



Hugo André Rodrigues dos Santos

Estudo da sensibilidade de materiais compósitos à presença de gases redutores

Janeiro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Universidade de Coimbra

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Mestrado Integrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores

Estudo da sensibilidade de materiais compósitos à presença de gases redutores

Hugo André Rodrigues dos Santos

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário João Simões Ferreira dos Santos

Orientador: Professor Doutor Pedro Manuel Gens De Azevedo De Matos Faia

Vogal: Professora Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos Louro

Coimbra, Janeiro de 2013

Agradecimentos

Ao professor Doutor Pedro Manuel Faia, orientador do presente trabalho, pela sua disponibilidade, apoio e incentivo.

À minha família pelo acompanhamento, incentivo e educação que me deram, durante todos estes anos.

À minha namorada pelo carinho, ajuda, motivação e paciência que teve comigo.

Aos colegas de dissertação, Gabriel Lopes, Emanuel Cruz, Pedro Costa, André Andrade, Emanuel Jesus.

A todos os meus amigos, desde os que me acompanharam durante a infância, até aos que me acompanham na atualidade, pela partilha de experiências, conhecimentos, compreensão e alegria.

Ao professor Doutor António José Ferreira pela sua disponibilidade, assim como pelas suas recomendações. Aos restantes docentes e colegas que partilharam o Laboratório de Tecnologias de Materiais e Ultrassons comigo, proporcionando sempre um ambiente sereno.

Aos restantes professores, que me proporcionaram os seus valiosos conhecimentos.

Ao Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e ao Laboratório de Materiais e Ultrassons pelos meios disponibilizados durante a realização da minha formação académica.

Resumo

Os óxidos metálicos semicondutores são vulgarmente utilizados na produção de sensores de gases. Estes quando se encontram compactados na forma volúmica possuem estruturas porosas, que ao estarem expostas a diferentes atmosferas, e como resultado de reacções de adsorção/dessorção dos gases pelo sólido, podem dar origem à variação da sua condutância.

Neste trabalho, produziram-se 2 amostras cerâmicas a partir da mistura de 88,75% de TiO_2 com 11,25% de ZnO , sinterizadas a 500°C . As amostras foram sujeitas para várias temperaturas, a diferentes concentrações de CO e, posteriormente, de humidade.

Para se ficar a conhecer o comportamento dos sensores, no âmbito da sensibilidade e repetibilidade, foram adquiridos os valores da variação da sua resistência, medida através de um procedimento em corrente contínua. Os dados adquiridos foram posteriormente analisados.

Tendo como preocupação a liberdade do utilizador, foi necessário melhorar a automatização do banco de ensaios já existente, tendo para tal sido desenvolvido software em ambiente labVIEW que permite o controlo das misturas dos gases, armazenamento dos resultados obtidos, monitorização do estado de funcionamento dos componentes do sistema e por fim a desativação do mesmo.

Palavras-chave: Composto cerâmico, sensibilidade, repetibilidade, sistema de ensaios, análise DC.

Abstract

The metallic oxide semiconductors are commonly used in the production of gas sensors. When compacted, these semiconductors present porous structures, which when exposed to different atmospheres, as a result of adsorption/desorption reactions of gases by the solid, may originate the variation of their conductance.

In the scope of this work, two ceramic samples were produced, in the proportions of 88.75% with 11.25% of TiO₂ and ZnO respectively, and sintered at 500 °C. Both samples were subjected at various temperatures to different concentrations of carbon monoxide and later to different humidity levels.

In order to know the behavior of these sensors within the sensitivity and repeatability fields, the values of their resistance variation were obtained, using a direct current measuring. The acquired data was subsequently analyzed.

Having the user freedom as a concern, improvements to the automation of the existent test bench were necessary. Therefore, software was developed in labVIEW environment, the new software tool developed allows the control of the gases mixture, the storage of the acquired data, the monitorisation of the system components and finally system shut down.

Keywords: Composite ceramic, sensitivity, repeatability, test bench, DC analysis.

Índice

Agradecimentos	III
Resumo	IV
Abstract.....	V
Índice de Figuras	VIII
Índice de Tabelas	XI
Índice de Anexos	XII
Lista de Abreviações	XIII
1. Introdução	1
2. Definição e classificação de sensores	2
2.1 Definição de sensor	2
2.2 Tipos e classificação de sensores.....	3
2.3 Requisitos básicos na construção e funcionamento dos sensores.....	4
3. Sensores Cerâmicos.....	5
3.1 Vantagens da utilização do material cerâmico na produção de sensores	5
3.2.1 Classificação dos materiais cerâmicos de acordo com a sua composição química	5
3.2.2 Classificação dos materiais cerâmicos de acordo com a sua composição física.....	6
3.2.3 Classificação da cerâmica de acordo com as suas propriedades físicas: resposta elétrica	6
3.3 Propriedades dos materiais cerâmicos	7
3.4 Princípio de funcionamento dos sensores produzidos a partir de cerâmicas porosas semicondutoras.....	10
3.4.1 Fenómeno da adsorção	10
3.4.2 Dependência da adsorção com a temperatura.....	10
4. Trabalho Laboratorial	13
4.1 Produção dos sensores	13
4.1.1 Composição e matérias-primas.....	13
4.1.2 Procedimentos executados na produção dos sensores	14
4.2 Banco de ensaios	18

4.2.1	Descrição do módulo 1 do sistema automático de ensaios.....	19
4.2.2	Descrição do módulo 2 do sistema automático de ensaios.....	21
4.2.3	Descrição do módulo 3 do sistema automático de ensaios.....	23
4.2.4	Descrição do módulo 4 do sistema automático de ensaios.....	29
4.2.4.1	Painel Frontal.....	30
4.2.4.2-	Diagrama de Blocos	31
4.2.4.2.1	Variação da concentração do gás de teste	31
4.2.4.2.2	Quantidade de repetições de cada teste, estado das electroválvulas, parâmetros de entrada, número de dados de cada teste.	32
4.2.4.2.3	Controlo de caudal para o ensaio com o gás de purga.....	33
4.2.4.2.4	Recolha de dados necessários para a caracterização da amostra.....	34
4.2.8.2.6	Bloqueio dos controladores de caudal	37
5.	Caracterização do composto cerâmico	39
5.1	Caracterização do composto cerâmico á presença de monóxido de carbono.....	40
5.2	Caraterização da amostra á presença de humidade	41
5.2.1	Caraterização da sensibilidade á presença de humidade	41
5.2.2	Caraterização do processo de repetibilidade	44
5.2.3	Estudo da sensibilidade aplicando outros circuitos de condicionamento de sinal.....	48
5.3	Análise da resposta eléctrica do sensor através do analisador de impedâncias.....	49
6.	Conclusões e desafios futuros.....	50
	Referências Bibliográficas.....	52

Índice de Figuras

Figura 1 - Diagrama de blocos de um sistema sensor	2
Figura 2 - Classificação dos sensores de acordo com o seu princípio de funcionamento	3
Figura 3 - Dependência entre a quantidade de gás adsorvido e a temperatura: BC-adsorção física, DF-adsorção química, CD-transição da adsorção física para a adsorção química.	11
Figura 4 - Esquema idêntico, ao sistema automático de ensaios utilizado no laboratório, para recolha dos dados necessários á caracterização dos sensores.	13
Figura 5- À esquerda, balança analítica de precisão, Mettler H54AR. À direita, reservatório dos pós e o almofariz.	14
Figura 6 - À esquerda, elementos constituintes do recipiente metálico. À direita, máquina para homogeneizar os pós.	14
Figura 7- À esquerda, elementos constituintes do molde. À direita, molde a formar a amostra.	15
Figura 8 - À esquerda, colocação da amostra na dedeira. À direita, amostra isolada depois de ter criado vácuo.	15
Figura 9- À esquerda, amostra após ser moldada. À direita, amostra degradada durante a sua fase de produção.....	16
Figura 10 - À esquerda, elementos constituintes do molde. À direita, amostra mergulhada no líquido do molde.	16
Figura 11- Prensa a pressurizar as amostras.	17
Figura 12- Criação da superfície de contacto da amostra.	17
Figura 13- Forno utilizado para o processo da sinterização.	18
Figura 14 – a) Câmara de ensaios usada no trabalho. b)- Suporte, resistência de aquecimento e amostra utilizada no trabalho.	19
Figura 15 - a) - Fonte de tensão a alimentar a resistência de aquecimento do tipo M.. b) - Resistências de aquecimento depois de reparadas.	21
Figura 16 - a) - Controlador de caudal, da marca Hastings. b) - Electroválvula da marca Parker, tipo ON-OFF.	22
Figura 17- a) - Drivers de potência, existentes na caixa de hardware, constituída por: um relé, um transistor bipolar NPN BC237, um díodo de potência e uma resistência. b) - Conectores para os controladores de caudal.	23
Figura 18- Circuito divisor de tensão, para cálculo da resistência do sensor.....	23
Figura 19- a) - Representação de um buffer de tensão construído com um amplificador operacional. b) - Terminais de ligações do Amplificador Operacional TL081.....	26

Figura 20- Adaptação do buffer ao circuito divisor de tensão, para leitura da resistência padrão através da placa de aquisição de dados.	26
Figura 21- Amplificador de instrumentação.	27
Figura 22- Adaptação do buffer ao circuito divisor de tensão, para leitura da resistência padrão através da placa de aquisição de dados, aplicando uma resistência em paralelo com o sensor. .	28
Figura 23- Painel Frontal do programa desenvolvido para controlo do sistema de ensaios e aquisição de dados.....	31
Figura 24 - Ciclo For onde se encontra todo o restante código do programa, responsável pela variação da concentração do gás de teste.	32
Figura 25- Código do programa responsável pelo, nº de realizações de cada teste, estado das electroválvulas, variáveis correspondentes aos parâmetros de entrada, cálculo do número de ciclos.	33
Figura 26- Código do programa correspondente ao controlo de caudal do gás de purga, situado na 2ª frame da Sequence.....	34
Figura 27- Código do programa correspondente á aquisição de dados necessários á caracterização da amostra, situado na 3ª frame.	36
Figura 28- Código do programa correspondente ao controlo de caudal do gás de teste, situado na 4ª frame da Sequence.	37
Figura 29- Código do programa correspondente ao bloqueio da circulação de fluxo.....	38
Figura 30- Gráfico com as oscilações nos valores da resistência do sensor, ao longo do tempo de cada uma das fases, sobre a influência do ar sintético e sobre uma concentração de 100% de monóxido de carbono.	39
Figura 31- a) - Resistência da amostra A, a 400° C de temperatura, nas 2 iterações de ar sintético e monóxido de carbono. b) - Resistência da amostra B, a 400° C de temperatura, nas 2 iterações de ar sintético e monóxido de carbono.	40
Figura 32 - Curvas da resposta do sensor ao gás de purga e na influência de várias concentrações de humidade. A funcionar a uma temperatura ambiente.....	42
Figura 33- Curvas da resposta do sensor ao gás de purga e na influência de várias concentrações de humidade. Encontrando-se num ambiente de 30° C.....	43
Figura 34- Curvas da resposta do sensor ao gás de purga e na influência de várias concentrações de humidade. Encontrando-se a num ambiente de 40° C.	43
Figura 35- Curvas da resposta do sensor ao gás de purga e na influência de várias concentrações de humidade. Encontrando-se a num ambiente de 50° C.	44

Figura 36 - a) - Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100 % de umidade á temperatura ambiente. b)- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 90 % de umidade á temperatura ambiente.....	45
Figura 37 - a) - Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 80 % de umidade á temperatura ambiente. b)- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 70 % de umidade á temperatura ambiente.....	45
Figura 38 - a)- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de umidade á temperatura de 30° C. b)- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 90% de umidade á temperatura de 30° C.....	46
Figura 39 - a)- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 80% de umidade á temperatura de 30° C. b)- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 20% de umidade á temperatura de 30° C.....	47
Figura 40 - a) - Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de umidade á temperatura de 40° C. b) Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de umidade á temperatura de 50° C.....	47
Figura 41 – a) Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de umidade a uma temperatura ambiente, aplicando uma resistência em paralelo com o sensor. b) - Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de umidade a uma temperatura de 30° C, aplicando uma resistência em paralelo com o sensor.	48
Figura 42 - Resposta da amostra quando sujeita às humidades relativas de 10% e 50% a uma temperatura de 30°C.....	49

Índice de Tabelas

Tabela 1- Registo dos valores de tensão e temperatura do tipo de amostra em M, esta com valores próximos dos 12 ohms ^[4]	20
--	----

Índice de Anexos

Anexo 1- Descrição, características e imagens dos dispositivos, hardware e software utilizados na automatização do banco de ensaios.....	A
Anexo 1.1- Tabela de terminais de entradas/saídas analógicas e entradas/saídas digitais.	A
Anexo 1.2- Especificações da placa da aquisição de dados do modelo NI USB-6009, da National Instruments.....	B
Anexo 1.3- Características do Amplificador Operacional LF3456N	D
Anexo 1.4 - Imagem do suporte da Câmara de Ensaios	E
Anexo 1.5- Caixa que contém o hardware do sistema automático de ensaios e circuito impresso do conjunto de conectores	E
Anexo 1.6- Imagem do código em labVIEW, correspondente á recolha de dados necessários para a caraterização da amostra, quando esta se encontra em contacto com o gás de teste, este situado na 5ª frame da estrutura Sequence.....	F
Anexo 1.7- Imagem do código em labVIEW, correspondente á recolha de dados necessários para a caraterização da amostra, quando é inserido uma resistência em paralelo com o sensor. Este código encontra-se situado na 5ª frame da estruturaG Sequence.....	G
Anexo 2- Análise de alguns ensaios rápidos que se fizeram com a amostra A e B para avaliar a sua resposta elétrica e a do restante resposta do sistema.	I

Lista de Abreviações

mg – miligramas

g- gramas

°C – graus celsius

It – iteração

PC – computador pessoal

DC – corrente contínua

1. Introdução

Hoje em dia é cada vez maior a preocupação com todas as questões ambientais, assim como a otimização dos sistemas de medida e controlo de processos. Torna-se assim importante desenvolver sistemas sensores capazes de, nas mais diversas condições, determinarem eficazmente a presença bem como a concentração de determinados gases. Apesar destes serem essencialmente para uso industrial, os avanços tecnológicos e a utilização de novos materiais permitiram reduzir o tempo e custo de fabrico destes dispositivos. Consequentemente a sua utilização deixou de ser restrita ao uso industrial, sendo nos dias de hoje empregues em várias áreas, tais como: transportes, sector residencial, agricultura, medicina e estações meteorológicas. Os materiais cerâmicos baseados em óxidos metálicos semicondutores são cada vez mais utilizados nestes sistemas de sensores.

A produção e caracterização experimental de compostos cerâmicos baseados em óxidos metálicos semicondutores, com vista à sua utilização na deteção de gases, são essenciais com o intuito de perceber quais os fenómenos químicos, físicos.

Este trabalho encontra-se dividido em seis capítulos. Seguidamente é feito um breve resumo de cada um deles.

Depois da introdução no capítulo 1, encontra-se no capítulo 2 a definição e classificação de sensores, que faz uma abordagem à definição de sensor, os seus tipos e respetiva classificação, bem como os requisitos básicos na construção e funcionamento de sensores.

No capítulo 3, irão ser abordadas as vantagens da utilização dos materiais cerâmicos na produção de sensores, a classificação dos materiais cerâmicos, assim como, o princípio de funcionamento dos sensores produzidos a partir de cerâmicas porosas semicondutoras.

Relativamente ao capítulo 4, este foca-se na descrição do trabalho desenvolvido no laboratório, desde a produção dos sensores, bem como à descrição de todo o banco de ensaios, sendo de especial importância o software desenvolvido em labVIEW que permite o controlo automático do sistema de ensaios bem como a aquisição de dados.

Quanto ao capítulo 5, é dirigido para a análise dos dados adquiridos, encontrando-se estes representados de forma gráfica e com alguns comentários relativos aos resultados obtidos.

Por último, encontra-se no capítulo 6, as conclusões acerca de todo o trabalho realizado bem como os desafios a ser desenvolvidos em trabalho futuro.

2. Definição e classificação de sensores

2.1 Definição de sensor

Um sensor é definido de forma generalizada, como sendo um dispositivo que converte uma quantidade física ou química num sinal elétrico.

De acordo com a Comissão Eletrotécnica Internacional (IEC), o sensor propriamente dito, é o primeiro elemento de um dispositivo de medida (sistema sensor), que converte o sinal de entrada num sinal adequado para medição. E segundo Gopel et al., “um sensor, é um elemento sensível com armazenamento e ligações elétricas incluídas”, assim como, “um sistema sensor é um sensor que reúne vários sinais a serem processados, do tipo analógicos ou digitais” (Gopel et. al; Citado por Nenov T., 1996).

O esquema de um sistema sensor pode ser representado por um diagrama de blocos, como o esquematizado na figura 1.

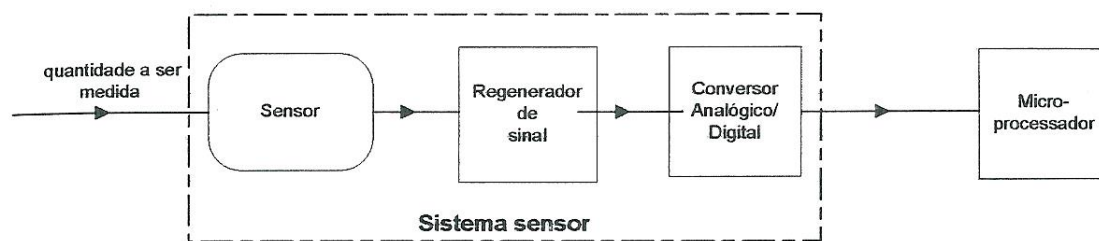


Figura 1 - Diagrama de blocos de um sistema sensor [1].

O sinal que representa a quantidade (química ou física) a ser medida, dá entrada no sistema com uma amplitude reduzida, encontrando-se por vezes envolvido por outros sinais interferentes entre eles sinais vizinhos e ruído. Sendo assim é necessário, na grande maioria dos casos, estabilizar o sinal e tanto quanto possível reduzir ao máximo todas as interferências e ruídos que estão presentes na maior parte dos sistemas reais. Para se proceder a essa estabilização do sinal é necessário regenera-lo, recorrendo a elementos eletrônicos, tais como, amplificadores, filtros e outros circuitos analógicos. Em seguida, o sinal regenerado passa por um conversor analógico/digital, para que agora o sinal digital, possa ser recebido e interpretado por um microprocessador, que para além da análise computacional, também sugere a existência de uma interface com o utilizador.

As funcionalidades dos sensores são muitas vezes comparadas com os cinco sentidos humanos. Por exemplo, os sensores óticos estão intimamente relacionados com a visão, assim como os sensores de gases com a capacidade olfativa dos humanos. Os sensores de pressão e temperatura relacionam-se com o tato, bem como os sensores acústicos com a audição e os sensores químicos com a capacidade gustativa. Acredita-se

que, mesmo os sensores modernos e de tecnologia de ponta, são menos eficientes que os sentidos humanos. No entanto, existem sensores, em que as suas capacidades são superiores aos sentidos do homem, uma vez que estes, não são capazes de sentir radiações ultravioletas ou infravermelhas, de perceber a presença de campos eletromagnéticos ou de detetar a presença de gases inodoros [2].

2.2 Tipos e classificação de sensores

Existem dois tipos de sensores: os ativos e os passivos. Os sensores ativos convertem uma forma de energia noutra, sem ser necessário recorrer a uma fonte externa de excitação. Os sensores passivos não estão aptos a converter entre formas energias diretamente, tendo pois de ser excitados para realizar tal conversão. A natureza desta conversão relaciona-se essencialmente com a substância e processo utilizados, como são os casos do tipo da substância (sólida, líquida ou gasosa) e do estado do processo (estático ou dinâmico). Como já foi referido anteriormente no momento da sua definição, os sensores convertem a quantidade de interesse num sinal elétrico, com capacidade para ser separado e transmitido pelo sistema sensor para posterior avaliação.

No que se refere á classificação, tudo depende do princípio de conversão (efeitos químicos e físicos), do seu objetivo, do tipo de sinal de saída, dos materiais utilizados e da sua tecnologia de fabrico. A classificação dos sensores, pode ser dividida em dois grandes grupos: os sensores físicos e os químicos. A figura 2 retrata essa classificação que é dada aos sensores, consoante o seu princípio de funcionamento.

