



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

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

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Daniel Moura (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: dmoura@las.inpe.br

Dr. Marcos Dias da Silva (LAS/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: marcos@las.inpe.br

COLABORADORES

M.Sc. Carlos Kuranaga

Junho de 2002

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
1.1- Objetivos	01
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	03
2.1- Mecanismos de adsorção de água e condutividade elétrica nas cerâmicas	03
2.2- Fotoacústica	05
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	09
3.1- Obtenção das cerâmicas	09
3.1.1- Características estruturais da cerâmica utilizada	09
3.2- Soluções salinas saturadas	10
3.3- Medidas Fotoacústicas	11
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E ANÁLISES	13
4.1- Resultados da primeira configuração	13
4.1.1- Evolução Temporal 1	13
4.1.2- Evolução Temporal 2	14
4.1.3- Varredura em Freqüência	15
4.2- Resultados da segunda configuração	16
4.2.1- Evolução Temporal 2	16
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	18
AGRADECIMENTO	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20
APÊNDICE A - Cronograma das atividades previstas que foram realizadas	22
APÊNDICE B - Exemplo de tabela para aquisição de dados	23
APÊNDICE C – Relação de arquivos de dados referentes às medidas realizadas	24

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 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: $ZnCr_2O_4$, Zeólitas porosas, vidros cerâmicos de La-Ti-V-O, apatita $[Ca_{10}(PO_4)_6F_4]$, filmes finos de $Zn_2Al(OH)_6Cl.nH_2O$, $MgCr_2O_4-TiO_2$ dopados com V_2O_5 , $MgFe_2O_4$ dopado com íons alcalinos, $ZrO_2 - TiO_2$ [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 ($CaTiO_3$, $CaSnO_3$), ZrO_2-MgO , ZrO_2TiO_2 , SnO_2 e Nb_2O_5 dopada com 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 (H_3O^+) 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 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°), 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.

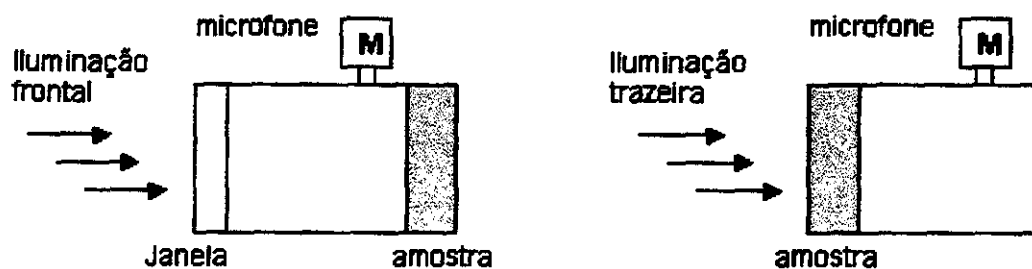


Figura 1. Células Fotoacústicas Convencionais (configurações de iluminação frontal e traseira)

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 ($\mu = (\pi f / \alpha)^{1/2}$) 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 ($\mu = (\pi f / \alpha)^{1/2}$). 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.

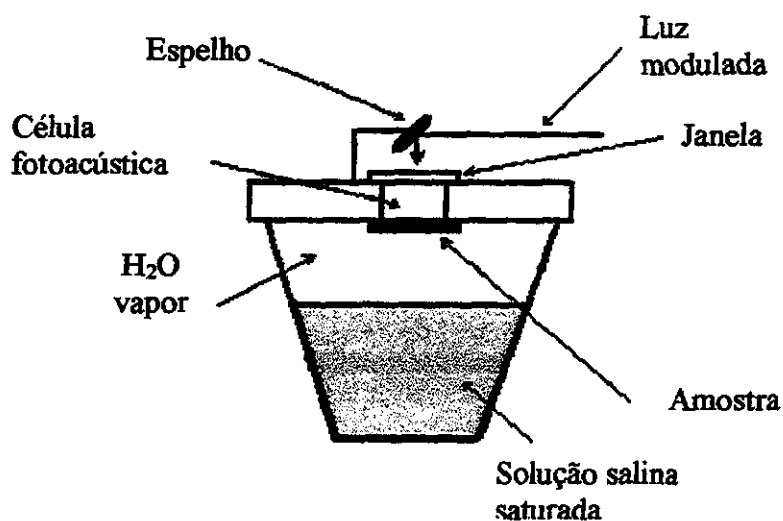


Figura 2. Esquema de medidas fotoacústicas ressaltando o controle de umidade relativa

