

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

**Bolsista:** Daniel Moura (UNITAU, Bolsista CNPq/PIBIC)

**Orientador:** Dr. Marcos Dias da Silva (LAS/CTE/INPE)

**Co- Orientador:** M. Sc. Carlos Kuranaga (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. Para a continuação deste projeto, o experimento utilizado na realização das medidas foi reprojeto com a finalidade de otimizar o processo de medidas fotoacústicas. Para tanto, foram confeccionados novos recipientes responsáveis pelo controle da umidade relativa dentro da célula durante as medidas. Estes recipientes têm seu tamanho reduzido em relação aos recipientes anteriores. Além disso, uma nova célula fotoacústica também foi projetada e construída, formando um conjunto menor que o anterior, reduzindo assim o espaço físico ocupado pelo experimento. Como fonte de luz modulada está sendo utilizado um laser, direcionando de maneira mais precisa a luz que é incidida sobre a amostra em estudo, melhorando a qualidade da medida. Com essa nova configuração experimental são esperados resultados mais precisos que os obtidos com o sistema anterior, os quais foram já apresentados anteriormente nos relatórios científicos e nas apresentações dos congressos SICINPE de 2002 e 2003.

## **AGRADECIMENTOS**

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.

# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1) OBJETIVOS .....	2
<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>3</b>
2.1) MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS CERÂMICAS .....	3
2.2) FOTOACÚSTICA .....	6
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>11</b>
3.1) OBTENÇÃO DAS CERÂMICAS .....	11
3.1.1) <i>Características estruturais da cerâmica utilizada</i> .....	11
- Curvas de distribuição de poros .....	11
- Área superficial específica .....	12
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	13
3.2) SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS .....	14
3.3) MEDIDAS FOTOACÚSTICAS .....	14
<b>RESULTADOS E ANÁLISES</b> .....	<b>17</b>
<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>21</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>22</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>24</b>

# 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 se firmado ao longo dos 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 ( $\text{OH}^-$ ), 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:  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , Zeólitas porosas, vidros cerâmicos de La-Ti-V-O, apatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_4$ ], filmes finos de  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$  dopados com  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  dopado com íons alcalinos,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  [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 ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$ ),  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopada com  $\text{TiO}_2$  [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 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ); 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 estes 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].

A mudança no transporte ocorre quando o hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 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]:

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

Onde  $r_k$  é o raio de Kelvin,  $\gamma$  é a tensão superficial ( $72,75 \text{ dyn cm}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ),  $\rho$  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 de condução eletrolítica 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 frequentemente 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 reproduzível, o que pode afetar as respostas do sensor e sua precisão [3,4].

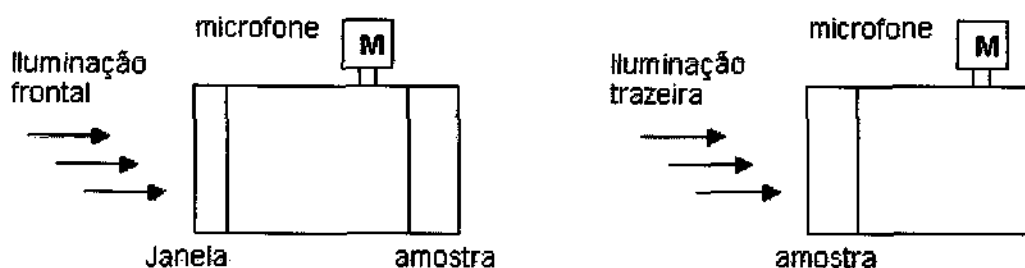
Os sensores de umidade do tipo condutividade eletrônica são os óxidos tipo perovskita. Nestes óxidos, a água é adsorvida quimicamente doando elétrons. A mudança na condutividade depende do tipo do material semicondutor ( $p$  ou  $n$ ). Assim, esses sensores têm a vantagem serem utilizados à temperaturas 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].

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].



## 2.2) Fotoacústica

O Efeito Fotoacústico, pioneiramente descoberto por Alexander Graham Bell [9] em 1880, foi elaborado experimentalmente e teoricamente, como técnica de diagnóstico de sólidos, 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  $K$ ,  $\rho$  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 °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.