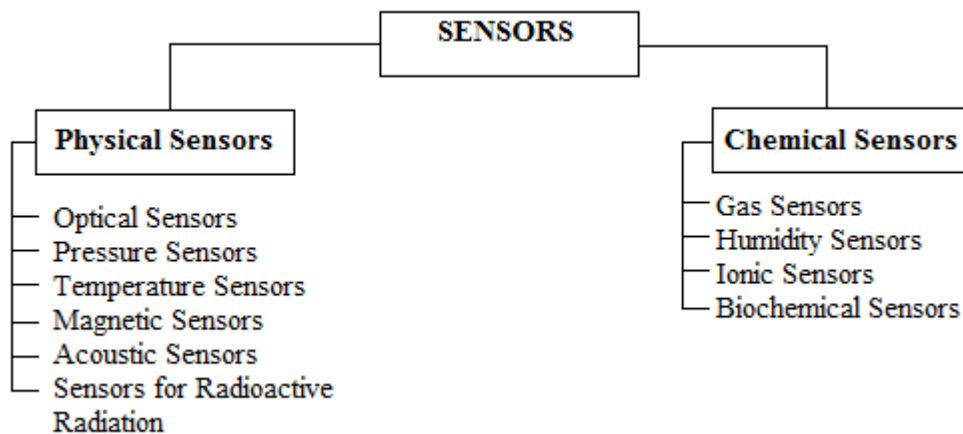


Figura 2 - Classificação dos sensores de acordo com o seu princípio de funcionamento [1].

Os sensores físicos empregam efeitos físicos no seu funcionamento, como são os casos de efeitos termoelétricos, fotoelétricos, magneto-elétricos, entre outros. Os sensores químicos, como o seu nome indica, incluem reações associadas á química,

onde se destacam, a adsorção química e as reações eletroquímicas. Estes apresentaram ao longo da sua existência uma série de limitações no que respeita à sensibilidade, à limitada capacidade de produção em série e, como consequência, os elevados preços praticados pelos diversos fabricantes. No entanto, estas dificuldades foram superadas e os sensores químicos, apresentam-se hoje em dia em vários tamanhos e configurações, encontrando-se em franca expansão, tendo já uma vasta gama de aplicações. Estas, cada vez mais se incorporam no nosso quotidiano, a tal ponto que muito destes sensores passam despercebidos aos mais atentos.

De acordo com a sua finalidade existem, desde sensores de pressão a sensores de força e velocidade, passando por sensores de aceleração e vibração, os sensores que detetam campos magnéticos, sensores de temperatura e de humidade, biossensores e por fim do tipo dos que foram objeto de estudo neste projeto, sensores de gases.

Os sensores podem ainda ser classificados quanto ao tipo de sinal de saída. Deste modo existem os chamados sensores analógicos e os digitais, que permitem a conversão das quantidades (não elétricas) a medir em sinais analógicos e digitais, respetivamente [1].

2.3 Requisitos básicos na construção e funcionamento dos sensores

Todos os vários tipos de sensores têm que estar em contacto com a quantidade que está a ser medida, sendo este talvez o requisito mais importante de todos. Os requisitos considerados básicos, são aqueles a que os sensores necessitam de obedecer, e os requisitos específicos, são os que dependem de cada tipo de sensor. De entre vários requisitos os mais importantes são a elevada sensibilidade, a linearidade, a elevada exatidão e precisão, seletividade, boa escala de medidas e de temperaturas de funcionamento, estabilidade e interferências, fácil calibração, elevada fiabilidade, longo tempo de vida e resistência às influências ambientais.

O desenvolvimento dos sensores encontra-se deveras relacionado com o avolumar dos requisitos, bem como com o seu aperfeiçoamento tecnológico. Esse desenvolvimento assenta em várias direções. Uma delas, conta com a procura de novos fenómenos, efeitos e reações em materiais semelhantes, dando depois, uma implementação prática na tecnologia sensorial. Outra direção relevante é a constante busca de novos materiais a fim de se fazer uso, não só dos fenómenos de matérias semelhantes, mas também das suas reações e efeitos [2].

3. Sensores Cerâmicos

3.1 Vantagens da utilização do material cerâmico na produção de sensores

Os sensores de cerâmica estabeleceram-se na produção de sensores devido às seguintes vantagens:

- As matérias-primas (sais e óxidos) são mais acessíveis e baratas do que as utilizadas noutros sensores;
- A tecnologia do equipamento tem um preço relativamente baixo;
- O processo de fabrico é fácil de organizar e controlar;
- A temperatura de sinterização de um material cerâmico é mais baixa do que a temperatura de sinterização de um material monocristal;
- A tecnologia usada nas cerâmicas, é adequada tanto para a produção em série de pequena escala como larga escala.
- Como as propriedades das cerâmicas são determinadas por fatores como o tamanho, a superfície e a fronteira de contacto dos grãos, isto oferece-nos uma grande possibilidade do controlo direto sobre os parâmetros;
- A tecnologia usada na produção das cerâmicas permite a obtenção de poros nos cerâmicos com tamanho e alocação específica;
- Através da utilização de tecnologias cerâmicas, os materiais compósitos são produzidos contendo fases com diferentes propriedades. Assim são exibidos neles novos efeitos que os tornam adequados para a produção de sensores.

3.2 Classificação dos materiais cerâmicos

A classificação dos materiais cerâmicos pode ser feita de acordo com vários parâmetros:

- Composição química;
- Composição física;
- Propriedades físicas;

3.2.1 Classificação dos materiais cerâmicos de acordo com a sua composição química

De acordo com a composição química, os materiais cerâmicos podem ser óxidos ou não-óxidos. No entanto, será centrada a atenção apenas nos primeiros, uma vez que estes são os mais utilizados na produção de sensores. Estes materiais óxidos podem

ainda ser subdivididos consoante o número de compostos oxidantes que estão presentes na sua constituição:

- Óxidos simples;
- Óxidos complexos (dois ou mais óxidos);

As impurezas que á primeira vista seriam consideradas indesejadas, acabam também por influenciar, uma vez que ao serem deliberadamente introduzidas, permitem a obtenção de certas propriedades no material, que não existiriam anteriormente à sua introdução. Desta forma, dependendo da presença de pequenas quantidades de impurezas em certos óxidos, as cerâmicas designam-se por dopadas, ou no caso da sua ausência, apresentam-se quimicamente puras, pelo que se consideram não dopadas [1].

3.2.2 Classificação dos materiais cerâmicos de acordo com a sua composição física

De acordo com o número de fases, as cerâmicas podem ser divididas em unifásicas e multifásicas. As cerâmicas de uma fase simples, são aquelas onde a fase designada como “vidrada” não existe, pelo que os grãos estão distribuídos ao longo de todo o volume do material na mesma forma cristalina. Contrariamente, na composição multifásica, as cerâmicas compósitas têm presentes 3 fases: a monocristal, a “vidrada” e a gasosa. A primeira fase consiste na orientação caótica dos cristais, designados por grãos. Estes grãos são constituídos pelos dois tipos de materiais, originando compostos designados por compósitos, onde se incluem óxidos simples ou complexos, que não interagem quimicamente. A fase vidrada consiste no preenchimento dos espaços entre os grãos por vidro oxidado. Este elemento nem sempre é utilizado: particularmente nos compostos cerâmicos raramente é utilizada para a elaboração do sensor, sendo que apenas em casos especiais, em que se pretende aumentar drasticamente a densidade do mesmo, é que se insere uma pequena quantidade de vidro. A terceira fase está implicitamente ligada com o conceito de cerâmicas porosas, relacionando-se com o facto do espaço entre os grãos não estar preenchido, permitindo a formação de uma estrutura porosa aberta que aumenta a superfície específica do material [1].

3.2.3 Classificação da cerâmica de acordo com as suas propriedades físicas: resposta elétrica

De acordo com a resposta elétrica dos materiais cerâmicos a um campo elétrico, eles podem dividir-se em isoladores, condutores e semicondutores. No que se referes aos isoladores, os eletrões de valência deste tipo de material encontram-se rigidamente

ligados aos seus átomos, não proporcionando condução elétrica. O oposto acontece com os condutores, onde os elétrons de valência possuem uma fraca ligação aos seus átomos, o que permite o aparecimento de uma corrente elétrica, sempre que a este material é aplicada uma diferença de potencial. Assim como existem materiais condutores e isoladores, existe um tipo de material que é um meio-termo entre estes dois. Esse material é o semicondutor. O semicondutor possui um nível de condutividade entre os extremos de um isolante e de condutor. Este quando puro (intrínseco), apresenta-se como excelente isolante a baixas temperaturas. Contudo, a condutividade aumenta significativamente com a temperatura, comportando-se como condutor.

3.3 Propriedades dos materiais cerâmicos

Condutância elétrica

Enquanto a resistência elétrica (R), reflete a oposição que um material oferece á passagem de corrente elétrica (I), a condutância elétrica (G), é o seu inverso. Esta indica, a facilidade com que a corrente elétrica flui pelo material, para uma dada diferença de potencial (V).

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V} \text{ [S]} \quad (1)$$

A unidade de medida da condutância é o Siemens (S), ou o mho (Ω^{-1}) por ser o inverso da unidade da resistência ohm (Ω) [2].

Sensibilidade

A sensibilidade de um sensor é definida como o grau de influência que um determinado gás exerce na variação uma grandeza. Nos sensores de semicondutores óxidos, a sua exposição aos gases produz alterações na condutividade do material semicondutor, alterando a densidade de portadores livres. Qualquer que seja a origem de tais alterações, i.e. reações superficiais ou reações diretas com a superfície da estrutura do semicondutor, estas são podem ser monitorizadas num circuito sensor através da variação da resistência. Assim, a sensibilidade pode ser definida por:

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta \text{concentração}} \quad (2)$$

Onde ΔR representa a variação da resistência elétrica medida em relação à variação da concentração de um dado gás (Δ concentração) [3].

Adsorção

A adsorção é o processo pelo qual uma substância (no estado líquido ou gasoso) adere à superfície de um sólido. A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física consiste no facto das moléculas adsorvidas apresentarem ligações á superfície dos adsorventes, por intermédio do mesmo tipo de forças que existem entre moléculas gasosas a altas pressões. Essas forças são denominadas por Van der Waals. Entretanto na quimissorção, ou adsorção química, a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente havendo a formação de ligações químicas, ou seja, os átomos ou moléculas são quimicamente ligados à estrutura cristalina do corpo cerâmico. Este tipo de adsorção permite a partilha ou transferência de carga, modificando assim a estrutura eletrónica da amostra [3].

Seletividade

A seletividade traduz-se na capacidade da cerâmica reagir apenas a um (e a um só) tipo de gás, perante uma mistura de gases presentes na atmosfera sob a qual o material está inserido. A principal dificuldade desta propriedade, consiste em obter um valor de condutância distinto perante gases e concentrações distintas. A reação do material á presença de uma atmosfera composta, resulta da sobreposição dos efeitos dos diversos gases presentes. Uma solução para resolver este problema passa por introduzir aditivos á cerâmica. No entanto, também através do controlo de temperatura de funcionamento é possível ajustar a seletividade da amostra a um gás em particular. Assim esta torna-se mais sensível ao gás a reconhecer e permanecerá, tanto quanto possível inalterada a outros gases. Esta característica torna-se importante no caso da deteção de gases redutores (CO, CH₄, entre outros), pois estes provocam efeitos similares na condutividade da cerâmica semicondutora, tornando difícil a distinção entre eles [2].

Estabilidade

Um material sensor, para apresentar estabilidade deve apresentar a mesma resposta após um número elevado de exposições á mesma atmosfera. Assim, características como a seletividade, tempo de resposta, entre outras, deverão permanecer

inalteradas com o tempo e utilização. Para alguns materiais é possível conferir-lhes estabilidade, através de tratamentos térmicos a algumas centenas de graus, durante períodos de tempo que podem ir de alguns minutos a horas [3].

Porosidade

Representa a percentagem de interstícios vazios ou preenchidos por fases líquidas e/ ou gasosas em relação ao volume do material. A porosidade pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$Porosidade (\%) = \left(1 - \frac{D_B}{D_A}\right) \times 100 \quad (3)$$

Onde D_B representa a densidade do corpo, ou seja, a densidade do material, incluindo o espaço dos poros e D_A representa a densidade aparente do material granular ^[1].

Os poros são espaços vazios entre os grãos da cerâmica. Um dos parâmetros básicos dos poros é o seu tamanho, D (o diâmetro da secção transversal média). De acordo com o tamanho dos poros, eles podem ser: micróporos (com um tamanho abaixo dos 2nm), intermédios (com um tamanho entre 2 e 200 nm), e macro poros (com uma tamanho acima dos 200 nm) ^[2]. A superfície específica das cerâmicas desempenha um papel importante nos sensores de gás e humidade. Isto porque o seu funcionamento está relacionado com as interações á superfície do sólido (sensor), quanto maior a superfície maior a quantidade de interações. Como consequência, pode também ser registada uma mudança significativa na resistência ou capacidade.

O controlo do tamanho, porosidade, e superfície específica dos poros é um problema sério na produção de sensores de cerâmica. Conseguem-se resolver este problema escolhendo um regime de temperatura adequada e introduzindo aditivos adequados, que estimulem a formação de poros.

Importa realçar o facto, de que uma alta porosidade e o largo tamanho dos poros não são sinónimos de uma elevada sensibilidade. Para cada tipo de cerâmica e influência externa existe um padrão ótimo dos parâmetros. Refira-se que contudo que se a aplicação for dirigida para a deteção de humidade, a elevada porosidade leva-nos a uma elevada resistência numa atmosfera seca e a medição para humidades reduzidas é praticamente impossível.

3.4 Princípio de funcionamento dos sensores produzidos a partir de cerâmicas porosas semicondutoras

3.4.1 Fenómeno da adsorção

Nos sensores de cerâmica porosa, as moléculas de gás (ou de água), o adsorvido, são adsorvidas à superfície da cerâmica, o adsorvente, numa ou mais camadas, preenchendo parte do volume dos poros. O objetivo final no uso dos sensores é determinar a pressão do gás ou a concentração das suas moléculas. A quantidade do gás adsorvido (x) é medida através da concentração de massa ou volume de gás/humidade que preenche a massa do corpo cerâmico. A sua unidade de medida é em kg/kg ou em m^3/kg . A quantidade x depende da pressão do gás (p), da temperatura (T), do gás (G) e da cerâmica adsorvente (Ads).

$$x = f(p, T, G, Ads) \quad (4)$$

Quando a temperatura é muito mais baixa que a temperatura crítica, o gás pode ser considerado vapor e a pressão pode ser classificada como:

$$x = f\left(\frac{p}{p_s}, T, G, Ads\right) \quad (5)$$

Onde p_s é a pressão dos vapores saturados. A dependência de uma quantidade de gás adsorvida á pressão x e a uma temperatura constante, chama-se de isotérmica de adsorção.

Existem vários tipos de isotérmicas de adsorção, sendo que o tipo está relacionado com a adsorção física. A sua natureza depende da estrutura e dimensão dos poros. Alguns dos tipos de isotérmicas de adsorção são de interesse para o funcionamento dos sensores de gás e humidade.

3.4.2 Dependência da adsorção com a temperatura

A relação da temperatura com a adsorção é importante para o funcionamento dos sensores de cerâmica, devido ao facto, de a resposta destes depender da quantidade de moléculas adsorvidas. Sendo E_{ad} a energia de ligação da molécula adsorvida à

superfície, a probabilidade de uma certa molécula ter a mesma energia, é proporcional ao factor de Boltzman [1].

$$W \sim \exp\left(-\frac{E_{ad}}{kT}\right) \quad (6)$$

Assim sendo, com o aumento da temperatura a probabilidade das moléculas se encontrarem separadas da superfície aumenta, ou seja, a capacidade de adsorção, a uma pressão constante, diminui.

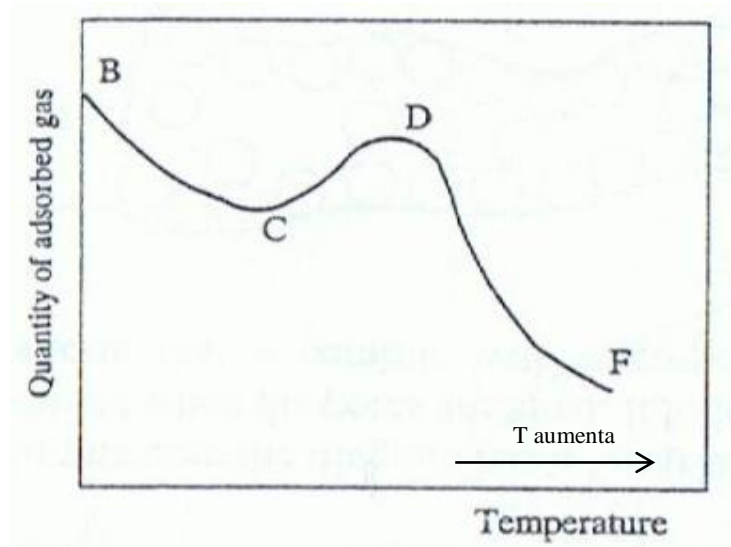


Figura 3 - Dependência entre a quantidade de gás adsorvido e a temperatura: BC-adsorção física, DF-adsorção química, CD-transição da adsorção física para a adsorção química [1].

A figura acima mencionada ilustra a relação entre a temperatura e a quantidade de gás adsorvido, onde se pode inferir que a energia necessária para a ativação da adsorção química é maior, surgindo portanto para as altas temperaturas.

Quando a humidade relativa é medida, a dependência entre a pressão dos vapores saturados (p_s) e a temperatura deve ser tida em atenção. Isto é $p_s \sim \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)$ onde E_p é a energia de vaporização, ou seja, a energia necessária para separar uma molécula do líquido. Esta pressão aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. A quantidade de vapor adsorvido é dada por:

$$x \sim \exp\left(-\frac{E_p - E_{ad}}{kT}\right) \quad (7)$$

Como $E_p > E_{ad}$ ($E_p \sim 1eV$), a quantidade de vapor adsorvido a uma humidade relativa fixa aumenta com o aumento da temperatura. Resultados experimentais demonstram que a resistência de sensores de humidade, a uma humidade relativa constante, diminui com o aumento da temperatura, de acordo com a seguinte relação:

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (8)$$

Onde σ é a condutividade, σ_o a condutividade inicial e E_a a energia de ativação (Arshak K. I. et al.)

4. Trabalho Laboratorial

O trabalho desenvolvido no laboratório consistiu em três fases: a fase de produção ou fabrico dos sensores, a fase de desenvolvimento de software e adaptação do hardware necessário para a automatização do sistema de ensaios e a fase da recolha de dados relacionados com a resposta elétrica, ou seja, o valor da resistência dos sensores, a várias temperaturas e concentrações de gases.

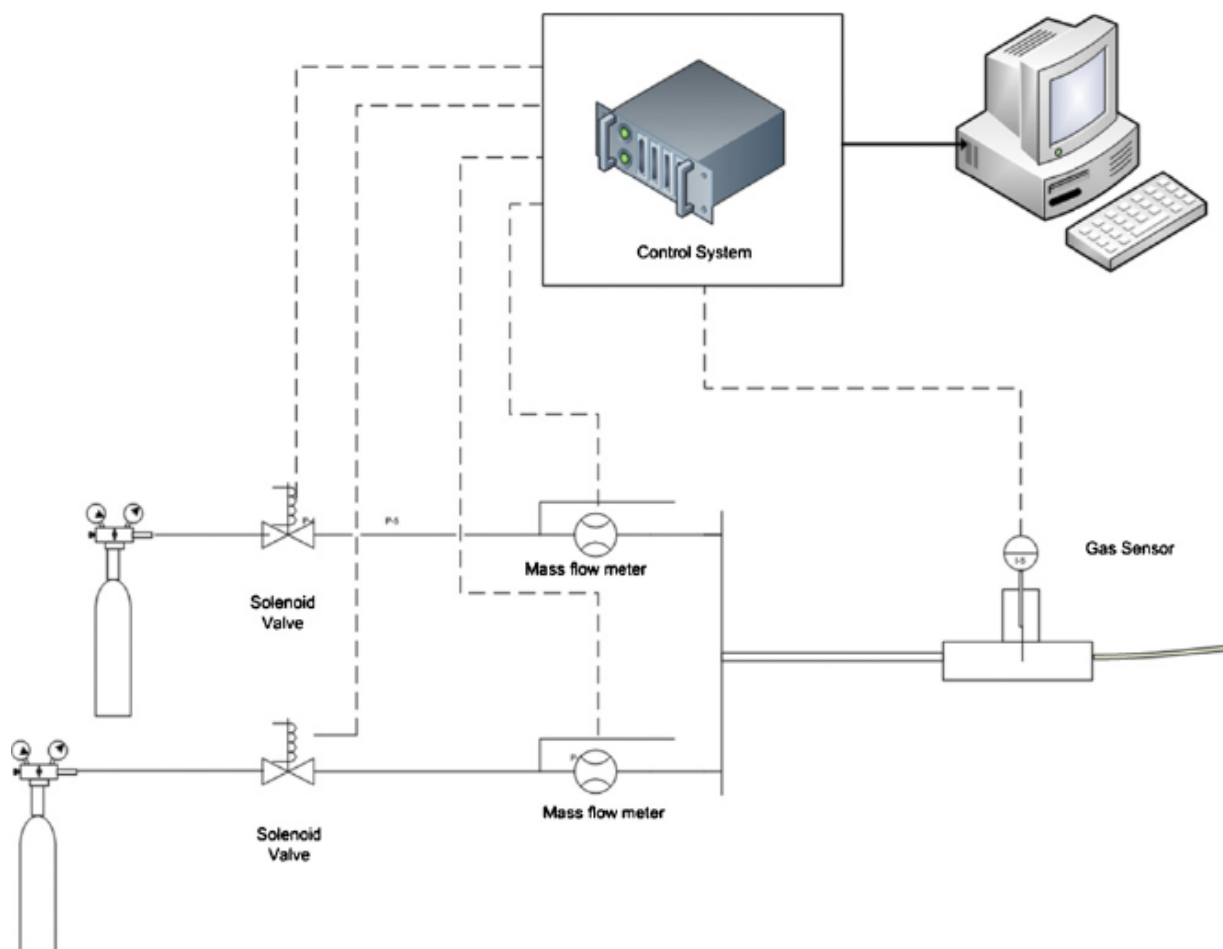


Figura 4 - Esquema idêntico, ao sistema automático de ensaios utilizado no laboratório, para recolha dos dados necessários à caracterização dos sensores [4].