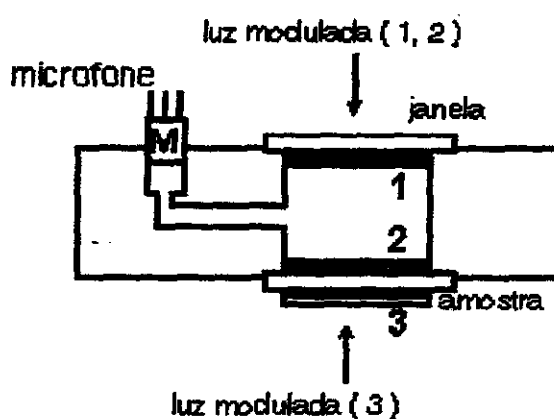


Figura 3. Detalhe da célula fotoacústica ressaltando as posições dos absorvedores de luz para as medidas de: permeabilidade (1), efusividade térmica (2) e difusividade térmica (3).

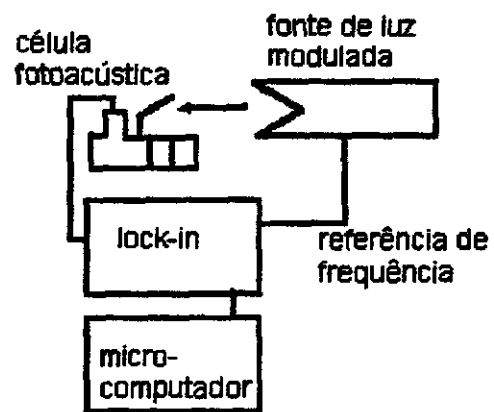


Figura 4. Instrumentação para as medidas fotoacústicas

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, foram sintetizado 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 na temperatura de 1100°C por aproximadamente 3 horas em forno tipo câmara, marca BRASIMET, modelo K150.

3.1.1) Características estruturais da cerâmica utilizada

A Figura 5. mostra a curva resultante do teste de porosimetria por mercúrio da cerâmica de ZrO_2-TiO_2 , onde podemos observar que a maior parte da porosidade esta concentrada na faixa de 0,3 e 0,7 μm .

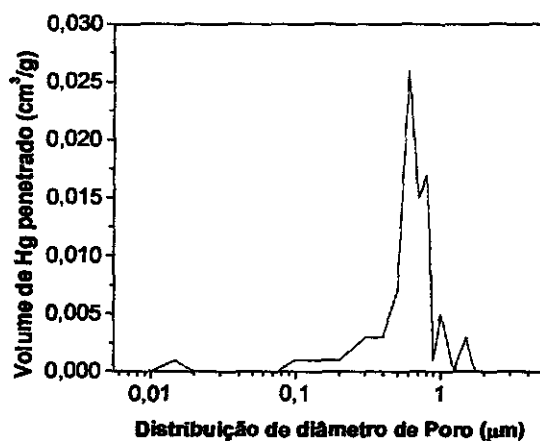


Figura 5. Curva de distribuição de diâmetro de poros da cerâmica de ZrO_2-TiO_2 .

A área superficial específica da cerâmica de ZrO_2-TiO_2 , medida pela técnica de BET, foi de $1,48 \text{ m}^2/\text{g}$.

