para a medida 2 tende a aumentar. Após a troca de umidade observa-se novamente que o sinal da medida 2 torna-se maior para a segunda medida.

Novas medidas deverão ser efetuadas em cerâmicas desse tipo para que seja possível obter conclusões mais confiáveis a respeito desse elemento cerâmico. Apesar deste ocorrido, foi feita a normalização dos dados em análise, como mostra a Figura 20. Assim foi possível observar o mesmo comportamento entre as séries de medidas (série 1 e 2) visto anteriormente em cerâmicas com características diferentes a esta, embora os resultados apresentados acima (Figura 20) tenham sido pouco esclarecedores. Tal comportamento diz respeito ao aumento proporcional do sinal fotoacústico em função do aumento da umidade relativa entre as medidas.

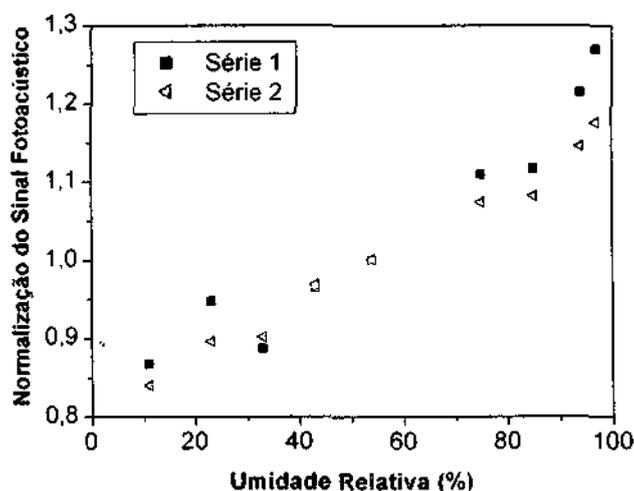


Figura 20. Gráfico dos valores normalizados em função da umidade relativa das medidas de evolução temporal 2, tendo como referência a umidade 54%, para cerâmica sinterizada a 1100 °C e dopada com 5% de OTR.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro sem o qual não seria possível a realização deste projeto de iniciação científica.

Ao Dr. Marcos Dias da Silva pela confiança e dedicadas explicações acerca do projeto.

Ao M.Sc. Carlos Kuranaga pela disponibilidade em sanar dúvidas e questionamentos, além do auxílio na execução deste projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - J.G. FAGAN AND V.R.W. AMARAKOON; "*Humidity Sensors*", Am. Cer. Soc. Bull. 72(3), 119, (1993)
- [2] - S. YANG and J. WU; "*Ceramic Humidity Sensors*", J. Mater Sci. 26, 631, (1991)
- [3] - D.A. CHANG and T.Y. TSENG; "*Humidity-Sensitivity Characteristics of CaTiO₃ Porous Ceramics*", J. Mater Sci. Letters, 9, 943, (1990)
- [4] - L. KETRON; "*Ceramic Sensors*", Ceram. Bull. 68(4), 860, (1989)
- [5] - D. BICANIC; "*Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1992)
- [6] - A. ROSENCWAIG; "*Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy*", J. Wiley & Sons, New York, (1980)
- [7] - H. VARGAS AND L.C.M. MIRANDA; "*Photoacoustic and Related Photothermal Techniques*", Phys. Repts. 161, 43, (1988)
- [8] - J.A. BALDERAS-LOPEZ et al. "*Photoacoustic Thermal Characterization of Wood*", Forest Prod. J. 46, 84, (1996)
- [9] - A. G. BELL; *Am. J. Sci.* 20, 305 (1880).
- [10] - A. ROSENCWAIG, A. GERSHO; *J. Appl. Phys.* 47(1), 64 (1976).
- [11] - Y.H. PAO; in "*Opto-acoustic Spectroscopy and Detection*" (Academic Press, N.Y., (1977).
- [12] - A. MANDELIS, ED.; "*Photoacoustics and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors*" (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [13] - P. HESS, ED.; "*Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes at Surfaces and in Thin Films*", Topics in Current Physics, 47 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989).
- [14] - ANTONIO C. PEREIRA et al. "*On the use of the open photoacoustic cell technique for studying photosynthetic O₂ evolution of undetached leaves: Comparison with Clark-type O₂ electrode*", Ver. Sci. Instrum. 65 (5), 1512, (1994).

- [15] - ANTONIO C. PEREIRA et al. "*In vivo and in situ measurements of spectroscopic and photosynthetic properties of undetached maize leaves using the open photoacoustic cell technique*", Plant Science 96, 203, (1994).
- [16] - WILLIAM J. DA SILVA et al. "*Photosynthetic O₂ evolution in maize inbreds and their hybrids can be differentiated by open photoacoustic cell technique*", Plant Science 104, 177, (1995).
- [17] - S.A. TOMÁS et al "*Photoacoustic Detection of Water Vapour Permeability in ZrO₂ – TiO₂ Ceramic*", Meas Sci Technol. 9, 803, (1998).