4.1 Produção dos sensores

4.1.1 Composição e matérias-primas

Para a produção dos sensores, utilizaram-se como matérias-primas o dióxido de titânio, TiO_2 (Fluka AG, pureza de 99% e tamanho de grão médio inferior a $45\mu\text{m}$) e o óxido de zinco, ZnO (Anatase, Fluka AG, pureza de 99% e tamanho de grão médio

inferior a 45 μ m). Em termos de massa, a mistura foi composta por 88,75% de TiO₂ e 11,25% de ZnO.

4.1.2 Procedimentos executados na produção dos sensores

1. Com o auxílio de uma balança de precisão (Figura 5) pesou-se 887,5 mg de TiO₂ e 112,5 mg de ZnO, perfazendo assim uma massa total de 1g;
2. Através de um almofariz misturou-se o TiO₂ e o ZnO pesados;



Figura 5- À esquerda, balança analítica de precisão, Mettler H54AR. À direita, reservatório dos pós e o almofariz.

3. Colocou-se a mistura num recipiente metálico (Figura 6 á esquerda) e homogeneizou-se a num agitador (Figura 6 á direita);



Figura 6 - À esquerda, elementos constituintes do recipiente metálico. À direita, máquina para homogeneizar os pós.

4. De forma a manter a composição sem humidade e facilitar a formação da amostra num molde, introduziu-se a mistura já homogeneizada numa estufa a cerca de 150°C durante algumas horas;
5. Devido a algum imprevisto que pudesse danificar a amostra durante a sua construção e utilização, foi decidido produzir três pastilhas. Para tal foi necessário recorrer novamente á balança de precisão, uma vez que para cada uma iria usar-se uma massa de cerca de 300 mg;

6. Introduziu-se essa nova quantidade pesada num molde (Figura 7 á esquerda), exerceu-se pressão com o êmbolo (prensagem uniaxial de cerca de 7MPa) de modo a compactar a mistura (Figura 7 á direita) e formar assim cada um dos corpos verdes.



Figura 7- À esquerda, elementos constituintes do molde. À direita, molde a formar a amostra.

7. Com o auxílio de uma espátula, introduziu-se cada uma das amostras numa dedeira (Figura 8 á esquerda), tendo precaução no seu manuseamento para não as danificar, evitando assim situações como as da figura 9 á direita. Em seguida, criou-se vácuo na dedeira e isolou-se cada amostra através do aperto de um cordão na ponta (Figura 8 á direita);



Figura 8 - À esquerda, colocação da amostra na dedeira. À direita, amostra isolada depois de ter criado vácuo.



Figura 9- À esquerda, amostra após ser moldada. À direita, amostra degradada durante a sua fase de produção.

8. Introduziu-se cada uma das dedeiras contendo cada uma das amostras num molde, este de formato cilíndrico, juntamente com um líquido, neste caso água, tal como mostra a figura 10;



Figura 10 - À esquerda, elementos constituintes do molde. À direita, amostra mergulhada no líquido do molde.

9. Prensou-se o molde de modo a exercer-se uma pressão na amostra de 5 toneladas durante 20 segundos (pressão isostática de cerca de 200MPa). No entanto, teve-se o cuidado de alinhar o “braço” da prensa com o êmbolo do molde, de modo a evitar o encravamento entre ambos (Figura 11);
10. Cuidadosamente para não as sujeitar a humidades, retiraram-se as três amostras das dedeiras, introduzindo-as posteriormente no forno com o auxílio de uma pinça. Procedeu-se então ao processo de sinterização, este com duração de 1h, desligando-se de seguida o forno, tendo que se aguardar algumas horas, para que a temperatura do forno desça até valores aceitáveis para que se possa retirar a amostra, sem que se danifique, devido às variações bruscas de temperatura. Porém, foi tido em conta o tempo de subida da temperatura (zona de aquecimento) do forno até aos 500°C, aumentando a temperatura 20°C por

minuto. Sendo assim, para além do tempo de sinterização, foi incluído também o tempo da zona de aquecimento, portanto 25 minutos.



Figura 11- Prensa a pressurizar as amostras.

11. Depois de se retirarem as amostras do forno, criou-se em cada amostra dois terminais de contacto com tinta de ouro, colocados em extremidades opostas em apenas uma das faces. Com a ajuda de uma pinça inseriu-se 1 fio condutor de ouro, sobre cada terminal de contacto criado.
12. Colocaram-se as amostras na estufa durante 15 minutos a uma temperatura de 150°C, de modo a evaporar os solventes da tinta;
13. Por fim, colocaram-se as amostras já com os seus terminais de contacto no forno, procedeu-se à sinterização a uma temperatura máxima de sinterização de 400°C durante 23 minutos.



Figura 12- Criação da superfície de contacto da amostra.



Figura 13- Forno utilizado para o processo da sinterização.

4.2 Banco de ensaios

No laboratório existia já um sistema de análise automático, construído anteriormente. No entanto, era necessário melhorá-lo, pois a placa de aquisição de dados que se encontrava em uso pelo sistema anteriormente implementado, da marca Keithly, é composta por 32 linhas digitais de entrada/saída e dotada de 8 saídas analógicas, contudo sem entradas analógicas. Uma vez que o software que existia, só permitia o controlo automático de caudal, tomou-se a decisão de se desenvolver novo software, de forma a aumentar a automatização do banco de ensaios, pois pode assim dar-se uma maior liberdade ao utilizador, necessitando este apenas de introduzir o plano de ensaios, podendo conseqüentemente direccionar os seus esforços para outras tarefas do quotidiano.

De modo a analisar convenientemente a resposta elétrica das amostras à presença de uma determinada atmosfera, esta deve ser efetuada a diferentes temperaturas, durante as quais serão efetuados registos da resistência e respetiva variação, que mais tarde serão analisadas. Para tal, torna-se necessário o desenvolvimento/melhoramento de um sistema que incluía vários módulos.

O módulo 1 é composto por:

- Uma câmara de ensaios;
- Dispositivos de aquecimento.

O módulo 2 é composto por:

- Um sistema de mistura de gases;
- Hardware de controlo.

O módulo 3 é composto por:

- Circuito divisor de tensão;
- Placa de aquisição de dados;
- Circuitos de condicionamento de sinal.

O módulo 4 é composto por:

- Software de controlo e aquisição de dados.

4.2.1 Descrição do módulo 1 do sistema automático de ensaios

Para que se possa analisar a resposta elétrica da amostra à presença de uma determinada atmosfera é necessária uma câmara de ensaios que seja estanque.

Para a entrada e saída dos gases a câmara contem dois orifícios, assim como também contem um suporte para inserir a amostra. Unidos ao suporte encontram-se também alguns fios condutores, uma vez que eles são necessários para que através da fonte de tensão se consiga alimentar a resistência de aquecimento e a amostra.

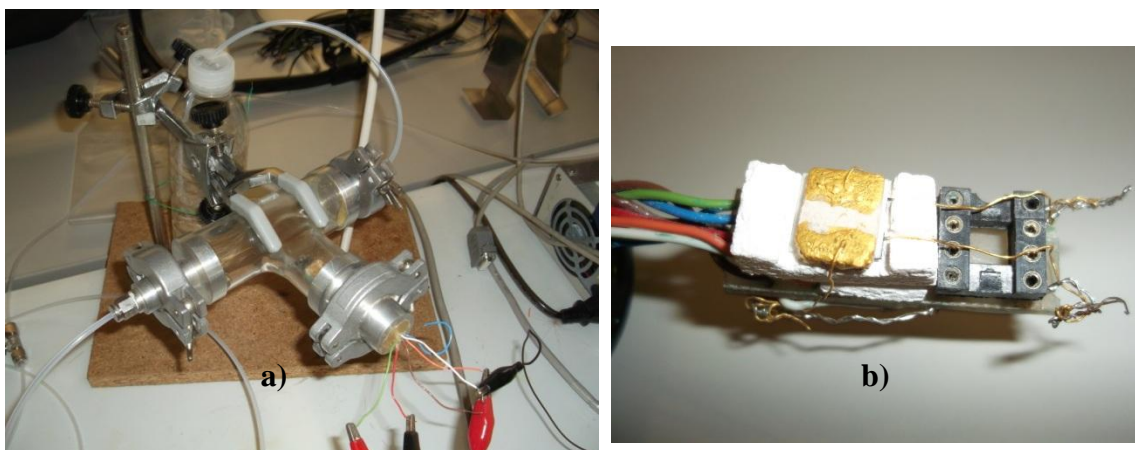


Figura 14 – a) Câmara de ensaios usada no trabalho. b)- Suporte, resistência de aquecimento e amostra utilizada no trabalho.

Sendo a temperatura de operação um dos requisitos mais importantes deste tipo de sensores, foi necessário desenvolver um sistema de aquecimento e restante equipamento de controlo.

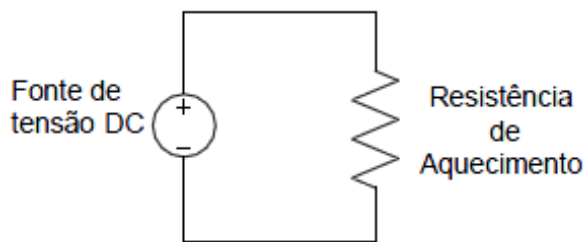
Para tal alimentou-se uma resistência específica através de uma fonte de alimentação. Há medida que aumentamos a tensão na fonte de alimentação, a corrente que percorre esse circuito aumenta. O aumento da corrente provoca o aumento da temperatura dissipada pela resistência. Esta resistência de aquecimento, foi colocada no interior da câmara de ensaios, e inserida entre o suporte e a amostra (na superfície oposta á da colocação dos elétrodos).

A resistência de aquecimento utilizada, fora também já produzida e desenvolvida anteriormente neste laboratório. De entre os vários formatos existentes (geometria em U, M, N, plano grande, plano pequeno), o tipo utilizado foi tipo M, uma vez que ao percorrer uma maior superfície no substrato, fornece desta forma, um aquecimento mais homogéneo.

Tabela 1- Registo dos valores de tensão e temperatura do tipo de amostra em M, esta com valores próximos dos 12 ohms [5].

Tensão [V]	Corrente [mA]	Temperatura [°C]	Tensão [V]	Corrente [mA]	Temperatura [°C]
1	48	31	8	318	250
2	106	42	9	336	298
3	159	61	10	352	358
4	207	91	11	367	424
5	246	128	12	377	482
6	275	166	13	387	541
7	299	208	14	398	591

No entanto houve a necessidade de estas resistências terem de ser reparadas uma vez que os seus terminais de contacto se encontravam frágeis ou partidos, foi então necessário recorrer á tinta de ouro e voltar a sinterizá-las a uma temperatura de 550° C, durante 40 minutos.



a)



b)

Figura 15 - a) - Fonte de tensão a alimentar a resistência de aquecimento do tipo M.. b) - Resistências de aquecimento depois de reparadas.

4.2.2 Descrição do módulo 2 do sistema automático de ensaios

O sistema de mistura de gases é responsável pela criação das diferentes atmosferas às quais as amostras em teste serão sujeitas. Este sistema, já adaptado á automatização anteriormente, é constituído por 3 canalizações de gás, sendo uma dedicada ao controlo de fluxo de ar sintético seco (27% de O_2 e 73% de N_2) e as outras duas ao controlo de dois outros gases, monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4), sendo possível a sua combinação para a preparação das misturas gasosas.

Cada canalização dispõe de electroválvulas que determinam a passagem de gás. Na canalização do ar sintético apenas possui uma electroválvula do tipo **ON-OFF**, sendo que cada uma das outras canalizações possui também uma deste tipo, seguida por outra de três vias, para efetuar misturas. Todas as electroválvulas são do tipo solenóide, da marca *Parker*, com uma potência nominal de 9,5 Watt a 6 Volt DC cada.

Os fluxos de gás são regulados por controladores de caudal de alta precisão da marca *Hastings*, modelo HFC-202, que dispõem de uma tensão de entrada, que é diretamente proporcional ao fluxo permitido, na gama de 0 a 5 Volt, oferecendo assim um meio de controlo de caudal remoto. Os referidos controladores são alimentados por uma fonte de tensão simétrica capaz de fornecer +15 Volt DC a 50 miliamperes e -15 Volt DC a -200 miliamperes a cada controlador [6].



a)



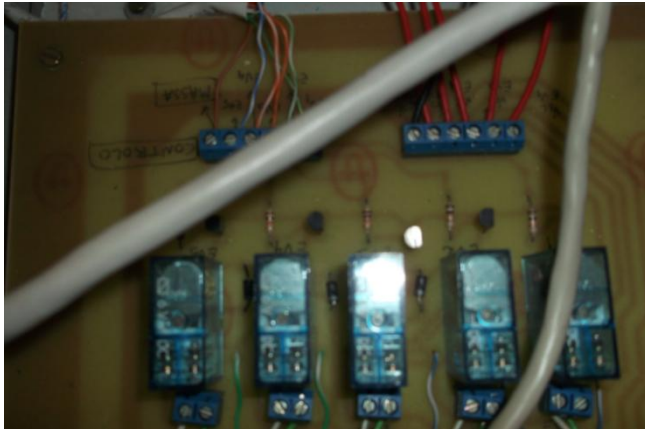
b)

Figura 16 - a) - Controlador de caudal, da marca Hastings. b) - Electroválvula da marca Parker, tipo ON-OFF.

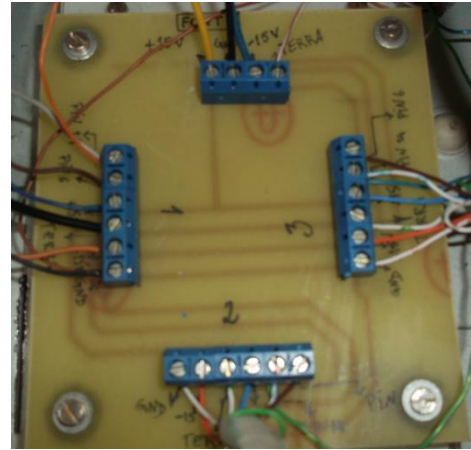
Todo hardware de controlo do sistema automático de ensaios, drivers de potência, banco de conectores, foi anteriormente acondicionado numa caixa com alimentação própria para o efeito. A vantagem desta inclusão de hardware numa única caixa é tornar o sistema mais ordenado. Esta montagem é formada por uma caixa de PC, contendo no seu interior adaptada uma fonte de tensão também de PC, capaz de fornecer uma alimentação de 6 Volts DC para alimentação de electroválvulas e relés, ± 15 Volts para alimentar os controladores de caudal [6].

Cada driver de potência é constituído por um relé, um transístor bipolar NPN BC237, um díodo de potência e uma resistência entre a linha digital e a base do transístor bipolar, para limitar a corrente nesta. Este driver de potência encontra-se replicado cinco vezes, tantas quanto as electroválvulas montadas no sistema automático de ensaios e encontra-se implementado numa placa de circuito impresso.

Para garantir o bom contacto eléctrico e conferir robustez às conexões do conjunto de controladores de caudal, é utilizado um banco de conectores em circuito impresso onde são feitas as ligações. O banco de conectores pode ser visualizado na figura 17b), ele é conectado a cada um dos controladores por uma ficha instalada na referida caixa.



a)



b)

Figura 17- a) - Drivers de potência, existentes na caixa de hardware, constituída por: um relé, um transistor bipolar NPN BC237, um díodo de potência e uma resistênciã. b) - Conectores para os controladores de caudal.

4.2.3 Descrição do módulo 3 do sistema automático de ensaios

O princípio de funcionamento deste tipo de sensores resistivos consiste na determinação da variação da resistênciã eléctrica ou da condutância assim que um dado gás reage superficialmente com o material cerâmico (amostra). Para se poder medir a sensibilidade, foi concebido um circuito divisor de tensão constituído pela associação em série da amostra (sensor em teste com resistênciã R_s , com valores na ordem das centenas de megaohms) com a resistênciã padrão (R_p), esta com valores na ordem das dezenas dos Megaohms. Esta associação foi alimentada por uma fonte de alimentação, fornecendo uma tensão de referência (V_{ref}) na ordem dos 5 Volts.

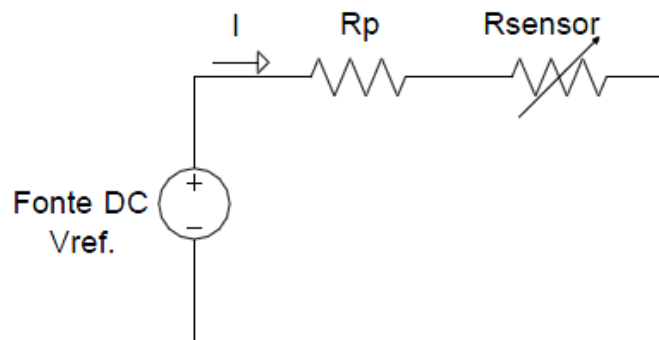


Figura 18- Circuito divisor de tensão, para cálculo da resistênciã do sensor.

Medindo a queda de tensão (ΔV_p) aos terminais da resistênciã padrão, torna-se possível determinar a cada instante a resistênciã da amostra. Através da lei das tensões de Kirchhoff, sabemos que:

$$V_{ref} = \Delta V_p + \Delta V_{sensor} \quad (9.1)$$

<=>

$$V_{ref} = (R_p + R_{sensor}) * I \quad (9.2)$$

<=>

$$\frac{V_{ref}}{I} = (R_p + R_{sensor}) \quad (9.3)$$

<=>

$$R_{sensor} = \frac{V_{ref}}{I} - R_p \quad (9.4)$$

<=>

$$R_{sensor} = \frac{V_{ref}}{I} - \frac{R_p * I}{I} \quad (9.5)$$

No entanto como $I = \frac{\Delta V_p}{R_p}$, pode-se afirmar que:

$$R_{sensor} = \frac{V_{ref} - \Delta V_p}{\frac{\Delta V_p}{R_p}} \quad (9.6)$$

<=>

$$R_{sensor} = \frac{(V_{ref} - \Delta V_p)}{\Delta V_p} * R_p \quad (9.7)$$

ΔV_{sensor} = Queda de tensão na resistência do sensor;

Para se proceder á recolha dos dados e simultaneamente ao controlo do sistema de ensaios por computador pessoal, é necessário a utilização de um dispositivo que faça

a comunicação entre o software e o hardware. Para tal, utilizou-se uma placa de aquisição de dados (DAQ) do modelo NI USB-6009, da *National Instruments.*, ficando responsável pelo envio e recepção de sinais elétricos, que serão posteriormente alvo de processamento.

Este dispositivo possui oito terminais de entradas analógicas (AI), dois terminais de saídas analógicas (AO), quatro terminais de entradas digitais (PI) e oito terminais de saídas digitais (PO).

As especificações podem ser vistas no anexo 1. Uma das especificações com especial importância, é o caso da impedância de entrada do canal analógico, com cerca 144 kilo ohms.

