



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física

Pós-Graduação em Física

Estudo das propriedades estruturais e morfológicas e avaliação da possibilidade de utilização como sensores de gases das perovskitas TRFeO_3 (TR = Sm, Eu, Gd)

Mylena Pinto Nascimento

Dissertação de Mestrado

Recife
Novembro de 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS,
E AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE UTILIZAÇÃO COMO
SENSORES DE GASES DAS PEROVSKITAS TRFeO_3 (TR= Sm, Eu, Gd)

por

Mylena Pinto Nascimento

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. José Albino Oliveira de Aguiar (Orientador-UFPE)

Prof. Clécio Clemente de Souza Silva (DF - UFPE)

Prof. Flamarion Borges Diniz (DQF-UFPE)

Recife - PE, Brasil
Novembro - 2010

Catálogo na fonte
Bibliotecário Vimário Carvalho da Silva, CRB 4-1204.

Nascimento, Mylena Pinto.

Estudo das propriedades estruturais e morfológicas e avaliação da possibilidade de utilização como sensores de gases das Perovskitas TRFeO₃ (TR=Sm, Eu, Gd). / Mylena Pinto Nascimento. – Recife: A Autora, 2012.

xxi, 185 f.: fig. tab.

Orientador: José Albino Oliveira de Aguiar.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2012.

Inclui bibliografia, apêndice e glossário.

1. Combustíveis. 2. Sensores de gás. 3. Sistema de caracterização. 4. Perovskitas. I. Aguiar, José Albino Oliveira de (orientador). II. Weber, Ingrid Távora. III. Título.

662.6

(22. ed.)

FQ 2011-050



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Mylena Pinto Nascimento

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS, E AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE UTILIZAÇÃO COMO SENSORES DE GASES DAS PEROVSKITAS TRFeO₃ (TR= Sm, Eu, Gd)

A Banca Examinadora composta pelos Professores José Albino Oliveira de Aguiar (Presidente e Orientador), Clécio Clemente de Souza Silva, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Flamarion Borges Diniz, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, consideram a candidata:

Aprovada Reprovada Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte e três de novembro de dois mil e dez.

Prof. José Albino Oliveira de Aguiar
Presidente e Orientador

Prof. Clécio Clemente de Souza Silva

Prof. Flamarion Borges Diniz



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Mylena Pinto Nascimento

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS, E AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE UTILIZAÇÃO COMO SENSORES DE GASES DAS PEROVSKITAS TRFeO_3 (TR= Sm, Eu, Gd)

A Banca Examinadora composta pelos Professores José Albino Oliveira de Aguiar (Presidente e Orientador), Clécio Clemente de Souza Silva, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Flamarion Borges Diniz, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, **considerou a candidata aprovada**, após a mesma ter cumprido todas as exigências recomendadas pelos membros da Banca Examinadora, em conformidade com o parágrafo segundo do artigo 44 da resolução 10/2008 do Conselho Coordenador de Ensino, Pesquisa e Extensão da Universidade Federal de Pernambuco.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em dezoito de fevereiro de dois mil e onze.

Prof. José Albino Oliveira de Aguiar
Presidente e Orientador

Prof. Clécio Clemente de Souza Silva

Prof. Flamarion Borges Diniz

*A Deus, meus pais, minha irmã e meu saudoso tio
Paulinho.*

Agradecimentos

A meu Deus pelo Seu eterno amor por mim, pela minha salvação e por ter me mostrado "que é Deus".

Aos meus amados pais, Leocádio e Miriam, pelos conselhos, pelo amor e por estarem sempre ao meu lado. Quero me desculpar pela minha ausência, principalmente, nos últimos oito meses, quando decidi "morar" no departamento. Em especial, quero agradecer a grande serva de Deus, que é a minha mãe, por ser uma mulher de oração e por fazer dos meus sonhos os seus.

A minha irmã Magaly por estar sempre ao meu lado e por seu grande amor por mim: seus cuidados e suas preocupações. Você é muito especial para mim! Sei que você tem muito medo de ficar sozinha quando eu seguir o meu caminho, mas sempre estarei por perto. Isso é uma promessa.

Aos demais membros de minha família por me ajudarem em todos os momentos que precisei, pelo carinho e admiração. Sei que vocês sempre torceram por mim e isso se transformou em incentivo. Em especial, quero agradecer a minha tia Rosilane pelas vezes que fiquei hospedada em sua casa para escrever a dissertação, pelos seus cuidados e pelo seu carinho; e ao meu tio Quiolando por ser meu grande conselheiro e por estar sempre por perto para ouvir. Em memória, quero agradecer ao meu saudoso tio Paulinho pelos seus conselhos e por sempre acreditar em mim. As suas últimas palavras para mim: "Eu sabia que você iria passar!", quando fui aprovada na seleção da, então, ETFPE, no curso Técnico em Eletrônica, em 1997, soaram em meus ouvidos nos momentos de muita tristeza e solidão, durante a realização desse trabalho. Levarei essas palavras por toda a minha vida.

Ao Prof. José Albino Oliveira de Aguiar por ter me aceito como sua aluna de mestrado e por tudo que fez por mim durante o meu tempo de graduação.

A Profa. Ingrid Weber pela orientação, pela discussão dos resultados e por seus conselhos profissionais, que levarei por toda minha carreira acadêmica.

A Paula Brito pela imensa ajuda nas revisões desse trabalho e pela discussão dos resultados. Faço minhas as palavras de Flávia Portela: você veio somar no grupo.

Aos professores Ricardo Tortorela (UFMG), Jorge Recartes (Dept. de Eng. Mecânica -

UFPE), Fernando Machado (Dept. de Física - UFPE) e Prof. Wellington Tabosa (Dept. de Física - UFPE) e a Claudio Vicente (LAC - Dept. Química - UFPE) pela orientação no projeto do sistema de caracterização de sensores de gás, na execução das medidas de resistividade e nas soluções dos problemas, sempre quando precisei. Agradeço pelo carinho, pela atenção, pela dedicação, pela paciência e pelo cuidado.

A Ronaldo Campos pela grande ajuda na orientação tanto nas medidas de resistividade quanto na obtenção da concentração do combustível com o ar e, mais uma vez, ao Prof. Jorge Recartes por ter disponibilizado o seu aluno.

Ao Prof. Eduardo Falcão (DQF - UFPE) pela discussão dos resultados das caracterizações estrutural e morfológica.

A Adriana, do CETENE, pela realização das medidas de adsorção e dessorção de N_2 .

As minhas grandes amigas e companheiras Danielle Marques e Flávia Portela. Não tem como fazer o agradecimento em separado! Vocês foram o meu chão durante todo esse tempo de amizade. Descobri que nossas qualidades e nossos defeitos nos completam e que uma amizade não é um círculo: é um "triângulo". Agora, vou seguir o meu caminho, mas amigas como vocês eu sei que não mais encontrarei.

A meu amigo e companheiro Messias Vilbert pela convivência, por dizer sempre as palavras certas nas horas certas. Obrigada pela ajuda durante as medidas de resistividade, apesar de ser teórico!! Agradeço também pelo seu confortável colchão de ar, meu fiel companheiro nas poucas horas de descanso, quando eu "morava" no departamento.

As minhas amigas Janaína Viana Barros e Laura Tereza Corredor por estarem sempre por perto, mesmo estando longe, ajudando-me e incentivando-me. Precisamos remarcar aquele reencontro!!

A meu querido amigo Bruno Gomes por também estar sempre por perto, apesar de estar longe. Obrigada pelo incentivo, pelo seu grande carinho por mim e por passar inúmeras madrugadas comigo no MSN, enquanto eu escrevia a dissertação.

A meus queridos amigos Rafael Alves e Eduardo Dias pela bem-humorada amizade, desde os tempos de graduação, pelos momentos de incentivo e por me considerarem como uma irmã. Agradeço a Rafael pelo convite de madrinha do seu casamento e ao carro de Eduardo que sempre se rebelava quando o seu dono não me dava carona.

A Luana e a Marcone Sena pelo carinho da amizade, desde a graduação, e pela compreensão nos momentos de ausência. Obrigada por me fazerem parte da família, quando me chamaram como madrinha do casamento.

A Clécio Maia pela grande ajuda no início desse trabalho.

As minhas duas florzinhas, Manuelle Regina e Andréa Nogueira, e a João Vitor (chamado,

com muito carinho, de "Joãozinho") por gostarem de mim, o que levou a serem meus fiéis escudeiros. Obrigada pelas palavras de incentivo, pela enorme dedicação, pelo carinho e pelas horas divertidas. Espero ter contribuído de alguma forma para a carreira profissional de vocês.

A todos os professores e técnicos do Departamento de Física, que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação. Em especial, João Carlos, Marco Aurélio, João de Paula (o "John de Paul"), Severino, Valdomiro, Carlos, Pedro, Virgínea e Seu Ivo. Obrigada pela amizade, carinho, dedicação e respeito! Vocês são o *coração* desse departamento.

Aos companheiros do Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados: Pedro Linhares, Priscyla Andrade e Valdeene pela ajuda mútua, pela amizade e pelo carinho. Agradeço mais uma vez a Priscyla por ter se aventurado comigo em Suape, para a coleta dos combustíveis.

Aos meus demais amigos do Departamento de Física pelas horas de estudo e de descontração, pelo incentivo, dizendo, entre outras palavras: "Vai dar tudo certo!" ou "Vai p'ra casa!"; pela ajuda no Latex e por sempre abrirem/fecharem ou carregarem os cilindros de gases, além de apertarem os parafusos do sistema de caracterização sempre quando precisei.

Ao meu grupo de estudos bíblicos do departamento: Rafael, Dibartolomei, Eliasibe, Flávia e Messias pelos momentos de orações e de incentivo mútuo, além de dividirem comigo o conhecimento da Palavra de Deus.

Aos meus demais amigos que sempre estiveram presente de alguma forma. Prometo visitar todos os bebês que nasceram e marcar todas as "saídas" que desmarquei.

À Igreja Batista na Vila do IPSEP pelas orações que me sustentam. Agradeço ao coral oficial, ao ministério da juventude, à comissão de evangelismo e missões, à comissão de ação social, à comissão infantil e à classe de EBD "Somos um", grupos dos quais faço parte, pela compreensão nos momentos de ausência. Quero agradecer em especial a Marcos, Michelle, Érika Pontes, Diana, Suzani, irmã Suely e ao Pr. Austênio, pela amizade, pelas palavras e atitudes de incentivo. Obrigada por formarem a minha segunda família!

Ao apoio financeiro do CNPq, FACEPE e CAPES.

"(...) assim, serei contigo: não te deixarei nem te desampararei. Esforça-te e tem bom ânimo. (...) Tão-somente esforça-te e tem mui bom ânimo. (...) Esforça-te, e tem bom ânimo; (...) porque o Senhor teu Deus é contigo, por onde quer que andares."
(Josué 1:5b, 6a, 7a, 9b)

—QUÃO GRANDE É O MEU DEUS!!

Resumo

Esse trabalho apresenta a produção e caracterização estrutural e morfológica das perovskitas simples $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$), e o estudo da possibilidade de utilização desses sistemas como sensores de gás. Todas as amostras de $TRFeO_3$ foram produzidas pela síntese de reação no estado sólido, que é uma síntese ainda pouco explorada na literatura para a obtenção desse sistema. O estudo das propriedades estruturais foram realizados por difração de raios X e adsorção e dessorção de N_2 , e a análise morfológica foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Todas essas análises foram estudadas em função da temperatura e tempo de sinterização, bem como do cátion da terra rara utilizada. Através das análises por difratometria, foi possível a identificação da fase formada e a estimativa do tamanho médio do cristalito. Tais análises revelaram coexistência de fase com o composto $TR_3Fe_5O_{12}$ para amostras sinterizadas a 1200°C , independente do tempo de sinterização utilizado, onde houve uma tendência a um equilíbrio na formação das fases. Já as amostras sinterizadas a 1100°C apresentaram-se monofásicas com o composto $TRFeO_3$, com tamanho de cristalito variando conforme o tempo de sinterização. As imagens de MEV mostraram uma morfologia porosa, adequada para sensores de gás, apresentando grãos com formatos arredondados e formação de pescoço, conforme o tempo de sinterização utilizado. Independente da temperatura e tempo de sinterização, o tamanho dos grãos variaram em torno de $1\ \mu\text{m}$. Para avaliar a sensibilidade aos vapores de gasolina, foi desenvolvido um sistema baseado em medidas de resistividade elétrica, usando o método de 4-fios de Kelvin. Os resultados revelaram que um mecanismo diferente da literatura, onde a resistividade do material diminuiu quando exposto à atmosfera da mistura ar sintético/gasolina, a partir da temperatura ambiente, com boa reprodutibilidade. Através da dinâmica de tempo de resposta, em alta concentração de vapor do combustível utilizado, foi verificado que a capacidade sensorial dos compostos estudados, possivelmente, possui uma limitação com relação aos parâmetros estruturais, já que ambas propriedades estão relacionadas. Essa observação foi comprovada através do estudo realizado pelas medidas de adsorção e dessorção de N_2 , onde a área superficial das amostras foi em torno de $1,8\ \text{m}^2/\text{g}$, o que diminui, significativamente, a sensibilidade.

Palavras-chave: *perovskitas, sensores de gás, combustíveis, sistema de caracterização de sensores de gás.*

Abstract

This paper presents the production and structural and morphological characterization of simple perovskites $REFeO_3$ ($RE = Sm, Eu, Gd$), and the possibility of using such systems as gas sensors. All $REFeO_3$ samples were produced by the synthesis of solid state reaction, which is still little explored in the literature to obtain this system. The study of structural properties were carried out by X-ray diffraction and N_2 adsorption and desorption, and the morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM). All these tests were studied as a function of temperature and sintering time, and the rare earth cation used. Through this analysis by diffraction was possible to identify the phase formed and the estimated average size of crystallite. Such analysis revealed the coexistence of phase with the compound $RE_3Fe_5O_{12}$ for samples sintered at 1200°C , regardless of time of sintering, where there was a tendency to an equilibrium in the formation stage. The samples sintered at 1100°C were presented with the monophasic compound $REFeO_3$, with crystallite size varying according to the sintering time. The SEM images showed a porous morphology, suitable for gas sensors, showing grains with rounded shapes and neck formation, in accordance with the sintering time used. The grain size varied around $1\ \mu\text{m}$ independent of temperature and sintering time. A system based on measurements of electrical resistivity, using the method of 4-wire Kelvin, was developed to detect the sensitivity to the vapors of gasoline. The results revealed that a different mechanism from literature, where the resistivity of the material decreased when exposed to atmospheric mixing synthetic air/gasoline from the ambient temperature, with good reproducibility. Through the dynamic response time, at high concentration of gasoline vapor, it was found that the sensory ability of the compounds studied, possibly, has a limitation with respect to structural parameters, since both properties are related. This observation was confirmed by the study performed by the measures of the adsorption and desorption of N_2 , where the surface area of the samples was about $1.8\ \text{m}^2/\text{g}$, which decreases significantly the sensitivity.

Keywords: *perovskites, gas sensors, fuels, characterization system of gas sensors.*

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentação teórica	3
2.1	Introdução	3
2.2	Sensores de gás com estrutura tipo perovskita ABO_3	3
2.2.1	Introdução	3
2.2.2	Cerâmicas tipo perovskita	4
2.2.2.1	Conceito e estrutura	6
2.2.2.2	Principais métodos de sinterização	8
2.2.2.3	Propriedades físicas	11
2.2.2.4	A família $TRFeO_3$	15
2.2.3	Sensores de gases	16
2.2.3.1	Princípio de adsorção	17
2.2.3.2	Parâmetros importantes	19
2.2.4	Conclusão	23
2.3	Sistema de caracterização de sensores de gás	24
2.3.1	Introdução	24
2.3.2	Combustíveis	25
2.3.3	Medidas de resistividade elétrica em sólidos isotrópicos	27
2.3.3.1	Técnica de duas pontas	29
2.3.3.2	Método de quatro fios de Kelvin	30
2.3.3.3	Técnica de quatro pontas	31
2.3.3.4	Ponte de Wheatstone	32
2.3.3.5	Método de van der Pauw	34
2.3.3.6	Método de pulsos	36
2.3.4	Medidas de resistividade em sensores de gás (ou de vapor)	37
2.3.5	Tecnologia de vácuo	39
2.3.5.1	Escoamento de gases	43
2.3.5.2	Fontes de quebra de vácuo	46
2.3.5.3	Processos de soldagem usados em sistemas de vácuo	50
2.3.5.4	Medidas de pressão	54
2.3.6	Controle de fluxo de gás e de vapor	59
2.3.7	Conclusão	61
2.4	Conclusão	61

3	Sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis	62
3.1	Introdução	62
3.2	Projeto e construção	62
3.2.1	Introdução	62
3.2.2	Câmara teste	63
3.2.3	Câmara de mistura de vapores e gases	64
3.2.4	Bomba de vácuo	66
3.2.5	Válvulas manuais e válvulas solenóides	68
3.2.6	Manômetros e manovacuômetro	69
3.2.7	Controladores de vazão	71
3.2.8	Conexões	72
3.2.9	Linha de fluxo	72
3.2.10	Circuito de medida de resistência elétrica	80
3.2.11	Circuito de aquecimento da amostra	82
3.2.12	Automação em LabView	83
	3.2.12.1 Programa de sensibilidade	84
	3.2.12.2 Programa de tempo de resposta	86
3.2.13	Conclusão	88
3.3	Medidas de teste	88
3.3.1	Introdução	88
3.3.2	Procedimentos	88
	3.3.2.1 Resultados	89
3.3.3	Conclusão	91
3.4	Conclusão	91
4	Técnicas de preparação e caracterização e procedimentos experimentais	92
4.1	Introdução	92
4.2	Preparação do sistema TRFeO ₃ pela síntese de reação no estado sólido	92
4.3	Caracterização estrutural por difração de raios X	94
	4.3.1 Fórmula de Scherrer	94
4.4	Caracterização micro-estrutural por microscopia eletrônica de varredura	97
4.5	Caracterização de porosidade por isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	98
4.6	Caracterização de sensibilidade e de seletividade	101
4.7	Conclusão	107
5	Resultados e discussão	109
5.1	Introdução	109
5.2	Estrutura cristalina e morfologia	109
	5.2.1 Tratamento térmico a 1200°C	110
	5.2.1.1 SmFeO ₃	110
	5.2.1.2 EuFeO ₃	113
	5.2.1.3 GdFeO ₃	117
	5.2.1.4 Discussão sobre a sinterização a 1200°C	120
5.2.2	Evolução da formação de fase	122

5.2.3	Tratamento térmico a 1100°C	124
5.2.3.1	SmFeO ₃	124
5.2.3.2	EuFeO ₃	133
5.2.3.3	GdFeO ₃	142
5.2.3.4	Discussão sobre a sinterização a 1100°C	151
5.3	Propriedades sensoriais	152
5.3.1	Medidas de sensibilidade	153
5.3.1.1	Segunda rotina de aquisição de dados - reprodução	156
5.3.2	Medidas de tempo de resposta	158
5.4	Conclusão	159
6	Conclusões gerais e perspectivas	160
A	Desenhos técnicos	162
A.1	Câmara teste	162
A.2	Tampa da câmara teste	170
A.3	Conjunto do porta-amostra	171

Lista de Figuras

2.1	Ilustração esquemática das definições de: (a) partícula, grão cristalito e superfícies; (b) densificação e engrossamento; (c) aglomerado consistindo de partículas primárias policristalinas, densas. [1, 2, 3]	5
2.2	Célula unitária cúbica para a estrutura cristalina tipo perovskita. Aqui, o cátion A está na origem, assumindo que está no centro do cubo. [4]	6
2.3	Célula unitária para o titanato de bário. Aqui, o cátion Ti^{+4} , que ocupa o sítio B, está na origem. [5]	7
2.4	Célula unitária ortorrômbica para a estrutura cristalina tipo perovskita, em temperatura ambiente.	8
2.5	Padrão de fabricação geral das partes sinterizadas. [2]	9
2.6	Seqüência do desenvolvimento de poros durante a reação no estado sólido.	11
2.7	Pontos de defeitos em um cristal proveniente de vacâncias de um mais ou mais íons. [6]	14
2.8	Estruturas cristalinas do $SmFeO_3$ (Pnma) quando o número de coordenação é 9 (superior) e 4 (inferior). Os defeitos dos sítios de Fe são detectados na superfície. [7]	18
2.9	Micrografias MEV das superfícies da fratura (a) antes e (b) depois de operar em 265°C durante 15 dias com $SmFeO_3$ preparado usando concentração de CTAB de 0,08 M. (c) Micrografia da superfície para o $SmFeO_3$ preparado sem CTAB. [8]	20
2.10	Micrografias MEV das superfícies da fratura (a) antes e (b) depois de operar em 265°C durante 15 dias com $EuFeO_3$ preparado usando concentração de CTAB de 0,08 M. (c) Micrografia da superfície para o $EuFeO_3$ preparado sem CTAB. [8]	21
2.11	Sensibilidade em função da temperatura para: (a) $SmFeO_3$ (resposta a CO, 100 ppm em ar seco) [9]; (b) $EuFeO_3$ (maior resposta a gasolina, 50 ppm em ar) (c) $GdFeO_3$ (maior resposta a gasolina, 50 ppm em ar) [10].	23
2.12	Curvas de resposta transiente dos sensores $SmFe_{1-x}Co_xO_3$, com $x = 0; 0,05; 0,1$ e $0,15$, observados nas atmosferas de ar e $0,4$ ppm de O_3 , dinamizadas a cada 20min. As temperaturas de operação estão citadas em parênteses [11].	23
2.13	Circuito esquemático para medida de resistência pela técnica de duas pontas: (a) em um material de dimensões t, l e w [12]; (b) em um dispositivo [13].	30
2.14	Circuito esquemático do método de quatro fios de Kelvin [13].	30
2.15	Esquema da técnica de quatro pontas [14].	31