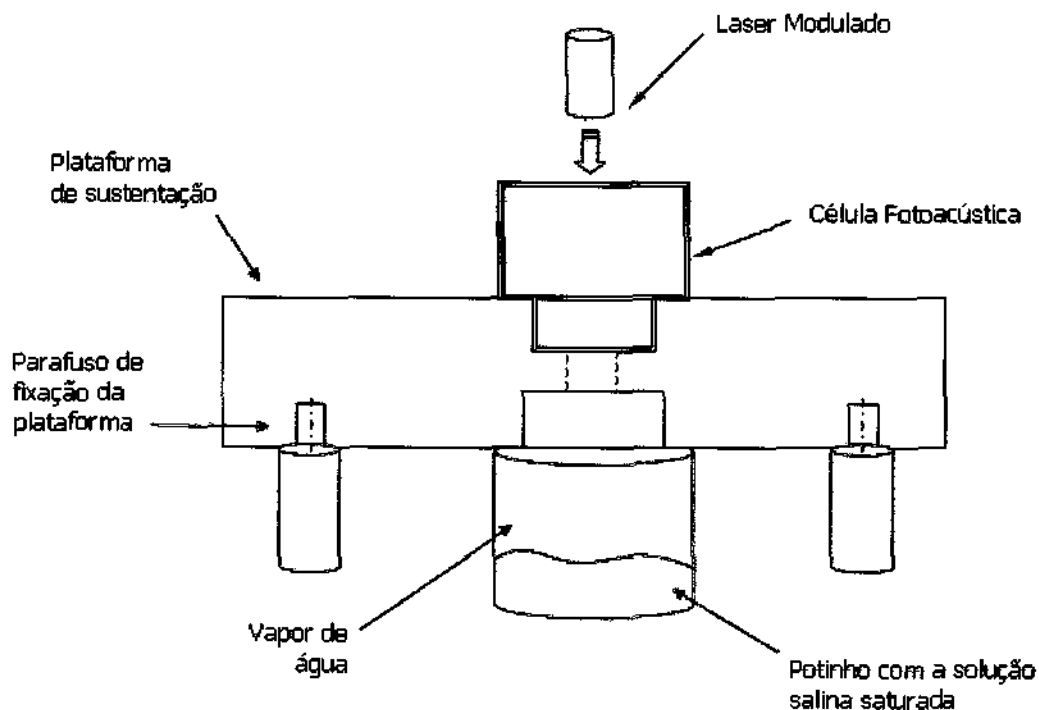
Nas medidas de permeabilidade o absorvedor de luz, uma folha de alumínio termicamente fina (12 µm de espessura), é fixada sobre a janela óptica, do lado interno da célula fotoacústica, conforme esquematizado na Figura 3, posição 1. O calor gerado pela absorção de luz modulada nessa superfície é dissipado 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.

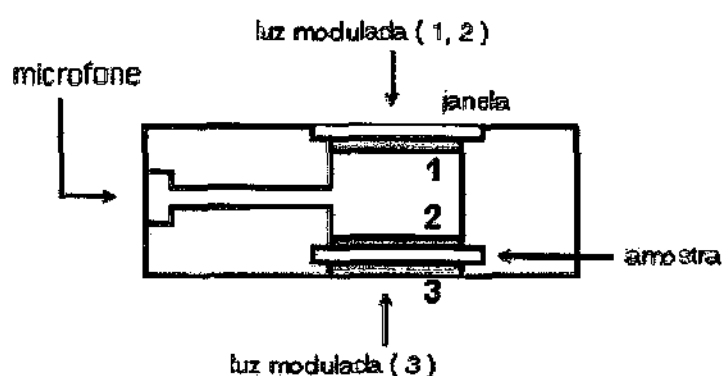
Com o absorvedor de luz fixado sobre a amostra, do lado externo da célula fotoacústica (posição 3 na Figura 3), o sinal fotoacústico é gerado pelo calor que atravessa a amostra e se dissipa periodicamente no ar da célula fotoacústica, dependendo portanto do comprimento de difusão térmica da amostra ( $\mu = (\alpha/\pi f)^{1/2}$ ). 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