Uma vez que a resistência das amostras era bastante elevada, ordem dos megaohms, foi necessário criar uma interface que evitasse que a placa de aquisição de dados fosse afetada pelo conhecido efeito de carga do sistema de medida sobre o mesurando, devido á baixa impedância de entrada desta, quando comparada com a esperada para os sensores. Uma forma de resolver o problema do efeito de carga é através da montagem de circuitos de condicionamento de sinal.

Inicialmente, começou-se por aplicar um buffer de tensão, esta é uma montagem construída a partir um amplificador operacional, que apresenta um ganho unitário, uma vez que lê na sua saída o valor da tensão de entrada. É usada para isolar e conectar um sinal de elevada impedância de entrada a uma carga de baixa impedância de saída.

O amplificador utilizado é do modelo LF356N da Texas Instruments e as suas características podem ser vistas no anexo 2.

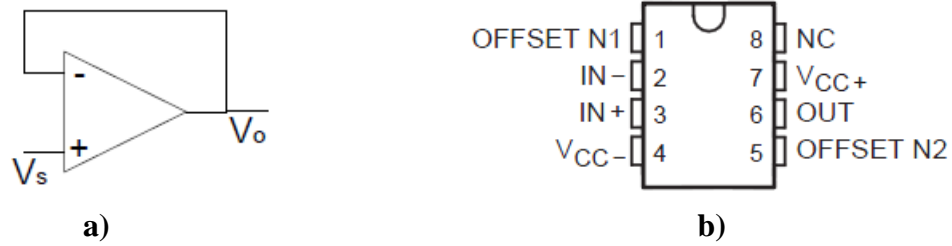


Figura 19- a) - Representação de um buffer de tensão construído com um amplificador operacional. **b)** - Terminais de ligações do Amplificador Operacional TL081 [7].

Através da figura 20, podemos observar como foi aplicado o buffer de tensão ao circuito divisor de tensão, assim como podemos observar como a placa de aquisição de dados lê a queda de tensão aos terminais da resistência padrão (ΔV_p), usando para isso uma das suas entradas analógicas.

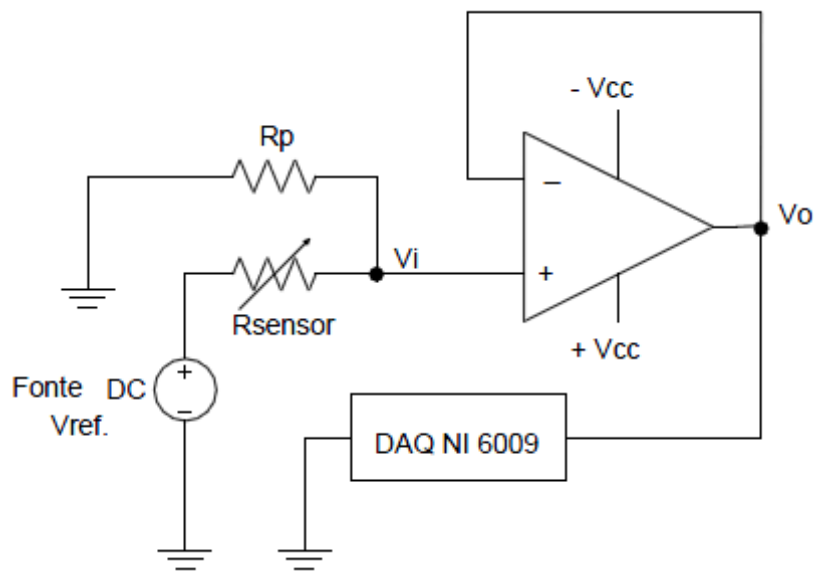


Figura 20- Adaptação do buffer ao circuito divisor de tensão, para leitura da resistência padrão através da placa de aquisição de dados.

Outra montagem utilizada, na tentativa de reduzir o efeito de carga, foi o amplificador de instrumentação. A fonte de tensão V_{S1} da figura 21, corresponde á entrada aplicada ao buffer de tensão (V_i na figura 20), V_{S2} está ligada ao terminal terra. V_{O3} corresponde ao terminal de leitura do sinal analógico da DAQ NI 6009.

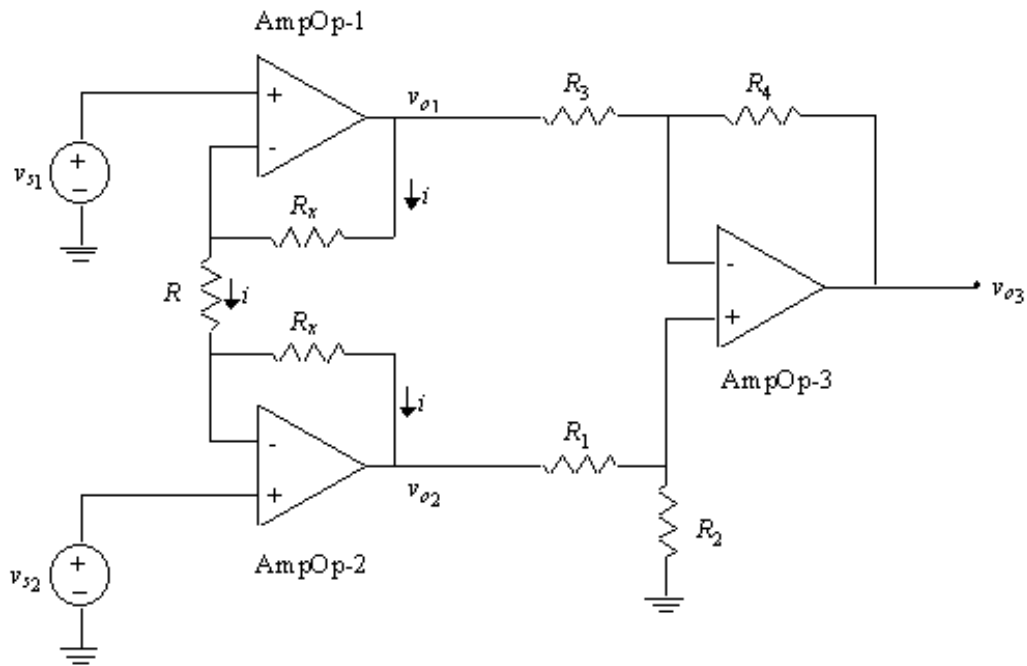


Figura 21- Amplificador de instrumentação [8].

Utilizando os símbolos da figura 21, considerando $R_x = 0$ (terminais desta em curto-circuito) e $R = \infty$ (terminais desta em circuito aberto), aplicando a fórmula já deduzida:

$$\frac{V_{o3}}{(V_{s1} - V_{s2})} = \left(1 + 2 \frac{R_x}{R}\right) \frac{R_4}{R_3} \quad (10.1)$$

Aplicando a igualdade dos valores de resistência, com $\frac{R_4}{R_3} = \frac{R_2}{R_1}$, pode-se afirmar:

$$V_{o3} = (V_{s1} - V_s) \quad (10.2)$$

Logo como $V_{s2} = 0$, então:

$$V_{o3} = V_{s1} \quad (10.3)$$

Sendo assim o valor de tensão que a DAQ lê deve ser o valor de V_{s1} , que corresponde á queda de tensão na resistência padrão.

No entanto, depois de se adquirirem alguns valores com esta montagem, verificou-se que esta não acrescentaria melhorias em relação ao buffer de tensão, pois os valores adquiridos eram semelhantes em ambas as montagens.

Por último, aplicou-se uma resistência em paralelo (R_k) com o sensor (R_{sensor}), na tentativa de equilibrar a queda de tensão entre o paralelo das resistências (R_{eq}) e a resistência padrão (R_p). Depois de uma análise, optou-se por utilizar uma R_k e uma R_p com valores de $10M\Omega$.

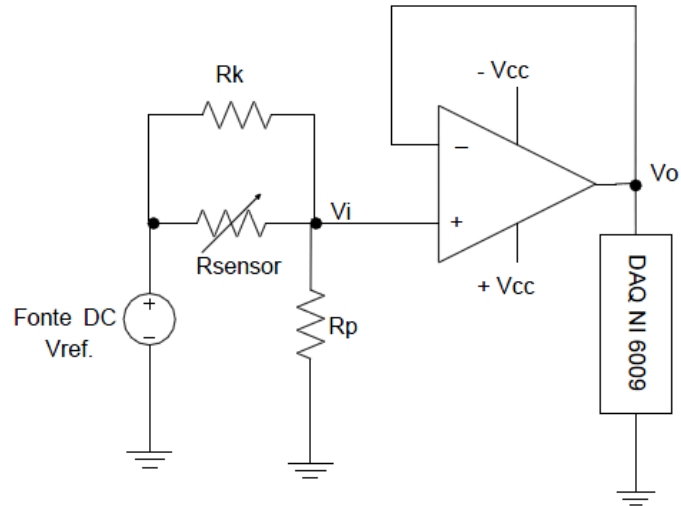


Figura 22- Adaptação do buffer ao circuito divisor de tensão, para leitura da resistência padrão através da placa de aquisição de dados, aplicando uma resistência em paralelo com o sensor.

Por analogia á equação 9.7, pode-se afirmar que neste caso:

$$R_{eq} = \frac{(V_{ref} - \Delta V_p)}{\Delta V_p} * R_p \quad (11.1)$$

Ora conhecendo a resistência equivalente (R_{eq}), e sabendo que ela é igual a:

$$R_{eq} = \frac{R_k * R_{sensor}}{R_{sensor} + R_k} \quad (11.2)$$

Pode-se chegar ao valor da resistência do sensor (R_{sensor}), deduzindo a expressão:

$$(R_{eq} * R_{sensor}) + (R_{eq} * R_k) = R_k * R_{sensor} \quad (11.3)$$

<=>

$$R_{\text{sensor}} = \frac{R_{eq} * R_k}{R_k - R_{eq}} \quad (11.4)$$

4.2.4 Descrição do módulo 4 do sistema automático de ensaios

O software foi implementado em ambiente de programação labVIEW, pois este em conjunto com a placa de aquisição de dados já mencionada anteriormente, tem a capacidade de, controlar as electroválvulas, gerir os controladores de caudal, fazer a monitorização constante do estado global do sistema, armazenar os resultados obtidos e por fim desativar o sistema.

O objetivo principal deste programa consiste em coordenar todo o processo de avaliação de resposta elétrica de um sensor de gás sujeito a várias atmosferas, sendo a intervenção do programa utilizado, limitada á introdução dos parâmetros iniciais. É permitido realizar um ensaio composto por duas fases (que são designadas por purga e teste), durando cada um deles um determinado intervalo de tempo (minutos) de forma a observar a resposta elétrica do sensor, tanto ao gás de purga (ar seco) como a cada concentração do gás de teste (Monóxido de Carbono ou Humidade em diferentes concentrações). No entanto cada um destes testes pode ser repetido mais do que uma vez, permitindo assim realizar para além do estudo da sensibilidade também o estudo da repetibilidade. Em cada teste o sistema tem capacidade para definir dados como, a percentagem de concentração do gás de teste, o intervalo de tempo correspondente, a resistência do sensor e armazená-los num ficheiro.

Ao iniciar o software LabVIEW surge uma janela de apresentação onde é visível a opção de criação de um novo VI (New VI). Ao seleccionar esta opção surgem outras duas janelas onde serão criados o painel frontal e o diagrama de blocos da rotina que se quer implementar. Em seguida iremos abordar quais os controlos, indicadores e ligações, necessárias em cada uma destas janelas para que o programa desenvolvido executa-se a tarefa pretendida.

4.2.4.1 Painel Frontal

A interação com o programa realiza-se fornecendo as entradas e observando as saídas. Em Labview, estas operações são levadas a cabo pela introdução de botões, seletores e interruptores para as entradas e de indicadores para as saídas disponíveis em *View >> Controls Palette*, a partir da janela do painel frontal.

O programa deverá admitir como parâmetros de entrada, para cada teste a ser realizado:

- O estado das electroválvulas (ON/OFF);
- Os valores da tensão de referência e da resistência padrão;
- O tempo de medida de cada teste (em horas), o intervalo de tempo (em segundos) entre cada aquisição de dados e o número de iterações que se pretende fazer para cada teste (nº de repetições);
- A concentração do gás de purga (por defeito 100%), valor inicial da concentração do gás de teste ($0 < \text{Gás Teste} \leq 100$) e as diversas concentrações de gás de teste que se pretendem ensaiar
- Indicação da capacidade máxima do controlador ($30\text{cm}^3/\text{min}$ ou $120\text{cm}^3/\text{min}$) e o fluxo total por hora.

Como parâmetros de saída, o programa deve apresentar, em tempo real, para cada teste:

- O valor da resistência do sensor (amostra), tensão na resistência padrão;
- Valor da concentração do gás de teste, o valor da iteração que está a decorrer (iteração atual);
- Tempo de cada teste (em segundos), número de aquisições de dados a adquirir em cada teste (nº de ciclos);
- Valor da tensão no controlador de caudal do gás de purga (ar sintético), valor da tensão no controlador de caudal do gás de teste.



Figura 23- Painel Frontal do programa desenvolvido para controlo do sistema de ensaios e aquisição de dados.

4.2.4.2- Diagrama de Blocos

É no diagrama de blocos que será implementado o código fonte. Para tal é necessário o acesso às bibliotecas de funções do labVIEW, que se podem encontrar agrupadas por classes num conjunto de separadores acessível em *View >> Functions Palette* a partir da janela do diagrama de blocos.

4.2.4.2.1 Variação da concentração do gás de teste

De forma a realizar-se a variação da concentração do gás de teste (valor em percentagem) desde o seu valor inicial até ao valor final (100 % da concentração de gás de teste), foi necessário envolvermos todo o restante código do programa no interior de um ciclo For. Este ciclo, executa **N** vezes, de acordo com o valor que lhe for fornecido. O terminal **i**, fornece a contagem da iteração do ciclo atual, que varia de 0 a **N-1**.

Neste programa, o valor atribuído a **N**, refere-se às diferentes concentrações do gás de teste. Para tal foi necessário subtrair o valor 100 (em percentagem, representa o valor total da concentração de gás de teste) ao parâmetro de entrada que representa qual percentagem da concentração de gás de teste com que pretendemos iniciar a aquisição de dados. O resultado dessa subtração é de seguida dividido pelo parâmetro de entrada (Intervalo de medida) correspondente ao intervalo de valores entre cada concentração, para finalizar o resultado do valor atribuído á variável **N**, foi necessário ainda somar-lhe 1 unidade, só assim se consegue que as concentrações desejadas sejam todas realizadas.

Para variarmos a concentração (em percentagem) de gás de teste, é necessário multiplicar o intervalo de medida pelo valor da iteração atual (**i**) e somar esse resultado com o valor concentração inicial do gás de teste.

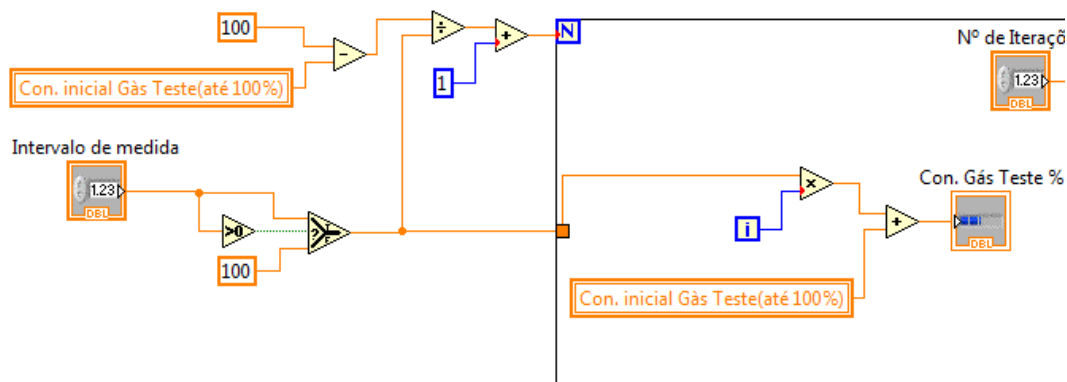


Figura 24 - Ciclo For onde se encontra todo o restante código do programa, responsável pela variação da concentração do gás de teste.

4.2.4.2.2 Quantidade de repetições de cada teste, estado das electroválvulas, parâmetros de entrada, número de dados de cada teste.

Para se criar a possibilidade de repetir cada um dos testes, em cada uma das concentrações do gás de teste, houve novamente a necessidade, de implementação de um ciclo For. Em que a sua variável **N**, é atribuído o parâmetro de entrada referente ao número de vezes que se quer realizar o teste. O incremento de uma unidade á variável **i** permite obter um indicador sobre a iteração referente ao teste que se está a realizar.

É possível controlar cada uma das três electroválvulas, através de um parâmetro de entrada do tipo booleano (estado ON/ estado OFF), no entanto é necessário conectá-lo a um DAQ Assistant (placa de aquisição de dados), sendo necessário configurar qual o canal de saída digital a que corresponde. A configuração pode ser feita, clicando com o botão do lado direito do rato sobre os DAQ e seleccionar a opção “propriedades”.

Tal como o nome indica a estrutura Sequence obriga a uma execução ordenada de funções, que estão inseridas nas janelas em que está dividida, garantindo que uma janela nunca entre em execução sem que a execução da janela anterior termine. Sendo assim, para que o conjunto de funções no interior da Sequência entre em execução, optou-se por inserir as variáveis correspondentes aos parâmetros de entrada do programa á entrada da sequência, ou seja, na primeira frame.

É também na 1ª frame desta estrutura, que é calculado o número de armazenamento de dados (Nº de ciclos). Este está dependente do resultado da divisão, do tempo de medida de cada teste, em horas, depois de este também ser convertido em segundos, pelo intervalo de tempo entre cada armazenamento de dados.

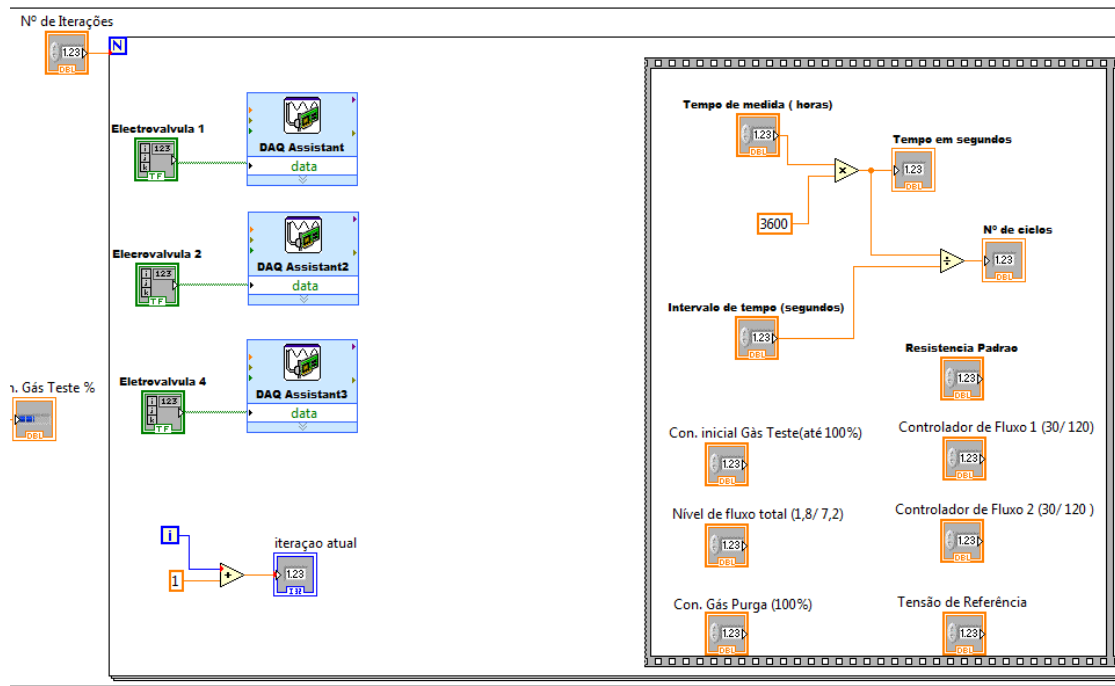


Figura 25- Código do programa responsável pelo, nº de realizações de cada teste, estado das electroválvulas, variáveis correspondentes aos parâmetros de entrada, cálculo do número de ciclos.

4.2.4.2.3 Controlo de caudal para o ensaio com o gás de purga

A configuração dos controladores de caudal para o teste ao gás de purga, é realizada na 2ª frame da Sequence deste programa. Uma vez que neste teste, apenas iremos submeter a amostra ao gás de purga (ar sintético), é necessário que o controlador deste, deixe passar a maior quantidade de fluxo possível, enquanto o outro controlador não deve permitir a circulação de gás.