- 2.16 Circuito da ponte de Wheatstone: (a) configuração para determinação de resistências; (b) ponte equilibrada ($i_g = 0$) [15]. 33
- 2.17 Circuito básico da ponte dupla de Kelvin: R_a e R_x são resistências de baixo valor [16]. 34
- 2.18 Configuração adequada para o método de van der Pauw: (a) amostra no formato em trevo e fios disposto no limite da dessa geometria: preferível; (b) amostra quadrada (ou retangular), com fios nos vórtices: aceitável; (c) amostra quadrada (ou retangular), com fios nas margens ou dentro do perímetro: não recomendado [17]. 35
- 2.19 Esquema de um aparato de medida de propriedades termo-físicas, usando pulsos de calor gerados por laser [18]. 36
- 2.20 Esquema básico de um sistema para alto vácuo. 43
- 2.21 Sistema de vácuo com uma tubulação entre a câmara e a bomba de vácuo [19]. 45
- 2.22 Fontes potenciais de gases e vapores em um sistema de vácuo [20]. 47
- 2.23 Conceitos ilustrativos dos fenômenos de desgaseificação [19]. 47
- 2.24 Etapas do processo de permeação [19]. 48
- 2.25 Comparação de conjuntos soldados convencionais e as articulações adequadas para aplicações de vácuo [19]. 51
- 2.26 Representação esquemática do processo TIG [21]. 52
- 2.27 Características básicas da tocha de soldadura a plasma (construção de arco) [22]. 52
- 2.28 Processo de soldadura por feixe de elétrons [23]. 53
- 2.29 (a) Penetração do cordão de solda produzido pela soldadura de arco; (b) profundidade de penetração produzida por uma soldadura de feixe de elétrons [22]. 53
- 2.30 Esquema das etapas fundamentais da soldadura por fricção: (a) uma das peças de trabalho é rotacionada, enquanto a outra está estacionada; (b) as duas partes são sobrepostas e a pressão inicial é aplicada, iniciando o processo; (c) a rotação é finalizada e a operação da soldadura é completada [24]. 54
- 2.31 Classificação de vacuômetros mecânicos, de acordo com seus princípios de medidas físicas [19]. 56
- 2.32 Diagrama de medida de pressão mecânica usando a deflexão de um diafragma [19]. 56
- 2.33 Classificação de vacuômetros de medida indireta, de acordo com a medida da quantidade física proporcional à pressão [19]. 57
- 2.34 Faixas de pressões de diversos vacuômetros [20]. 58
- 2.35 Manômetros e faixas de medição [25]. 58
- 2.36 Modelo padrão de uma válvula globo [26]. 60
- 3.1 Câmara de mistura de vapores: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1, 0$. 66
- 3.2 Cavaleira da bomba mecânica de palhetas rotativas da Edwards, modelo E2M2, com motor de fase simples [27]. 67
- 3.3 Curva de desempenho da bomba mecânica de vácuo, marca Edwards, modelo E2M2 [27]. 67
- 3.4 Bomba de vácuo usada no sistema de caracterização de vapores de combustíveis. 68

3.5	Características de caudal baseadas na regulagem do parafuso [28].	71
3.6	Conexões usados no sistema de caracterização: (a) prestolock; (b) hidráulica fêmea roscada T; (c) haste (ou espigão) de mangueira; (d) hidráulica roscada dupla (macho-macho) [29].	72
3.7	Diagrama esquemático da montagem da tubulação do sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis.	73
3.8	Instalação do sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis.	73
3.9	Local de instalação da bomba de vácuo.	74
3.10	(a) Câmara teste projetada; (b) detalhe do suporte que a prende na parede da capela.	75
3.11	Suporte da câmara teste: (a) mongeanas, medida em mm; (b) cavaleira, com $k = 1, 0$.	77
3.12	Conexões da linha de fluxo entre a bomba mecânica de vácuo e a câmara teste: (a) conexão de entrada da bomba, mostrando, em detalhe, a válvula de retenção usada para conter o seu contra-refluxo; (b) conexão de saída da câmara teste, mostrando a válvula manual tipo esfera, usada para evitar provável vazamento de vácuo proveniente tanto da mangueira quanto do contra-refluxo da bomba; (c) extremidade da mangueira conectada à saída da bomba (item 1 da Figura 3.2), por onde os gases e vapores bombeados são expulsos para fora do laboratório, através do exaustor da capela.	78
3.13	(a) Câmara de mistura de vapores e gases projetada, mostrando as linhas de fluxo para os vapores de combustíveis(extremidades) e para o gás de referência (central). Os manômetros apenas indicam a presença de vapor ou gás na tubulação. (b) Detalhe da conexão entre essa câmara e a câmara teste, através da mangueira de poliuretano, apropriada para vácuo.	78
3.14	Suporte da linha de fluxo da câmara teste:(a) mongeanas da peça inferior (b) e da peça superior, medidas em mm; (c) cavaleira explodida, com $k = 0, 5$.	80
3.15	Eletrodos de platina confeccionados para o sistema de caracterização de sensores de vapor de combustíveis.	81
3.16	Configuração dos terminais do painel frontal da fonte de tensão/corrente, marca Keithley, modelo 2400, para o método de 4-fios de Kelvin [30].	82
3.17	Amostra de $SmFeO_3$ posicionada no porta-amostra.	82
3.18	Automação em LabView: (a) configuração (b)e instalação do computador e da fonte de corrente.	84
3.19	Guias dos parâmetros: (a) internos (b) e de controle e medição do programa de aquisição de dados de sensibilidade, escrito no LabView 8.0.	86
3.20	Guias dos parâmetros: (a) internos (b) e de controle e medição do programa de aquisição de dados de tempo de resposta, escrito no LabView 8.0.	87
3.21	Montagem experimental para as medidas de teste do sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis projetado: diagrama em bloco usando o nitrogênio como gás inerte.	90
3.22	Resultados das medidas de teste do sistema de caracterização de sensores de vapor de combustíveis para amostra de $EuFeO_3$ sinterizada a 1100°C por 24h.	90

4.1	Tratamento térmico do sistema $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$), sinterizada a 1200°C durante 12h, em ar.	93
4.2	Variação da largura do pico com a diminuição do tamanho da partícula.	96
4.3	Difratograma de raios X do SiO_2 .	96
4.4	Adsorção de nitrogênio a 77 K em superfícies sólidas: (a) diagrama do aparato de medida; (b) volume físico de espaço livre que o gás ocupa na célula da amostra é igual a $V_{tubo} - V_{amostra}$; (c) alta adsorção; (d) baixa adsorção.	101
4.5	Montagem experimental para as medidas de propriedades sensoriais das amostras: (a) diagrama em bloco (b) e fotografia da montagem para obtenção do vapor saturado do combustível, usando o ar sintético como gás de referência, simulando condições ambientais de um vazamento de tal combustível. (c) Montagem do mesmo experimento, mostrando os dois cilindros de ar sintético utilizados: o da esquerda, para a obtenção do vapor do combustível, enquanto o da direita foi usado como gás de referência.	104
4.6	Bolhômetro usado na determinação do fluxo do vapor dos combustíveis.	105
4.7	Detalhe da válvula micrométrica conectada à saída do regulador de pressão, usada para regulagem da vazão de ar sintético para o <i>trap</i> com o combustível, obtendo-se, assim, o seu vapor saturado.	105
5.1	(a) Difratogramas de raios X para diferentes tempos de sinterização a 1200°C , em ar, mostrando coexistência de fases entre $SmFeO_3$ e $Sm_3Fe_5O_{12}$. Padrões de difração para (b) $SmFeO_3$ e (c) $Sm_3Fe_5O_{12}$ obtidos do banco de dados ICSD: 93606 e 23857, respectivamente.	111
5.2	Intensidade relativa entre os planos (422) da fase $Sm_3Fe_5O_{12}$ e (111) da fase $SmFeO_3$.	112
5.3	Micrografias (MEV) obtidas para o sistema Sm-Fe-O, sinterizado a 1200°C , em ar, por: (a) 1h, (b) 6h, (c) 12h e (d) 24h.	113
5.4	(a) Difratogramas de raios X para diferentes tempos de sinterização a 1200°C , em ar, mostrando coexistência de fases entre $EuFeO_3$ e $Eu_3Fe_5O_{12}$. Padrões de difração para (b) $EuFeO_3$ e (c) $Eu_3Fe_5O_{12}$ obtidos do banco de dados ICSD: 27277 e 9232, respectivamente.	115
5.5	Intensidade relativa entre os planos (422) da fase $Eu_3Fe_5O_{12}$ e (111) da fase $EuFeO_3$.	116
5.6	Micrografias (MEV) obtidas para o sistema Eu-Fe-O, sinterizado a 1200°C , em ar, por: (a) 1h, (b) 6h, (c) 12h e (d) 24h.	117
5.7	(a) Difratogramas de raios X para diferentes tempos de sinterização a 1200°C , em ar, mostrando coexistência de fases entre $GdFeO_3$ e $Gd_3Fe_5O_{12}$. Padrões de difração para (b) $GdFeO_3$ e (c) $Gd_3Fe_5O_{12}$ obtidos do banco de dados ICSD: 172009 e 27127, respectivamente.	119
5.8	Intensidade relativa entre os planos (422) da fase $Gd_3Fe_5O_{12}$ e (111) da fase $GdFeO_3$.	119
5.9	Micrografias (MEV) obtidas para o sistema Gd-Fe-O, sinterizado a 1200°C , em ar, por: (a) 1h, (b) 6h, (c) 12h e (d) 24h.	120
5.10	Estrutura cristalina de $A_3B_5O_{12}$	121

5.11	Evolução da fase dos sistemas (a) <i>Sm-Fe-O</i> ; (b) <i>Eu-Fe-O</i> ; (c) <i>Gd-Fe-O</i> , sinterizados por 1h.	123
5.12	Difratogramas de raios X do composto <i>SmFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C, obtidos para diferentes tempos de sinterização (sem normalização).	124
5.13	Análise da estimativa da (a) largura da meia-altura e do (b) tamanho de cristalito em função do tempo de tratamento térmico, a partir dos difratogramas de raios X, do sistema <i>SmFeO₃</i> sinterizado a 1100°C.	125
5.14	Imagens MEV obtidas para o sistema <i>SmFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C por 1h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.	126
5.15	Imagens MEV obtidos para o sistema <i>SmFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C por 6h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.	127
5.16	Imagens MEV obtidas para o sistema <i>SmFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C por 12h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.	127
5.17	Imagens MEV obtidas para o sistema <i>SmFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C por 24h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.	128
5.18	Isotermas de adsorção e dessorção de <i>N₂</i> , seguindo o formalismo BET e BJH, obtidas para o sistema <i>SmFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C por: (a) 1, (b) 6, (c) 12 e (d) 24h.	130
5.19	Comportamento do tamanho da área superficial em função do tempo de sinterização para o sistema <i>SmFeO₃</i> .	131
5.20	Comportamento do volume cumulativo de poros, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema <i>SmFeO₃</i> .	132
5.21	Comportamento da largura de poro médio, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema <i>SmFeO₃</i> .	132
5.22	Comportamento da largura de poro médio (por BET) em função do tempo de sinterização para o sistema <i>SmFeO₃</i> .	133
5.23	Difratogramas de raios X do composto <i>EuFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C, obtidos para diferentes tempos de sinterização (sem normalização).	134
5.24	Análise da estimativa da (a) largura da meia-altura e do (b) tamanho de cristalito em função do tempo de tratamento térmico, a partir dos difratogramas de raios X, do sistema <i>EuFeO₃</i> sinterizado a 1100°C.	135
5.25	Imagens MEV obtidas para o sistema <i>EuFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C por 1h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.	135
5.26	Imagens MEV obtidas para o sistema <i>EuFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C por 6h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.	136
5.27	Imagens MEV obtidas para o sistema <i>EuFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C por 12h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.	136
5.28	Imagens MEV obtidas para o sistema <i>EuFeO₃</i> , sinterizado a 1100°C por 24h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.	137

- 5.29 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH, obtidas para o sistema $EuFeO_3$, sinterizado a 1100°C por: (a) 1, (b) 6, (c) 12 e (d) 24h. 139
- 5.30 Comportamento do tamanho da área superficial em função do tempo de sinterização para o sistema $EuFeO_3$. 140
- 5.31 Comportamento do volume cumulativo de poros, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema $EuFeO_3$. 141
- 5.32 Comportamento da largura de poro médio, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema $EuFeO_3$. 141
- 5.33 Comportamento da largura de poro médio (por BET) em função do tempo de sinterização para o sistema $EuFeO_3$. 142
- 5.34 Difrátogramas de raios X do composto $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C , obtidos para diferentes tempos de sinterização (sem normalização). 143
- 5.35 Análise da estimativa do (a) largura da meia-altura e do (b) tamanho de cristalito em função do tempo de tratamento térmico, a partir dos difratogramas de raios X, do sistema $GdFeO_3$ sinterizado a 1100°C . 144
- 5.36 Imagens MEV obtidos para o sistema $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 1h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra. 144
- 5.37 Imagens MEV obtidos para o sistema $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 6h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra. 145
- 5.38 Imagens MEV obtidos para o sistema $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 12h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra. 145
- 5.39 Imagens MEV obtidos para o sistema $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 24h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra. 146
- 5.40 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH, obtidas para o sistema $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C por: (a) 1, (b) 6, (c) 12 e (d) 24h. 148
- 5.41 Comportamento do tamanho da área superficial em função do tempo de sinterização para o sistema $GdFeO_3$. 149
- 5.42 Comportamento do volume cumulativo de poros, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema $GdFeO_3$. 149
- 5.43 Comportamento da largura de poro médio, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema $GdFeO_3$. 150
- 5.44 Comportamento da largura de poro médio (por BET) em função do tempo de sinterização para o sistema $GdFeO_3$. 150
- 5.45 Difrátogramas para o composto $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$), sinterizados a 1100°C por 24h. 151
- 5.46 Sensibilidade à gasolina do sistema $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$), sinterizados a 1100°C por 24h. 155

- 5.47 Comportamento da resistividade do: (a) $SmFeO_3$, (b) $EuFeO_3$, (c) $GdFeO_3$, sinterizados a $1100^\circ C$ por 24h, quando submetidos à atmosfera sem e com gasolina. 156
- 5.48 Reprodução das medidas de resistividade do sistema $SmFeO_3$, sinterizados a $1100^\circ C$ por 24h, em função da temperatura de operação, em atmosferas sem e com gasolina, após três dias da primeira rotina. 157
- 5.49 Dinâmica de tempo de resposta do composto $GdFeO_3$, sinterizado a $1100^\circ C$ por 24h, à presença de vapor de gasolina na câmara teste. 158
- A.1 Cavaleiras da câmara de vácuo, com $k = 1,0$: (a) frontal; (b) traseira; (c) explodida. 164
- A.2 Cilindro usado como a câmara teste: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 0,2$. 166
- A.3 Cilindro usado como flange para a conexão com o manuvacuômetro: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$. 167
- A.4 Cilindro usado como flange para a conexão com o manuvacuômetro: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$. 168
- A.5 Flange a ser soldada no cilindro central, destinada à fixação da tampa da câmara teste: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 0,5$; (c) cavaleira, com $k = 0,5$, com corte transversal no ponto médio, para melhor visualização da rebaixa para o o'ring, usado para vedação entre essa flange e a tampa da câmara. 170
- A.6 Tampa da câmara teste: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 0,5$; (c) fotografia do lado externo, mostrando o passante elétrico. 171
- A.7 Visualização interna da tampa da câmara teste: (a) cavaleira contendo o braço do conjunto do porta-amostra; (b) primeira cavaleira explodida; (c) segunda cavaleira explodida, observando que os quatro parafusos da tampa estão fixos a ela pela soldadura TIG; (d) fotografia para uma melhor compreensão da peça. 173
- A.8 Conjunto da primeira peça do braço do conjunto do porta-amostra: (a) mongeanas, medidas em mm; (d) cavaleira com $k = 1,0$. 174
- A.9 Teto do porta-amostra: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$. 175
- A.10 Segunda parte do conjunto do porta-amostra: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$. 176
- A.11 Porta-amostra: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$. 177

Lista de Tabelas

2.1	Comparação entre as adsorções física e química [31].	15
2.2	Características dos termopares [32].	38
2.3	Faixas de vácuo [33, 20, 34].	39
2.4	Parâmetros físicos em baixa pressão [34].	42
2.5	Componentes do ar atmosférico seco [20].	42
2.6	Metais de preenchimento comuns para tecnologia de vácuo [19].	55
3.1	Características técnicas da bomba mecânica de vácuo, marca Edwards, modelo E2M2 [27].	66
3.2	Características técnicas da válvula tipo esfera, passagem plena 1000 WOG, classe 300, da MGA [35].	69
3.3	Características técnicas da válvula solenóide da série 1327, de duas vias, da Jefferson [36].	70
3.4	Características técnicas do manômetro de mola tubular, modelo DN63, marca Nuova Fima [37].	70
3.5	Características técnicas do regulador de caudal padrão, modelo AS2000, marca SMC [28].	71
4.1	Classificação dos sólidos, segundo a IUPAC, quanto à dimensão dos poros, com base nas propriedades de adsorção [38].	99
4.2	Características técnicas da válvula micrométrica, marca Hoke, série 1300, modelo 1315G4B [39].	102
4.3	Certificado de ensaio da PETROBRÁS para gasolina pura tipo A, coletada em SUAPE	107
5.1	Posições atômicas de $A_3B_5O_{12}$.	121
5.2	Resultados de área superficial, de volume e largura de poro obtidos para o sistema $SmFeO_3$, a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH.	131
5.3	Resultados de área superficial, de volume e largura de poro obtidos para o sistema $EuFeO_3$, a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH.	140
5.4	Resultados de área superficial, de volume e largura de poro obtidos para o sistema $GdFeO_3$, a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH.	148
5.5	Parâmetro de rede dos difratogramas experimentais da Figura 5.45 .	152

CAPÍTULO 1

Introdução

Na intenção de monitoramento em áreas propícias a atmosferas explosivas, como em indústrias petroquímicas, o desenvolvimento de sensores de gases de estado sólido com alta sensibilidade é crescente. Devido a sua alta periculosidade, vazamentos de combustíveis devem ser detectados logo na fase inicial, mesmo em pequenas quantidades de concentração na atmosfera, para a sua rápida detecção e manutenção.

Atualmente, o monitoramento de combustíveis é realizado através de técnicas de análise que necessitam de equipamentos analíticos, que são muito caros e volumosos. Sendo assim, outros métodos foram desenvolvidos, como os sensores de rede Bragg [40] e os sensores de absorção de onda evanescente de fibra ótica [41]. Porém, tais dispositivos têm suas limitações, pois não detectam o vazamento em uma quantidade pequena de concentração na atmosfera. Por outro lado, a utilização de sensores de gás de estado sólido torna o acompanhamento mais barato e mais eficaz.

Sensores de alta temperatura baseados em semicondutores são desenvolvidos para monitorar a concentração de gases em ambientes de combustão, sendo os mais promissores, com alta sensibilidade e estabilidade. A resposta desse tipo de sensor é gerada pelo equilíbrio de oxigênio na fase gás, com defeitos iônicos e eletrônicos pontuais nos óxidos semicondutores. Dessa forma, o sensor semicondutor apresenta um processo de transferência de carga, resultando em uma mudança na condutividade na superfície do sólido, o que corresponde à adsorção de gases.

Dentre os mais estudados para altas temperaturas, estão àqueles baseados em perovskitas do tipo $TRFeO_3$ ($TR = Terra Rara$) [10, 42, 7, 43], pois possuem pontos de fusão e de decomposição mais elevados, além de fornecer estabilidade microestrutural e morfológica, o que leva a uma melhor confiança e desempenho a longo prazo. Adicionalmente, a estrutura perovskita possui dois cátions de diferentes tamanhos. Isso o torna flexível a uma variedade de adições de dopantes, o que permite o controle das propriedades de transporte e catalítica, otimizando o desempenho do sensor para determinadas aplicações. Essas perovskitas têm apresentado alta sensibilidade a vapores de combustíveis, exibindo características de um semicondutor tipo- p [10, 42, 9, 11, 44].