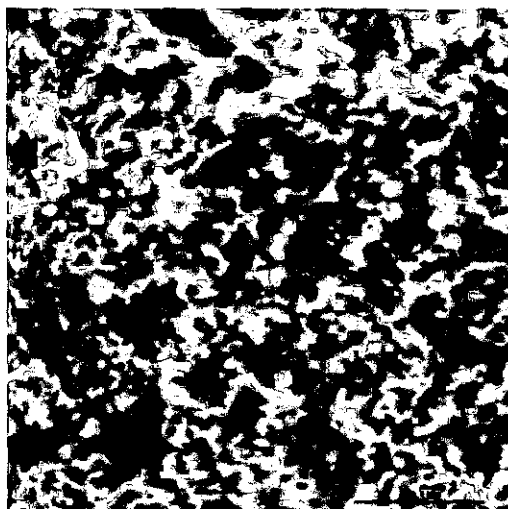


Figura 6. Micrografia obtida em MEV para a cerâmica de ZrO_2-TiO_2 .

3.2) Soluções salinas saturadas

As soluções salinas foram utilizadas para simular ambientes de diferentes umidades relativas nos diversos experimentos.

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 e a amostra possui umidade relativa determinada pelas características da solução 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°C)	Umidade Relativa (%)
LiCl	11,30
CH_3COOK	22,50
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32,70
K_2CO_3	43,0
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52,90
NaCl	75,7
KCl	84,65
KNO_3	93,58
K_2SO_4	97,3

3.3) Medidas Fotoacústicas

Para a realização das medidas fotoacústicas de caracterização do elemento cerâmico foi utilizada uma amostra cerâmica de ZrO_2-TiO_2 com as seguintes características:

Espessura: 0,84 mm

Diâmetro: 13,64 mm

Temperatura de sinterização: 1100 °C

Dopagem: 0 (zero)

Antes de acoplar a amostra a 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.

Com a amostra limpa e seca, foram feitos os seguintes tipos de medidas:

- **Evolução Temporal 1:** 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.
- **Evolução Temporal 2:** A amplitude do sinal fotoacústico é medida durante a troca de umidade relativa, para a determinação do tempo de resposta do elemento sensor quando a umidade varia. 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.
- **Varredura em Freqüência:** 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.

Essas medidas foram realizadas para duas configurações experimentais distintas, como mostram as Figuras 7.a) e b):

Na *primeira configuração*, um feixe de luz modulado incidiu diretamente sobre uma das faces da amostra cerâmica (Figura 7.a). 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.

A *segunda configuração* (Figura 7.b) é aquela de permeabilidade, como descrito na seção 2.2- Fotoacústica, para a qual uma folha de alumínio é colocada sobre a janela da célula fotoacústica, na posição 1 da Figura 3. Foi utilizada uma folha de alumínio de aproximadamente 12 µm de espessura e 8 mm de diâmetro pintada de preto. A folha de alumínio foi fixada na janela da câmara fotoacústica com graxa de silicone; o feixe de luz modulado incidiu sobre a face pintada de preto. Para essa configuração foram feitas somente as medidas do tipo Evolução Temporal 2 e Varredura em Freqüência, enquanto a amostra era exposta a cada uma das umidades relativas listadas na Tabela 1.

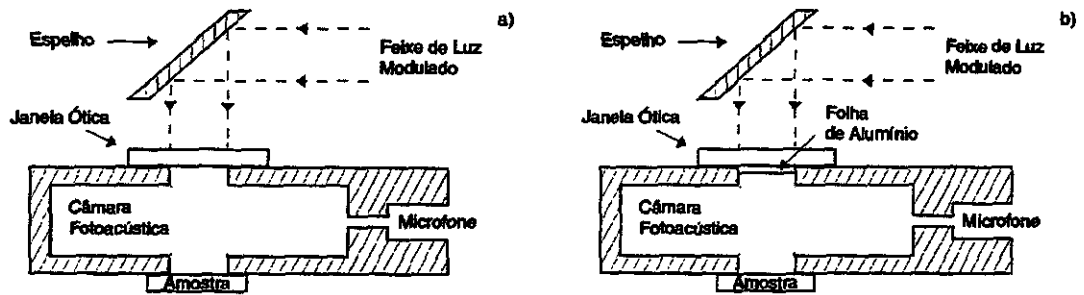


Figura 7. Configurações experimentais utilizadas na realização de medidas fotoacústicas de caracterização: a) *Primeira Configuração*: feixe de luz modulado incidido diretamente sobre a amostra; b) *Segunda Configuração*: feixe de luz modulado incidido sobre a folha de alumínio.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E ANÁLISES