O controlo destes dispositivos, é realizado conectando cada um deles a um canal de saída analógico da placa de aquisição de dados. O valor de tensão para o seu controlo, encontra-se na gama [0, 5] volts DC, sendo diretamente proporcional ao caudal de gás permitido por cada controlador, assim, aos 0 volts estes comportam-se como uma torneira fechada e para 5 volts admitem o fluxo máximo por si suportados.

Uma vez que, durante os testes a amostra se encontra dentro de uma camara de ensaios, é necessário ter conhecimento qual a quantidade de gás que um controlador de

fluxo pode fornecer por hora, assim como também, é necessário conhecer qual a capacidade da camara de ensaios, pois só assim se pode estimar a duração de cada teste.

Tendo á disposição controladores de caudal de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$, facilmente se consegue perceber que numa hora (60 minutos) ele permite a circulação de 1800 cm^3 . Sabendo que 1000 cm^3 correspondem a 1 litro, então a circulação máxima de fluxo permitida por este controlador será de 1,8 litros/hora. Caso os controladores de caudal usados, tivessem uma capacidade de $120 \text{ cm}^3/\text{min}$, corresponderiam a 7,2 litros/hora.

Na figura 26, encontra-se o código do programa correspondente a esta função.

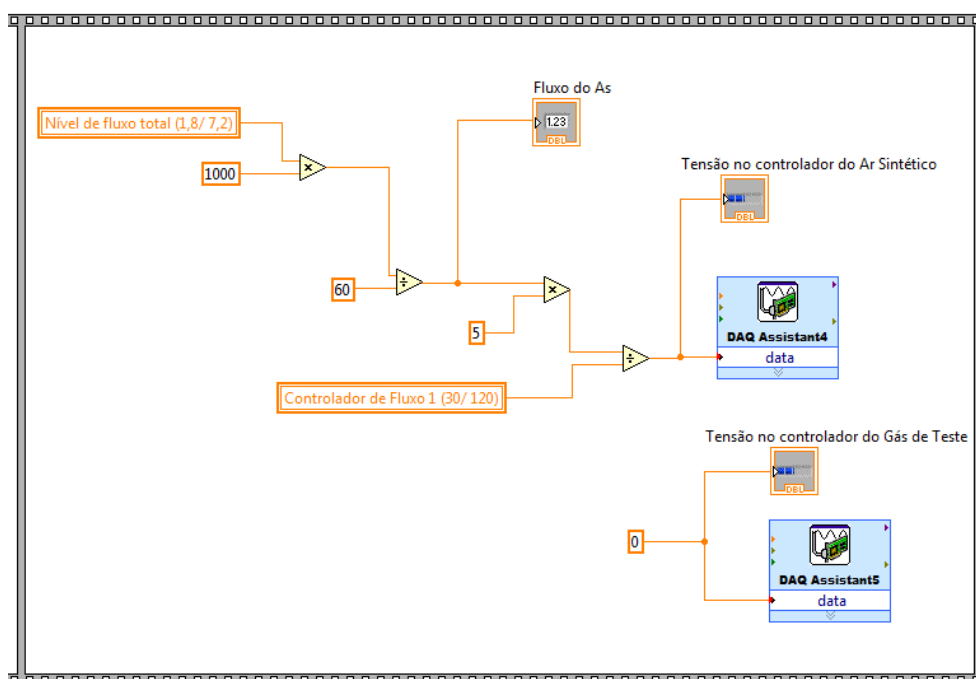


Figura 26- Código do programa correspondente ao controlo de caudal do gás de purga, situado na 2ª frame da Sequence.

4.2.4.2.4 Recolha de dados necessários para a caracterização da amostra

Nesta etapa procedeu-se a aquisição dos valores necessários, para se fazer o estudo das características da amostra. A recolha destes dados, realizou-se em 2 frames da estrutura Sequence do programa, ocorrendo na 3ª frame e na 5ª frame. Na 3ª frame a amostra encontra-se num ambiente de purga, enquanto que, na 5ª frame encontra-se exposta a uma das várias concentrações de gás de teste, perfazendo sempre a soma da concentração entre ambas um total de 100 % do fluxo por hora configurado (a metodologia seguida para a determinação das concentrações parciais que perfazem

sempre a totalidade das condições de teste baseou-se no método volumétrico [referência á minha dissertação]).

O código necessário para que este objetivo seja alcançado, encontra-se todo ele, no interior de um ciclo For. À sua variável N é atribuído, a soma entre uma unidade e o número de ciclos, este já definido na 1ª frame, uma vez que o terminal **i**, fornece a contagem da iteração do ciclo atual, que varia de 0 a N-1.

Através da multiplicação do valor fornecido pela variável “intervalo de tempo (segundos)” com o valor fornecido pelo terminal **i** do ciclo For, é possível ter acesso ao período em que está a decorrer o teste.

Através de uma função de **Timing**, utilizando o VIs com o nome **Wait (ms)**, foi possível manipular o intervalo de tempo entre cada aquisição de dados (entre cada ciclo). Como a contagem nesta função é realizada em milissegundos, é necessário multiplicar o valor 1000 á variável intervalo de tempo (segundos), o resultado desta operação é então o parâmetro de entrada deste VIs.

Utilizando de um dos canais de entrada analógica, da placa de aquisição de dados foi possível adquirir a queda de tensão na resistência padrão e atribuí-la a uma variável.

Para se conhecer o valor da resistência do sensor, recorreu-se ao circuito divisor de tensão, visto que eram conhecidos os parâmetros de entrada.

Aplicou-se a eq. 9.7.

Foi possível registar o valor da percentagem da concentração do gás de teste obtido, o tempo a que já decorre o teste, a resistência do sensor, num ficheiro, recorrendo a um VIs da **Functions Palette**.

A diferença entre o código da 3ª frame e da 5ª frame, está unicamente neste VIs, uma vez que a 3ª janela regista a variação da resistência da amostra ao gás de purga, a 5ª janela regista a reação da resistência a uma concentração do gás em análise. Sendo assim é necessário, em cada um destes VIs, atribuir um nome ao ficheiro bem como indicar a sua diretoria de armazenamento. Tal pode ser feito, clicando com o lado esquerdo do rato sobre ele.

O código do programa, referente aos assuntos abordados neste ponto, pode ser visto na figura 27.

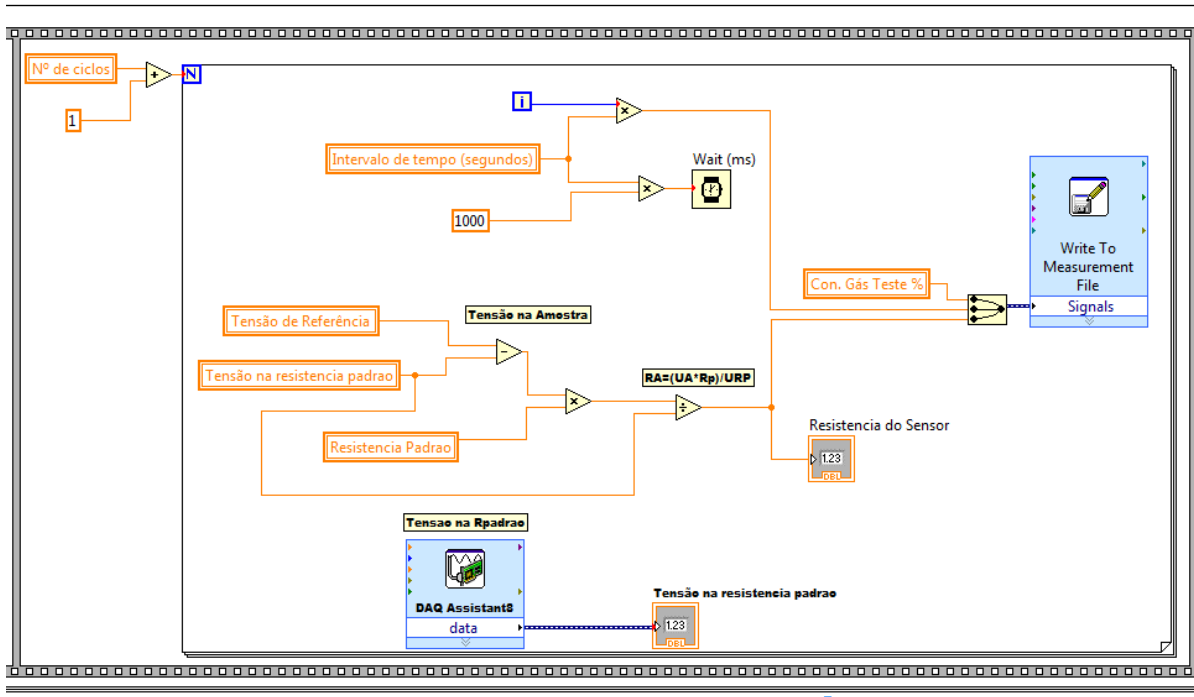


Figura 27- Código do programa correspondente á aquisição de dados necessários á caracterização da amostra, situado na 3ª frame.

4.2.4.2.5 Controlo de caudal para o ensaio com o gás de teste

A configuração dos controladores de caudal, para que seja feita uma variação da concentração do gás de teste, é realizada na 4ª frame da estrutura Sequence. Nesta situação a amostra encontra-se em interação com uma mistura, composta por uma parcela do gás de teste, à qual corresponde uma percentagem do fluxo total por hora, e a restante pelo gás de purga, cujo valor do caudal corresponde à diferença, entre o fluxo total e o fluxo do gás de teste.

O nível de fluxo/hora do gás de teste pode calculado através da multiplicação do valor do nível de fluxo por hora, com o resultado da divisão entre a percentagem da concentração do gás de teste e a percentagem do gás de purga (=100).

O valor de tensão de cada um dos controladores terá de ser proporcional ao nível de fluxo do gás correspondente por minuto.

Na figura 28, é possível visualizar, o código do programa responsável pelas ações abordadas neste ponto.

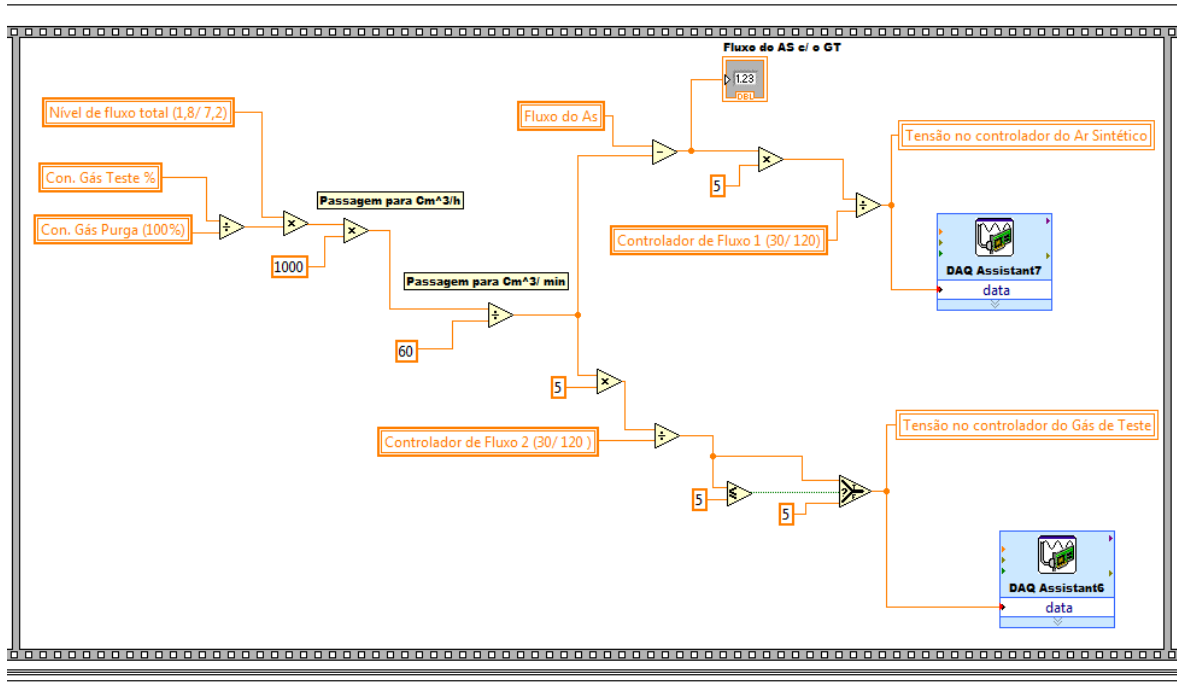


Figura 28- Código do programa correspondente ao controle de caudal do gás de teste, situado na 4ª frame da Sequence.

4.2.8.2.6 Bloqueio dos controladores de caudal

Na última janela da Sequence, é atribuído a cada uma das saídas analógicas dos correspondentes controladores de fluxo, o valor zero. Houve a necessidade de implementar esta tarefa, para se garantir que logo que o programa termine a sua execução, seja bloqueada a circulação de qualquer gás.

Na figura 29, pode-se visualizar o código do programa responsável pelo bloqueio da circulação de fluxo.

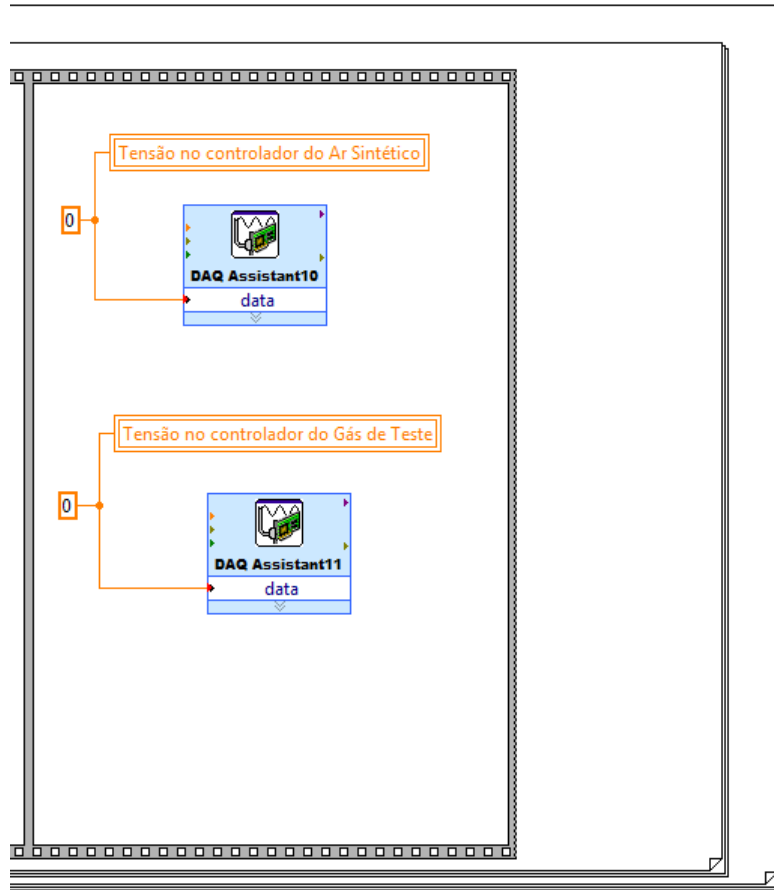


Figura 29- Código do programa correspondente ao bloqueio da circulação de fluxo

5. Caracterização do composto cerâmico

Neste capítulo serão analisados os resultados obtidos em corrente contínua na atividade experimental. Este estudo incide sobre as características do composto cerâmico (88,75% de TiO₂ e 11,25% de ZnO sinterizados a 500°C) sobre a influência de gases redutores, no nosso caso utilizando o monóxido de carbono (CO) e posteriormente a humidade (H₂O).

Devido á dificuldade em efetuar a leitura da resistência das amostras, visíveis pelas oscilações observáveis nos dados obtidos na figura 30, foi necessário fazer ajustes, tendo sido calculado o valor da resistência do sensor, através da média dos valores obtidos, pelo quociente entre a soma dos valores adquiridos e o número de valores adquiridos, durante o tempo de cada fase de ensaio. Ao submeter a amostra a algumas concentrações de teste, uma vez que se registaram valores de resistência negativos (originados pelo referido anteriormente efeito de carga que não foi possível, com os equipamentos disponíveis no laboratório, limitar totalmente), estes foram substituídos pelo valor 4.5E+9, pois este valor não se torna fundamental á análise. Tendo cada fase de ensaios para cada concentração, uma duração aproximada de trinta minutos (1800 segundos), só foram considerados os valores de resistência adquiridos, depois dos 10 minutos (600 segundos), sendo este o tempo necessário para que a atmosfera na câmara de ensaios ficasse homogénea (controladores de caudal de 1,8 litros/hora e câmara de ensaios de 0,3 litros). Foram estes os procedimentos que se realizaram na tentativa de se criar uma melhor interpretação gráfica.

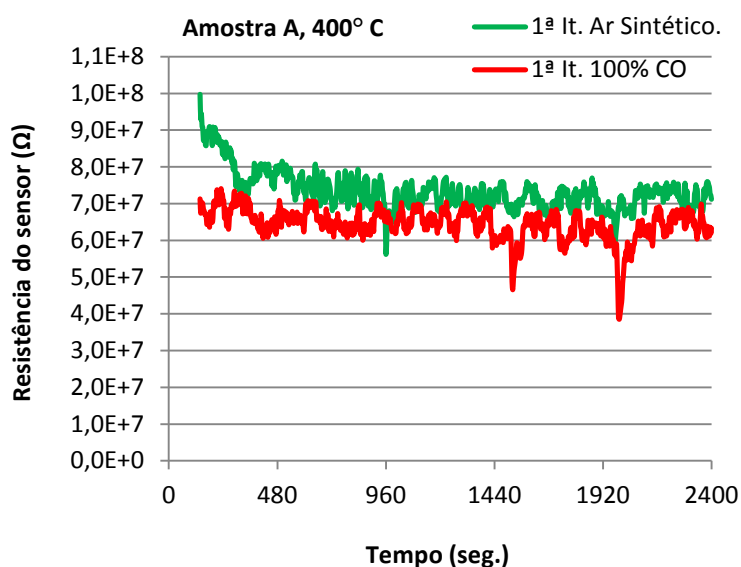


Figura 30– Gráfico com as oscilações nos valores da resistência do sensor, ao longo do tempo de cada uma das fases, sobre a influência do ar sintético e sobre uma concentração de 100% de monóxido de carbono.

5.1 Caracterização do composto cerâmico á presença de monóxido de carbono

Nunca tendo sido este composto cerâmico submetido ao monóxido de carbono, decidiu-se analisar qual seria a resposta elétrica resultante do contacto entre ambos. Para se ter a certeza que seria interessante o estudo exaustivo com este gás, procedeu-se á aquisição dos valores da resistência, para uma concentração de 100% de monóxido de carbono, encontrando-se o sensor a funcionar a uma temperatura próxima dos 400°C (alimentando a resistência de aquecimento com 10,5 volts, uma vez que para este tipo de gases o processo de adsorção é endotérmico, tendo pois de ser fornecida energia para que o mesmo tenha lugar).

Sendo o ensaio constituído por duas fases (purga e teste), este realizou-se duas vezes (2 iterações) para a mesma concentração, tendo neste caso, cada fase uma duração de 40 minutos (2400 segundos). Para além disso, uma vez que se produziram dois sensores para o mesmo composto, realizou-se o mesmo com ambos, pois assim pode-se observar o comportamento de cada um deles, para as mesmas condições. Na figura 31a) e 31b) é possível, observar o resultado do processo descrito no parágrafo anterior.

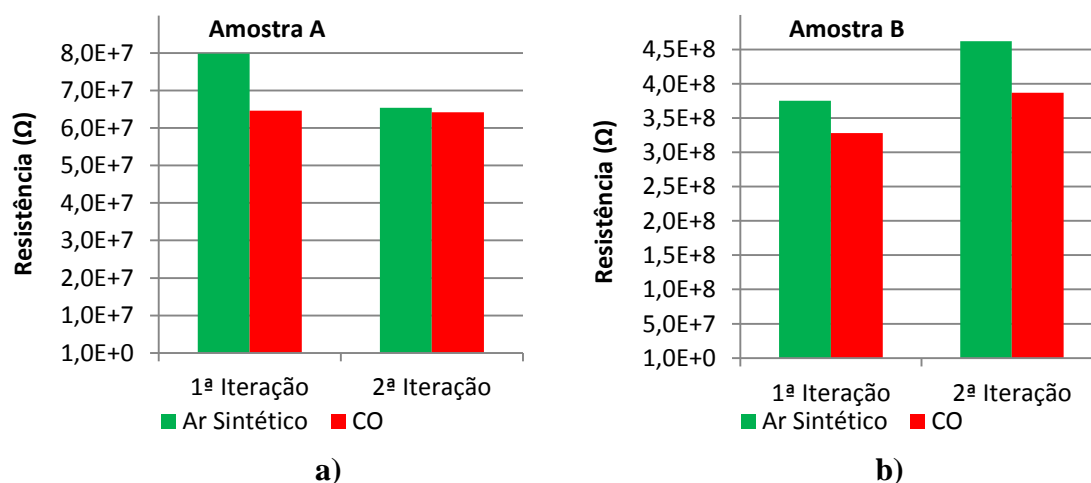


Figura 31- a) - Resistência da amostra A, a 400° C de temperatura, nas 2 iterações de ar sintético e monóxido de carbono. **b)** - Resistência da amostra B, a 400°C de temperatura, nas 2 iterações de ar sintético e monóxido de carbono.