Paralelo à pesquisa de sensores de gases, também é crescente o desenvolvimento de sistemas de caracterização das suas propriedades sensoriais, que são baseados em medidas de resistividade elétrica. No entanto, seu desenvolvimento é complexo, porque depende do tipo de atmosfera teste escolhida. Em caso de atmosferas explosivas, parâmetros como limites de inflamabilidade e de explosividade, bem como os pontos de fulgor, de combustão e de ignição do gás ou do vapor escolhido, devem ser considerados no projeto. Adicionalmente, o sistema deve ser apropriado para vácuo, usado para limpeza da câmara teste. Outro fator importante é o tipo de método usado para aquisição das medidas de resistividade, o que pode influenciar na confiabilidade dos resultados.

O método de 4-fios de Kelvin elimina as resistências provenientes dos fios e contatos elétricos, levando a uma precisão maior das medidas de resistividade em relação ao método de duas pontas, sem restringir o tipo de amostra a ser analisada. É um método simples de ser empregado por não exigir fatores de correção, que consideram, por exemplo, a geometria da amostra.

O objetivo desse trabalho, portanto, é o desenvolvimento e caracterização de sensores de óxidos tipo perovskita $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$), em paralelo com o desenvolvimento do sistema de caracterização de suas propriedades sensoriais, baseado em medidas de resistividade por 4-fios de Kelvin.

No capítulo dois, é descrita toda a fundamentação teórica referente tanto a sensores de gás quanto ao desenvolvimento do sistema de caracterização das propriedades sensoriais desses materiais, enquanto o capítulo três reporta o projeto e a construção do sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis.

O capítulo quatro descreve todas as técnicas usadas para a produção e caracterização dos sensores, incluindo os procedimentos adotados para aquisição das medidas das propriedades sensoriais no sistema de caracterização projetado.

Por fim, o capítulo cinco reporta todos os resultados e discussões, enquanto o capítulo seis descreve as conclusões gerais e as perspectivas desse trabalho. No apêndice, estão os desenhos técnicos da câmara de gás usada no sistema de caracterização das propriedades sensoriais. Após este, estão todas as referências consultadas.

Fundamentação teórica

2.1 Introdução

O objetivo do trabalho está na produção, por síntese de reação no estado sólido, e caracterização das perovskitas do tipo $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) e a avaliação do potencial da aplicação desses materiais como sensores de vapores de combustíveis. Como consequência, um sistema de caracterização desses sensores também foi projetado e construído, baseado em medidas de resistividade pelo método de 4-fios de Kelvin.

A primeira parte desse capítulo descreve a revisão bibliográfica sobre a estrutura tipo perovskita e os sensores de gás¹, enquanto a segunda parte descreve a fundamentação teórica para o projeto do sistema de caracterização das propriedades sensoriais desses materiais, que envolve o estudo sobre os métodos e as medidas de resistividade elétrica em sólidos e em sensores de gás¹, realizado durante o planejamento, bem como a análise do sistema de vácuo e do controle de fluxo, partes essenciais para compor o sistema de caracterização.

2.2 Sensores de gás com estrutura tipo perovskita ABO_3

2.2.1 Introdução

De início, é importante citar as definições de alguns termos usados aqui, baseados no contexto científico:

1. *partícula*: região do espaço com estrutura e composição semelhante, delimitada por uma superfície, podendo ocorrer de forma isolada ou particularmente conectada (em aglomerados, empescoçada, etc.), tipicamente, encontrado em corpos não compactos [1];
2. *grão*: agregado policristalino, consistindo de pequenos cristais, com dimensões de nano a micrométricas, arranjados de maneira a preencher todo espaço (sem deixar vazio) [45,

¹ou de vapor

- 46], sendo semelhante à partícula, mas altamente conectado a outros grãos, tipicamente, encontrado em corpos compactados [1];
3. *contornos de grãos*: são fronteiras bidimensionais que separam cristais de diferentes orientações em um agregado policristalino [45, 46];
 4. *cristalito*: região da partícula ou grão com mesma orientação cristalográfica [1];
 5. *materiais monocristalinos*: contêm partícula ou grão com um cristalito.
 6. *materiais policristalinos*: contêm um número maior de cristalitos nas partículas ou nos grãos [47];
 7. *superfície*: camada mais externa da partícula ou grão, caracterizando a separação entre duas partículas ou dois grãos [1];
 8. *vacâncias*: espaço que ficou vago, desocupado ou sem preenchimento;
 9. *densificação*: processo de compactação ou de ocupação dos espaços vazios, ocorrendo durante a sinterização através de mecanismos de transporte de massa.
 10. *engrossamento de grãos*: desenvolvimento do volume dos grãos, também ocorrendo durante a sinterização.
 11. *aglomerado*: célula de partículas primárias unidas por forças de superfície, por líquidos ou por uma ponte sólida [3].

A **Figura 2.1** [1, 2, 3] apresenta uma ilustração esquemática das definições citadas acima.

2.2.2 Cerâmicas tipo perovskita

Os materiais cerâmicos são normalmente combinações de metais com elementos não metálicos, sendo os principais tipos: óxidos, nitretos e carbonetos [45, 46], necessitando de tratamento térmico para a sua formação [48]. Quanto às ligações químicas, podem ter predominância iônica ou covalente. Apresentam, ainda, propriedades físicas interessantes e são mais resistentes a altas temperaturas e a ambientes corrosivos do que outros materiais.

Dentre os materiais cerâmicos mais estudados, estão aqueles formados por compostos com estruturas do tipo perovskita, por possuírem propriedades óticas, elétricas e magnéticas com variada aplicação tecnológica [49].

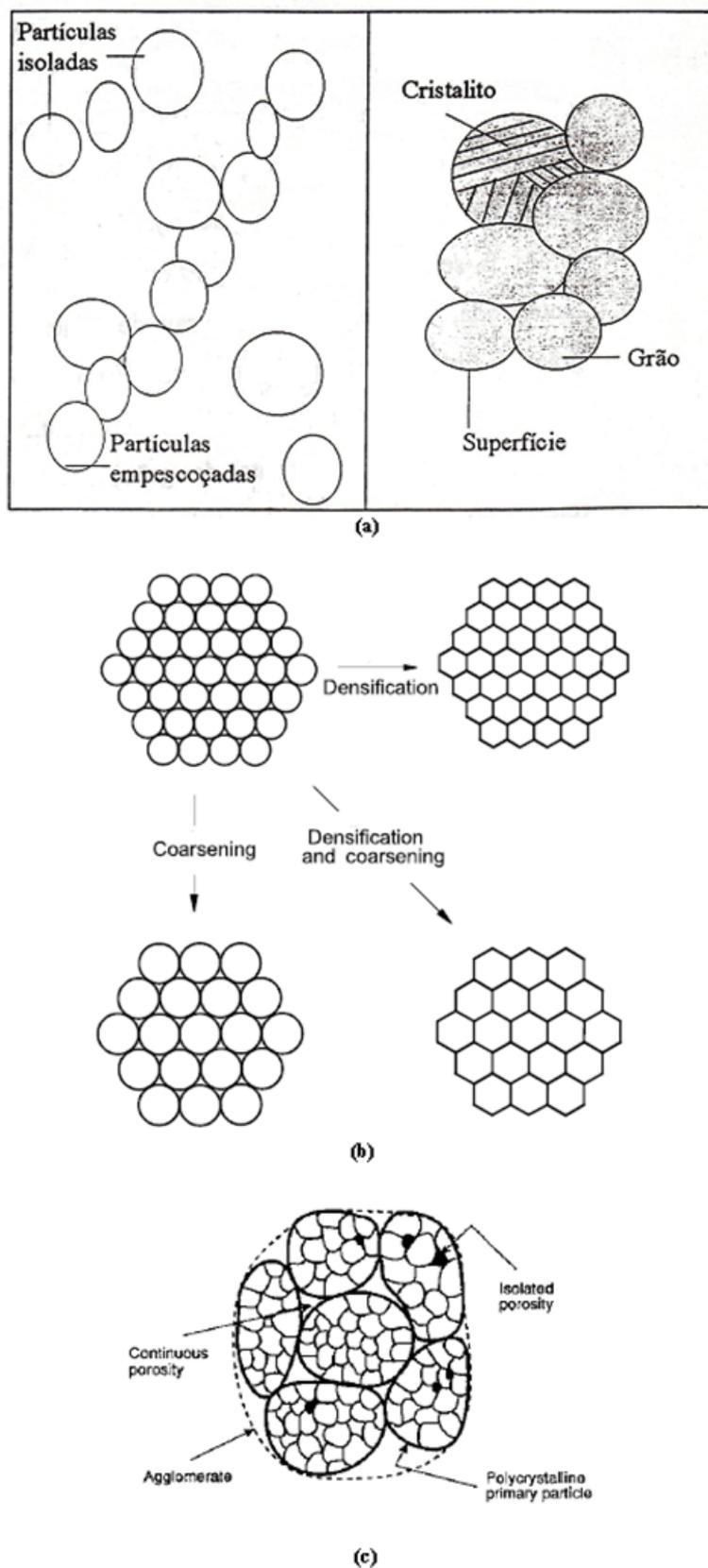


Figura 2.1 Ilustração esquemática das definições de: (a) partícula, grão cristalito e superfícies; (b) densificação e engrossamento; (c) aglomerado consistindo de partículas primárias policristalinas, densas. [1, 2, 3]

Nas seções que se seguem, são discutidos o conceito das perovskitas e sua estrutura cristalina, bem como as suas propriedades físicas, os principais métodos de sinterização e a família estudada nesse trabalho.

2.2.2.1 Conceito e estrutura

Quanto a sua estrutura, as perovskitas são classificadas em *perovskitas simples* e em *perovskitas complexas* (ou *duplas*). Aqui, apenas as perovskitas simples são abordadas, por ser o tipo de material estudado no trabalho.

Perovskitas (simples) são estruturas do tipo ABC_3 , onde A e B são cátions, sendo A o de maior tamanho, como ilustrado na **Figura 2.2** [4]. Enquanto o cátion A é coordenado por doze ânions C , o cátion B é coordenado por seis. Geralmente, A é um metal alcalino ou alcalino terroso e B , um metal de transição.

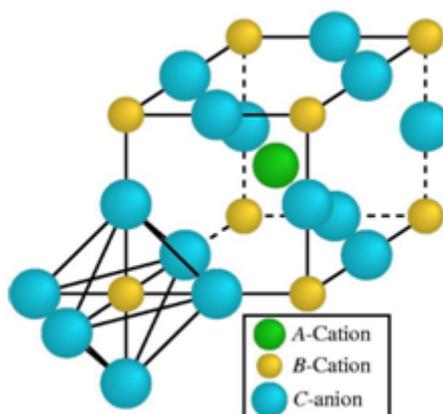


Figura 2.2 Célula unitária cúbica para a estrutura cristalina tipo perovskita. Aqui, o cátion A está na origem, assumindo que está no centro do cubo. [4]

Estruturas perovskitas com o oxigênio como ânion são chamadas de *óxidos do tipo perovskita*, que são altamente iônicos, apesar de também ter um caráter covalente significativo [49]. Para compreender as suas propriedades eletrônicas, o modelo iônico é o mais simples, pressupondo que os cátions A e B perdem elétrons para os ânions oxigênio em número suficiente para produzir íons O^{-2} . Como o cátion A pode ser monovalente, divalente ou trivalente, o estado iônico do metal de transição B é determinado pela neutralidade de carga. Uma vez determinado, o número de elétrons d é encontrado através da configuração eletrônica.

Em altas temperaturas, a estrutura cristalina da perovskita é cúbica [5], a simetria ideal [50]. Como ilustração, a **Figura 2.3** [5] traz a célula unitária ideal para o titanato de bário,

onde $A = Ba^{+2}$, $B = Ti^{+4}$ e $C = O^{-2}$, que possui estrutura cúbica estável acima de $120^\circ C$. Observa-se que os íons do oxigênio formam uma coordenação octaédrica com o íon de Ti^{+4} .

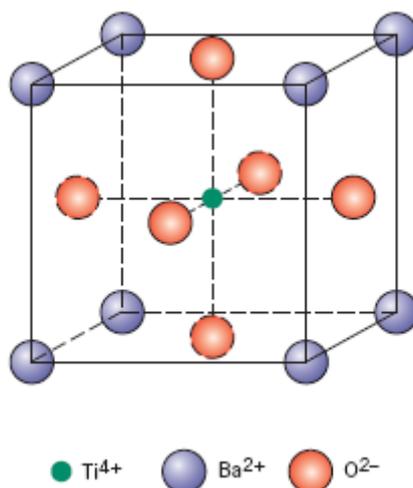


Figura 2.3 Célula unitária para o titanato de bário. Aqui, o cátion Ti^{+4} , que ocupa o sítio B , está na origem. [5]

Por outro lado, em temperatura ambiente, a estrutura ideal cúbica sofre uma distorção, resultando em células ortorrômbicas [50], como mostra a **Figura 2.4**. Na estrutura cúbica ideal, onde todos os íons estão em contato entre si, a distância entre os cátions e ânions é dada por:

$$d_{A \rightarrow O} = a \div 2; \quad (2.1)$$

$$d_{B \rightarrow O} = a \div \sqrt{2} \quad (2.2)$$

[50], onde:

- $d_{A \rightarrow O}$ é a distância entre o cátion A e o ânion O ;
- $d_{B \rightarrow O}$ é a distância entre o cátion B e o ânion O ;
- a é o parâmetro de rede da célula unitária cúbica,

enquanto a relação entre os raios iônicos é dada por:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.3)$$

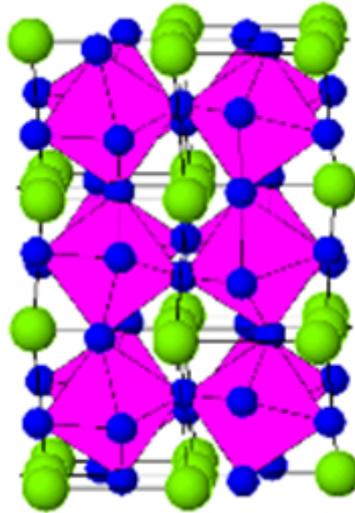


Figura 2.4 Célula unitária ortorrômbica para a estrutura cristalina tipo perovskita, em temperatura ambiente.

[4, 50]. No entanto, tal relação não é observada em temperatura ambiente. Sendo assim, Goldschmidt [51] mostrou que a perovskita cúbica ideal ocorre se o *fator de tolerância* (t), definido por:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)t \quad (2.4)$$

[4, 50], aplicável em temperatura ambiente para raio iônico empírico, é igual a 1 (ou valores muito próximos da unidade). No entanto, a estrutura cúbica também é estável quando t está dentro de uma faixa aproximada de $0,75 < t < 1$ [50]. Porém, a literatura entra em conflito quanto a essa faixa.

2.2.2.2 Principais métodos de sinterização

A *sinterização* é o processo pelo qual partículas do pó podem ser conectadas entre si em uma temperatura menor do que a do ponto de fusão para conferir propriedades desejáveis ao produto [47]. A **Figura 2.5** [2] ilustra o padrão de fabricação geral das partes a serem sinterizadas. Observa-se que várias etapas são consideradas no processo de sinterização. São essas condições que definem o produto final. O controle dessas etapas devem ser tais que as propriedades estrutural, micro-estrutural e física devem ser reproduzidas.

Os processos de sinterização são divididos em duas categorias:

1. *sinterização do estado sólido*: ocorre quando o pó compactado é inteiramente densificado em um estado sólido na temperatura de sinterização;

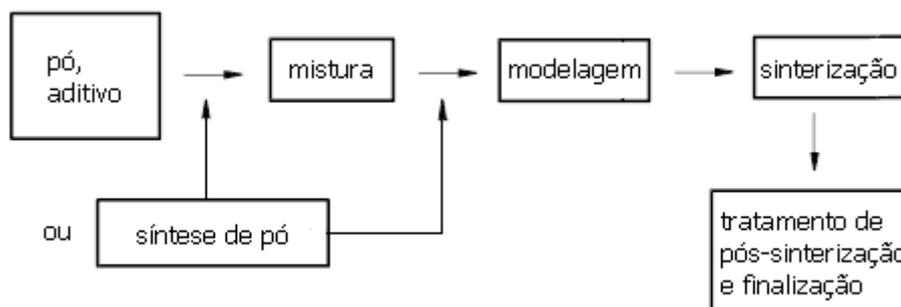


Figura 2.5 Padrão de fabricação geral das partes sinterizadas. [2]

2. *sinterização por fase líquida*: ocorre quando uma fase líquida está presente no pó compactado durante a sinterização [2].

Ao contrário da sinterização no estado sólido, a sinterização por fase líquida permite fácil controle micro-estrutural. No entanto, algumas propriedades importantes, como mecânicas, ficam comprometidas.

Baseadas nas categorias citadas acima, outras técnicas também foram desenvolvidas, como:

1. *sinterização de fase líquida transiente*: é a combinação dos dois processos anteriores, consistindo na formação de uma fase líquida no pó compactado em um estágio inicial da sinterização, mas esse líquido desaparece como produto do processo de sinterização e a densificação é completada no estado sólido;
2. *sinterização de fluxo viscoso*: ocorre quando a fração de volume do líquido é suficientemente elevada, de modo que a densificação total do pó compactado pode ser alcançada por um fluxo viscoso da mistura de grão-líquido, sem ter qualquer alteração da forma do grão durante o processo de densificação [2].

Os parâmetros que determinam tanto a sinterabilidade quanto as propriedades estrutural e micro-estrutural de um pó compactado são classificados em:

1. *variáveis de matéria-prima*: envolvem a composição química do pó compactado, além da sua forma, da sua distribuição de tamanho e do seu grau de aglomeração, dentre outros fatores;
2. *variáveis de processo*: são parâmetros, tais como temperatura, tempo, clima, pressão e taxa de aquecimento e esfriamento [2].

É importante mencionar que as variáveis de matéria-prima dependem, ainda, da homogeneidade da mistura dos pós (caso o material compactado tenha mais de um tipo de pó), principal fator da qualidade do processo de sinterização. Tal homogeneidade é conseguida através da moagem mecânica. Para otimizar a homogeneidade da mistura, processos químicos têm sido desenvolvidos, como o *método de co-precipitação* [3, 50]. Essa técnica consiste na produção de uma mistura homogênea de precipitados em soluções com pH controlado.

Quanto às variáveis de processo, efeitos da atmosfera de sinterização e pressão precisam de um controle mais intenso. Para isso, técnicas adicionadas aos processos de sinterização vêm sendo desenvolvidas, como a *queima rápida* e a *prensagem a quente*, respectivamente [2]. Enquanto a primeira consiste no disparo rápido da taxa de aquecimento até alcançar a temperatura de sinterização (ou superior a essa), o que aumenta a densificação, suprimindo o crescimento de grão, a segunda é usada para prensar um pó em alta temperatura, com pressão moderada [2].

A escolha de um determinado processo de síntese depende da aplicação do produto obtido. Nesse contexto, muitos métodos são usados na preparação dos óxidos do tipo perovskita. Os métodos clássicos são:

1. *síntese de mistura óxido equimolecular*: requer tratamento térmico em alta temperatura (1300-1500 K) para a reação no estado sólido ocorrer, resultando na formação de agregação grosseira;
2. *síntese de decomposição óxido equimolecular*: exige tratamento térmico em baixa temperatura (abaixo de 1100 K) para a reação no estado sólido ocorrer [50].

O primeiro método, também chamado de *reação no estado sólido*, é uma reação entre sólidos, ou seja, tanto os materiais iniciais quanto aqueles produzidos pela reação são sólidos [52]. A reação ocorre entre as redes cristalinas regulares, onde o movimento cinético das moléculas dos reagentes é muito restrito e depende dos defeitos da rede [53]. Sendo assim, esse método consiste em uma transformação de fase. Isso permite que a nucleação e o crescimento dos grãos sigam princípios semelhantes, como, por exemplo, o processo de difusão de íons. Durante a reação, a interação ocorre apenas em pontos de contato entre as fases reagentes. Sendo assim, a reação depende tanto do tamanho das partículas quanto da distribuição delas. Como consequência, ocorre o crescimento de poros entre as partículas, como mostra a **Figura 2.6** [54]. Como conclusão, na síntese de reação no estado sólido, o tamanho dos grãos não alcança escalas nanométricas, devido à difusão da reação entre os sólidos.