APÊNDICE A

- Cronograma das atividades previstas que foram realizadas.

Cronograma de atividades:												
Atividades	Meses											
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Atualização de Bibliografia	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	
Confeção de Amostras	X	X	X	X			X	X	X	X		
Realização de Medidas		X	X	X	X			X	X	X	X	
Relatórios					X	X					X	X

APÊNDICE B

- Exemplo de tabela para aquisição de dados.

Medidas com umidade relativa 33% no dia: 19 /02 /2003

1. VARREDURA EM FREQUÊNCIA		
	Início (Hora: 13:45)	
Nome do arquivo: vf190203t	RH % = 47,5	
Freq. Inicial : 10 Hz	Temp = 23,1 °C	Final (Hora: 14:55)
Freq. Final : 200 Hz		RH % = 47,5
N.º de pontos: 76	Meio (Hora: 13:56) - pto: 38	Temp = 23,5 °C
Escala do sinal : 0,005 V	RH % = 47,6	
Escala da freq : 200 Hz	Temp = 23,4 °C	

2. SINAL E FASE COM TROCA DE 11% PARA 54 %			
Nome arquivo: sft190203t	Início (Hora: 14:15)	Meio (Hora: 15:44) - pto: 240	
Tempo de aquisição: 20s	RH % = 49	RH % = 42,1	Final (Hora: 16:30)
N.º de pontos: 400	Temp = 24 °C	Temp = 23,2 °C	RH % = 41,3
Escala do sinal : 0,005 V			Temp = 23,2
Frequência : 17Hz	Troca (Hora: 14:52) - pto: 105	Meio (Hora: 16:06) - pto: 310	
	RH % = 45,3	RH % = 41,7	
	Temp = 23,9 °C	Temp = 23,2 °C	

APÊNDICE C

- Relação de arquivos de dados referentes às medidas realizadas.

✓ Evolução Temporal 1:

Sf0412	Sf1212	Sf1912	Sf2801
Sf0512	Sf1312	Sf2012	Sf2811
Sf0612	Sf1601	Sf2211	Sf2911
Sf0901	Sf1701	Sf2301	
Sf1001	Sf1801	Sf2401	
Sf1112	Sf1812	Sf2501	

✓ Evolução Temporal 2:

Sft0204m	Sft0804t	Sft1912	Sft2604m
Sft0205t	Sft0805t	Sft1903m	Sft2702m
Sft0304m	Sft0901	Sft1912	Sft2702t
Sft0304t	Sft0904t	Sft2002m	Sft2703m
Sft0305t	Sft1001	Sft2002t	Sft2703t
Sft0402m	Sft1004m	Sft2003m	Sft2801
Sft0403m	Sft1004t	Sft2012	Sft2802m
Sft0403t	Sft1103t	Sft2102m	Sft2802t
Sft0412	Sft1203m	Sft2102t	Sft2811
Sft0503m	Sft1203t	Sft22211	Sft2901
Sft0503t	Sft1212	Sft2404m	Sft2904m
Sft0512	Sft1303m	Sft2404t	Sft2911
Sft0603m	Sft1312	Sft2503m	Sft3001
Sft0603t	Sft1504	Sft2503t	Sft3004m
Sft0612	Sft1803m	Sft2602m	Sft3004t
Sft0705m	Sft1803t	Sft2602t	Sft3101
Sft0804m	Sft1812	Sft2603m	

✓ Varredura em Freqüência:

Vf0204m	Vf1001	Vf1912	Vf2602t
Vf0205t	Vf1001	Vf2001m	Vf2603
Vf0304m	Vf1103t	Vf2002t	Vf2604m
Vf0403m	Vf1112	Vf2003m	Vf2702m
Vf0403t	Vf1203m	Vf2012	Vf2702t
Vf0412	Vf1203t	Vf2102m	Vf2801
Vf0503m	Vf1212	Vf2102t	Vf2802m
Vf0503t	Vf1312	Vf2211	Vf2802t
Vf0512	Vf1402	Vf2301	Vf2811
Vf0603m	Vf1601	Vf2401	Vf2904m
Vf0603t	Vf1701	Vf2404m	Vf2911
Vf0612	Vf1812	Vf2404t	Vf3004m
Vf0804t	Vf1912	Vf2501	Vf3004t
Vf0805t	Vf1902t	Vf2503m	
Vf0901	Vf1903m	Vf2602m	



Titulo

CARACTERIZAÇÃO DA PERMEABILIDADE À ÁGUA DE ELEMENTOS CERÂMICOS DE ZrO2 - TiO2 POR TÉCNICAS FOTOACÚSTICAS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE UMIDADE.

Autor

Daniel Moura
Marcos Nogueira da Silva
Carlos Kurayaga

Tradutor

Não há.