Observando as figuras, verifica-se que a amostra A apresenta valores de resistência, tanto para a purga como para o CO, mais baixos que para a amostra B, o que pode acontecer por exemplo, se os terminais de contacto da amostra B não estiverem em perfeitas condições, ou até devido às amostras terem diferentes superfícies de interação com a atmosfera.

A amostra A, apresenta uma variação de 80 MΩ para 65 MΩ entre o ar seco e o CO na 1ª iteração, no entanto na 2ª iteração de purga, o valor resistência permaneceu

nos 65 MΩ. Sendo assim, tendo na 1ª iteração uma variação de 15 MΩ entre as diferentes atmosferas, não sendo esta uma diferença de pelo menos uma ordem de grandeza e não existindo praticamente qualquer sensibilidade entre as diferentes atmosferas na 2ª iteração, exclui-se a hipótese de submeter esta amostra á presença de outras concentrações de monóxido de carbono.

A amostra B para além de apresentar valores de resistência mais elevados que a amostra A, não apresenta variações de pelo menos uma ordem de grandeza, além do mais, o processo de repetibilidade também não se verifica.

Depois da análise às duas amostras, e à sua aparente fraca sensibilidade ao CO, decidiu-se submeter a amostra A, uma vez que a ordem da grandeza da resistência, quando na presença de ar sintético era menor que a da amostra B, á presença de humidade, esta escolha deveu-se ao facto, de terem sido obtidos resultados interessantes com sensores baseados no mesmo composto mas noutras concentrações, quando expostos à humidade.

5.2 Caraterização da amostra á presença de humidade

Neste subcapítulo vamos poder observar qual foi a resposta eléctrica deste composto á presença de humidade e posteriormente proceder á avaliação da sua sensibilidade e repetibilidade, para diferentes concentrações do gás de teste e a diferentes temperaturas de operação.

Uma vez que os valores da resistência do sensor adquiridos, continuavam a apresentar nalguns casos elevada instabilidade (cujas causas já foram referidas atrás), estes provocaram uma certa incerteza, quanto á função desempenhada pelos circuitos de condicionamento de sinal, que se estavam a utilizar. Assim fez-se uma análise para cada tipo de montagem utilizada, na tentativa de se descobrir a mais vantajosa.

Neste caso, cada ensaio foi repetido três vezes, o que permite fazer uma comparação entre valores, para as mesmas concentrações. Para o estudo da sensibilidade utilizaram-se os dados recolhidos no 3º ensaio de cada concentração.

5.2.1 Caraterização da sensibilidade á presença de humidade

Uma vez que se adquiriram dados com vários circuitos de condicionamento de sinal, começou-se por fazer a aquisição dos valores da resposta do sensor, através da aplicação de um buffer ao circuito divisor de tensão.

Foram adquiridos valores de resistência do sensor não só para várias concentrações de humidade, mas também submetendo a atmosfera em que este se encontra a várias temperaturas.

Na figura 32, encontra-se representada a resposta da amostra (resistência do sensor) a várias concentrações de humidade, quando submetida a uma temperatura ambiente (próxima dos 20°C). É possível observar a existência de sensibilidade, a partir dos 50% de humidade, começando a resistência do sensor a decrescer com o aumento da concentração de H₂O. A partir dos 60% de humidade, existe já uma variação de uma ordem de grandeza, entre a resistência da amostra ao gás de purga (N₂O₂) e ao gás de teste (H₂O).

Entre os 60% e os 80% de humidade a resistência do sensor decresceu consideravelmente, tendo tido uma variação menos acentuada entre os 80% e os 100%.

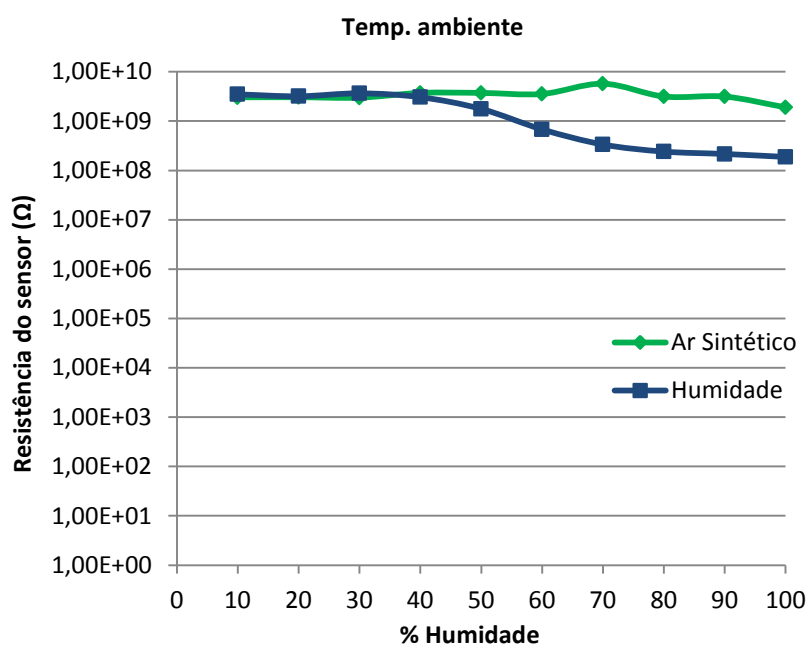


Figura 32 - Curvas da resposta do sensor ao gás de purga e na influência de várias concentrações de humidade. A funcionar a uma temperatura ambiente.

Para uma atmosfera á temperatura de 30°C, só se consegue observar alguma sensibilidade a partir dos 90% de humidade (Figura 33).

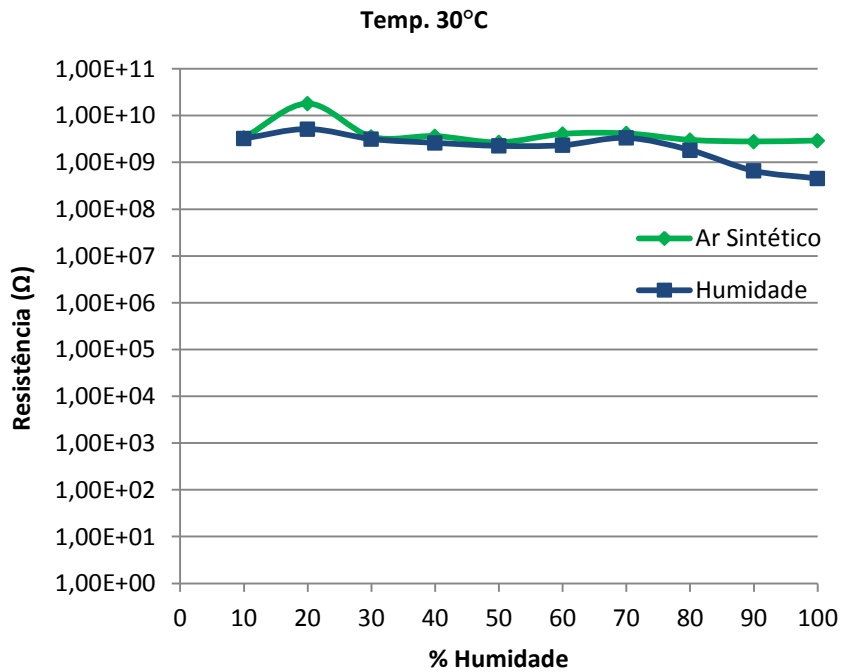


Figura 33- Curvas da resposta do sensor ao gás de purga e na influência de várias concentrações de humidade. Encontrando-se num ambiente de 30°C.

Observando as figuras 34 e 35, percebe-se que a amostra não apresenta qualquer sensibilidade às temperaturas de 40°C e 50°C.

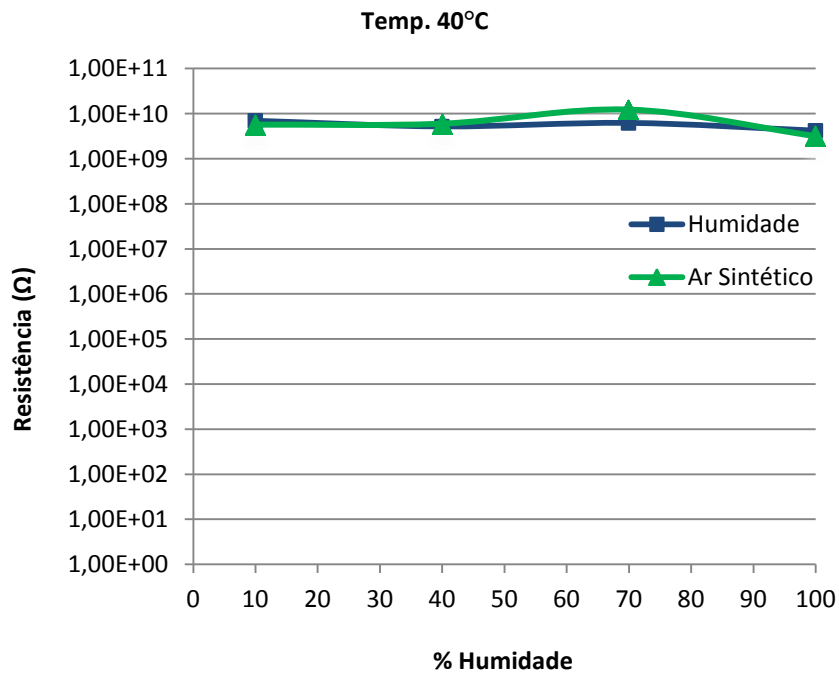


Figura 34- Curvas da resposta do sensor ao gás de purga e na influência de várias concentrações de humidade. Encontrando-se a num ambiente de 40°C.

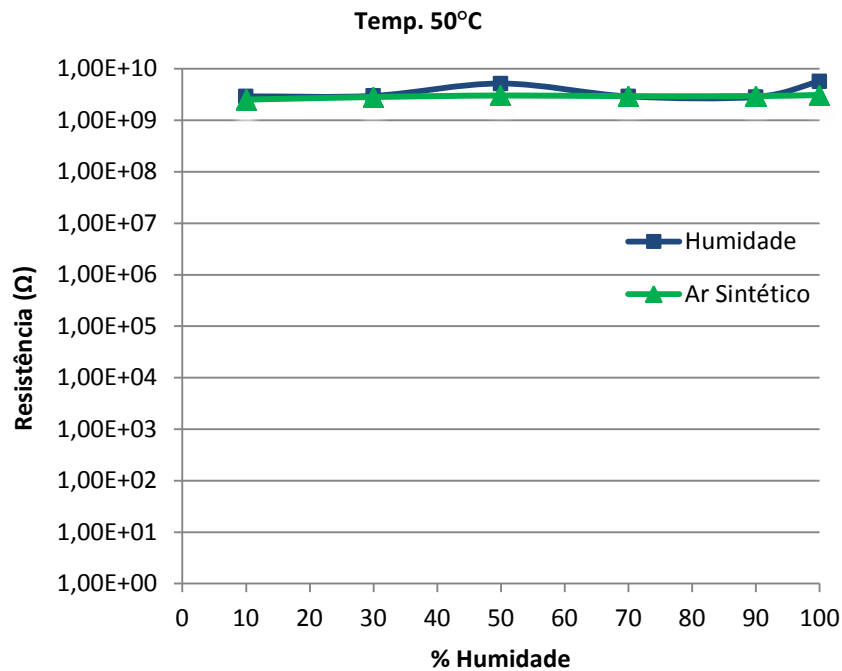


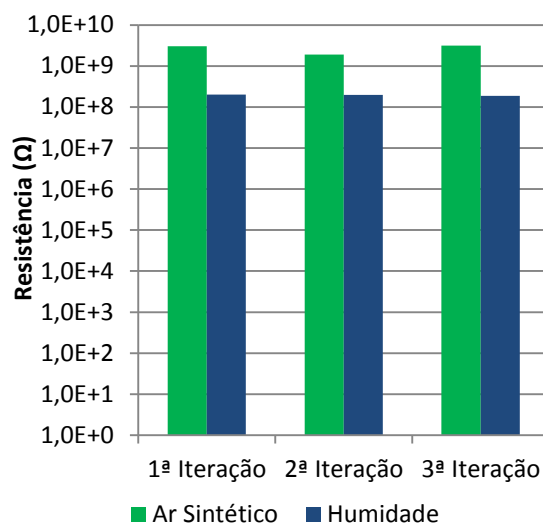
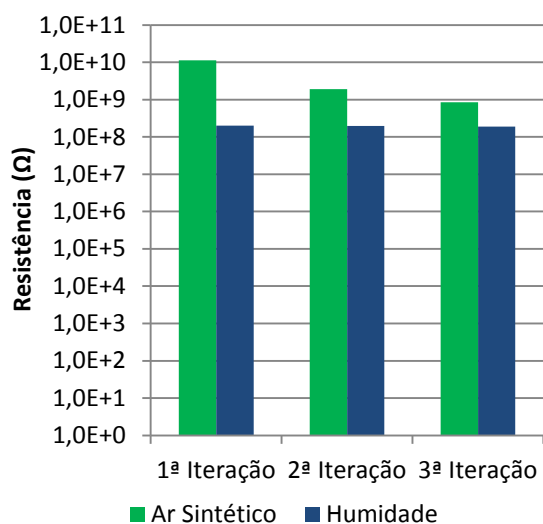
Figura 35- Curvas da resposta do sensor ao gás de purga e na influência de várias concentrações de umidade. Encontrando-se a num ambiente de 50°C.

5.2.2 Caracterização do processo de repetibilidade

A repetição dos ensaios, permite o estudo do processo da repetibilidade, uma vez que este nos dá a possibilidade de comparar quais as várias respostas do sensor para a mesma temperatura e concentração de umidade.

Neste subcapítulo, encontram se representados algumas situações, em que se torna importante ter certezas quanto á resposta dada pela amostra.

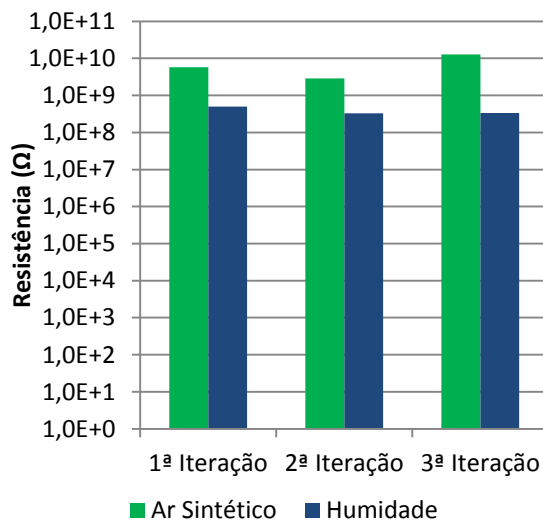
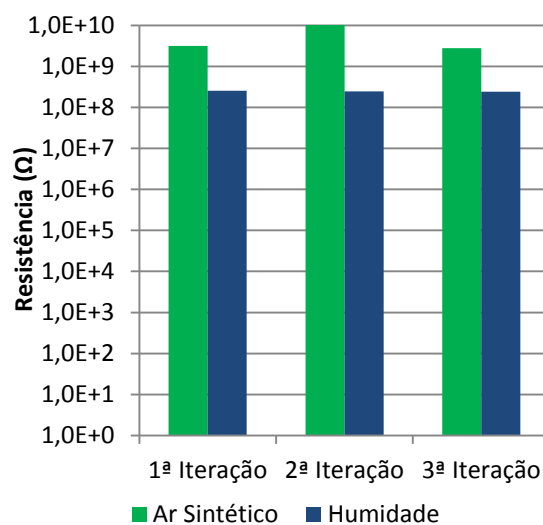
As próximas quatro figuras (Figura 36a), Figura 36b), Figura 37a), Figura 37b)) comprovam precisamente, o que se concluiu acerca da repetibilidade a uma temperatura ambiente, pois a amostra fornece uma resposta muito próxima nos 3 ensaios realizados para cada uma destas concentrações de umidade.



a)

b)

Figura 36 - a) - Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de humidade á temperatura ambiente. **b)**- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 90 % de humidade á temperatura ambiente.



a)

b)

Figura 37 - a) - Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 80% de humidade á temperatura ambiente. **b)**- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 70% de humidade á temperatura ambiente.

Ao observar o gráfico da figura 38a), numa situação em que a amostra se encontrava a uma temperatura de 30°C, sendo a amostra sensível a uma concentração de 100% de humidade, uma vez que apresenta uma variação entre a resposta elétrica entre o gás de purga e a humidade, e para diferentes ensaios, de um valor de grandeza, já apresenta menor repetibilidade. Tal facto acentua-se, para a mesma temperatura de

operação, mas agora para uma concentração de 90% de humidade, sendo também a possibilidade menor, pois apenas no 3º ensaio há uma variação de uma ordem de grandeza entre a resposta elétrica ao gás de purga e à humidade.

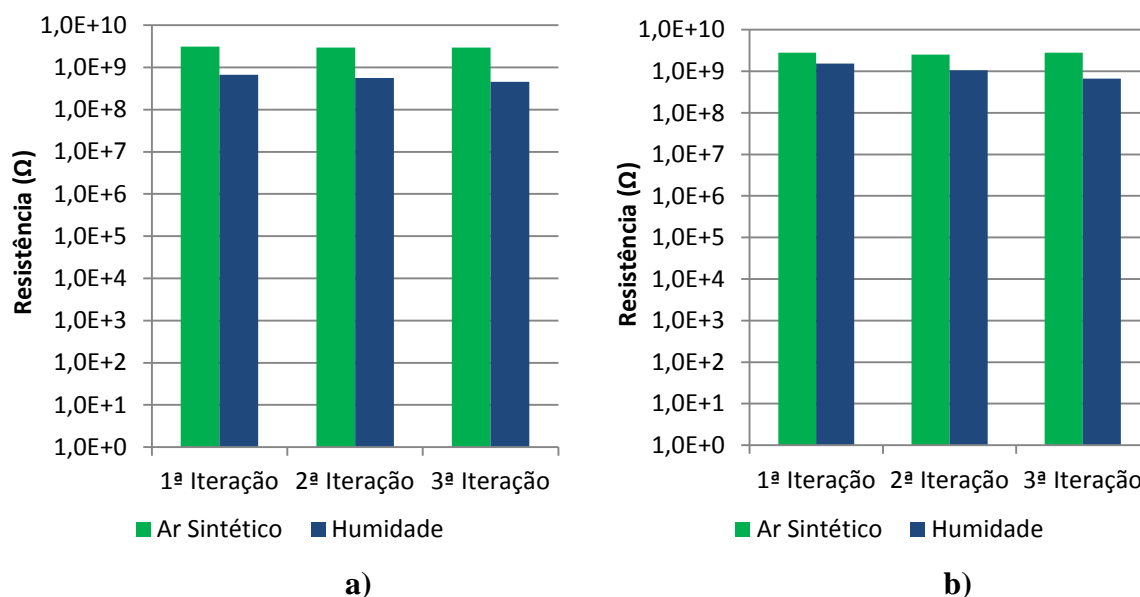


Figura 38 - a)- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de humidade á temperatura de 30°C. b)- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 90% de humidade á temperatura de 30°C.

Para uma concentração de 80% de humidade, já não apresenta nem sensibilidade, uma vez que o sensor ou não apresenta variação na resposta elétrica ou muito baixa, entre os gases de purga e de teste. Na figura 39b), para uma concentração de 20% de humidade, podemos verificar que a resposta do sensor foi idêntica á da concentração da figura 39a), podendo-se reafirmar de forma mais contundente da baixa sensibilidade quando o sensor se encontra a esta temperatura de funcionamento.