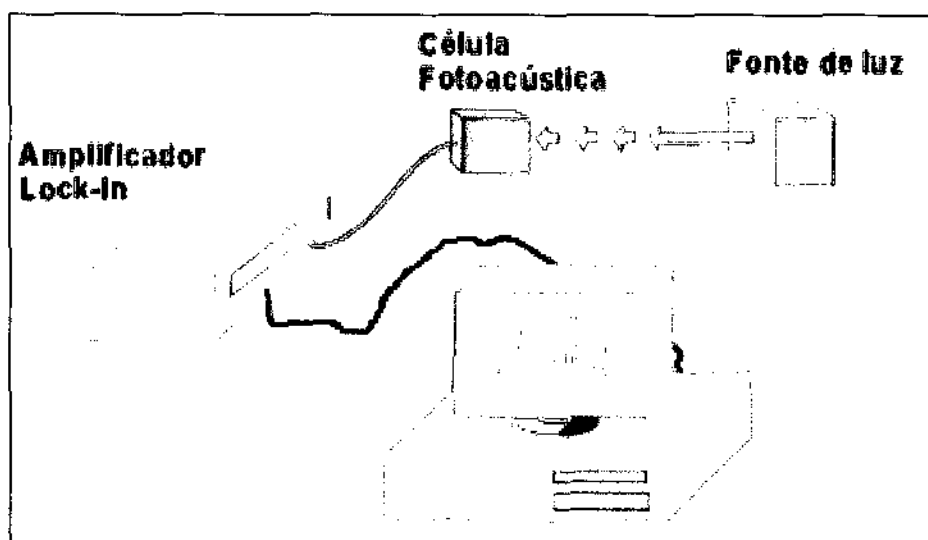
monitorados. A determinação dos parâmetros térmicos é feita pelo ajuste do modelo teórico aos pontos experimentais. Como esses parâmetros dependem não só da quantidade de água na amostra, mas também de como a água está ligada, medidas em função da umidade relativa poderão dar indicações sobre os processos 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

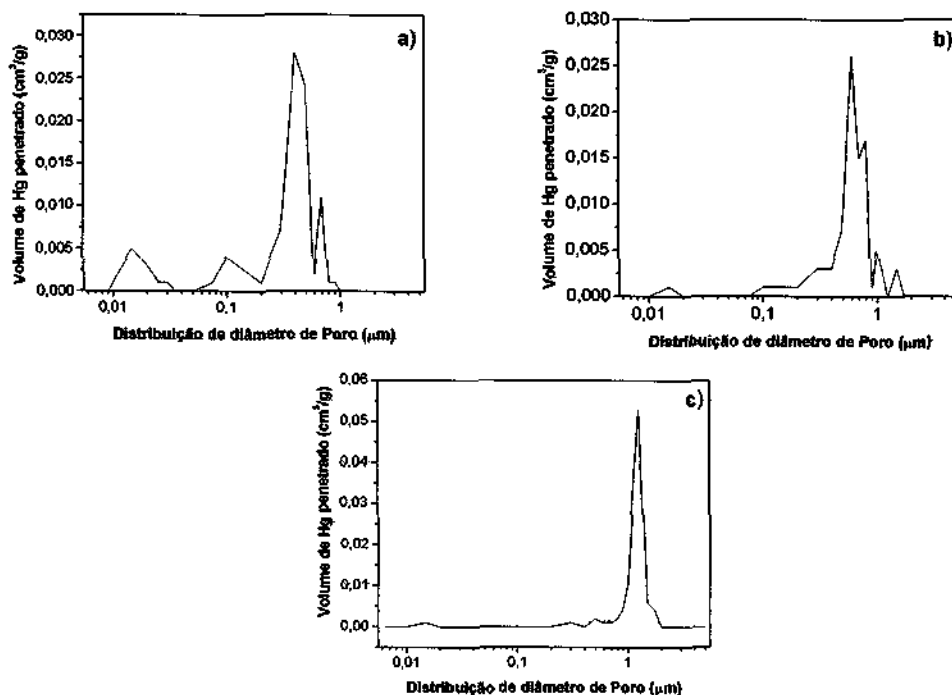
Os elementos cerâmicos de  $ZrO_2-TiO_2$ , sem dopagem e dopados com 1, 3, 5, 7, 9 e 11% em massa de mistura de óxidos de ítrio e terras raras (OTR), foram sintetizados a partir da mistura de 50% em mol de  $ZrO_2$  e 50% em mol de  $TiO_2$ . Os pós foram misturados, em suspensão aquosa, em moinho centrífugo, 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.