4.1) Resultados da primeira configuração

Para verificar a repetibilidade dos resultados, incluindo efeitos de envelhecimento, foram feitas três medidas fotoacústicas (medida 1, 2 e 3) para cada uma das umidades relativas relacionadas na Tabela 1. Estas medidas foram feitas com a amostra cerâmica de ZrO_2-TiO_2 , sem dopagem e sinterizada em $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos através dessas medidas são apresentados a seguir.

4.1.1) Evolução Temporal 1

A Figura 8. mostra os resultados de uma série de três medidas, do tipo evolução temporal 1, realizadas à umidade relativa de 11,30%. A medida 2 foi realizada 20 dias após a medida 1, e a medida 3 foi realizada após 30 dias da medida 2. Nesta figura é possível verificar que o sinal fotoacústico teve uma queda significativa entre uma medida e outra.

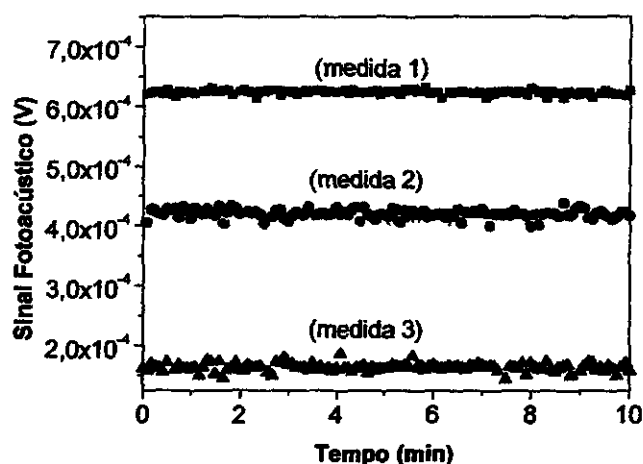


Figura 8. Gráfico de sinal fotoacústico em função do tempo na umidade relativa de 11,30%

Além das três medidas de evolução temporal 1, realizadas com a umidade relativa de 11,30%, foram realizadas também três séries de medidas de evolução temporal 1 para cada uma das umidades relativas listadas na Tabela 1. Cada ponto da Figura 9. representa a média aritmética de 120 pontos adquiridos num espaço de tempo de 10 min para cada medida. Nota-se que as medidas de evolução temporal 1 para as várias umidades relativas (Tabela 1) apresentaram um comportamento semelhante ao da umidade relativa de 11,30%, ou seja, queda no valor do sinal fotoacústico com o envelhecimento da amostra.

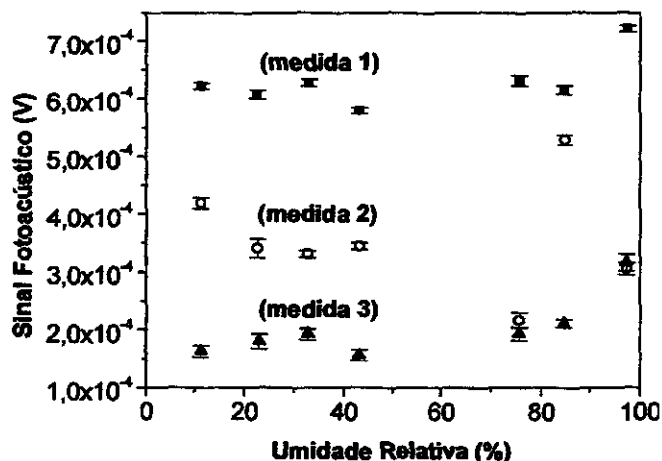


Figura 9. Gráfico de sinal fotoacústico em função da umidade relativa das três medidas de evolução temporal 1.