Outras rotas de síntese para a produção de óxidos de perovskitas vêm sendo desenvolvidas. Para aplicações catalíticas, que dependem da adsorção superficial de espécies gasosas, métodos

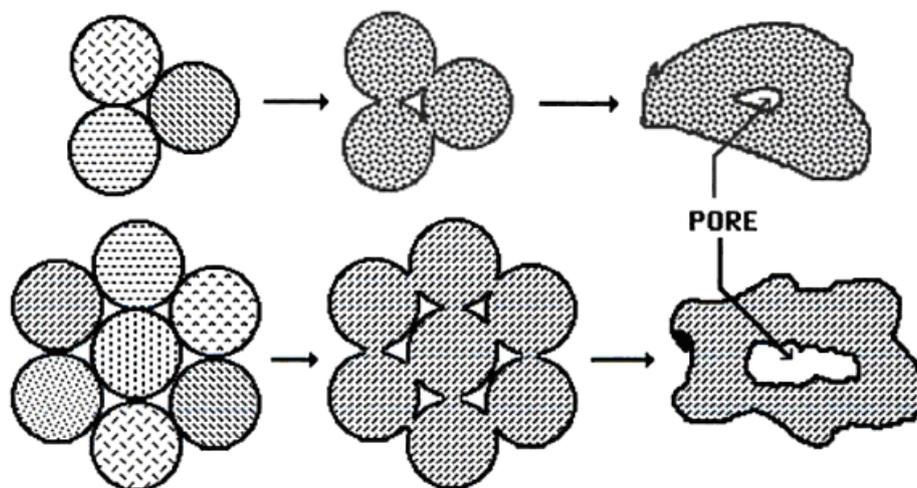


Figura 2.6 Seqüência do desenvolvimento de poros durante a reação no estado sólido.

baseados ou na sinterização por fase líquida ou na associação dos dois processos são as mais empregados. Esses métodos proporcionam um elevado grau de pureza, estequiometria controlada, cristalinidade e uma distribuição de tamanho de partícula mais homogênea [50]. Dentre essas, tem-se:

1. *síntese hidrotérmica*: refere-se a síntese de produtos químicos reações de substâncias em uma solução selada aquecida acima da temperatura e pressão ambiente, à base de água, capaz de produzir partículas de tamanho uniforme, submícron e esférica de alta pureza;
2. *processo sol-gel*: consiste na conversão de uma solução de compostos metálicos ou de uma suspensão de várias partículas finas em um líquido (referido como o sol) em uma massa fortemente viscosa (o gel), resultando em um material cerâmico poroso;
3. *pirólise polimérica*: refere-se à decomposição pirolítica de compostos de polímeros metal-orgânico, chamados de polímeros pré-cerâmicos, para produzir cerâmica [3, 55].

As duas últimas rotas de síntese precisam de *precursores líquidos*, ou seja, de uma solução de compostos metálicos para ser convertido em corpo sólido. Tais precursores possuem custo elevado e necessita de muito cuidado na sua mistura para se obter a estequiometria desejada.

2.2.2.3 Propriedades físicas

As propriedades físicas de um material cerâmico estão intimamente ligadas:

1. a sua micro-estrutura: referindo-se a natureza, quantidade e distribuição das fases ou dos

elementos estruturais, o que determina, por exemplo, a constante dielétrica e a condutividade elétrica;

2. e a sua estrutura atômica: referindo-se a sua natureza intrínseca, como ponto de fusão, coeficiente de dilatação térmica, se o material é magnético, ferroelétrico ou semicondutor [3].

Dessa forma, para uma dada aplicação, um dos parâmetros estruturais citados acima pode ser de particular importância. No entanto, tudo deve ser levado em consideração, pois o que normalmente existe é uma combinação desses parâmetros.

Os óxidos do tipo perovskita apresentam propriedades físicas como:

1. *ferromagnetismo* ($SrRuO_3$);
2. *ferromagnetismo fraco* ($LaFeO_3$);
3. *supercondutividade* ($SrTiO_3$);
4. *grande condutividade térmica* ($LaCoO_3$);
5. *transições metal-isolante* ($LaCoO_3$);
6. *fluorescência compatível com a ação do laser* ($LaAlO_3 : Nd$);
7. *propriedades de transporte de interesse para potência termoelétrica de alta temperatura* (La_2CuO_4);
8. *adsorção de gases* ($LnFeO_3$, $Ln = \text{lantanídeo}$) [49, 50].

Dentre as citadas, aquelas de interesse para esse trabalho são as propriedades elétricas e de adsorção, por terem relação entre si no mecanismo de funcionamento de sensores de gás. Essas duas propriedades estão relacionadas tanto a estrutura atômica quanto a micro-estrutura.

A explicação para as propriedades de transporte está na compreensão do comportamento dos elétrons em materiais sólidos. Os elétrons em cristais estão dispostos em *bandas de energia* separadas por *bandas proibidas*, isto é, energias que os elétrons não podem assumir [56].

As bandas de energia das perovskitas apresentam um comportamento incomum com relação a outros materiais cerâmicos, pois possuem um caráter bidimensional, que leva a uma estrutura única em parâmetros físicos, tais como a densidade de estados, superfície de Fermi, função dielétrica, espectro de fônons e espectros de fotoemissão [49].

De acordo com o modelo iônico dos óxidos do tipo perovskita, quando os íons têm a configuração eletrônica totalmente preenchida, então, o material é um *isolante*. Nesse caso, os estados p estão completamente preenchidos, enquanto os estados d estão completamente vazios. Ou seja, as *bandas de valência* estão completamente preenchidas, enquanto as *bandas de condução* estão totalmente vazias. No entanto, se o íon B retém elétrons no orbital d , então, a perovskita pode ser um condutor metálico. Materiais metálicos e semicondutores têm os estados d parcialmente cheios. A banda de condução de perovskitas metálicas possui um elétron por célula unitária.

As propriedades elétricas das perovskitas, no entanto, apresentam muitas variações, pois podem ser alteradas de uma maneira controlada, substituindo um dos íons nos sítios A ou B ou desviando-se da estequiometria ideal [49]. Isso ocorre porque o comportamento elétrico depende dos elétrons mais externos, que podem ser localizados em sítios atômicos específicos ou podem ser deslocalizados.

Como exemplo, as perovskitas isolantes podem tornar-se semicondutoras ou metálicas por vários meios, dentre esses, dopando controladamente um dos sítios dos cátions (A ou B) ou produzindo vacâncias de oxigênio. Uma forma de produzi-las é expor o material em uma atmosfera de hidrogênio, aquecendo esse sólido. Isso torna o material uma *perovskita isolante reduzida*, porque as vacâncias produzidas, nesse caso, atuam como centros doadores de elétrons ao material [49, 57]. Dessa forma, perovskitas isolantes reduzidas são semicondutores tipo- n , com nível de Fermi muito próximo à parte inferior da banda de condução.

A exposição da superfície de um material a uma determinada atmosfera proporciona o aparecimento do fenômeno de adsorção. Em termos gerais, a adsorção é um processo de interfaces, onde uma molécula, o *adsorvato/adsorbato*, forma uma ligação com a superfície, o *adsorvente*. Quando a molécula adsorve na superfície sem se decompor, a adsorção é considerada associativa; caso contrário, é chamada de *dissociativa*. Essa interação é um processo exotérmico, cujo calor envolvido, *calor de adsorção*, está diretamente relacionado ao tipo de ligação do adsorvato com a superfície e com a interação lateral entre as espécies adsorvidas.

Para esse trabalho, apenas a interação entre a interface gás/sólido será tratada.

Ao se tratar de um sólido, a adsorção depende da existência de um campo de força na sua superfície, que reduz a energia potencial de uma molécula adsorvida inferior àquela da fase fluida ambiente [31]. Dependendo da natureza das forças de superfície, a adsorção é classificada como:

1. *física (fisissorção)*: a interação entre a molécula adsorvida e a superfície não é forte, constituída pelas forças de van der Waals, que podem ser importante (ou dominante) para adsorventes polares;

2. *química (quimissorção)*: a interação entre a molécula adsorvida e a superfície é muito mais forte e envolve um elevado grau ou de transferência ou de compartilhamento de elétrons, como ocorre na formação de uma ligação química [31].

A **Tabela 2.1** [31] mostra as características dos dois tipos de adsorção. Observa-se que enquanto na quimissorção ocorre a adsorção de monocamadas, a fisissorção é de multicamadas. Isso revela que, em sólidos microporosos, a capacidade máxima de adsorção física corresponde ao volume de microporos específicos, que, geralmente, é muito maior do que a cobertura de monocamada. Outro parâmetro importante a ser notado é que as energias de adsorção na quimissorção são substancialmente superiores às da fisissorção. Por outro lado, é importante mencionar que a energia de adsorção, mesmo para um cristal perfeito, difere de uma face para outra, devido às *imperfeições de superfície* do sólido [6]. Essas imperfeições são provenientes do hábito do cristal, que depende da proporção de cristal nas diferentes faces. Isso depende de como o cristal foi produzido. Adicionalmente, a energia de adsorção também depende de *defeitos pontuais* no cristal. Um defeito pontual, por exemplo, é uma vacância de um ou mais íons, conforme ilustra a **Figura 2.7** [6]. A presença de imperfeições e de defeitos produz uma heterogeneidade da energia potencial da superfície. E, assim, o estado da superfície é agora melhor considerado em termos de distribuição de energias dos sítios.

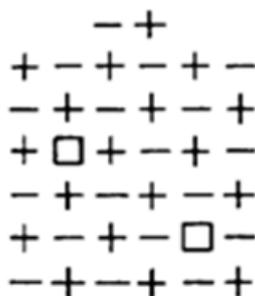


Figura 2.7 Pontos de defeitos em um cristal proveniente de vacâncias de um mais ou mais íons. [6]

As propriedades catalíticas das perovskitas estão diretamente ligadas à presença dos íons do metal de transição, que, na superfície, muitas vezes, possuem um número menor de oxigênios da sua coordenação octaédrica [49]. Conseqüentemente, esses íons fornecem sítios ativos para a adsorção de moléculas da atmosfera. Isso possibilita que o íon do metal de transição atinja o seu número normal de ligantes, pois a simetria dos orbitais d favorece a interação tanto dos estados ligantes quanto dos antiligantes da maioria das moléculas.

A quimissorção de uma ou mais moléculas da atmosfera forma um complexo de superfície. Geralmente, esse complexo é um precursor para uma reação catalisada, pois facilita os proces-

Tabela 2.1 Comparação entre as adsorções física e química [31].

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (1,0 a 1,5 vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (> 1,5 vezes o calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Apenas monocamada
Não há disassociação de espécies adsorvidas	Pode envolver disassociação
Significativa apenas a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperaturas
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons, embora seja possível ocorrer polarização de sorbato	Transferência de elétrons levando a formação de vínculo entre o sorbato e a superfície

tos de transferência de carga. Assim, o íon catalisador age como um intermediário para aceitar (doar) elétrons dos reagentes (ou seja, da atmosfera) e para doar (aceitar) os elétrons para o produto. Vale lembrar que a transferência de carga também é possível ocorrer através do íon do metal de transição.

2.2.2.4 A família $TRFeO_3$

Óxidos complexos que contém íon de ferro trivalente como componente principal são, geralmente, chamados de *ferritas* e apresentam propriedade ferromagnética [58]. Por isso, essas cerâmicas são largamente encontradas em aplicações na indústria, como magnetos permanentes e mídia de gravação [50]. Em geral, em temperatura ambiente, a resistividade das ferritas está entre 10^{-1} a $10^6 \Omega m$, muitas ordens de magnitude maior do que as ligas ferromagnéticas mais resistivas ($8 \times 10^{-7} \Omega m$) [59].

A fórmula geral para ferritas do tipo perovskita é $AFeO_3$, onde *A* é ou uma terra rara ou

um dos íons: Y^{3+} , La^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} [60]. Como possuem estrutura ortorrômbica, são também chamadas de *ortoferritas*.

Existe uma forte correlação entre as propriedades elétricas e magnéticas das perovskitas, porque elétrons localizados podem transportar um momento espontâneo [50]. Assim, perovskitas de terras raras contendo íons de metal de transição mostram propriedades elétricas muito diferentes. No caso das ortoferritas de terras raras, o mecanismo de condução é de um semicondutor, sob determinadas condições, assumindo características do tipo-*p* ou do tipo-*n*. Esse mecanismo de condução está associado aos elétrons *d* localizados, que possuem um momento espontâneo fraco [61].

Compostos do tipo $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) são largamente estudados, devido as suas propriedades tanto sensoriais a gases tóxicos e inflamáveis e a vapores orgânicos [10, 42, 7, 9, 62, 63] quanto magnéticas [64]. Esses compostos são propostos como sensores de alta temperatura, usados em atmosferas quimicamente agressivas ou de combustão, devido a sua estabilidade nessas condições. As suas propriedades sensoriais são discutidas na próxima seção.

2.2.3 Sensores de gases

Todo material com propriedade sensorial deve apresentar duas funções básicas:

1. *receptor*: responsável pela identificação da substância química;
2. *transdutor*: responsável pela tradução do sinal químico em um sinal de saída [65].

Sensores de gases de estado sólido apresentam a função de receptor exercida ou por adsorção inicial de oxigênio na superfície ou por dopagem dos sítios iônicos. A sensibilidade e a seletividade estão relacionadas com essa função do material.

Por sua vez, a transdução em sensores de estado sólido é realizada através da microestrutura do sólido, pois as partículas estão ligadas uma a outra por meio de pescoços ou contornos de grão. O movimento dos elétrons ocorre de duas maneiras, dependendo dessas formas de contato entre as partículas. Enquanto no primeiro contato, esse movimento é realizado através de canais de "empescoçamento", definidos pela espessura da camada de imperfeições do cristal, no segundo, é realizado através das barreiras de potencial, cuja mudança na sua altura leva a mudanças na resistência do material. Independente da forma de contato, o fenômeno de transporte dos elétrons é influenciado pela adsorção das moléculas gasosas.

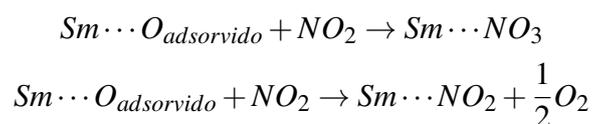
O princípio do mecanismo de adsorção em sensores de gás semicondutores, bem como os principais parâmetros e as sínteses mais usadas para a sua produção estão descritos nas subseções a seguir.

2.2.3.1 Princípio de adsorção

Sensores semicondutores são baseados na adsorção de gases¹ na superfície, produzindo uma mudança da condutividade. Inicialmente, o oxigênio na atmosfera adsorve na superfície do material e extrai elétrons da banda de condução, por causa da forte eletronegatividade do átomo de oxigênio [10, 66, 67]. Isso produz oxigênio quimissorvido na superfície e eleva a resistência do semicondutor. Quando o material está na presença da concentração de gás¹, ocorrem processos de reações ou com o oxigênio adsorvido ou com a própria superfície do semicondutor, ou com ambos. O sensor terá características de um semicondutor tipo-*n* quando sua resistividade aumenta, na presença de um gás¹ de oxidação, ou quando diminui, se o gás¹ for de redução²; enquanto o inverso vale se o sensor apresentar um comportamento de um semicondutor tipo-*p* [10, 66, 67, 68, 69]. O aumento de resistividade se deve ao fato que os elétrons são capturados pelo gás¹ de oxidação, enquanto a diminuição é devido à transferência eletrônica para a banda de condução quando o gás¹ é de redução. Essa dinâmica de mudança de resistividade também é influenciada pela concentração do gás¹ teste.

Observa-se, portanto, que tanto a quimissorção quanto a fisissorção são importantes para o mecanismo de funcionamento de sensores de gás¹ de estado sólido. A oxidação aumenta o grau de polaridade da superfície do adsorvato [31]. Com adsorventes apolares, as forças de van der Waals são dominantes e a afinidade relativa é determinada tanto pelo tamanho e polarizabilidade das moléculas do adsorvato quanto pelas dimensões dos poros do sólido.

Compostos do tipo $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) são materiais sensíveis a diversos gases, apresentando característica de um semicondutor tipo-*p* quando expostos a gases redutores [10, 69]. As características de superfície estão relacionadas a esse mecanismo de condução. Como exemplo, a **Figura 2.8** [7] ilustra as estruturas do cristal e da superfície do sistema $SmFeO_3$, que é sensível ao NO_2 em 300 e 350°C. O número de coordenação de Sm é 9 e 4 no cristal e na superfície, respectivamente. O plano indicado na figura é o (-100). Para o íon samário posicionado na primeira camada da superfície, enquanto alguns íons oxigênio coordenados com Sm também interagem com o íon Fe , outros não interagem com esse metal de transição. Sabe-se que o O_{rede} e o $O_{adsorvido}$ estão relacionados com a primeira e a última camada de oxigênio, respectivamente. A primeira camada de oxigênio não reage com NO_2 , mas a última reage e permuta com NO_2 da seguinte forma:



¹válido também para vapor

²Vapores de combustíveis apresentam comportamento semelhante ao dos gases redutores [10]

[7]. A afinidade eletrônica de NO_2 é maior do que a do oxigênio e a formação do íon NO^3- , que interagiu com o cátion, é esperada. A adsorção de NO_2 contribui com o aumento da condutividade. Como o O_{rede} não afeta a formação de portadores significativos, apenas os sítios de buracos e de $O_{adsorvido}$ interagem com NO_2 . Isso dará origem ao aumento da concentração de portadores.

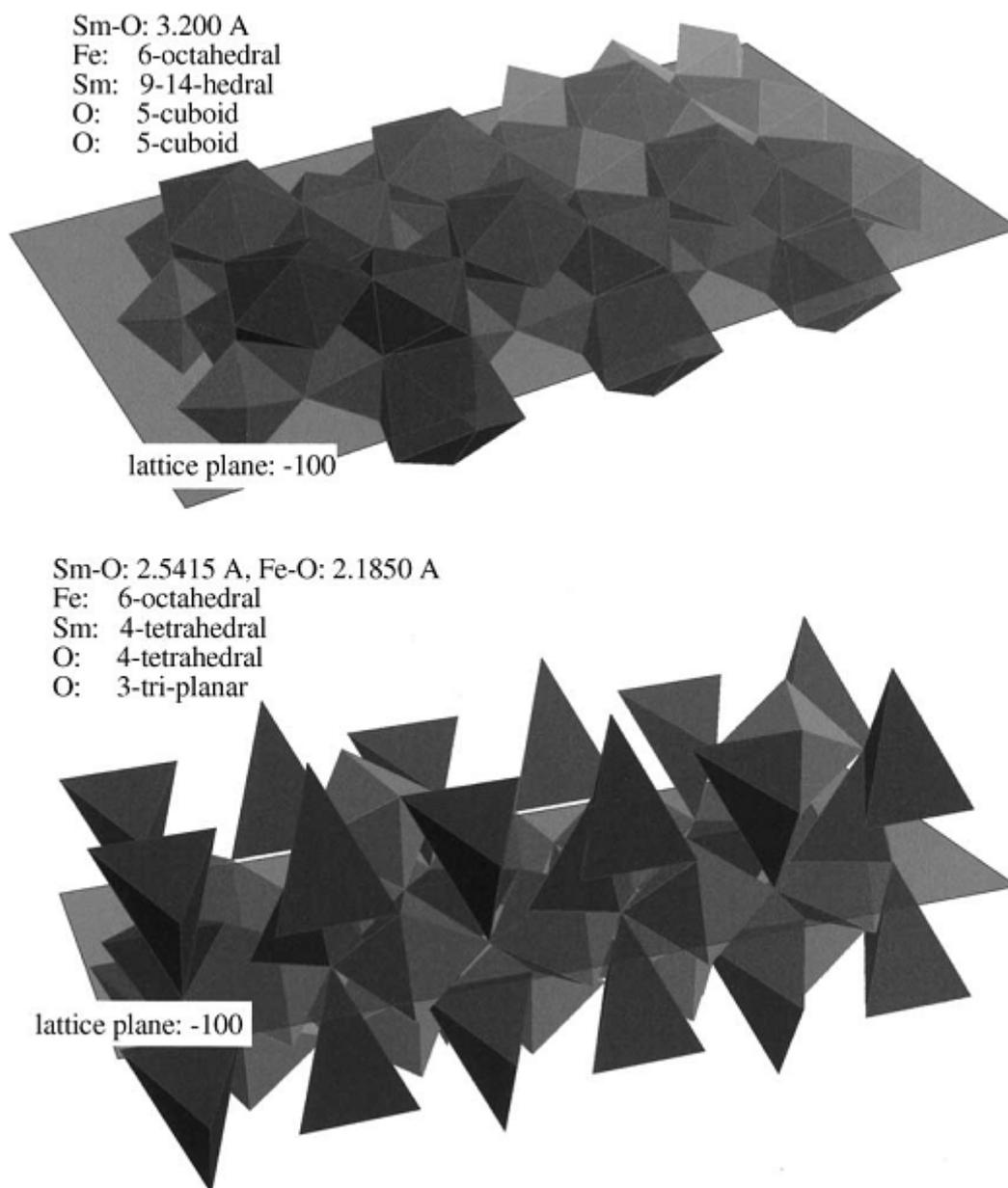


Figura 2.8 Estruturas cristalinas do $SmFeO_3$ (Pnma) quando o número de coordenação é 9 (superior) e 4 (inferior). Os defeitos dos sítios de Fe são detectados na superfície. [7]

2.2.3.2 Parâmetros importantes

O desempenho de materiais sensores de gás está baseado na estabilidade de suas partículas, na sua microestrutura, nas possíveis modificações nos sítios de adsorção e nas variações composicionais. Por isso, óxidos do tipo perovskita têm sido largamente estudados para essa finalidade.

A aplicação de óxidos do tipo perovskita na área de catálise heterogênea requer materiais com uma rede porosa bem desenvolvida. Isso está relacionado às propriedades de superfície, dependendo da relação entre a área específica e a porosidade de amostras em pó. Assim, a morfologia do material sólido necessita de tamanhos de grãos menores e tamanho de poros maiores. Isso porque quando o tamanho do grão (ou partícula) diminui, a percentagem de átomos residindo na superfície aumenta [70]. Como já discutido, superfície de átomos/íons são esperados para ser mais reativos do que o volume, equivalente a um resultado de insaturação coordenativa. Dessa forma, o efeito de tamanho de partícula (ou grão) é importante, pois a razão volume/superfície é maior quanto menor for a partícula (ou grão). A literatura, ainda, reporta a influência do cristalito com a sensibilidade, que diminui com o aumento do tamanho do cristalito [65].