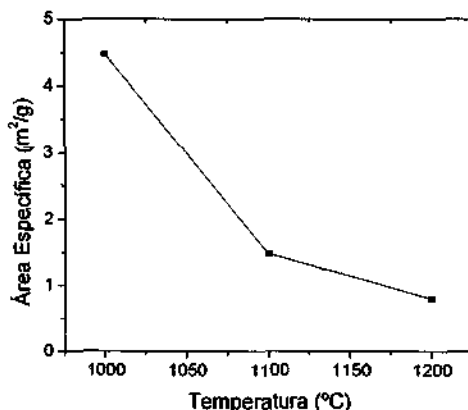


**Figura 5.** Curvas de distribuição de diâmetro de poros da cerâmica de  $ZrO_2-TiO_2$ , sem dopagem, em função do volume de mercúrio penetrado para cerâmicas sinterizadas na temperatura de: a) 1000 °C; b) 1100 °C e c) 1200 °C.

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  $ZrO_2-TiO_2$ , sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, sem dopagem.

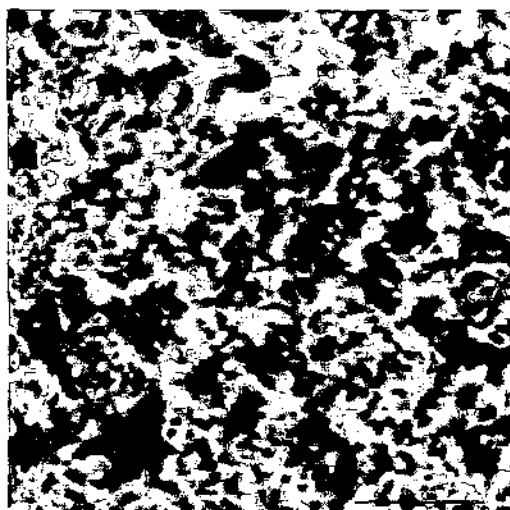


**Figura 6.** Área específica das cerâmicas em função de sua temperatura de sinterização.

Para a temperatura de 1000 °C, a área superficial específica foi de 4,48 m<sup>2</sup>/g. Para as temperaturas de 1100 e 1200 °C, a área superficial específica medida pela técnica de BET, foi de 1,48 m<sup>2</sup>/g e 0,8 m<sup>2</sup>/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 ZrO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub>, sem dopagem, sinterizada a 1100 °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 [18]. 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<sup>o</sup> C, em função das soluções salinas saturadas:

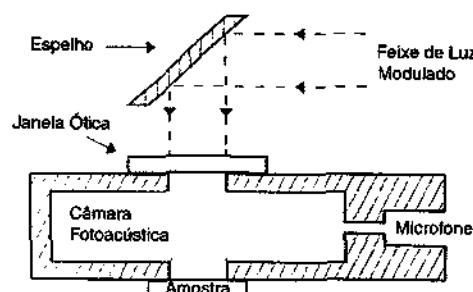
Solução Saturada ( 25 °C )	Umidade Relativa ( % )
Sílica-gel	< 1
LiCl	11
CH <sub>3</sub> COOK	23
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	33
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	45
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	54
NaCl	75
KCl	85
KNO <sub>3</sub>	94
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97

### 3.3) Medidas Fotoacústicas

No primeiro ano de bolsa (2001/2002), foram realizadas medidas denominadas de **Evolução Temporal 1**, nas quais a amostra é submetida 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.

No segundo ano de bolsa (2002/2003) 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 no segundo ano da bolsa para a realização de medidas fotoacústicas de Evolução Temporal 2.

De forma semelhante ao primeiro ano da bolsa, os resultados dessas medidas foram apresentados no relatório anterior (2002 / 2003) e no SICINPE 2003.

Para a continuação deste projeto, neste terceiro ano da bolsa, o experimento utilizado na realização das medidas fotoacústicas foi reprojeto com a finalidade de otimizar o processo de medidas. Para tanto, foram confeccionados novos recipientes responsáveis pelo controle da umidade relativa dentro da célula durante as medidas. Estes recipientes têm seu tamanho reduzido em relação aos recipientes atuais. Além disso, uma nova célula fotoacústica também foi projetada, formando um conjunto menor que o anterior, reduzindo assim o espaço físico ocupado pelo experimento. O esquema do novo sistema, composto pela nova célula fotoacústica e o novo recipiente para controle da umidade relativa, pode ser visto na Figura 9.