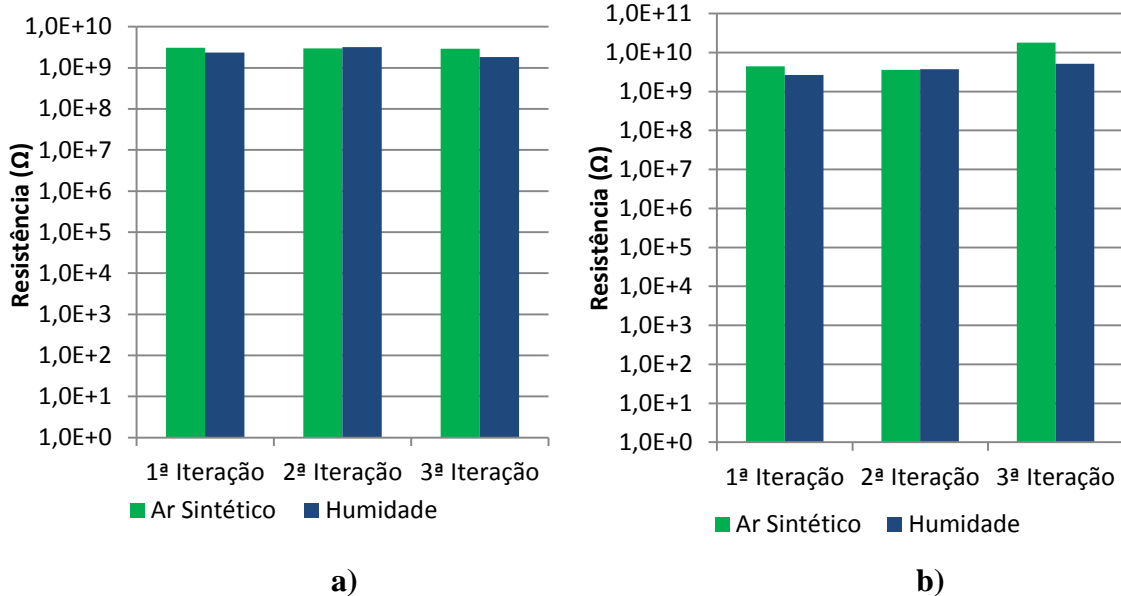


Figura 39 - a)- Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 80% de humidade á temperatura de 30° C. **b)-** Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 20% de humidade á temperatura de 30° C.

As figuras 40a) e 40b), representam a resposta do sensor, para temperaturas de 40°C e 50 °C. Ao observá-las, facilmente se pode afirmar que estas não apresentam qualquer sensibilidade a concentrações de 100% de humidade.

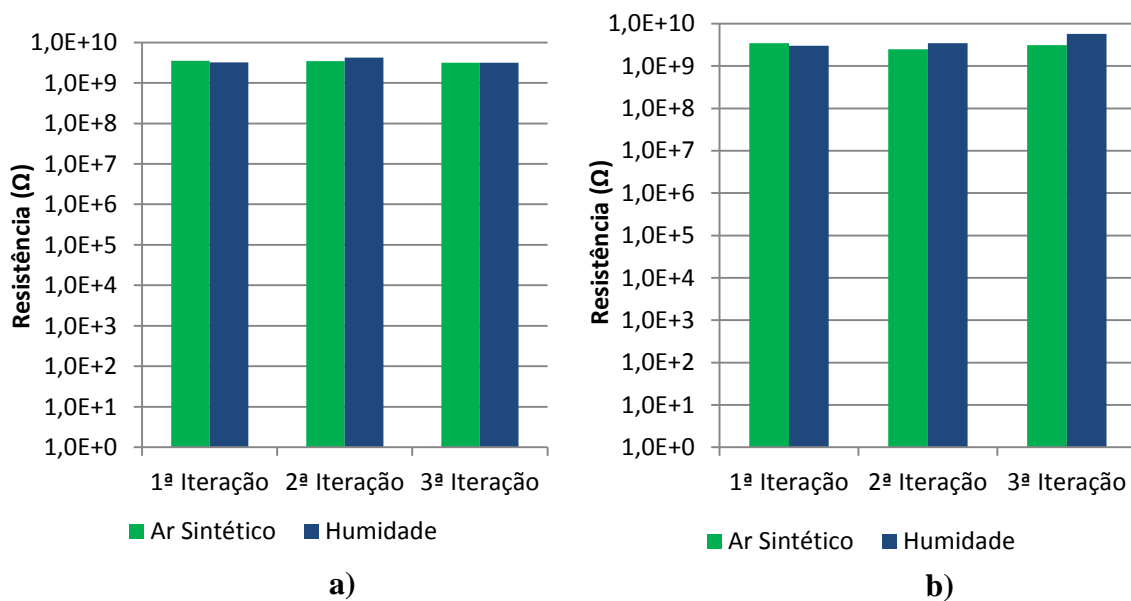


Figura 40 - a) - Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de humidade á temperatura de 40° C. **b)** Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de humidade á temperatura de 50°C.

5.2.3 Estudo da sensibilidade aplicando outros circuitos de condicionamento de sinal

Para não restarem dúvidas acerca dos dados adquiridos, fez-se uma aposta na tentativa de tentar minorar o efeito de carga do sistema de medida. Testou-se inicialmente uma montagem com um amplificador de instrumentação, aplicada à saída do circuito divisor de tensão, no entanto, desde cedo, esta deu a entender que não acrescentava nada de novo, uma vez que os valores eram semelhantes aos que se adquiriram com a montagem inicial, a do buffer de tensão.

Outras das tentativas, passou por inserir uma resistência em paralelo com a amostra, pois ao fazer-se um teste inicial esta aparentava minorar o referido efeito. No entanto depois de se efetuarem dois ensaios, nos quais os seus resultados se encontram representados nas figuras 41a) e 41b), chegou-se á conclusão que de facto também esta aplicação, não seria uma solução.

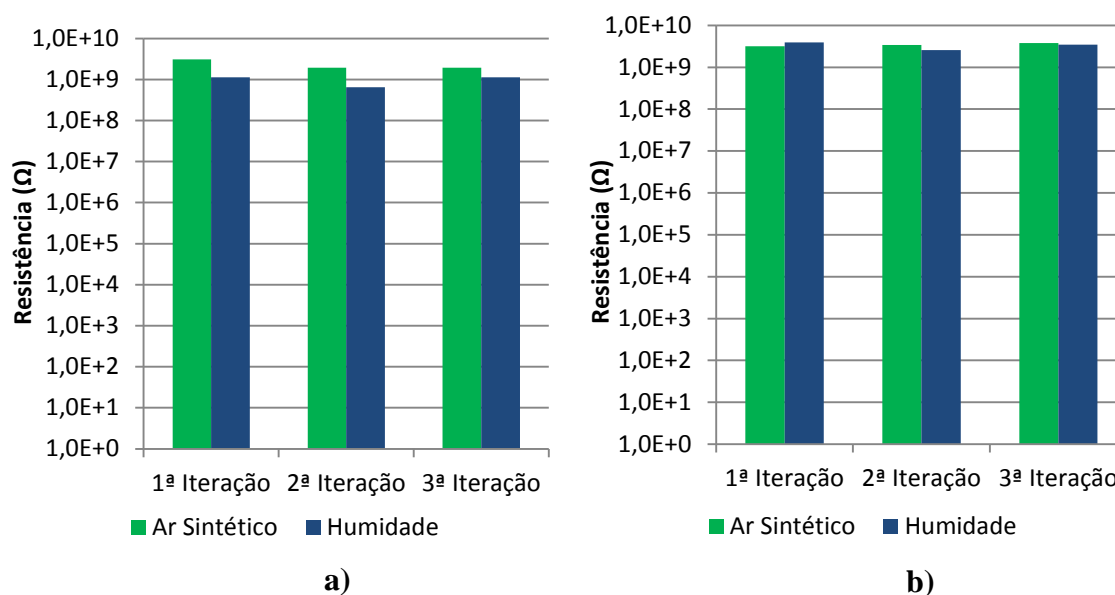


Figura 41 – a) Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de humidade a uma temperatura ambiente, aplicando uma resistência em paralelo com o sensor. **b)** - Resistência do sensor, para 3 ensaios de uma concentração de 100% de humidade a uma temperatura de 30°C, aplicando uma resistência em paralelo com o sensor.

5.3 Análise da resposta elétrica do sensor através do analisador de impedâncias

Como forma de comprovar, que a amostra apresentava uma resistência elevada, recorreu-se ao analisador de impedâncias da Hewlett-Packard.

Os dados que a seguir se apresentam referem-se á resposta elétrica do sensor, numa gama de frequências de 400 Hz a 40MHz, á temperatura de 30°C para humidades de 30% e 50%.

Através da figura 42 podemos observar, que a amostra apresenta valores de resistência na ordem das dezenas de megaohms, para valores de frequências mais baixas, uma vez que á medida que a frequência diminui a resistência aumenta. Assim mantendo-se a tendência, será de esperar que quanto mais baixa for a frequência, maior será a resistência da amostra, pelo que em DC ela apresentará valores bastantes elevados, tais como os que foram medidos no estudo apresentado neste trabalho.

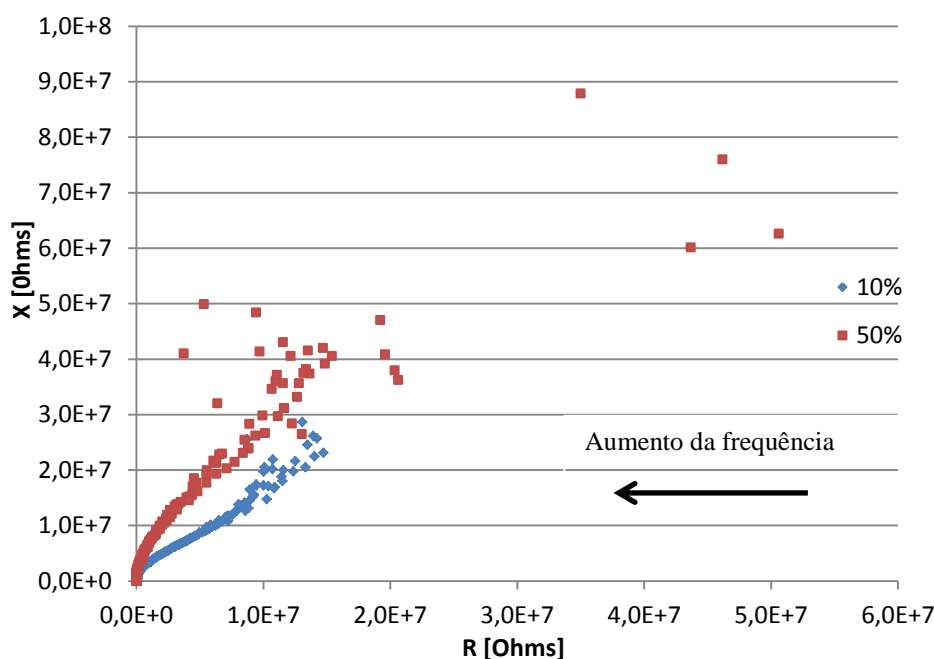


Figura 42 - Resposta da amostra quando sujeita às humidades relativas de 10% e 50% a uma temperatura de 30°C.

6. Conclusões e desafios futuros

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo da sensibilidade do composto cerâmico (mistura de 88,75% de TiO_2 com 11,25% de ZnO , sinterizadas a 500°C) na presença de gases redutores, neste caso o monóxido de carbono, e da humidade.

Depois da análise aos dados recolhidos, relativos à exposição da amostra A e B para uma concentração de 100% de CO a uma temperatura de aquecimento de 400°C , chegou-se á conclusão que nenhuma delas apresentava elevada sensibilidade.

No entanto, uma vez que a amostra A, apresentou valores de resistência menores que a amostra B, decidiu-se analisar qual a resposta elétrica que esta daria ao estar em contacto a humidade. Sendo assim, a amostra A apresentou sensibilidade e repetibilidade para concentrações entre 70% a 100% de humidade à temperatura ambiente, assim como também apresentou sensibilidade e repetibilidade a uma concentração de 100% de humidade à temperatura de 30°C .

Na tentativa de ampliar a capacidade do nosso sistema de medida, para medir resistências com grande amplitude (acima dos 100 $\text{M}\Omega$), alterou-se o circuito de condicionamento de sinal, inserindo uma resistência em paralelo com o sensor, com o intuito de melhorar as tensões medidas e a sensibilidade dos cálculos associados á montagem condicionadora. No entanto esta opção não acrescentou melhorias.

A análise através do analisador de impedâncias, veio a confirmar o elevado valor da resistência da amostra em DC. De uma forma geral pode-se afirmar que a composição estudada, quando exposta aos gases e respetivas concentrações estudadas, às temperaturas de teste usadas, apresenta alguma sensibilidade e repetibilidade. Assim futuramente, deve-se continuar com este tipo de estudo, mas preferencialmente para outras composições do mesmo composto cerâmico, não só devido a alguns bons resultados já obtidos anteriormente ou então optar por outro tipo de composto ou por usar um procedimento de dopagem que permita não só diminuir a resistência das amostras bem como torna-las mais sensíveis.

Outro dos objetivos cumpridos, foi a melhoria da automatização do banco de ensaios, através do software desenvolvido e respetiva placa de aquisição de dados. Este programa para a função que desempenhou pode ainda sofrer ligeiras melhorias, no entanto seria interessante adaptá-lo para que futuramente se possam realizar estudos de seletividade, de uma forma muito mais cómoda. Tal situação pode ser possível, devido a

ao sistema de mistura de gases deste banco de ensaios ser constituído por 3 canalizações de gás. Com esta melhoria, poder-se-ia posteriormente, fazer estudos mais complexos dos materiais compósitos, como sensibilidade, seletividade, estabilidade, de uma forma muito cómoda para o utilizador.

Referências Bibliográficas

- [1] Nenov, T., Yordanov, S. Ceramic sensors: technology and applications, Technomic Publishing Company, Inc, Lancaster, Pennsylvania, 1996.
- [2] Amado, F., Borralho, R. “Preparação e caracterização micro-estrutural e elétrica de compostos cerâmicos”. Relatório de projeto de Licenciatura em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores da Universidade de Coimbra. Coimbra. 2004.
- [3] Vicente, C., Lourenço, R. “Preparação e caracterização micro-estrutural e eléctrica de compostos cerâmicos para utilização como sensores”, tese de licenciatura em Engenharia Eletrotécnica e de computadores. Faculdade de ciências e tecnologias, DEEC. Coimbra. 2005.
- [4] Esmaeilzadeh, J., Ghashghaie, S., Raissi, B. *et al.*, Dispersant-assisted low frequency electrophoretically deposited TiO₂ nanoparticles in non-aqueous suspensions for gas sensing applications”, *Ceramics International*. 39 (3). 5613-5620. 2012.
- [5] Mendes, R., Emanuel, N. “Preparação e Caracterização Elétrica de Filmes Metálicos”. Relatório do projeto, Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra. Coimbra. 2004.
- [6] Vale, R., Araújo, R. “Automatização de um Banco de Ensaios em Ambiente LabVIEW”. Relatório do projeto, Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Coimbra. 2007.
- [7] National semiconductor. Datasheet of operational amplifier LF155/LF156/LF256/LF257/LF355/LF356/LF357 National Instruments, December 2001.

[8] Sebenta Multimédia, análise de circuitos eléctricos. Instituto Superior Técnico. Acedido a 2/11/ 2012. Disponível em <http://www.ufrgs.br/eng04030/aulas/teoria/capa.htm>.

[9] Faia, Pedro. “Deteção De Gases Tóxicos Utilizando Elementos Semicondutores Sensíveis”. Tese de doutoramento em Engenharia Eletrotécnica e Computadores, especialidade em Materiais e Campos Eletromagnéticos, Coimbra, 2002.

[10] Silva, Robert. “Produção e caracterização de materiais cerâmicos para sensores”. Tese de Mestrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores, pelo Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computares da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra. Coimbra. 2011.

[11] Manual de treinamento do Labview Básico I. Curso do software –versão 6.0, edição de Novembro de 2001, código do manual 322682A -01.

[12] USB – 6008/6009 User Guide. Data acquisition (DAQ) devices, National Instruments.

[13] Akbar, S., Dutta, P., Lee, C. *et al.* High Temperature Ceramic Gas Sensors: A Review, Journal Applied Ceramic Technology, 3 (4). 302-311. 2006

[14] Bonfim, Marlio, “Analisador de Espectros”. Medidas Elétricas, UFPR – DELT. 2003.

[15] Gasparetti, A. Sensores de gás de dióxido de estanho. Ano XIII (48). 67-69. 2007.

[16] Rao, B. Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour. Rev. Elsevier. Materials Chemistry and physics. 64. 62-65. 2000.

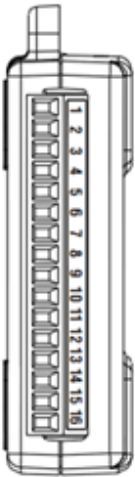
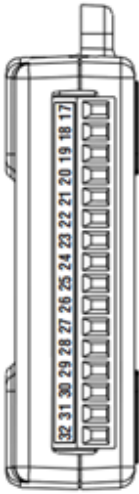
[17] Ferreira, E. Sensores e condicionamento de Sinais. Departamento de Eletrônica e Microeletrônica. Disponível em <Http://www.demic.fee.unicamp/~elnatan>.

Anexos

Anexo 1- Descrição, características e imagens dos dispositivos, hardware e software utilizados na automatização do banco de ensaios.

Anexo 1.1- Tabela de terminais de entradas/saídas analógicas e entradas/saídas digitais.

Tabela 1- À esquerda, terminais de entradas e saídas analógicas. À direita, terminais das entradas e saídas digitais.

Module	Terminal	Signal, Single-Ended Mode	Signal, Differential Mode	Module	Terminal	Signal
	1	GND	GND		17	P0.0
	2	AI 0	AI 0+		18	P0.1
	3	AI 4	AI 0-		19	P0.2
	4	GND	GND		20	P0.3
	5	AI 1	AI 1+		21	P0.4
	6	AI 5	AI 1-		22	P0.5
	7	GND	GND		23	P0.6
	8	AI 2	AI 2+		24	P0.7
	9	AI 6	AI 2-		25	P1.0
	10	GND	GND		26	P1.1
	11	AI 3	AI 3+		27	P1.2
	12	AI 7	AI 3-		28	P1.3
	13	GND	GND		29	PFI 0
	14	AO 0	AO 0		30	+2.5 V
	15	AO 1	AO 1		31	+5 V
	16	GND	GND		32	GND

Anexo 1.2- Especificações da placa da aquisição de dados do modelo NI USB-6009, da National Instruments.

Analog Input

Converter type.....	Successive approximation
Analog inputs	8 single-ended/4 differential, software selectable
Input resolution	
USB-6008	12 bits differential, 11 bits single-ended
USB-6009	14 bits differential, 13 bits single-ended
Max sampling rate ¹	
USB-6008	10 kS/s
USB-6009	48 kS/s
AI FIFO	512 bytes
Timing resolution.....	41.67 ns (24 MHz timebase)
Timing accuracy.....	100 ppm of actual sample rate
Input range	
Single-ended	±10 V
Differential.....	±20 V, ±10 V, ±5 V, ±4 V, ±2.5 V, ±2 V, ±1.25 V, ±1 V
Working voltage.....	±10 V
Input impedance	144 kΩ
Overvoltage protection.....	±35

Figura 1- Especificações das entradas analógicas, da placa da aquisição de dados do modelo NI USB-6009, da National Instruments.

Analog Output

Converter type	Successive approximation
Analog outputs.....	2
Output resolution	12 bits
Maximum update rate	150 Hz, software-timed
Output range	0 to +5 V
Output impedance	50 Ω
Output current drive.....	5 mA
Power-on state	0 V

Figura 2- Especificações das saídas analógicas, da placa da aquisição de dados do modelo NI USB-6009, da National Instruments.

Digital I/O

Digital I/O	
P0.<0..7>	8 lines
PL.<0..3>	4 lines
Direction control	Each channel individually programmable as input or output
Output driver type	
USB-6008	Open-drain
USB-6009	Each channel individually programmable as push-pull or open-drain
Compatibility	TTL, LVTTTL, CMOS
Absolute maximum voltage range	-0.5 to 5.8 V with respect to GND
Pull-up resistor	4.7 k Ω to 5 V
Power-on state.....	Input (high impedance)
Digital logic levels	

Figura 3 - Especificações das entradas/saídas digitais, da placa da aquisição de dados do modelo NI USB-6009, da National Instruments.