Para obtenção de tais características de superfície, os métodos usados para a produção de sensores de gás são aqueles também usados para produzir sólidos com finalidades catalíticas. Os mais citados na literatura são sol-gel, com o uso de ácido cítrico [10, 69], co-precipitação [71, 72] e pirólise [73, 74], já discutidos. A síntese por reação no estado sólido é usado na produção de filmes finos, por permitir um controle maior do tamanho da área específica e da porosidade do material [44].

As **Figuras 2.9-2.10** [8] mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os compostos $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu$), produzido pelo método assistido do surfactante catiônico CTAB. De acordo com as micrografias, a distribuição do tamanho dos grãos é irregular, tipicamente, menores que $1 \mu m$, não bem definidos.

A *temperatura de operação* (ou *temperatura de trabalho*) tem grande influência na sensibilidade do material ao gás. Isso ocorre porque sensores baseados em semicondutores têm comportamento de um isolante em temperatura ambiente. Dessa forma, o aquecimento indireto é necessário para que mais portadores ocupem a banda de condução. A **Figura 2.10** mostra a sensibilidade em função da temperatura para os compostos $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$), produzidos por diferentes métodos.

De acordo com a **Figura 2.11a** [9], os filmes finos de $SmFeO_3$, preparados por decomposição térmica, mostraram uma maior sensibilidade a CO em $400^\circ C$, enquanto que amostras

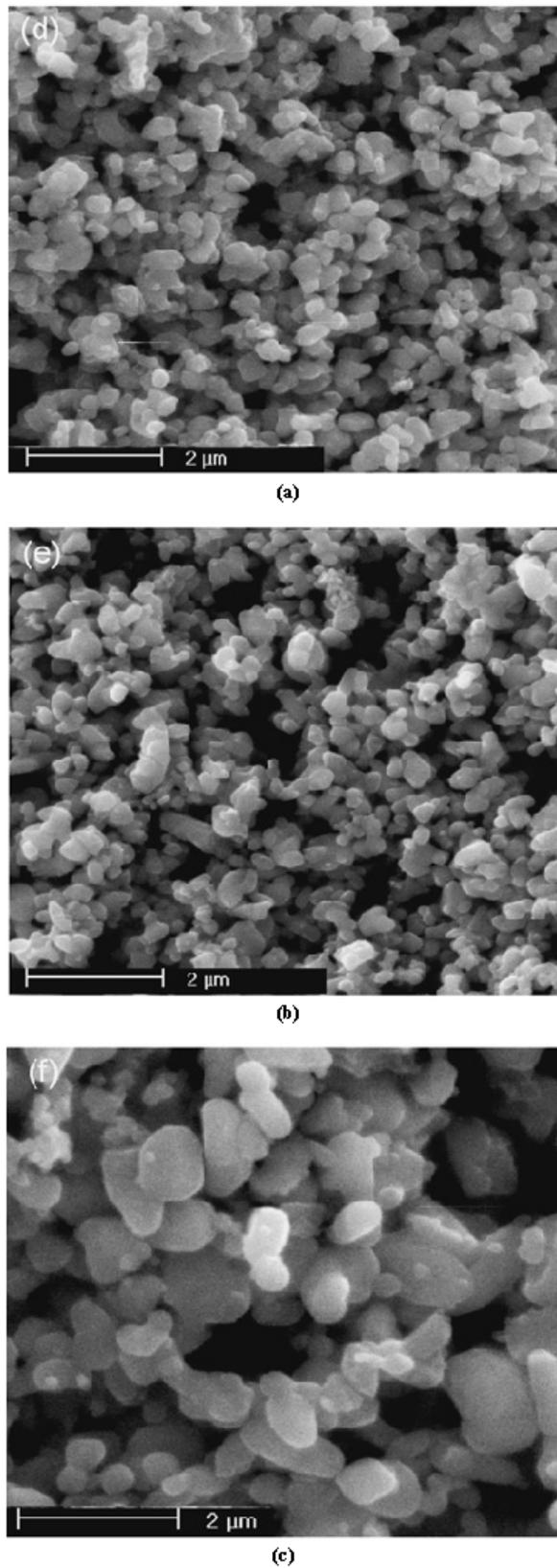


Figura 2.9 Micrografias MEV das superfícies da fratura (a) antes e (b) depois de operar em 265°C durante 15 dias com $SmFeO_3$ preparado usando concentração de CTAB de 0,08 M. (c) Micrografia da superfície para o $SmFeO_3$ preparado sem CTAB. [8]

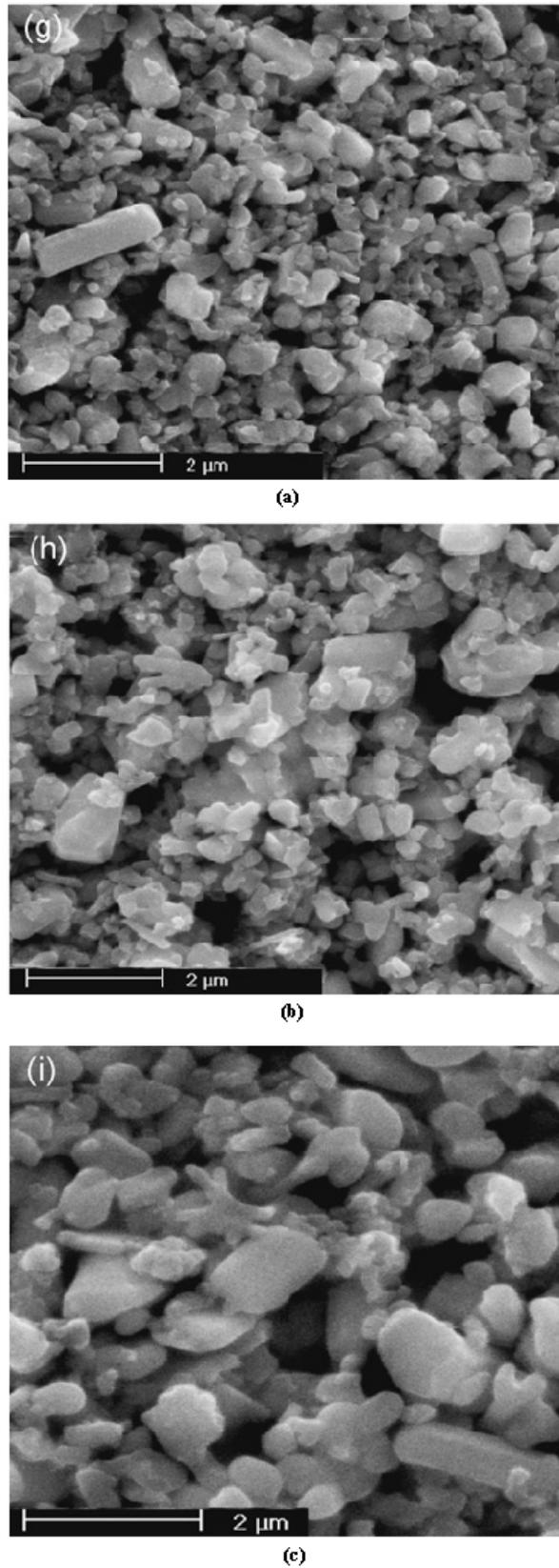
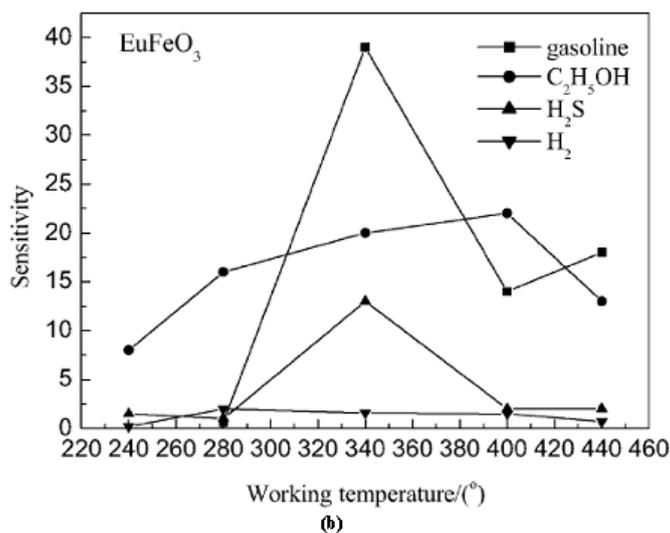
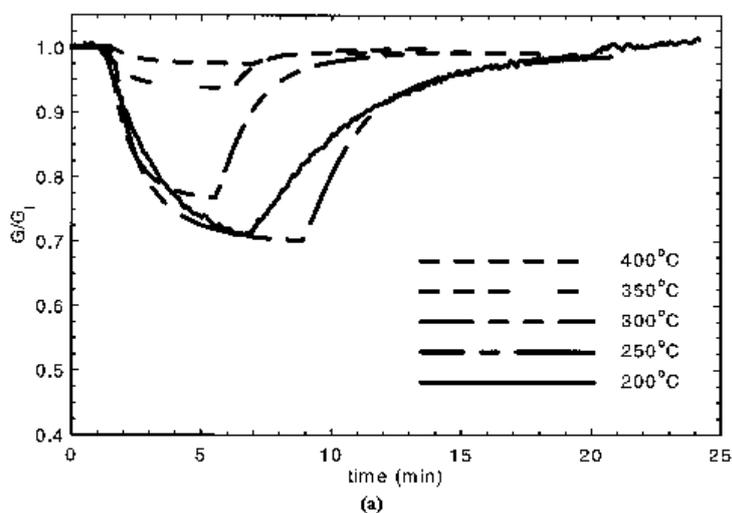


Figura 2.10 Micrografias MEV das superfícies da fratura (a) antes e (b) depois de operar em 265°C durante 15 dias com $EuFeO_3$ preparado usando concentração de CTAB de 0,08 M. (c) Micrografia da superfície para o $EuFeO_3$ preparado sem CTAB. [8]

de EuFeO_3 e GdFeO_3 , preparados por sol-gel, apresentaram alta sensibilidade à gasolina em 340°C (**Figuras 2.11b-2.11c**) [10].

O tempo de resposta à presença do gás também é um indicador de desempenho da propriedade sensorial de um material. A dinâmica desse parâmetro está associada à temperatura de operação. A **Figura 2.12** [11] mostra as curvas de tempo de resposta para o composto $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Observa-se que, ao expor o material ao gás ozônio, a condutividade aumentou e alcançou um estado estável em 20 min. Para $x = 0$, ou seja, para o composto SmFeO_3 , a recuperação foi mais lenta em 250°C . Por outro lado, em 290°C , a restauração completa foi obtida dentro de 20 min, após o fluxo de ar. Isso foi devido à taxa de dessorção de ozônio na superfície do óxido que foi ampliada com o aumento da temperatura.



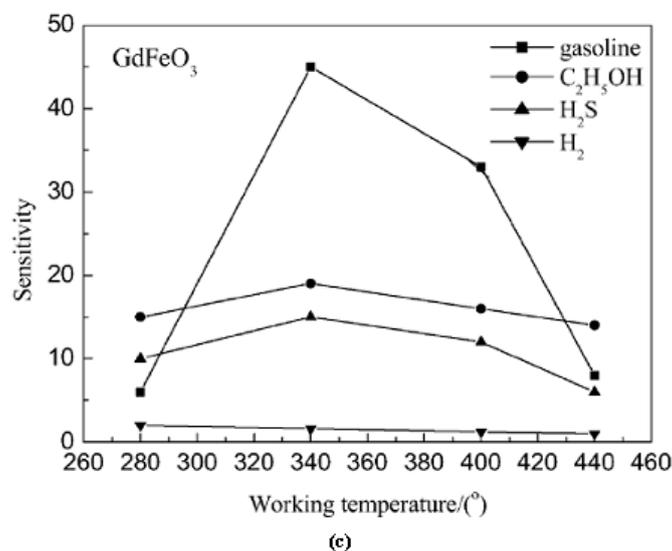


Figura 2.11 Sensibilidade em função da temperatura para: (a) $SmFeO_3$ (resposta a CO, 100 ppm em ar seco) [9]; (b) $EuFeO_3$ (maior resposta a gasolina, 50 ppm em ar) (c) $GdFeO_3$ (maior resposta a gasolina, 50 ppm em ar) [10].

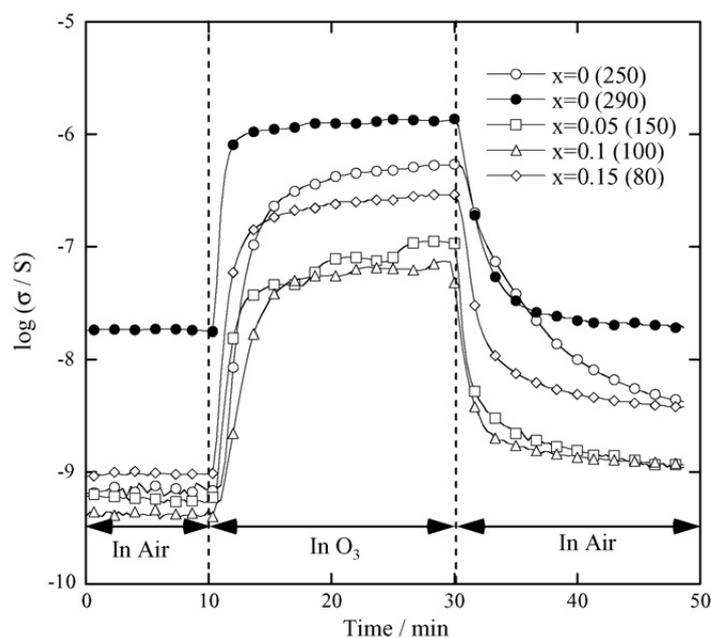


Figura 2.12 Curvas de resposta transiente dos sensores $SmFe_{1-x}Co_xO_3$, com $x = 0; 0,05; 0,1$ e $0,15$, observados nas atmosferas de ar e $0,4$ ppm de O_3 , dinamizadas a cada 20min. As temperaturas de operação estão citadas em parênteses [11].

2.2.4 Conclusão

Observa-se, portanto, que as perovskitas são atrativas como sistemas catalíticos, porque são altamente estáveis em alta temperatura e em ambiente químico agressivo. (O termo alta

temperatura tem a temperatura ambiente como referência.) Adicionalmente, as perovskitas formam uma grande classe de compostos similares, cujas propriedades eletrônicas podem ter variações controladas.

No caso de perovskitas semicondutoras, as propriedades catalíticas e sensoriais estão fortemente relacionadas. Tanto a primeira quanto a segunda propriedade estão condicionadas à adsorção superficial de moléculas gasosas. Enquanto a atividade catalítica depende da formação de sítios ativos, a sensibilidade depende do tamanho da camada de imperfeições do cristal. Assim, o controle desses parâmetros é fundamental para se obter a funcionalidade desejada do material, com um maior desempenho.

Desde que as propriedades sensoriais estão relacionadas com a função de transdução, houve a necessidade de construir um sistema de caracterização desse material, baseado no seu sinal de saída. Como há mudanças na condutividade do material sensor, tal sistema de caracterização é baseado em medidas de resistividade. A seção a seguir descreve toda a fundamentação teórica para o projeto e a construção desse sistema.

2.3 Sistema de caracterização de sensores de gás

2.3.1 Introdução

O desenvolvimento do sistema de caracterização teve início após a definição da atmosfera teste, escolhida para ser de vapores de combustíveis. O projeto e a construção desse sistema foram a segunda etapa do trabalho. No entanto, todo o planejamento aconteceu em paralelo à etapa de sinterização das amostras, devido a sua complexidade.

Inúmeros aparatos de caracterização de sensores de gases¹ são desenvolvidos [75, 76, 77, 78]. Esse tipo de sistema de caracterização está sujeito a deficiências que prejudicam a confiabilidade dos resultados. Seu desenvolvimento requer muito conhecimento do tipo de gás¹ envolvido. Válvulas e conexões inadequadas ao tipo de gás¹ a ser caracterizado compromete todo o sistema. Outras deficiências como a falta de controle da pressão total do gás¹ no interior da *câmara teste* (ou *câmara de processos*), ausência de um sistema de mistura dos gases¹ e câmaras testes com volumes muito grandes (acima de 20 L) prejudicam a determinação da fugacidade do gás¹, a determinação de interferentes e a reprodutibilidade do sensor, respectivamente [75].

A finalidade de um sistema de caracterização de sensores de gás¹ é medir a resistência

¹também válido para vapores

elétrica dos sensores com e sem atmosfera gasosa¹. Com as medidas da resistência, são analisadas:

1. a *sensibilidade*: razão entre a resistência elétrica da amostra com a mistura gás (ou vapor) teste/ar e a resistência elétrica da amostra no ar, ou seja,

$$S = \frac{R_{g(v)/ar}}{R_{ar}} \quad (2.5)$$

1. a *seletividade*: razão entre a sensibilidade de um gás (ou vapor) *A* e um gás (ou vapor) *B*, isto é,

$$s = \frac{S_A}{S_B} \quad (2.6)$$

[10]. Enquanto a sensibilidade é a detecção de concentração de gases¹ a nível de *ppm* (partes por milhão), a seletividade é a detecção de gases¹ específicos em um ambiente de mistura gasosa¹.

Dentre essas duas análises, a mais difícil é estabelecer a seletividade de um sensor para gases¹ específicos, por depender de muitos parâmetros, tais como mecanismos de adsorção e de co-adsorção de gases¹, cinética de reação de superfície e transferência de elétrons para a (ou da) banda de condução do semicondutor.

A sensibilidade, geralmente, é aprimorada ou dopando o sensor semicondutor, o que modifica a concentração de portadores e a mobilidade, ou por mudanças microestruturais, como a redução do tamanho de grão a escalas nanométricas.

Com a definição da atmosfera teste para esse trabalho, as **Equações 2.5-2.6** são analisadas para vapores orgânicos.

O desempenho dos sensores está sujeito a fatores como temperatura e vazão do gás¹. Sendo assim, a atmosfera deve ser controlada. No planejamento, cinco áreas foram cuidadosamente estudadas: atmosfera teste, aquisição de medida de resistência elétrica, controle de temperatura, sistema de vácuo e controle de fluxo de gás¹. Essas cinco áreas estão interligadas. As seções a seguir descrevem toda a fundamentação teórica de cada uma, respectivamente.

2.3.2 Combustíveis

Combustíveis são substâncias cuja combinação química com outra seja exotérmica [79]. Em geral, os constituintes do combustível reagem com o oxigênio, produzindo calor, chamas e gases. Essa reação química é chamada de *combustão* ou *queima*.

¹também válido para vapores

¹ou de vapor

A queima de um combustível é iniciada quando ele atinge determinados valores de temperaturas definidas. O *ponto de fulgor* é a menor temperatura na qual um combustível libera vapores o suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar [79, 80, 81, 82, 83, 84, 85]. Assim, a partir de uma fonte de ignição (faíscas, chamas abertas, superfícies quentes, eletricidade estática, etc.), a chama se propaga. No entanto, a chama não se mantém, devido à insuficiência de vapores. Por outro lado, a *temperatura de combustão* é aquela na qual os gases desprendidos do corpo combustível se inflamam e mantêm a combustão ao entrar em contato com uma fonte de ignição [80]. Já a *temperatura de ignição* (ou *auto-ignição*) é aquela mínima na qual o combustível irá queimar sem a presença de uma chama-piloto ou centelhamento, ou seja, inflama espontaneamente [79, 80, 81, 82, 83, 84, 85]. Quanto maiores os pontos de fulgor e de ignição, maior a dificuldade para entrar em combustão [81].

Adicionalmente, a concentração de combustível na presença do oxigênio (do ar atmosférico, por exemplo) também favorece o início de sua queima. Para que não seja iniciada, deve-se considerar os *limites de inflamabilidade* e os *limites de explosividade* do combustível no ar. Os primeiros são as concentrações de vapor ou gás no ar, abaixo ou acima das quais a propagação da chama não ocorre, ou seja, de não entrar em combustão [81]. Enquanto o *limite inferior de inflamabilidade* é a concentração mínima abaixo da qual a quantidade de vapor é muito pequena para queimar, o *limite superior de inflamabilidade* é aquela acima da qual essa quantidade de vapor é muito grande para isso. Esses limites são expressos em porcentagem por volume de vapor no ar. Por sua vez, o limite de explosividade está relacionado à resistência à compressão, ou seja, às concentrações da quantidade de vapor no ar, abaixo ou acima das quais ocorre a explosão.

Os combustíveis são classificados segundo o estado em que se apresentam na natureza:

- sólido: carvão, turva, lenha;
- líquido: petróleo;
- gasoso: gás natural [79].

Quase todos os combustíveis líquidos são derivados do petróleo. São os chamados *combustíveis fósseis*, por serem originados pela decomposição de materiais orgânicos [79]. O mais conhecido é a gasolina.