**Figura 9.** Arranjo experimental para realização de medidas fotoacústicas (a); e detalhe do novo sistema proposto (b).

Como fonte de luz modulada é utilizado um laser, direcionando de maneira mais precisa a luz que incide sobre a amostra em estudo, para gerar o sinal fotoacústico, melhorando a qualidade da medida. Com essa nova configuração experimental são esperados resultados mais precisos que os obtidos com o sistema anterior.

Para a realização das primeiras medidas (evolução temporal 2) com o novo sistema foi utilizado um elemento cerâmico com as seguintes características (valores aproximados):

**Espessura:** 475  $\mu\text{m}$

**Diâmetro:** 12 mm

**Temperatura de sinterização:** 1100  $^{\circ}\text{C}$

Tomou-se como critério sempre partir de uma determinada umidade relativa (Tabela 1) para a umidade de 54%, por ser esta, aproximadamente, a umidade de ambiente do laboratório, para que o equilíbrio se estabelecesse mais rapidamente. Ainda como critério de realização de medidas, tomou-se como padrão modular o laser na frequência de 17 Hz.

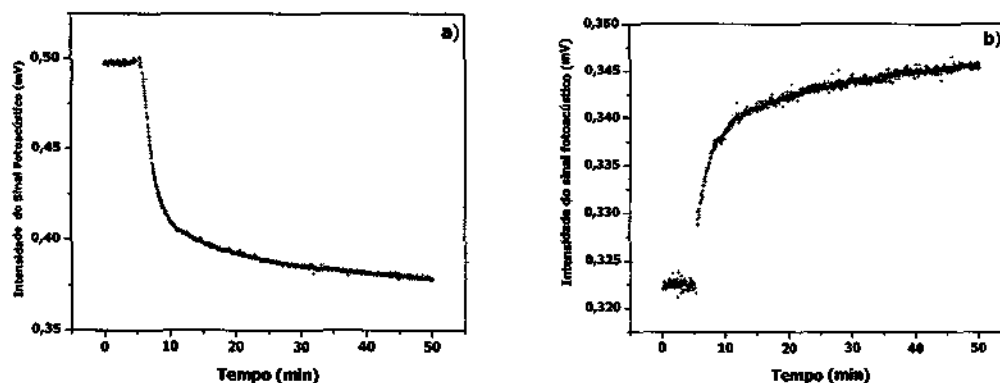
## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E ANÁLISES

Ainda não foi possível obter dados suficientes para análise detalhada da eficiência do novo sistema. No entanto, alguns resultados preliminares obtidos mostram que o comportamento do elemento cerâmico em função da variação da umidade relativa é semelhante ao comportamento observado nas medidas realizadas com sistema anterior de medidas fotoacústicas.

Com a finalidade de observar o comportamento do elemento cerâmico no novo sistema quando este é submetido à variação da umidade, bem como observar a qualidade da vedação do experimento, foram feitas medidas utilizando sílica-gel e algumas das diferentes umidades relativas listadas na Tabela 1.

A Figura 10 apresenta os gráficos referentes às medidas da intensidade do sinal fotoacústico em função do tempo, com variação da umidade relativa. Na figura 10.(a), a medida iniciou-se com a umidade relativa de 97% e após 5 minutos, aproximadamente, foi feita a troca para o recipiente que continha sílica-gel (umidade relativa < 1%). Após a troca foi possível observar no gráfico da Figura 10.(a) que a intensidade do sinal fotoacústico diminuiu consideravelmente, como ocorreu no sistema anterior. No caso da figura 10.(b), o início da medida deu-se com o recipiente com sílica-gel e após foi troca pelo recipiente com umidade relativa de 54%. Nesse caso também houve variação da intensidade do sinal fotoacústico após a troca, no entanto, a intensidade aumentou, devido ao aumento da umidade relativa entre os dois recipientes.



**Figura 10.** Gráficos da intensidade do sinal fotoacústico em função do tempo, para a troca de umidade relativa de: (a) 97% para sílica-gel (UR < 1%) e (b) sílica-gel para 54%, para cerâmica sinterizada a 1100 °C.