4.1.2) Evolução Temporal 2

Para as medidas de evolução temporal 2 foram adotados procedimentos experimentais semelhantes aos das medidas de evolução temporal 1. Entre a medida 1 e a medida 2, apresentada na Figura 10.a), houve um intervalo de 20 dias e a medida 3 foi realizada 47 dias após a medida 2. Na Figura 10.b), a medida 2 foi realizada 7 dias após a medida 1.

O gráfico da Figura 10.a) mostra as medidas de evolução temporal 2 em função da troca de umidade relativa de 11,30% para 54% (medidas 1, 2 e 3) e o gráfico da Figura 10.b) representa a medida de evolução temporal 2 com troca de 84,65% para 54% (medidas 1 e 2). Nestas figuras, observa-se que o sinal fotoacústico apresentou queda entre as medidas, da mesma forma como ocorreu nas medidas do tipo evolução temporal 1. Entretanto, analisando as curvas das medidas realizadas pode-se observar que a cerâmica de ZrO_2-TiO_2 é sensível à umidade. Na Figura 10.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 10.b).

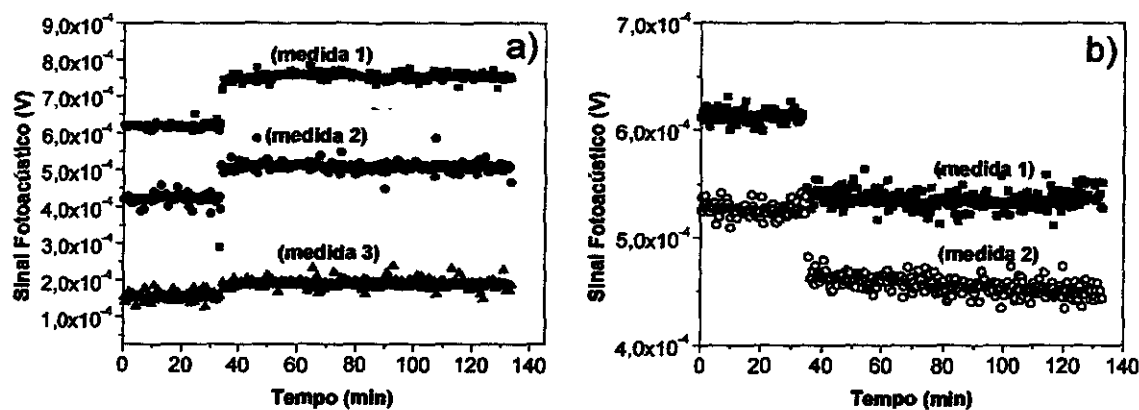


Figura 10. Gráfico de sinal fotoacústico em função do tempo da troca de umidade relativa de (a) 11,30% para 54% (medidas 1, 2 e 3) e (b) 84,65% para 54% (medidas 1 e 2).

Devido a essa variação do sinal fotoacústico entre as medidas, 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 11.) que o valor do sinal fotoacústico aumenta conforme a umidade relativa aumenta de forma quase linear, nas três séries de medidas, havendo uma pequena variação entre essas três séries de medidas. Cada série corresponde às medidas fotoacústicas realizadas com cada uma das umidades relativas relacionadas na Tabela 1. Estes resultados mostraram 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.