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos [86], cujos números de átomos de carbono variam entre quatro e doze. A estrutura química desses hidrocarbonetos influencia na tendência de causar detonação. Sendo assim, a classificação da gasolina é baseada no número de octanas (*índice de octanagem*), que indica o poder de detonação desse combustível. Como definição, a

octanagem é o índice de percentagem de isoctano (2,2,4 trimetilpentano) puro correspondente a 100 octanos [87]. Assim, 80 partes de octano misturado com 20 de heptano resulta em uma gasolina de 80 octanas. Quanto maior o índice de octano, menor é a tendência de detonação.

Quanto ao índice de aditivos, a gasolina comercializada atualmente no Brasil é classificada como *gasolina comum* (tipos A e C) e *gasolina premium* (tipos A e C) [88]. Essa última possui índice de octanagem maior que a primeira. A gasolina tipo A é também chamada de *gasolina pura*, por não conter aditivos e etanol anidro. Esse último é encontrado na gasolina tipo C, vendida nos postos, variando de 20 a 25% na composição do produto [89].

O etanol é um combustível produzido, principalmente, a partir da cana-de-açúcar, sendo classificado em *etanol anidro* e *etanol hidratado*, onde o primeiro é aquele que não contém água na sua composição. É adicionado à gasolina como forma de diminuir a emissão de poluentes no ar.

2.3.3 Medidas de resistividade elétrica em sólidos isotrópicos

Materiais isotrópicos são aqueles cujas propriedades elétricas são as mesmas em qualquer direção e, ainda, possuem características ôhmicas, ou seja, obedecem às leis de Ohm [12].

A *resistividade elétrica* é definida como:

$$\vec{E} = \rho \times \vec{J} \quad (2.7)$$

[90], onde:

- \vec{E} é o campo elétrico aplicado (em V/m);
- ρ é a resistividade elétrica (em Ωm);
- \vec{J} é a densidade de corrente elétrica (em A/m^2).

Enquanto a resistividade é a propriedade intrínseca de um material em se opor à passagem de corrente elétrica, a *resistência elétrica* é a oposição à passagem de corrente quando existe uma diferença de potencial aplicada. A resistência é definida pela *primeira lei de Ohm*:

$$i = \frac{V}{R} \quad (2.8)$$

[90], onde:

- i é a corrente elétrica (em A);

- V é a diferença de potencial ou tensão elétrica (em V);
- R é a resistência elétrica (em Ω).

Essas duas grandezas físicas estão relacionadas pela *segunda lei de Ohm*:

$$R = \rho \times \frac{L}{A} \quad (2.9)$$

[90], válida apenas para seção reta uniforme, onde:

- R é a resistência elétrica (em Ω);
- ρ é a resistividade (em Ωm);
- L é o comprimento do material (em m);
- A é a área da seção transversal do material (em m^2).

A *primeira lei de Ohm* nos revela que a corrente elétrica no interior do material varia de forma linear com a tensão aplicada e que a resistência é a constante de proporcionalidade entre essas duas grandezas, enquanto a *segunda lei de Ohm* nos mostra que a resistência depende das dimensões do material.

A literatura reporta que a medição da resistividade elétrica em sólidos pode ser realizada por vários métodos. Dentre esses, os mais usados são:

1. técnica de duas pontas;
2. método de quatro fios de Kelvin;
3. técnica de quatro pontas;
4. ponte de Wheatstone;
5. método de Van der Pauw;
6. método de pulsos.

Podemos determinar a resistividade *dc* (*direct current*) ou *ac* (*alternating current*), dependendo do tipo de excitação usada. Cada método enquadra-se em um perfil, de acordo com o tipo de material da amostra e com a sua finalidade. Independente da escolha, é sempre importante realizar as medidas em um ambiente com temperatura e umidade controladas. Sensores de

gás¹ cerâmicos, por serem porosos e espessos, são materiais higroscópicos, ou seja, absorvem água do meio ambiente; adicionalmente, são semicondutores. Assim, tal controle atmosférico é necessário para não afetar as propriedades termoelétricas e a resistividade das amostras, no caso da variação de temperatura e de umidade, respectivamente.

A presente seção traz uma explicação sucinta sobre cada método de medida de resistividade descrito acima, analisando os perfis em que cada um é enquadrado.

2.3.3.1 Técnica de duas pontas

A *técnica de duas pontas* é a mais simples de usar, mas é de difícil interpretação. O método consiste no conhecimento preciso das dimensões do material (**Figura 2.13** [12, 13]). A obtenção do valor da resistividade elétrica é feita de forma direta, medindo-se a diferença de potencial e a corrente que flui através da amostra, quando se aplica um campo elétrico *dc*. As **Figuras 2.13a-2.13b** [12, 13] mostram o arranjo esquemático para uma medida de resistividade usando a técnica de duas pontas. Observamos que cada ponta serve de prova de corrente e de voltagem. A resistência é calculada usando a *primeira lei de Ohm* (**Figura 2.13b** [13]):

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_W + 2R_C + R_{DUT} \quad (2.10)$$

[13], onde:

- R_W é a resistência elétrica do fio ou da ponta de prova (em Ω);
- R_C é a resistência elétrica de contato (em Ω);
- R_{DUT} é a resistência do dispositivo sob teste (em Ω).

Observa-se que o problema dessa técnica é o circuito divisor de tensão, envolvendo as resistências do fio (ou de dispersão) e do contato, que aparece. Além de serem envolvidas, essas resistências não podem ser calculadas exatamente. Portanto, a resistência da amostra também não pode ser calculada com precisão, medida experimentalmente. Por esse motivo, a técnica de duas pontas só é válida para materiais com alta resistividade, próxima de isolante.

¹ou de vapor

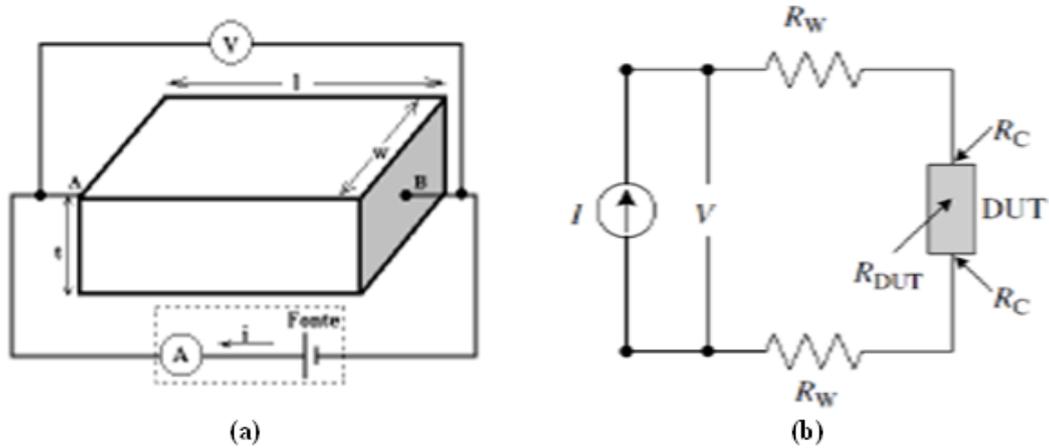


Figura 2.13 Circuito esquemático para medida de resistência pela técnica de duas pontas: (a) em um material de dimensões t , l e w [12]; (b) em um dispositivo [13].

2.3.3.2 Método de quatro fios de Kelvin

O método de quatro fios de Kelvin faz uso de um voltímetro e de um amperímetro [13, 91, 92, 93, 16], dispostos como mostra a **Figura 2.14** [13]. Dessa forma, pode-se eliminar a resistência de contato e efeitos de sonda do equipamento de medida [13, 91, 92, 93, 16], porque estamos medindo a queda de tensão em cima da resistência da carga (dispositivo ou material). A determinação dessa resistência também é feita com o uso da *primeira lei de Ohm*. Tendo essa medida e os valores da dimensão do material, obtém-se a resistividade elétrica.

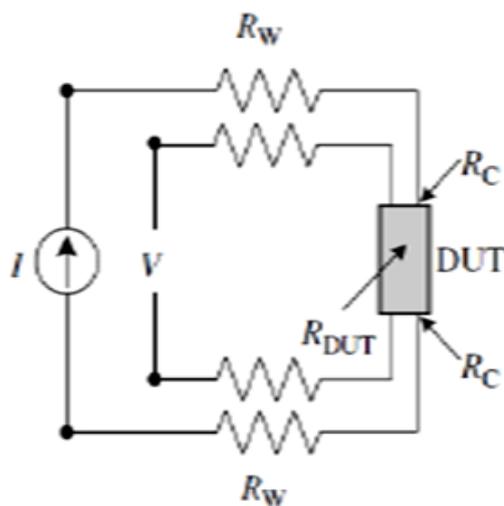


Figura 2.14 Circuito esquemático do método de quatro fios de Kelvin [13].

A explicação da eliminação das resistências parasitas é muito simples. A corrente gerada pela fonte de alimentação é muito maior do que aquela que circula no fio do voltímetro. Sendo assim, a resistência de contato se torna insignificante e o valor indicado pelo voltímetro é o valor da queda de tensão em cima, apenas, da carga. Qualquer queda de tensão que ocorre ao longo do fio onde circula a corrente da fonte não será medida pelo voltímetro. A corrente do voltímetro pode, ainda, ser reduzida ao mínimo, fazendo uso, por exemplo, de um sistema de *balanceamento nulo* (também chamado de *sistema de ligação em ponte*).

O método de quatro fios de Kelvin é ideal para se medir baixas resistências. Por isso, esse método também é usado em circuitos de teste de componentes passivos, para detectar ruídos provenientes de resistências parasitas em circuitos amplificadores de áudio [94].

2.3.3.3 Técnica de quatro pontas

A *técnica de quatro pontas* é baseada no método de quatro fios de Kelvin e foi primeiramente usada em medidas de resistividade em solo [13]. A técnica utiliza quatro pontas de prova, dispostas linearmente na amostra, de acordo com a **Figura 2.15** [14], que é a forma mais usada.

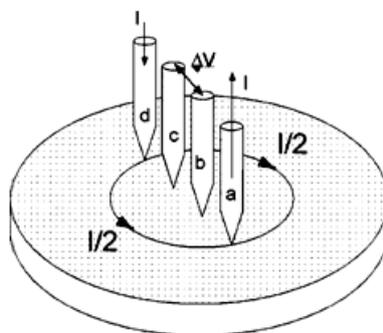


Figura 2.15 Esquema da técnica de quatro pontas [14].

Analogamente ao caso do método de quatro fios de Kelvin, as duas pontas de prova que transportam a corrente possuem as resistências de contato e de dispersão, mas o mesmo não acontece nas outras duas que medem a queda de potencial. Isso se deve ao fato que essa medição é realizada ou por um potenciômetro ou por um voltímetro de alta impedância [95], como também ocorre no método de Kelvin.

O método de quatro pontas é largamente usado para medir resistividade elétrica tanto em filmes finos [96] quanto em material espesso [97]. Quando camadas finas são caracterizadas, é introduzido o conceito de *resistividade por unidade de área* (ou *resistência de folha*). Para

camadas homogêneas, a resistividade de folha é dada, simplesmente, por:

$$R_s = F + \frac{V}{I} \quad (2.11)$$

[13, 98, 99], onde F é o *fator de correção* que envolve os problemas da geometria da amostra e da disposição das pontas de prova nesse material. Esse fator é dado por:

$$F = F_1 \times F_2 \times F_3 \quad (2.12)$$

[13, 98, 99], onde:

- F_1 corrige a espessura finita da amostra;
- F_2 corrige as dimensões laterais da amostra;
- F_3 corrige a posição das pontas de prova, com distâncias finitas, das margens da amostra.

Para amostras muito finas, cujas pontas estão muito longe da margem, F_2 e F_3 são iguais a um. Assim, a resistência de folha é dada por:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \quad (2.13)$$

[13, 98, 99]. Por outro lado, se a amostra é muito espessa, essa resistência é dada por:

$$R_b = t \times \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I}, \quad (2.14)$$

[13, 97, 98], onde t é a espessura do material. A resistência dada pela **Equação 2.14** é chamada de *resistência de volume*.

2.3.3.4 Ponte de Wheatstone

A *ponte de Wheatstone* também é conhecida como *ponte de impedância* [12, 32, 100, 25, 101] e faz uso de um medidor de equilíbrio (ou saldo) nulo para comparar duas voltagens. O circuito ponte é mostrado na **Figura 2.16** [15]. O método consiste em obter o valor de uma resistência desconhecida a partir de um conjunto de outras já conhecidas e tomadas como padrão. Geralmente, duas resistências estão fixas, uma é ajustável e a quarta é a incógnita (amostra), como mostra a **Figura 2.16a**. Entre os pontos **a** e **b** (**Figura 2.16b**) é conectado um galvanômetro como um indicador de corrente, com sensibilidade para medidas de até microampères. Quando houver diferença de potencial entre esses pontos, o galvanômetro acusará

a passagem de corrente, não importando o seu valor. Tal método é conhecido como *método de zero* [100].

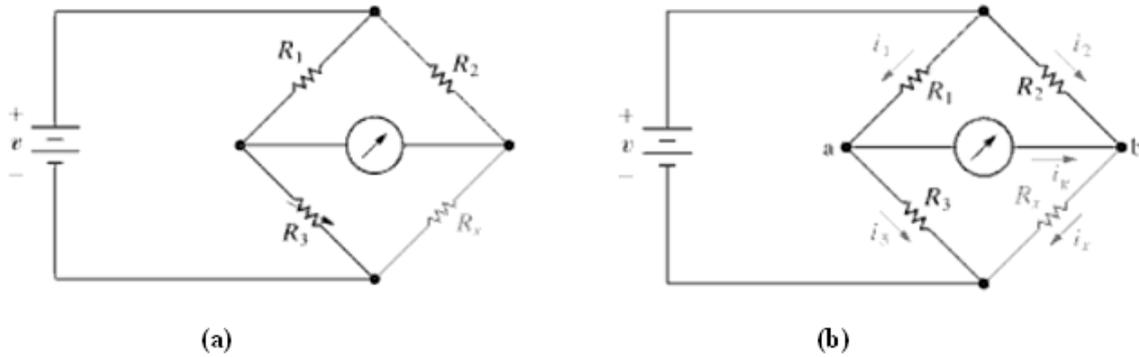


Figura 2.16 Circuito da ponte de Wheatstone: (a) configuração para determinação de resistências; (b) ponte equilibrada ($i_g = 0$) [15].

A ponte está em equilíbrio quando:

$$i_1 = i_3 \quad (2.15)$$

$$i_2 = i_x \quad (2.16)$$

[15]. Como consequência,

$$i_3 R_3 = i_x R_x \quad (2.17)$$

$$i_1 R_1 = i_2 R_2 \quad (2.18)$$

[16, 32, 100, 25, 101, 15]. Para que isso ocorra, a relação entre os resistores deve ser:

$$\frac{R_3}{R_1} = \frac{R_x}{R_2} \quad (2.19)$$

[16, 32, 100, 25, 101, 15]. Dessa forma, para qualquer tensão de entrada, a tensão na saída V_{ab} será sempre zero.

Freqüentemente, a ponte de Wheatstone é usada na condição de desequilíbrio, com todas as resistências aproximadamente iguais, em geral [100]. A corrente indicada no galvanômetro é quase proporcional à variação da resistência teste (amostra), desde que a variação dessa resistência seja pequena, a partir da condição de equilíbrio.

As pontes de Wheatstone são largamente usadas para medidas de pequenas variações de resistências, principalmente, no calibre de transdutores, devido a sua alta precisão [100, 25]. Sensores de temperatura e pressão apresentam configuração em pontes de impedância, as quais são desequilibradas em função da grandeza que está sendo medida.

As pontes são, ainda, usadas quando existe variação de impedância da amostra e para materiais com pouca ou nenhuma resistência de contato [12]. Contudo, existe uma variação da ponte de Wheatstone com o método de quatro fios de Kelvin para medidas de resistências muito baixas ($10 \mu\Omega$ a 1Ω), eliminando o efeito das resistências de contato. Essa variação é chamada de *ponte dupla de Kelvin* (ou *ponte dupla de Thompson*) [93, 16, 32, 101, 15, 102, 103, 104] e é mostrada na **Figura 2.17** [16]. O circuito contém dois braços de proporção (R_1 e R_3 e a e b), que formam a ponte dupla, e R_y é uma *resistência de "laço"* ou *de condução*. Para se ter o equilíbrio, devemos ter:

$$\frac{a}{b} = \frac{R_3}{R_1} \quad (2.20)$$

[16]. Isso nos leva à condição que:

$$\frac{R_x}{R_2} = \frac{R_3}{R_1} \quad (2.21)$$

[16], que independe da resistência de condução R_y .

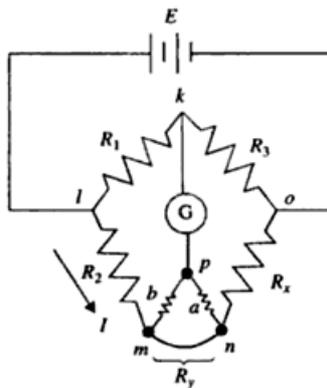


Figura 2.17 Circuito básico da ponte dupla de Kelvin: R_a e R_x são resistências de baixo valor [16].

A ponte dupla de Kelvin adicionada ao projeto de Wheatstone é empregada para evitar erros incorridos pelas resistências dispersas ao longo do caminho existente entre o padrão de baixa resistência e àquela a ser medida [16], visto que a ponte de Wheatstone é indicada para medidas de médias resistências (1Ω a $1 M\Omega$) [15].

2.3.3.5 Método de van der Pauw

A *técnica de van der Pauw* de quatro pontas permite medidas de amostras de formas arbitrárias [105, 106]. É comumente usada em medidas de resistividade de folha e em medidas de efeito Hall em semicondutores. O método possui algumas exigências para evitar erros nos

cálculos [105, 106, 17]:

1. a espessura da amostra deve ser muito menor que o seu comprimento e a sua largura;
2. a amostra deve ser simétrica de preferência e ter buracos isolados em seu interior;
3. os contatos elétricos devem ser dispostos no limite da amostra ou o mais próximo possível dele;
4. os contatos elétricos também devem ser infinitamente pequenos (tanto quanto possível);
5. para evitar efeitos termoelétricos, os contatos devem ser do mesmo material e do mesmo lote de fio.

A **Figura 2.18** [17] mostra a configuração adequada para as medidas de resistividade por esse método.

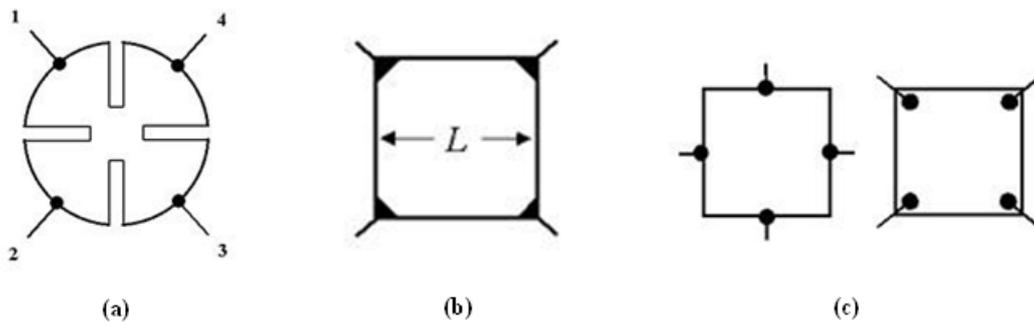


Figura 2.18 Configuração adequada para o método de van der Pauw: (a) amostra no formato em trevo e fios disposto no limite da dessa geometria: preferível; (b) amostra quadrada (ou retangular), com fios nos vórtices: aceitável; (c) amostra quadrada (ou retangular), com fios nas margens ou dentro do perímetro: não recomendado [17].

De acordo com a **Figura 2.18a**, os contatos são rotulados, no sentido anti-horário. O fluxo de corrente é injetado nos terminais **1** e **2** (I_{12}), enquanto que a queda de tensão é medida nos terminais **3** e **4** (V_{34}). A resistência $R_{12,34}$ é encontrada com o uso da *lei de Ohm*:

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (2.22)$$

Uma outra resistência é obtida ao injetar a corrente nos terminais **4** e **1** e medir a tensão nos terminais **2** e **3**:

$$R_{41,23} = \frac{V_{23}}{I_{41}} \quad (2.23)$$

A resistência de folha de amostras com formas arbitrárias é obtida a partir dessas duas resistências [105, 106]. A *fórmula de van der Pauw* as relaciona:

$$e^{-\pi \frac{R_{12,34}}{R_s}} + e^{-\pi \frac{R_{23,41}}{R_s}} = 1, \quad (2.24)$$

[105, 106], obtendo, assim, a resistência de folha. Quando:

$$R_{12,34} = R_{41,23} = R, \quad (2.25)$$

a resistência de folha é reduzida a:

$$R_s = \frac{\pi R}{\ln 2}. \quad (2.26)$$

Com os valores da espessura da amostra e da resistência de folha, a resistividade do material é obtida.