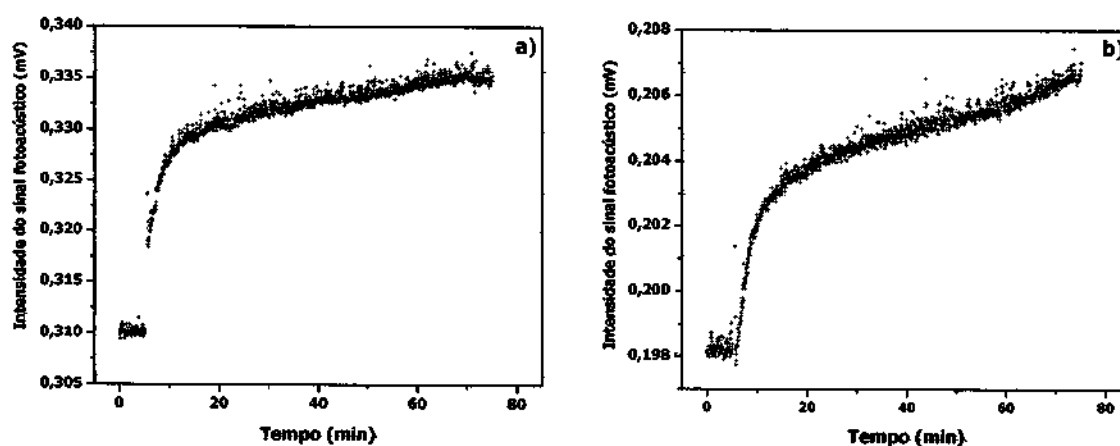
É possível observar ainda na Figura 10. (a) e (b) que o comportamento do sinal é bastante estável durante o tempo de realização da medida. Dessa forma é importante ressaltar que a vedação do novo sistema está confiável.

Apos a realização das medidas com sílica-gel, foram realizadas medidas com as umidades relativas de 11% e 23% com troca para umidade de 54%.

Para a umidade relativa de 11% foram feitas duas medidas em frequências diferentes no que diz respeito à modulação do laser. O gráfico da Figura 11. mostra a evolução temporal em função da troca de umidade relativa de 11 para 54 %, com frequência de modulação de 17 Hz. O recipiente contendo a umidade relativa de 11% foi acoplado ao sistema para dar início a medida; após 5 minutos de medida o recipiente foi trocado para o correspondente a 54% de umidade.

No gráfico apresentado pela Figura 11.(b), a frequência de modulação foi de 34 Hz e as características da medida são semelhantes as medidas realizadas com a frequência de 17 Hz.

Esse procedimento de variação das frequências foi adotado para verificar se na frequência de 34 Hz o comportamento da medida era mais estável quando comparado com a medida realizada em 17 Hz. No entanto, observa-se que a medida realizada em 17 Hz (Figura 11.a) mostrou-se mais estável, por esse motivo definiu-se que as medidas continuarão sendo realizadas com frequência de modulação de 17 Hz.

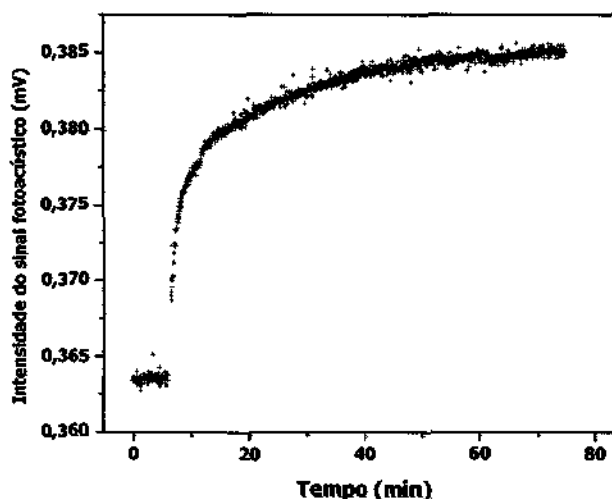


**Figura 11.** Gráficos da intensidade do sinal fotoacústico em função do tempo da troca de umidade relativa de: (a) e (b) 11% para 54%, para cerâmica sinterizada a temperatura de 1100 °C.