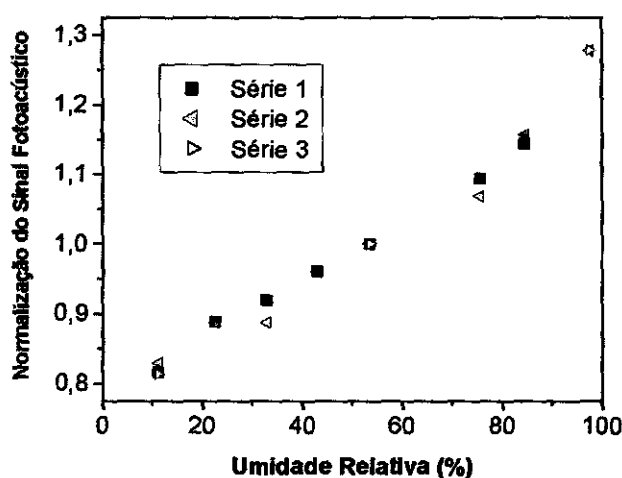


Figura 11. Gráfico dos valores normalizados em função da umidade relativa das medidas de evolução temporal 2, tendo como referência a umidade 54%.

4.1.3) Varredura em Frequência

Os resultados obtidos a partir das medidas de Varredura em Frequência comprovam novamente a sensibilidade do elemento cerâmico de ZrO_2-TiO_2 às diferentes umidades relativas (Tabela 1), bem como a evolução do sinal fotoacústico à medida que a umidade varia.

Os gráficos apresentados nas Figuras 12. e 13. mostram, respectivamente, as curvas da amplitude e as curvas da fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as várias umidades relativas listadas na Tabela 1. Nota-se que a amplitude do sinal (Figura 12.) é maior para umidades relativas maiores, conforme o esperado das medidas anteriores. Nota-se também pequenas diferenças nas inflexões das curvas para umidades diferentes, o que indica mudança nos valores das efusividades térmicas para as diferentes umidades. Ainda não foram feitos os cálculos das efusividades térmicas por não termos chegado à conclusão sobre o modelo adequado. Nas curvas da fase do sinal fotoacústico (Figura 13.) também notamos comportamento similar.

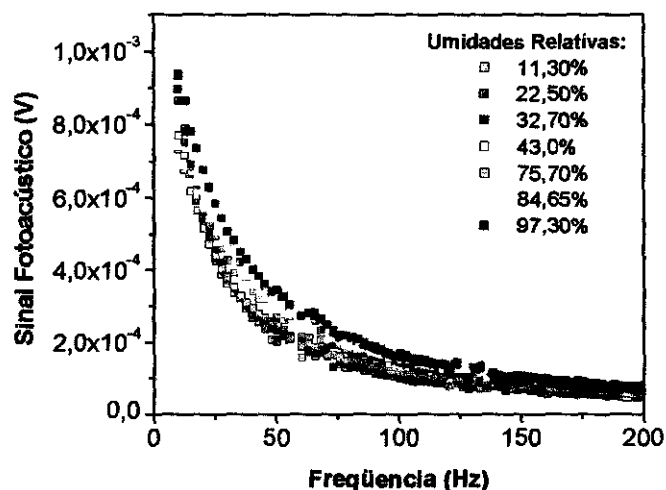


Figura 12. Curvas da amplitude do sinal fotoacústico, em função da variação de frequência, para diferentes umidades relativas.

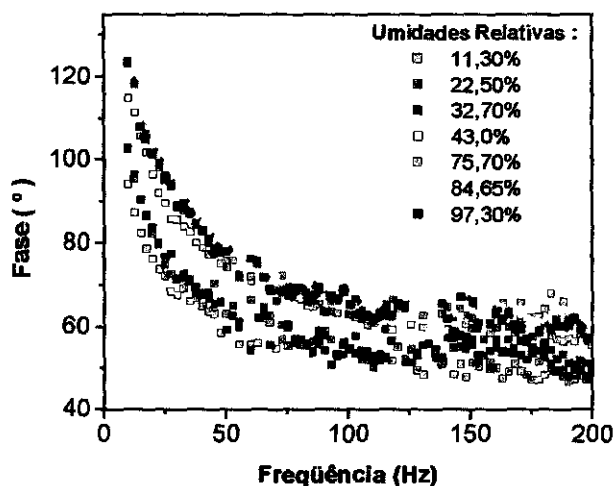


Figura 13. Curvas da fase do sinal fotoacústico, em função da variação de frequência, para diferentes umidades relativas.