2.3.3.6 Método de pulsos

Existem algumas variações do *método de pulsos*, dependendo da finalidade das medidas. Para medidas de propriedades térmicas [107, 108, 109, 110, 18, 111, 112, 113], como a difusividade térmica e o calor específico, é comumente usado o *método de pulsos de calor*, gerados, como exemplo, por lasers [110, 18]. A **Figura 2.19** [18] mostra o diagrama esquemático desse método, que utiliza, ainda, um refletômetro de esfera.

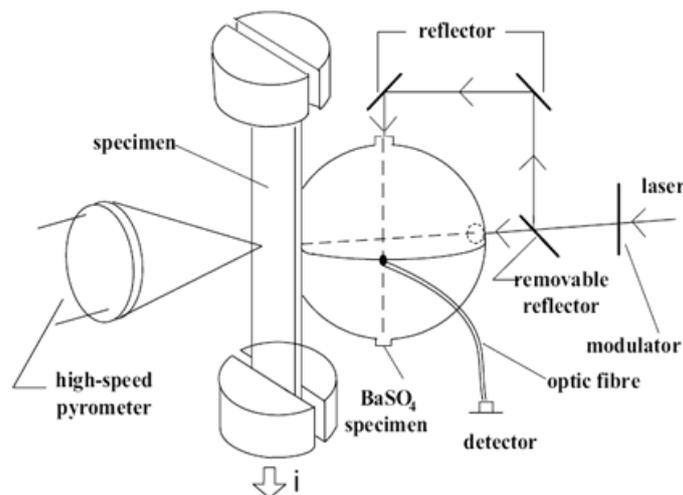


Figura 2.19 Esquema de um aparato de medida de propriedades termo-físicas, usando pulsos de calor gerados por laser [18].

No entanto, para medidas de propriedades elétricas, incluindo resistividade elétrica, é em-

pregado o *método de pulsos de tensão*, enquanto o de *pulsos de corrente* é empregado para as medidas de propriedades termoelétricas.

No caso quando há uma aplicação de pulsos de tensão, cuja frequência é bem controlada, mede-se a corrente que flui na amostra. Para isso, são usadas quatro pontas. Esse método é largamente usado para medir impedâncias de interfaces [12, 114] e é adequado para se evitar efeitos não-lineares [114, 115]. Os pulsos (retangulares) podem ser gerados através de circuitos eletrônicos, usando fontes chaveadas, por exemplo.

Quando se aplica um pulso de corrente, pretende-se aquecer rapidamente a amostra, com a finalidade de se estudar as propriedades térmicas, enquanto a tensão é medida para se obter o valor da resistividade elétrica [116], também com o uso de quatro pontas. A aplicação de pulso de corrente, também é empregada em amostras supercondutoras, com a finalidade de se medir corrente crítica [117].

Embora as suas variações sejam sempre usadas, o método de pulsos para medidas de resistividade elétrica é ideal quando existe a necessidade de se evitar o aquecimento do material (o que leva à oxidação da amostra em alta temperatura) ou quando a amostra apresenta baixa rigidez dielétrica. Isso restringe o seu uso apenas para estudos das propriedades termofísicas em materiais condutores.

2.3.4 Medidas de resistividade em sensores de gás (ou de vapor)

Como discutido na primeira parte desse capítulo, as propriedades dinâmicas (tempos de resposta e de recuperação) de um sensor semicondutor dependem exponencialmente da temperatura de operação [118]. Em baixas temperaturas, os sensores do tipo $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) apresentam condutividade muito baixa, porque a energia de seus sistemas são menores do que a energia de ionização. Sendo assim, a condutividade é termicamente ativada, devido à diminuição do gap do semicondutor. Como conseqüência, todo o processo de adsorção das moléculas do gás¹ é possível, revelando que a sensibilidade também é dependente da temperatura, associada as características microestruturais dos sensores e ao controle da atmosfera ao qual estão sendo submetidos. Sendo assim, um circuito de aquecimento das amostras deveria ser projetado.

Todo circuito de aquecimento é composto por um aquecedor, por um controlador de temperatura e por um medidor de temperatura. Como o sensor de gás¹ deve ser aquecido, um porta-amostra deve ser projetado usando um material que seja um bom condutor de temperatura.

¹ou de vapor

A corrente elétrica que alimenta as resistências é determinada pelo controlador de temperatura. Esse dispositivo é destinado a manter constante a temperatura de um determinado sistema, através da regulação automática.

Por sua vez, os medidores de temperatura mais usados em circuitos de aquecimento são os termopares e os termistores. O primeiro consiste de dois materiais metálicos (puros ou ligas homogêneas) distintos entre si que gera uma diferença de potencial em função da diferença de temperatura entre esses metais [32]. Os fios metálicos são soldados em um extremo, chamada de *junção de medição*, enquanto a outra extremidade, *junção de referência*, é levada ao instrumento medidor da tensão por onde flui a corrente gerada. Como a tensão e a corrente geradas são na forma contínua, os fios metálicos são convencionados para ter polaridade. Já os termistores são resistores de junção semicondutora, cuja resistência varia acentuadamente com a temperatura [119], e não possuem polaridade definida.

Os termopares são classificados segundo as faixas de valores determinadas pela natureza dos metais empregados. A **Tabela 2.2** [32] mostra os tipos de termopares comercializados. A sensibilidade ou tempo de resposta e também o limite superior da temperatura de utilização de um termopar dependem do diâmetro do fio, da massa da junção e da massa do tubo de proteção [120].

Tabela 2.2 Características dos termopares [32].

Tipo	Composição	Gama de Temperatura (°C)
E	Cromel (+) e Constantan (-)	-270 a 1000
J	Ferro (+) e Constantan (-)	-210 a 760
K	Cromel (+) e Alumel (-)	-270 a 1372
R	Platina-13% Ródio (+) e Platina (-)	-50 a 1768
S	Platina-13% Ródio (+) e Platina (-)	-50 a 1768
T	Cobre (+) e Constantan (-)	-270 a 400

Os termistores, por sua vez, são classificados por dois tipos: PTCR (*positive temperature coefficient resistor*) e NTCR (*negative temperature coefficient resistor*). Enquanto a resistência ôhmica do primeiro aumenta com o aumento da temperatura, a do segundo diminui [121].

Ao se tratar de um sistema de aquecimento, deve-se levar em consideração a faixa de temperatura que se queira trabalhar. Isso é o que determina os três dispositivos que o compõe. Como atmosferas com vapores de combustíveis seriam trabalhadas, essa faixa deve levar em consideração as temperaturas de fulgor, de combustão e de ignição de tais combustíveis.

Os pontos de fulgor, combustão e de ignição de um determinado combustível precisam ser levados em consideração na escolha da faixa de temperatura que as medidas de resistividade devem ser realizadas. No entanto, o circuito de aquecimento deveria ser projetado para uma

faixa maior, para que se tenha uma variedade maior de combustíveis para se trabalhar.

2.3.5 Tecnologia de vácuo

O *vácuo* significa ausência total de matéria. No entanto, o vácuo *absoluto* é impossível de se alcançar. Quando se trata dessa tecnologia, é considerado vácuo (parcial) valores de pressão abaixo da pressão atmosférica (1 atm = 760 Torr) [19]. A **Tabela 2.3** [33, 20, 34] mostra uma classificação dos processos de vácuo quanto às diversas faixas de pressão.

Tabela 2.3 Faixas de vácuo [33, 20, 34].

Descrição	Faixa de Pressão
Baixo vácuo (LV) ou vácuo grosseiro	760 a 0,5 Torr
Médio vácuo (MV)	0,5 a 10^{-2} Torr
Alto vácuo (HV)	10^{-3} a 10^{-7} Torr
Altíssimo vácuo (VHV)	10^{-7} a 10^{-10} Torr
Ultra alto vácuo (UHV)	10^{-10} a 10^{-16} Torr
Extremo alto vácuo (XHV)	$p < 10^{-16}$ Torr

Para cada processo usado em um sistema de vácuo, procura-se trabalhar em uma faixa de valores para o que se quer. A faixa de baixo vácuo (também chamada de pré-vácuo) é usada para aplicações de secagem e destilação em laboratórios químicos, enquanto a faixa de alto vácuo é usada em aplicações que incluem a produção de materiais especiais para as indústrias metalúrgica, eletrônica e de aeronaves. O ultra alto vácuo é usado em técnicas químicas e biológicas, em pesquisa de física atômica e na operação de aceleradores de partículas.

Para se especificar o sistema de vácuo de forma adequada, é necessário o estudo das propriedades dos gases a baixa pressão, ou seja, abaixo da pressão atmosférica. A teoria cinética dos gases é baseada nas seguintes suposições:

1. o volume de gás sob consideração depende de um grande número de moléculas;
2. as moléculas adjacentes são separadas por distâncias que são muito grande, comparadas com seus diâmetros individuais;
3. as moléculas estão em estado constante de movimento;
4. as moléculas não exercem força uma sobre as outras, exceto quando colidem [20].

Com essas suposições, os parâmetros mais importantes na teoria cinética dos gases são o número de moléculas por unidade de volume, a temperatura, a velocidade média e o livre caminho médio.

O livre caminho médio é a distância média pelo qual uma molécula viaja sem sofrer colisões e é dado por:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (2.27)$$

[33, 122], onde:

- λ é o livre caminho médio;
- d é o diâmetro molecular;
- n é a densidade molecular;
- πd^2 representa uma secção de colisão.

Sendo assim, um gás de moléculas pode ser caracterizado pelo livre caminho médio, viajando com uma velocidade média [122]. A velocidade média é dada por:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (2.28)$$

[122], onde:

- \bar{v} é a velocidade média;
- k_B é a constante de Boltzmann, que vale $1,380650 \cdot 10^{-23}$ J/K;
- T é a temperatura absoluta;
- m é a massa de cada molécula.

A pressão, definida como a força exercida por unidade de área, é produzida pelo choque das moléculas do gás nas paredes do recipiente [19]. A pressão depende do número de moléculas por unidade de volume e da agitação térmica delas. Como consequência, um aumento de temperatura ocasiona em um aumento tanto da agitação das moléculas quanto do número de choques com as paredes do recipiente.

Os parâmetros que definem a teoria cinética dos gases se relacionam pela *lei geral dos gases ideais*, dada por:

$$pV = \nu RT = Nk_B T \quad (2.29)$$

[19, 123], onde:

- p é a pressão;

- V é o volume;
- ν é o número de moles;
- R é a constante universal dos gases, cujo valor é $8,3144 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$;
- T é a temperatura absoluta;
- N é o número de partículas;
- k_B é a constante de Boltzmann,

e pela *distribuição de velocidade da estatística de Maxwell-Boltzmann*:

$$\frac{dn}{dv} = \left(\frac{2N}{\pi^{1/2}}\right) \left(\frac{m}{2k_B T}\right) v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} \quad (2.30)$$

[20, 124], que é dada para o número de moléculas com velocidades entre v e $v + dv$ e n é a densidade de moléculas. Essas equações refletem que a pressão exercida depende do impacto nas paredes do recipiente e do momento. Isso comprova a dependência da pressão em relação à densidade de partículas e à temperatura.

A partir dessas equações, obtém-se que a *energia cinética* das moléculas que compõem um gás ideal é dada por:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.31)$$

[20, 123], que é o *teorema da equipartição de energia*. Todo o formalismo de gases ideais funciona perfeitamente para o caso de sistemas de vácuo, onde a *massa específica*, definida como a razão entre a massa do gás e o volume ocupado, também é reduzida.

A densidade de moléculas e o livre caminho médio são parâmetros importantes na prática de vácuo [122]. São esses parâmetros que caracterizam-no. A medida que se torna perfeito, o número de moléculas por unidade de volume é menor, diminuindo as frequências de colisões (com as paredes do recipiente e entre as próprias moléculas). A **Tabela 2.4** [34] mostra esses parâmetros em baixa pressão, em diferentes valores.

Ao se trabalhar com um sistema de vácuo, deve-se considerar os gases que serão removidos e os parâmetros descritos na **Tabela 2.4**. Geralmente, o que se quer retirar é o ar atmosférico, que é composto por nitrogênio (78%), oxigênio (21%), argônio (0,9%) e, em menores proporções, gás carbônico, neônio, hélio, metano, criptônio, hidrogênio, óxido nítrico e xenônio, como mostra a **Tabela 2.5** [20].

Tabela 2.4 Parâmetros físicos em baixa pressão [34].

Pressão, P (Torr)	Densidade Molecular, n (mol/cm^3)	Livre Caminho Médio, λ (cm) em 25 °C
760	$2,5 \times 10^{19}$	$6,7 \times 10^{-6}$
1	$3,3 \times 10^{16}$	$5,1 \times 10^{-3}$
10^{-3}	$3,3 \times 10^{13}$	5,1
10^{-6}	$3,3 \times 10^{10}$	$5,1 \times 10^3$
10^{-9}	$3,3 \times 10^7$	$5,1 \times 10^6$
10^{-12}	$3,3 \times 10^4$	$5,1 \times 10^7$

Tabela 2.5 Componentes do ar atmosférico seco [20].

Constituinte	Conteúdo		Pressão (Pa)
	(vol. %)	(ppm)	
N_2	$78,084 \pm 0,004$		79,117
O_2	$20,946 \pm 0,002$		21,223
CO_2	0,037		37,5
Ar	$0,934 \pm 0,001$		946,357
Ne		$18,18 \pm 0,04$	1,842
He		$5,24 \pm 0,004$	0,51
Kr		$1,14 \pm 0,01$	0,116
Xe		$0,087 \pm 0,001$	0,009
H_2		0,5	0,051
CH_4		2	0,203
N_2O		$0,5 \pm 0,1$	0,051

Um sistema de vácuo é formado, basicamente, por bombas, válvulas, tubos e conexões adequados ao tipo de vácuo que se deseja alcançar [20], conectados a uma câmara, onde será realizado o processo industrial ou científico. Medidores de pressão e/ou de vácuo também são acoplados a essa câmara. Com base na literatura [19, 33, 20, 34, 122, 125], a **Figura 2.20** ilustra um esquema básico para obtenção de um alto vácuo em uma *câmara de processos* (ou *câmara de vácuo*). O bombeamento é o método mais usado na remoção de moléculas de gás. O esquema mostra duas bombas em série: a difusora e a mecânica. Enquanto a bomba mecânica é usada na evacuação inicial da câmara até que se atinja um médio vácuo, a bomba difusora remove as moléculas residuais até que se atinja o alto vácuo [19, 33, 20, 34, 122, 125].

Tanto a faixa de vácuo escolhida para se trabalhar no sistema quanto o processo determinam o material usado para a sua confecção, os tipos de medidores de vácuo e/ou pressão, o diâmetro da tubulação (*linha de fluxo*), as válvulas e as conexões, bem como a vedação que ligam essas partes.

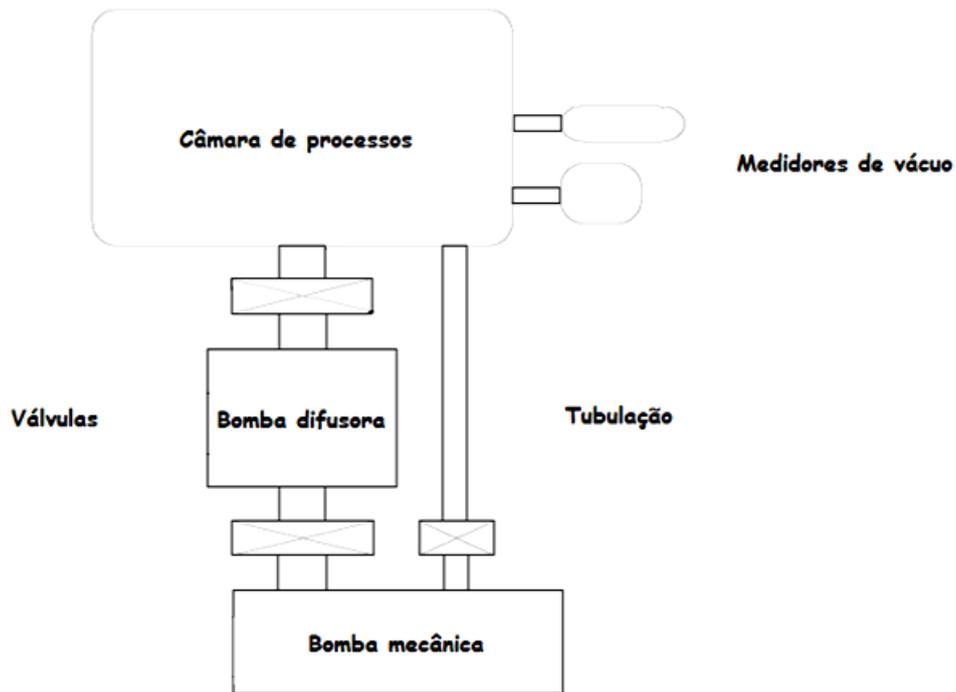


Figura 2.20 Esquema básico de um sistema para alto vácuo.

Portanto, os parâmetros mais relevantes para o projeto de um sistema de vácuo são a remoção do gás, materiais utilizados, processo de construção da câmara e da linha de fluxo e medidores de pressão adequados. As subseções a seguir descrevem cada um desses parâmetros, respectivamente.

2.3.5.1 Escoamento de gases

Ao se tratar de vácuo, o escoamento dos gases flui sob diferentes pressões, obedecendo a dinâmica de gases rarefeitos. Um gás conduz força friccional entre superfícies em movimento, designado de *viscosidade*, transferindo energia térmica entre superfícies com temperaturas desiguais e pode influenciar a propagação de partículas moleculares, ou seja, a *difusão* [19]. Esse comportamento define três grandezas importantes no estudo de escoamento de gases:

1. *velocidade de bombeamento* (S): volume do gás por unidade de tempo que o dispositivo de bombeamento remove do sistema, na pressão existente na entrada para a bomba;
2. *corrente molecular* (Q): produto entre a velocidade S e a pressão (ou a taxa de fluxo volumétrica, ou, ainda, o número de moléculas fluindo por segundo);

3. *condutância* (C): razão entre o fluxo de massa Q e a diferença de pressão [19, 33, 20, 34, 122, 125].

A altas pressões, o livre caminho médio (λ) é curto. Logo, o fluxo de gás é regido pelas colisões entre as moléculas. Em pressões suficientemente baixas, situação em que o livre caminho médio é comparado às dimensões (d) da câmara de processos ou da tubulação, pelo qual o gás está fluindo, a natureza do fluxo de gases pode variar consideravelmente. Essas situações definem o regime do escoamento:

- $\lambda < d$ descreve o regime de *fluxo contínuo*;
- $\lambda > d$ descreve o regime de *fluxo molecular*;
- $\lambda \approx d$ descreve o regime de *fluxo translacional*

[19, 33, 20, 34, 122, 125]. Como conseqüência, a corrente molecular e a condutância são diferentes nos três regimes. No entanto, a corrente molecular é a mesma em qualquer secção transversal de uma tubulação.

A remoção de um gás dentro da câmara de processos e/ou da tubulação é feita ou por *bombas de deslocamento* ou por *bombas de captura* [20]. Independente do tipo, essas bombas são chamadas, popularmente, de *bombas de vácuo*. Bombas de deslocamento removem o gás dentro da câmara, expelindo-o para o ar atmosférico e são especificadas, em geral, pela velocidade de bombeamento (*vazão*). Por outro lado, as bombas de captura impedem a circulação das moléculas dentro da câmara de vácuo, aprisionando-as nas paredes.

A **Figura 2.21** [19] ilustra uma câmara de processos conectada a uma bomba de vácuo, formando uma conexão em série. Nessa associação, a condutância total (C) é a média harmônica envolvendo as condutâncias na câmara (C_1) e na tubulação (C_2):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2.32)$$

[19, 20], conforme a ilustração. Numa associação em paralelo, a condutância total (C) é dada por:

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_n, \quad (2.33)$$

onde $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ são as condutâncias de cada parte da tubulação do sistema de vácuo envolvido.

Essas equações mostram que o fluxo de remoção do gás depende de toda a montagem estrutural do sistema de vácuo. O projeto da geometria da câmara e de cada parte da linha influencia também na escolha do método de remoção do gás. No caso do método de bombeamento de

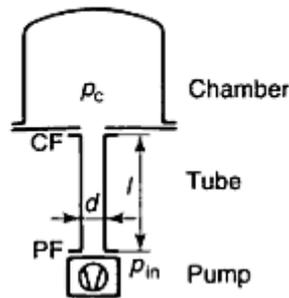


Figura 2.21 Sistema de vácuo com uma tubulação entre a câmara e a bomba de vácuo [19].

escape atmosférico, influencia no tipo de bomba de vácuo adequado e no seu valor de vazão. Quando uma bomba de vácuo com uma velocidade máxima (S_0) é conectada a um sistema, através de um tubo de condutância (C_0), a velocidade de bombeamento efetivo (S_{ef}) da bomba no local do sistema é reduzida e é dada por:

$$\frac{1}{S_{ef}} = \frac{1}{S_0} + \frac{1}{C_0} \quad (2.34)$$

[34].