É possível observar em ambos os gráficos apresentados da Figura 11 que intensidade do sinal fotoacústico aumenta quando a umidade relativa aumenta, ou seja,

quando ocorre a variação da umidade mediante a troca dos recipientes contendo as soluções salinas saturadas. Contudo, é importante ressaltar que na Figura 11.(a) o intervalo de variação da intensidade do sinal fotoacústico tem um valor maior do que o gráfico apresentado pela Figura 11.(b). No caso 11.(a), essa variação ocorre no intervalo entre 0,305 e 0,340 mV, enquanto que, no caso 11.(b), a variação está entre 0,198 e 0,208 mV. Essa diminuição da intensidade do sinal fotoacústico ocorre porque a intensidade do sinal é inversamente proporcional à frequência de modulação do laser. Para frequências mais altas, o tempo de exposição da amostra a ação do laser, a cada ciclo, é menor, visto que a fonte luminosa é modulada mais rapidamente, sendo, por conseguinte menor a quantidade de calor fornecida a amostra cerâmica em cada ciclo de modulação. Sendo menor a quantidade calor fornecida, a amostra dissipará menos calor para o interior da célula fotoacústica, isso implica em uma menor variação de pressão no interior da mesma. Dessa forma, a intensidade do sinal fotoacústico também diminui, como está apresentado nos gráficos da Figura 11. Apesar dessa diferença entre os gráficos, ambos estão coerentes no que diz respeito à variação da intensidade do sinal fotoacústico em função do tempo de troca de umidade relativa.

Foi realizada ainda uma medida de variação de umidade relativa entre 23 e 54%, como mostra a Figura 12.



**Figura 12.** Gráfico da intensidade do sinal fotoacústico em função do tempo da troca de umidade relativa de 23% para 54%, para cerâmica sinterizada a temperatura de 1100 °C.

Assim como ocorreu nas medidas anteriores, a Figura 12. mostra que houve variação da intensidade do sinal fotoacústico após a troca de umidade relativa. A medida iniciou-se com a umidade de 23% e novamente, 5 minutos após o início da

medida, foi feita a troca para umidade de 54%. Mesmo após a realização das outras medidas, o comportamento do sinal é bem estável ao longo da medida, comprovando mais uma vez a estabilidade do novo sistema.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste relatório foram apresentados os resultados preliminares das medidas fotoacústicas de caracterização de uma amostra cerâmica de  $ZrO_2-TiO_2$  sinterizada a temperatura de 1100 °C no novo sistema de caracterização. Estes resultados, ainda que preliminares, apresentaram alguns pontos relevantes para a continuação do projeto. A saber:

1. Os resultados obtidos através das medidas realizadas com o novo sistema indicam que, com as técnicas fotoacústicas utilizadas para a caracterização de amostras cerâmicas, é possível realizar medidas visando o monitoramento da umidade relativa do ar.
2. A análise dos dados obtidos mostra que o elemento cerâmico apresentou uma satisfatória sensibilidade às diferentes umidades relativas a que foi submetido, indicando assim que as cerâmicas de  $ZrO_2-TiO_2$  possuem um grande potencial para serem utilizadas como sensores de umidade relativa do ar.
3. Os resultados mostram a eficiência do novo sistema para realização de medidas fotoacústicas de caracterização com relação a sua vedação, visto que o comportamento apresentado nos gráficos é consideravelmente estável.
4. Na continuidade do trabalho serão realizadas novas medidas de caracterização das cerâmicas de  $ZrO_2-TiO_2$ . Essas medidas deverão ser realizadas em elementos cerâmicos de  $ZrO_2-TiO_2$  sinterizados a diferentes temperaturas.



## 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 CaTiO<sub>3</sub> 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 O<sub>2</sub> evolution of undetached leaves: Comparison with Clark-type O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> Ceramic***, Meas Sci Technol. 9, 803, (1998).
- [18] – CRC Press, Inc. ***Handbook of Chemistry and Physics***, 58<sup>TH</sup> Edition (1977)

## APÊNDICE A

- Cronograma das atividades previstas que foram realizadas no período de duração da bolsa (Agosto/03 – Julho/04).

<b>Cronograma de atividades:</b>												
<b>Atividades</b>	<b>Meses</b>											
	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL
Atualização de Bibliografia	X	X	X	X			X	X	X	X	X	
Projeto e execução do novo sistema		X	X	X			X	X				
Medidas com o novo sistema									X	X	X	
Relatórios					X	X					X	X