4.2) Resultados da segunda configuração

Para realização de medidas com a segunda configuração, adotou-se um procedimento experimental semelhante ao que foi empregado na obtenção de dados na primeira configuração. Abaixo são apresentados os resultados das medidas fotoacústicas obtidas a partir da incidência do feixe de luz modulado na folha de alumínio fixada junto à janela da câmara fotoacústica.

4.2.1) Evolução Temporal 2

Nas medidas do tipo Evolução Temporal 2, com a segunda configuração experimental, foi necessária a preparação de um recipiente contendo uma solução salina com uma umidade relativa característica de 93,58 %, à 25 °C (Tabela 1).

Após a realização de diversas medidas fotoacústicas do tipo temporal 2, obteve-se resultados satisfatórios e ao mesmo tempo semelhantes aos resultados obtidos com a primeira configuração. O gráfico da Figura 14. mostra a resposta do elemento cerâmico à variação da umidade, ou seja, através desse gráfico é possível confirmar que a amostra cerâmica de ZrO_2-TiO_2 é sensível à troca de umidades relativas. Com a troca da umidade relativa de 11,30% para a umidade de 54% observa-se (Figura 14.a) um aumento no valor do sinal fotoacústico. Após a troca da umidade de 84,65 % para 54% (Figura 14.b) nota-se que houve uma queda no valor do sinal. Nesses dois casos houve um comportamento semelhante às medidas realizadas anteriormente com a primeira configuração.

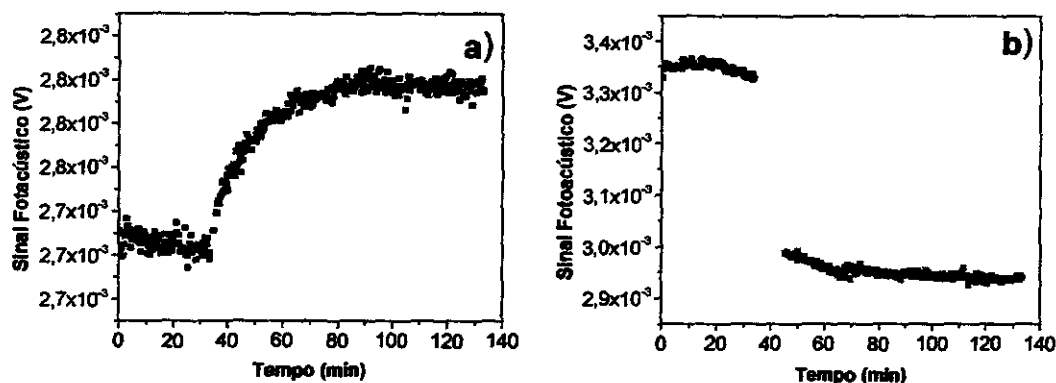


Figura 14. Gráfico da evolução do sinal fotoacústico em função do tempo durante a troca da umidade relativa de: a) 11,30% para 54% ; b) 84,65% para 54%.

Novamente foi feita a normalização dos valores obtidos nas medidas de troca de umidade relativa (Evolução Temporal 2) pelo valor obtido para a umidade de 54%. O gráfico da Figura 15. representa o resultado dos valores após a normalização.