Anexo 1.3- Características do Amplificador Operacional LF3456N

DC Electrical Characteristics (Note 3)												
Symbol	Parameter	Conditions	LF155/6			LF256/7 LF356B			LF355/6/7			Units
			Min	Typ	Max	Min	Typ	Max	Min	Typ	Max	
V_{OS}	Input Offset Voltage	$R_S=50\Omega$, $T_A=25^\circ\text{C}$ Over Temperature		3	5 7		3	5 6.5		3	10 13	mV mV
$\Delta V_{OS}/\Delta T$	Average TC of Input Offset Voltage	$R_S=50\Omega$		5			5			5		$\mu\text{V}/^\circ\text{C}$
$\Delta\text{TC}/\Delta V_{OS}$	Change in Average TC with V_{OS} Adjust	$R_S=50\Omega$, (Note 4)		0.5			0.5			0.5		$\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ per mV
I_{OS}	Input Offset Current	$T_J=25^\circ\text{C}$, (Notes 3, 5) $T_J \leq T_{HIGH}$		3	20 20		3	20 1		3	50 2	pA nA

DC Electrical Characteristics (Continued) (Note 3)												
Symbol	Parameter	Conditions	LF155/6			LF256/7 LF356B			LF355/6/7			Units
			Min	Typ	Max	Min	Typ	Max	Min	Typ	Max	
I_B	Input Bias Current	$T_J=25^\circ\text{C}$, (Notes 3, 5) $T_J \leq T_{HIGH}$		30	100 50		30	100 5		30	200 8	pA nA
R_{IN}	Input Resistance	$T_J=25^\circ\text{C}$		10^{12}			10^{12}			10^{12}		Ω
A_{VOL}	Large Signal Voltage Gain	$V_S=\pm 15\text{V}$, $T_A=25^\circ\text{C}$ $V_O=\pm 10\text{V}$, $R_L=2\text{k}$ Over Temperature	50	200		50	200		25	200		V/mV V/mV
V_O	Output Voltage Swing	$V_S=\pm 15\text{V}$, $R_L=10\text{k}$ $V_S=\pm 15\text{V}$, $R_L=2\text{k}$	± 12 ± 10	± 13 ± 12		± 12 ± 10	± 13 ± 12		± 12 ± 10	± 13 ± 12		V V
V_{CM}	Input Common-Mode Voltage Range	$V_S=\pm 15\text{V}$	± 11	+15.1 -12		± 11	± 15.1 -12		+10	+15.1 -12		V V
CMRR	Common-Mode Rejection Ratio		85	100		85	100		80	100		dB
PSRR	Supply Voltage Rejection Ratio	(Note 6)	85	100		85	100		80	100		dB

DC Electrical Characteristics											
$T_A = T_J = 25^\circ\text{C}$, $V_S = \pm 15\text{V}$											
Parameter	LF155		LF355		LF156/256/257/356B		LF356		LF357		Units
	Typ	Max	Typ	Max	Typ	Max	Typ	Max	Typ	Max	
Supply Current	2	4	2	4	5	7	5	10	5	10	mA

Tabela 2- Características elétricas do amplificador operacional LF356N.

Notes for Electrical Characteristics (Continued)				
	LF155/156	LF256/257	LF356B	LF355/6/7
Supply Voltage, V_S	$\pm 15\text{V} \leq V_S \leq \pm 20\text{V}$	$\pm 15\text{V} \leq V_S \leq \pm 20\text{V}$	$\pm 15\text{V} \leq V_S \leq \pm 20\text{V}$	$V_S = \pm 15\text{V}$
T_A	$-55^\circ\text{C} \leq T_A \leq +125^\circ\text{C}$	$-25^\circ\text{C} \leq T_A \leq +85^\circ\text{C}$	$0^\circ\text{C} \leq T_A \leq +70^\circ\text{C}$	$0^\circ\text{C} \leq T_A \leq +70^\circ\text{C}$
T_{HIGH}	+125 $^\circ\text{C}$	+85 $^\circ\text{C}$	+70 $^\circ\text{C}$	+70 $^\circ\text{C}$

Tabela 3- Notas sobre características elétricas do ampop LF356N.

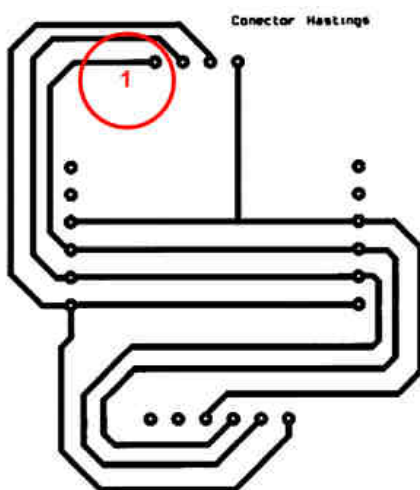
Anexo 1.4 - Imagem do suporte da Câmara de Ensaio



Figura 4- Suporte da amostra e da resistência de aquecimento, condutores que estabelecem o contacto entre o exterior e o interior da câmara de ensaios.

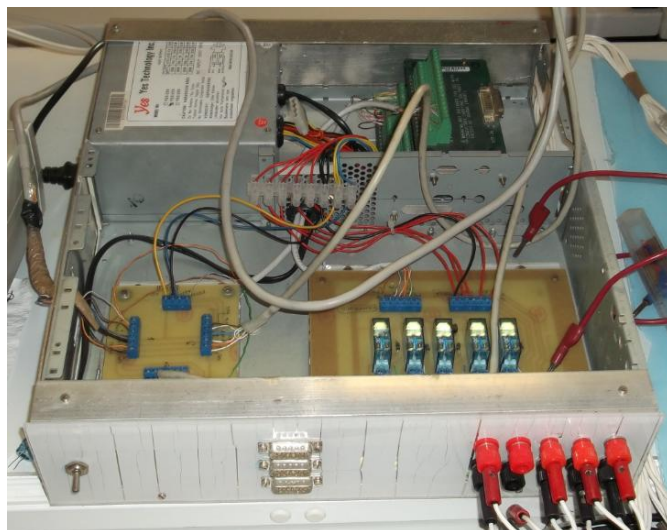
Anexo 1.5- Caixa que contém o hardware do sistema automático de ensaios e circuito impresso do conjunto de conectores

Na zona assinalada por (1), na figura 47 a), encontram-se os conectores relativos á alimentação dos controladores de caudal, sendo a partir daí distribuída pelos dispositivos e ligada aos pinos 5 e 12 – massa, 7- terra, 9 - -15 volt DC e 11 - +15 volt DC de cada um. ^[3]



a)

Figura 5 a)- Circuito impresso do conjunto de conectores.



b)

Figura 5 b)- Caixa com todo o hardware necessário ao projeto.

Anexo 1.6- Imagem do código em labVIEW, correspondente á recolha de dados necessários para a caracterização da amostra, quando esta se encontra em contacto com o gás de teste, este situado na 5ª frame da estrutura Sequence.

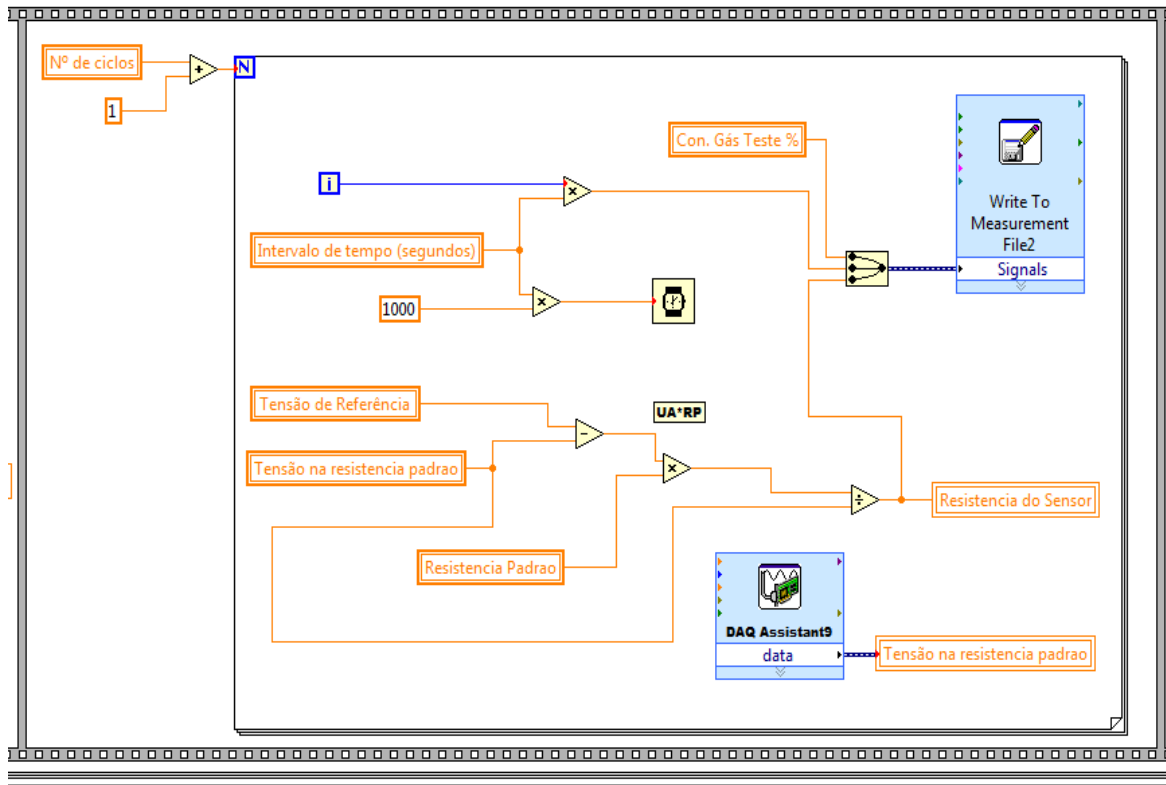


Figura 6 - Código do programa correspondente á aquisição de dados necessários á caracterização da amostra, situado na 5ª frame,

Anexo 1.7- Imagem do código em labVIEW, correspondente á recolha de dados necessários para a caracterização da amostra, quando é inserido uma resistência em paralelo com o sensor. Este código encontra-se situado na 5ª frame da estrutura Sequence.

Para obtermos uma saída com o valor da resistência do sensor, obtemos através de:

$$R_{eq} = \frac{(V_{ref} - \Delta V_p)}{\Delta V_p} * R_p$$

Em seguida aplica-se a dedução da expressão da resistência equivalente (R_{eq}) e chega-se ao valor da resistência do sensor através de:

$$R_{sensor} = \frac{R_{eq} * R_k}{R_k - R_{eq}}$$

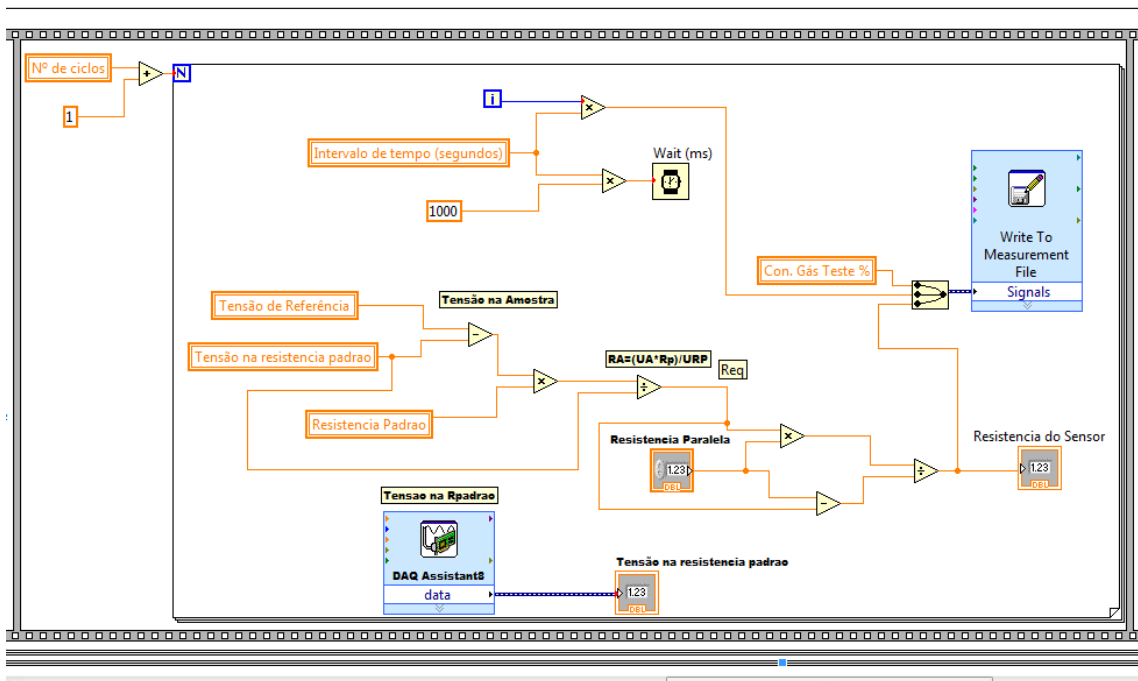


Figura 7 - Código do programa correspondente á aquisição de dados necessários á caracterização da amostra, ao inserir se uma resistência em paralelo com o sensor.

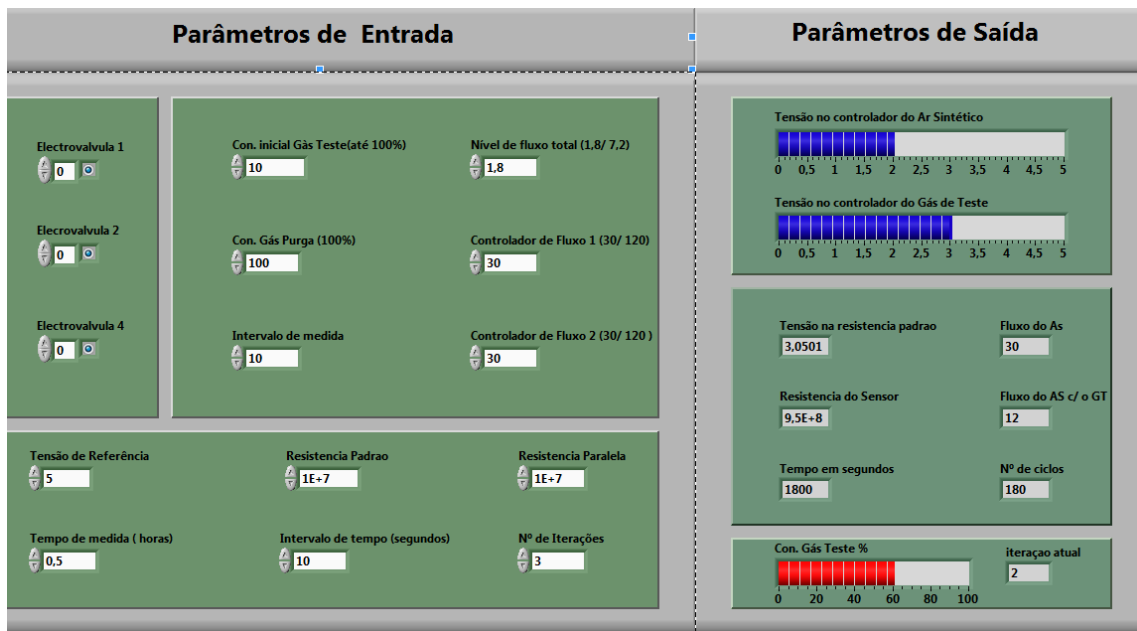


Figura 8 - Painel Frontal do programa desenvolvido para controlo do sistema de ensaios e aquisição de dados, ao inserir-se uma resistência em paralelo com o sensor.

Anexo 2- Análise de alguns ensaios rápidos que se fizeram com a amostra A e B para avaliar a sua resposta elétrica e a do restante resposta do sistema.

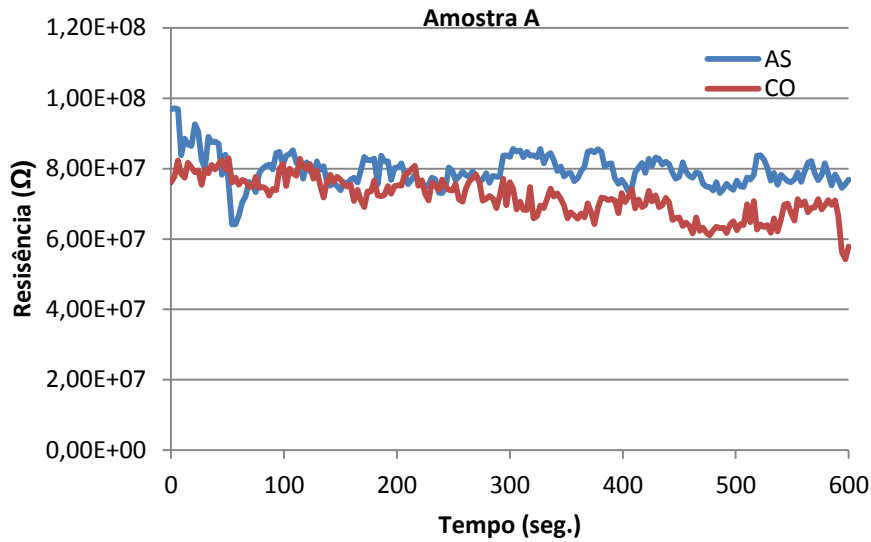


Figura 1- Resposta da amostra A a uma concentração de 100 % de monóxido de carbono, durante 10 min (600 segundos).

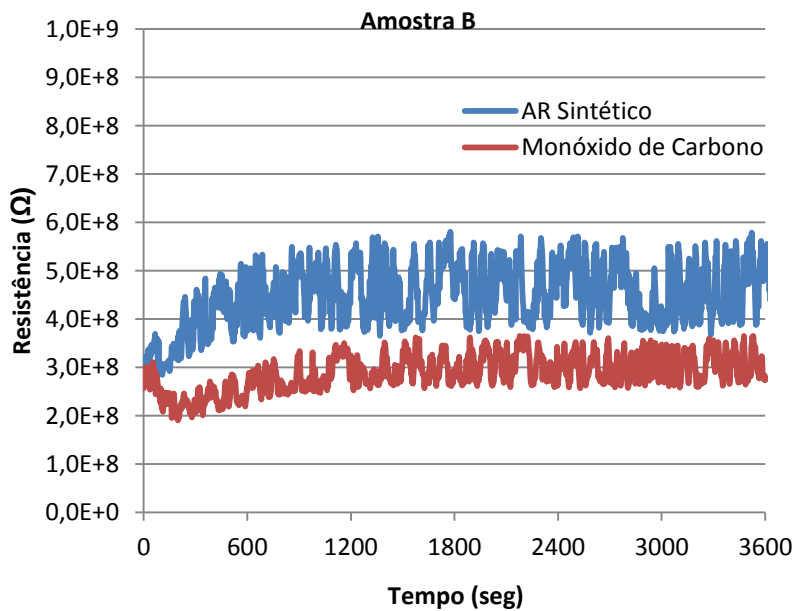


Figura 2 - Resposta da amostra B a uma concentração de 100 % de monóxido de carbono, durante 10 min (600 segundos).

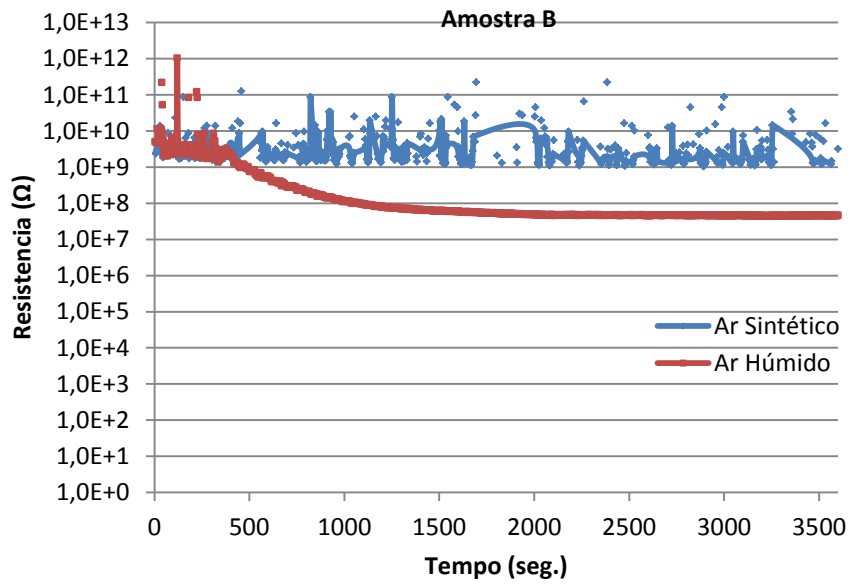


Figura 3 - Resposta da amostra B a uma concentração de 100 % de humidade durante 10 min (600 segundos).