Editor

Origem	Projeto	Série	No. de Páginas	No. de Fotos	No. de Mapas
DMC	Pibic		28	20	0

Tipo

RPQ PRE NTC PRP MAN PUD TAE

Divulgação

Externa Interna Reservada Lista de Distribuição Anexa

Periódico / Evento

Seminário de Iniciação Científica do INPE - SICINPE 2003

Convênio

Autorização Preliminar

Solicitada Dispensada
 Recebida ___/___/___ Devolvida ___/___/___

Data: ___/___/___

Hédio Kurayaga
 Chefe da Divisão de Mecânica Especial e Controle - DMEC
 Titular da Unidade

Revisão Técnica

Solicitada Dispensada
 Recebida ___/___/___ Devolvida ___/___/___

Leonel Francisco Perondi
 Engenheiro de Tecnologia Especial
 Titular de Nível "A"

Assinatura do Revisor

Revisão de Linguagem

Solicitada Dispensada
 Recebida ___/___/___ Devolvida ___/___/___

Leonel Francisco Perondi
 Engenheiro de Tecnologia Especial
 Titular de Nível "A"

Assinatura do Revisor

Autorização Final

Solicitada Dispensada
 Recebida ___/___/___ Devolvida ___/___/___

Data: ___/___/___

Titular da Unidade

Palavras Chave

Elementos Cerâmicos, fotoacústicas, sensores de umidade.



Secretaria	
//_ Data	Recebida _/_/_ Devolvida _/_/_
_____ Encaminhado Por	_____ Devolvido Por

Controle e Divulgação	
//_ Data	Recebido Por: _____ Devolvido Para: _____
Pronto Para Publicação em: _/_/_	_/_/_ Data
No. _____ Quant. _____	_____ Assinatura

Observações

**CARACTERIZAÇÃO DA PERMEABILIDADE À ÁGUA DE ELEMENTOS
CERÂMICOS DE $ZrO_2 - TiO_2$ POR TÉCNICAS FOTOACÚSTICAS PARA
APLICAÇÃO EM SENSORES DE UMIDADE**

Daniel Moura¹⁴ (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq)
Marcos Dias da Silva¹⁵ (LAS/CTE/INPE)

RESUMO

Este trabalho faz parte do projeto de sensores cerâmicos do LAS e tem como objetivo a caracterização de elementos cerâmicos de $ZrO_2 - TiO_2$ para a aplicação como sensores de umidade do ar. A caracterização é feita através de medidas de permeabilidade do elemento sensor, ao vapor de água, utilizando técnicas fotoacústicas. O efeito fotoacústico é obtido através da incidência de um feixe de luz modulado sobre a amostra em estudo, acoplada a uma célula fotoacústica. Este dispositivo consiste de um pequeno volume fechado, a pressão ambiente, ao qual é acoplado um microfone. A luz incidente é absorvida pela amostra gerando pulsos de calor que causam uma flutuação periódica de temperatura na camada de gás adjacente a amostra (geralmente ar a pressão ambiente) com a mesma frequência de modulação que a do feixe de luz incidente. A flutuação de temperatura causa a expansão e compressão dessa camada de ar, dando origem a ondas de pressão dentro da câmara, que são detectadas pelo microfone. Neste trabalho, uma amostra de cerâmica porosa é fixada na câmara fotoacústica, com o lado externo voltado para um ambiente onde a umidade é controlada. Dependendo da configuração experimental pode-se medir a variação da pressão interna da câmara fotoacústica em função da umidade, ou a variação da efusividade térmica da amostra em função da umidade. Medidas em função do tempo, do transiente entre uma umidade relativa e outra, permitem obter o tempo de difusão de vapor de água na amostra e a sua permeabilidade. Para o controle da umidade relativa dentro da célula foram utilizados recipientes parcialmente preenchidos com solução salina saturada. Nessa fase do projeto, foram utilizadas cerâmicas com temperatura de sinterização variando entre 1000, 1100 e 1200 °C sem dopagem e com dopagem de 5% de uma mistura de óxido de ítrio e terras raras. Os resultados obtidos com os diferentes tipos de amostras cerâmicas de $ZrO_2 - TiO_2$ mostram o comportamento destes elementos como sensor de umidade. Embora os resultados obtidos ainda sejam preliminares, evidenciam a potencialidade das cerâmicas de $ZrO_2 - TiO_2$ para aplicação como sensores de umidade do ar. As técnicas fotoacústicas utilizadas mostraram-se bastante úteis para a caracterização de elementos porosos quanto à permeabilidade à água. Também foi proposto um método de normalização do sinal fotoacústico para assegurar a reprodutibilidade dos resultados com o envelhecimento das amostras.

¹⁴ Aluno do Curso de Engenharia Ambiental, UNITAU. E-mail: daniel@las.inpe.br

¹⁵ Pesquisador do Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Centro de Tecnologias Especiais.
E-mail: marcos@las.inpe.br