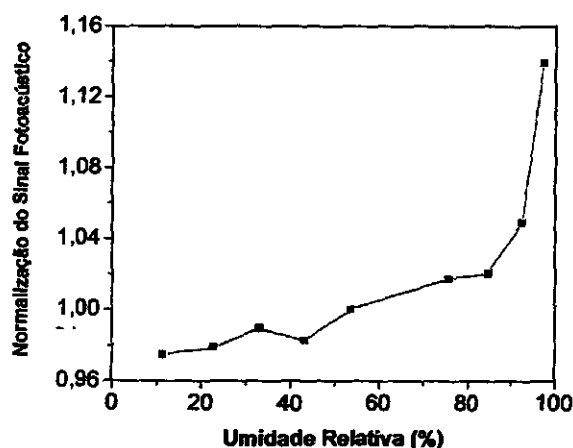


Figura 15. Gráfico dos valores normalizados do sinal fotoacústico em função da umidade relativa para as medidas realizadas com a segunda configuração experimental, tendo como referência a umidade 54%.

O gráfico da Figura 15. mostra o aumento do valor do sinal fotoacústico com a umidade relativa, da mesma forma como ocorreu nos dados obtidos com a primeira configuração experimental; porém o comportamento mostra uma subida abrupta para umidade altas, possivelmente devido ao mecanismo de absorção por capilaridade.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste relatório foram apresentados os resultados das medidas fotoacústicas de caracterização de apenas uma amostra cerâmica de ZrO_2-TiO_2 não dopada e sinterizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. No entanto, estes resultados apresentaram alguns pontos relevantes para a continuação do projeto. A saber:

1. Os resultados obtidos através das medidas de evolução temporal 1 e 2, tanto na primeira configuração experimental quanto na segunda, 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. Embora os valores absolutos obtidos para o sinal fotoacústico, em uma determinada umidade relativa, decresçam com o envelhecimento da amostra, o método de normalização empregado possibilitou contornar esse problema.
3. As medidas de varredura em frequência mostraram que a efusividade térmica é sensível à umidade relativa.
4. A análise dos dados obtidos mostra que a 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 , sem dopagem, possuem um grande potencial para serem utilizadas como sensores de umidade relativa do ar.
5. Serão necessárias novas medidas de caracterização para comprovar a real eficiência da cerâmica de ZrO_2-TiO_2 no monitoramento da umidade. Tais medidas serão realizadas em amostras cerâmicas com características diferentes da amostra usada nesta primeira etapa. Essas características referem-se a temperatura de sinterização e dopagem do elemento cerâmico. Além disso, algumas das novas amostras terão uma de suas faces metalizadas com uma camada espessa de alumínio para a realização das medidas na configuração 1, com a finalidade de contornar o problema de difusão da graxa de silicone ou adesivos na fixação da folha de alumínio sobre a amostra.

AGRADECIMENTO

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

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 O_2 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 $ZrO_2 - TiO_2$ 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
Levantamento Bibliográfico	X	X	X	X	X		X	X	X			
Confecção de Amostras	X	X	X				X	X	X			
Realização de Medidas		X	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 11% no dia: 24 /04 /2002

1. VARREDURA EM FREQUÊNCIA		
	Início (Hora: 9:50)	
Nome do arquivo: vf2404m	RH % = 50,5	
Freq. Inicial : 10 Hz	Temp = 23,2 °C	Final (Hora: 9:12)
Freq. Final : 200 Hz		RH % = 50,6
N.º de pontos: 76	Meio (Hora: 9:04) - pto: 38	Temp = 23,5 °C
Escala do sinal : 0,005 V	RH % = 51,3	
Escala da freq : 200 Hz	Temp = 23,4 °C	

2. SINAL E FASE COM TROCA DE 11% PARA 54 %			
	Início (Hora: 9:30)	Meio (Hora: 10:47) - pto: 210	
Nome arquivo: sft2404m	RH % = 51,9	RH % = 44,9	Final (Hora: 11:57)
Tempo de aquisição: 20s	Temp = 23,8 °C	Temp = 23,7 °C	RH % = 41,7
N.º de pontos: 400			Temp = 23,5
Escala do sinal : 0,005 V			
Frequência : 17Hz	Troca (Hora: 10:07) - pto: 100	Meio (Hora: 11:24) - pto: 310	
	RH % = 46	RH % = 43,7	
	Temp = 23,6 °C	Temp = 23,5 °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 Frequência:

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	