Técnicas de bombeamento têm sido desenvolvidas ao longo do tempo e as mais populares são as bombas de deslocamento. Existem bombas mecânicas desse tipo, cujo funcionamento é baseado em um *pistão rotativo*, que se move ciclicamente, mantendo o processo de retirada do gás para compensar eventuais vazamentos. Com o mesmo princípio de funcionamento, existem as mecânicas de *palhetas rotativas*. Todas essas bombas mecânicas são usadas para vácuo grosseiro [20].

Outros exemplos de bombas de deslocamento são as chamadas *bomba mecânica turbomolecular* e *bomba difusora*. A primeira remove as moléculas do gás por meio de palhetas de turbina rotativas de alta velocidade e são usadas na faixa de médio a alto vácuo. As de alto vácuo possuem duplo estágio de bombeamento, onde o primeiro faz um pré-vácuo e o segundo remove as moléculas residuais. A bomba difusora, por sua vez, é usada para remover as moléculas residuais, por meio de um fluxo de vapor. A bomba difusora foi a primeira desenvolvida para alto vácuo e geralmente é associada a uma bomba mecânica, como foi mostrado na **Figura 2.20**.

Um exemplo de bomba de captura é a *bomba de nitrogênio líquido*, usada em pequenas câmaras. Essas bombas congelam as moléculas nas paredes da câmara, impedindo que circulem.

Outros exemplos são as *bombas de superfície molecular*, que reagem quimicamente com as moléculas, e as *bombas iônicas*, que aceleram as moléculas a uma alta velocidade, enterrando-as em uma parede de metal. As bombas de captura são usadas em sistemas de alto vácuo e apresentam melhor desempenho quando a câmara contém moléculas residuais. Por isso, são associadas a bombas mecânicas de deslocamento, analogamente ao caso da difusora.

2.3.5.2 Fontes de quebra de vácuo

O projeto de um sistema de vácuo não deve ser restrito apenas aos equipamentos de vácuo, no dimensionamento da câmara e da tubulação e na pressão final necessária. A escolha correta dos materiais usados na confecção do sistema é essencial para o seu desempenho.

Quando se considera uma câmara a ser evacuada, o gás contido está em duas fases distintas:

1. a primeira está solta, ocupando o volume,
2. e a segunda está presa, ou seja, adsorvida à superfície interna da câmara.

No processo de bombeamento, as moléculas que estão soltas são retiradas com facilidade, enquanto aquelas que estão adsorvidas são de difícil remoção. A remoção de moléculas adsorvidas em uma superfície é chamada de *fenômeno de dessorção* [19, 20].

Com o passar do tempo, sob certas condições de temperatura e pressão, as moléculas são dessorvidas. Isso acontece porque essas moléculas migram pela superfície formada pela monocamada de adsorção, com certa mobilidade. As moléculas dessorvidas constituem a principal fonte de gás dentro da câmara. Isso ocorre principalmente na faixa de alto vácuo. Dessa forma, esses *fenômenos de desgaseificação* afetam a taxa de bombeamento e a pressão final no interior da câmara.

Outros principais mecanismos de desgaseificação são a evaporação, a difusão e a permeação [20, 122]. Todos os processos de desgaseificação são termicamente ativados. A **Figura 2.22** [20] mostra as fontes de gás dentro de um sistema de vácuo, que incluem vazamentos e contra-fluxo proveniente da bomba. Esses dois fatores também são determinantes para escolha de materiais apropriados na construção de sistemas de vácuo. A **Figura 2.23** [19] ilustra os conceitos dos fenômenos de desgaseificação.

A *evaporação* é a formação de vapores provenientes da superfície interna de uma câmara de vácuo. O termo vapor se refere a uma substância que está em um estado abaixo da temperatura do ponto crítico (T_c) e acima da sua temperatura de condensação [20, 122]. Os vapores são formados pelas moléculas que escapam da superfície, graças à energia cinética. Essas partículas evaporadas exercem uma pressão na câmara, chamada de *pressão de vapor* [20, 122].

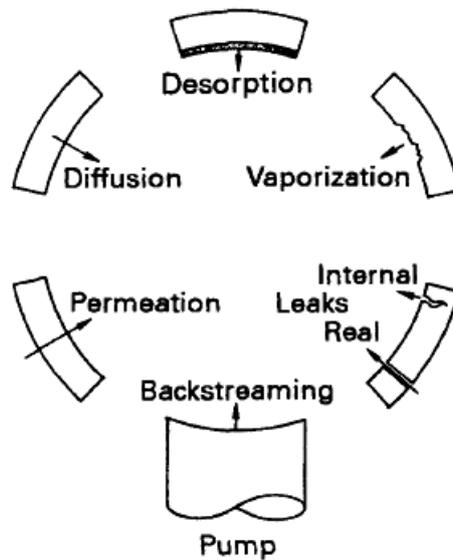


Figura 2.22 Fontes potenciais de gases e vapores em um sistema de vácuo [20].

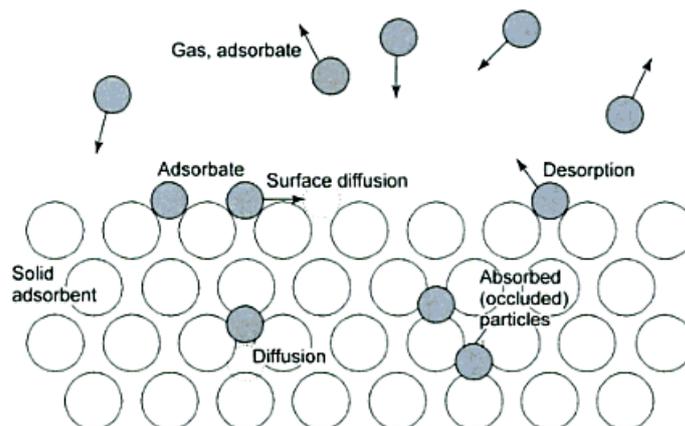


Figura 2.23 Conceitos ilustrativos dos fenômenos de desgaseificação [19].

Ao se chocar com a superfície interna, essas moléculas são aderidas a ela, cujo processo é chamado de *condensação* [19]. (Vale lembrar que um gás não condensa, independentemente da pressão a que está sendo submetido, porque a condensação de uma substância ocorre abaixo de T_c [122].) Os mecanismos de evaporação e condensação ocorrem simultaneamente. No equilíbrio dinâmico, a densidade de partículas dá origem a uma pressão, chamada de *pressão de vapor saturado* [122]. A existência de vapores saturados e não saturados é prejudicial em sistemas de vácuo, porque afetam tanto as bombas quanto as medidas de vácuo. Por isso, a pressão de operação do sistema deve ser superior à pressão de vapor do material utilizado na sua construção [20, 122].

O processo de *difusão* é o transporte de uma substância através de outra. Certos materiais absorvem gases em sua superfície, cujas moléculas estão distribuídas de forma homogênea ou concentradas nos poros [19]. A difusão desse gás até a superfície e a seguida dessorção origina um fluxo de massa dentro do volume do sistema. No processo de limpeza, gases absorvidos no material são retirados com o aumento da temperatura. No entanto, esse procedimento pode prejudicar o sistema de vácuo. Para evitar esse tipo de problema, o ideal é trabalhar com materiais que não contenham gases absorvidos em sua superfície.

No mecanismo de *permeação*, o gás se difunde do exterior para o interior do sistema de vácuo, atravessando as suas paredes. Isso ocorre em três etapas, como ilustra a **Figura 2.24** [19]:

1. adsorção do gás na superfície externa do material da câmara ou da tubulação;
2. difusão através do volume da parede;
3. dessorção da superfície interna.

O tamanho do átomo ou da molécula influencia nesse fenômeno [19, 20]. Por isso, dentre os gases mais preocupantes, está o hidrogênio. As moléculas dos gases não se dissociam na adsorção. No entanto, isso não ocorre com as moléculas de hidrogênio: elas se dissociam e a difusão dos átomos ocorre no volume do material, para, em seguida, ocorrer a recombinação desses átomos antes da dessorção.

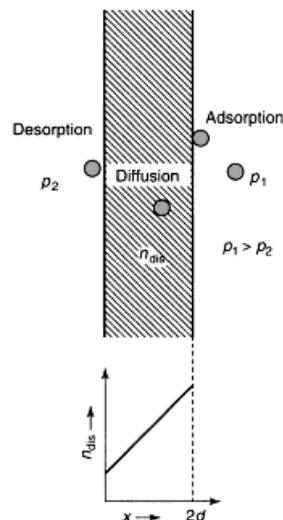


Figura 2.24 Etapas do processo de permeação [19].

Se o material possuir fissuras, poros ou rachaduras, o vazamento de vácuo irá ocorrer. Conexões inadequadas também são causas de vazamento. Esses componentes devem possuir

flanges ou roscas com padrão NPT, que é a apropriada para vácuo. As conexões usadas na tubulação devem ser vedadas com o-rings e outros selantes apropriados. Para alto vácuo, o ideal é que as partes da linha sejam unidas ou por conexões cajon ou soldadas. (Os processos de solda estão descritos na próxima seção.)

As bombas de vácuo também são fontes de quebra de vácuo devido ao contra-refluxo quando são desligadas. Isso ocorre porque, durante o seu funcionamento, há um aquecimento dos seus componentes internos e dos selos. Como consequência, eles se dilatam, ocorrendo vazamentos internos na própria bomba. É normal uma perda de vácuo em qualquer bomba, porém, nada significativo.

Para evitar que todos esses fenômenos ocorram, os materiais utilizados em sistemas de vácuo devem ser impermeáveis a gases, não devem ser porosos e não ter fissuras ou rachaduras; não devem, ainda, reagir nem com qualquer outro material do sistema nem com o processo de vácuo ou outro processo para o qual o sistema foi destinado. Também devem suportar as temperaturas, pressões e substâncias usadas nos processos industriais ou científicos aos quais estão submetidos.

Os materiais mais usados em um sistema de vácuo são metais, vidros, cerâmicas e polímeros [19, 33, 20, 34, 122, 125]. Cada material se enquadra em uma finalidade e no tipo de vácuo desejado. A durabilidade e a facilidade no manuseio e na confecção de peças são também fatores importantes na escolha desses materiais.

Os metais são usados na construção de câmaras de vácuo, tubos, conexões, válvulas, bombas, fios e contatos elétricos, chapas, suportes, *traps*, dentre outras peças, por terem baixa permeabilidade a gases atmosféricos, baixa taxa de desgaseificação e baixa pressão de vapor. Para a faixa de baixo vácuo, os metais apropriados são o aço, o cobre, o latão, o aço-inox, o alumínio, o duralumínio e o ferro. Por outro lado, para valores de alto vácuo, o aço-inox, o cobre, o cobre OFHC (*oxygen free high conductivity*), o duralumínio e o alumínio são os mais adequados.

Os vidros também são usados na confecção de câmaras de vácuo e de outras partes do sistema, como medidores de pressão, tubos de raios catódicos e isolantes térmicos e elétricos. As características de temperatura de viscosidade e expansão térmica determinam a aplicação específica do tipo de vidro. O mais usado é o Pyrex, por ser resistente a altas temperaturas. Por isso, é muito usado na confecção de campânulas.

As cerâmicas são usadas em componentes para vácuo e isolantes. Suportam temperaturas acima de 1500°C [122] e possuem baixa pressão de vapor. São usados em passantes elétricos, em piezo-sensores e em suportes. Predominantemente, a cerâmica mais usada na tecnologia de vácuo é a alumina (Al_2O_3). Isso é devido ao seu baixo custo e às propriedades térmicas,

mecânicas e elétricas serem as melhores.

Os polímeros geralmente têm alta taxa de desgaseificação e devem ser considerados de forma cuidadosa. Apesar de desgaseificar bastante, o PVC é usado em tubos, mangueiras e válvulas, devido a sua flexibilidade. O-rings podem ser confeccionados por Viton, Teflon, neoprene, ou silicone. Mangueiras e diafragmas de válvulas são fabricados por neoprene. O Viton também é usado em diafragmas de válvulas, enquanto o Teflon é também usado em passadores, mancais, chapas e válvulas. No entanto, o Kel-F é muito usado em sedes de válvulas, por ser mais duro que o Teflon. O silicone, por sua vez, é muito usado como graxa de vedação para alto vácuo.

2.3.5.3 Processos de soldagem usados em sistemas de vácuo

Ao longo do tempo, técnicas de junção de materiais têm sido desenvolvidas para aplicação em sistemas de vácuo. Soldadura, brasagem e soldagem são as mais usadas para se produzir juntas permanentes [20]. A *soldadura* é a junção localizada de materiais, similares ou não, por meio de fusão parcial ou por processo de calor das partes a serem unidas. *Brasagem* e *soldagem* são técnicas de união de peças baseadas no uso de um *metal de preenchimento* ou *metal de adição* (fundido), cujo ponto de fusão é menor do que o ponto de fusão das peças a serem unidas [20]. Nessas técnicas, não há fusão do metal de base (sólido), mas uma difusão entre o metal fundido e o sólido. No caso da brasagem, o processo é feito com cargas cujo ponto de fusão é superior a 450°C, enquanto o metal fundido usado na solda derrete em baixa temperatura. A escolha da técnica depende do material usado para ser unido e do ambiente de vácuo e térmico para os quais esse material está sendo exposto.

Seja qual for o processo, os cordões de solda usados na tecnologia de vácuo não devem conter poros ou fendas. Isso pode causar vazamentos ou servir como fontes de desgaseificação. De preferência, a técnica deve ser aquela que faz uso de um gás inerte ou vácuo. Caso contrário, materiais estranhos (*escórias*) são introduzidos no metal de preenchimento, provocando desintegração dos cordões de solda e, conseqüentemente, vazamentos. Um fator importante é que os cordões devem ser dispostos no lado do vácuo, enquanto os adicionais são colocados no lado atmosférico [19, 20]. Isso é necessário para que a emenda externa funcione como uma barreira hermética. A **Figura 2.25** [19] mostra os cordões de solda adequados para sistemas de vácuo.

Dentre os métodos de soldadura, tem-se:

1. soldadura TIG (*tungsten inert gas*) ou GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*);
2. soldadura por micro-plasma;

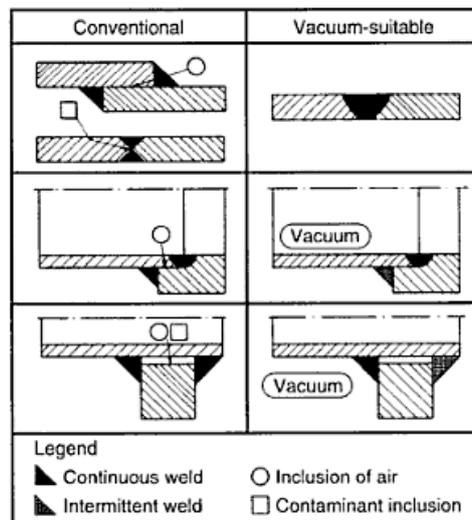


Figura 2.25 Comparação de conjuntos soldados convencionais e as articulações adequadas para aplicações de vácuo [19].

3. soldadura por feixe de elétrons;

4. soldadura por fricção

[19, 20].

O *processo de soldagem TIG* é uma técnica de soldadura que utiliza um arco de gás de proteção (inerte ao processo), geralmente, argônio [19, 20]. Nesse processo, o cordão de soldadura é obtido ou por fusão do material base ou por adição do material através da utilização de uma vareta e fusão do material base, como mostra a **Figura 2.26** [21]. O processo utiliza eletrodo não-consumível de tungstênio. A poça de solda, o eletrodo e a parte do cordão são protegidos através do gás de proteção, que é soprado pelo bocal da tocha. Os eletrodos não-consumíveis têm o papel de servir como um dos terminais do arco que irá gerar o calor para o processo. A soldadura TIG é um processo que evita oxidação e é utilizada em materiais como o aço-inox, aço, alumínio, níquel, cobre e titânio [20]. No entanto, seu uso não é adequado em ligas com alto ponto de fusão, como bronze, certas ligas de alumínio ou de aço-inox [20].

A *soldadura por micro-plasma* e *por feixe de elétrons* usam densidade de energia do arco mais alta do que a TIG [19]. Ambos os processos são uma extensão do TIG. A primeira é baseada na *soldadura a plasma* (PAW), que é um gás aquecido em uma temperatura extremamente alta e ionizável, tornando-se um condutor de eletricidade. Essa soldadura é produzida pela fusão das partes metálicas, usando um arco constrito entre o eletrodo não-consumível de tungstênio e a peça de trabalho ou entre o eletrodo e o bocal constrito da tocha [23], havendo ou não a utilização de metal de adição, como mostra a **Figura 2.27** [22]. A soldadura a plasma

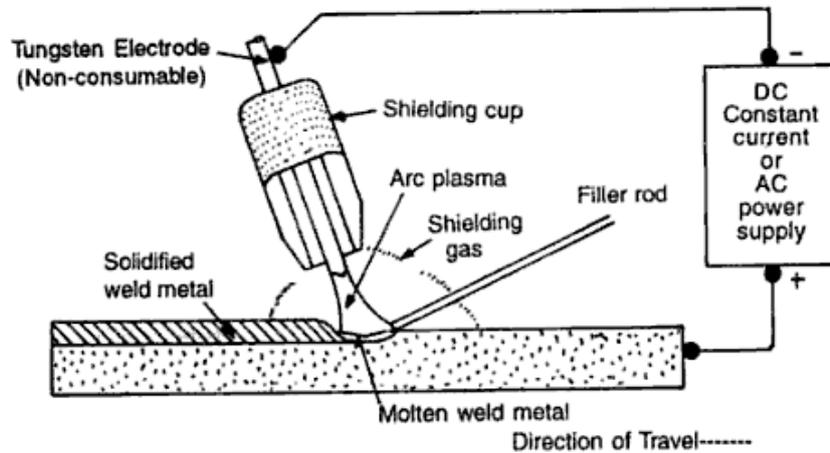


Figura 2.26 Representação esquemática do processo TIG [21].

na versão micro-plasma produz um arco estável em baixos níveis de corrente de soldagem [22]. Isso produz um feixe de coluna adequado para soldagem de peças muito finas, porque resulta em um cordão de solda com largura muito estreita. A soldadura micro-plasma também é empregada para unir materiais refratários e de articulações diferentes [19]. Por sua vez, a soldadura por feixe de elétrons (EBW) requer vácuo para aceleração dessas partículas [19, 23, 22], evitando que se dispersem. Esse processo usa o calor gerado pelo impacto desses elétrons com o material de trabalho, como ilustra a **Figura 2.28** [23]. A maior vantagem em se trabalhar com esse processo é o fato de produzir o cordão de solda com taxa de penetração mais profunda do que as produzidas por soldadura a arco, como mostra a **Figura 2.29** [22].

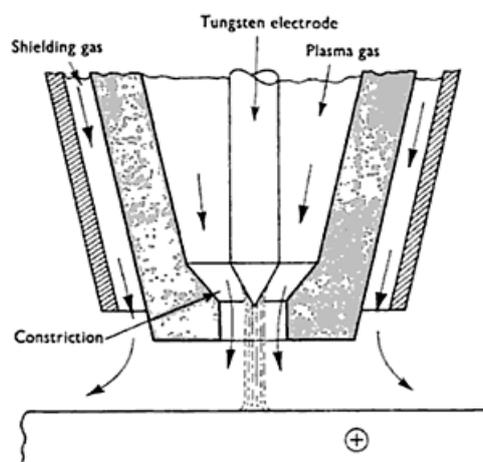


Figura 2.27 Características básicas da tocha de soldadura a plasma (constrição de arco) [22].

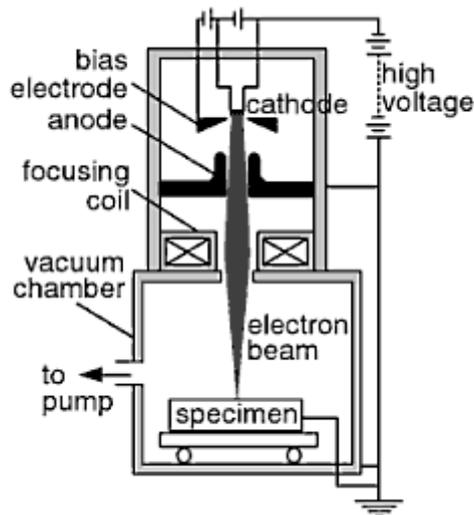


Figura 2.28 Processo de soldadura por feixe de elétrons [23].

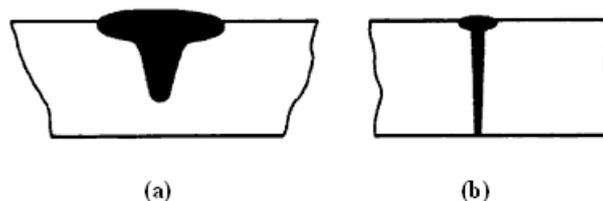


Figura 2.29 (a) Penetração do cordão de solda produzido pela soldadura de arco; (b) profundidade de penetração produzida por uma soldadura de feixe de elétrons [22].

A *soldadura por fricção* é usada em casos especiais, como a junção alumínio e aço [19]. Esse tipo de soldadura é um processo de ligação no estado sólido, cuja fonte de energia é a fricção entre as peças a unir ou entre as peças e uma ferramenta rotativa, gerando calor necessário ao desenvolvimento da junção, sem fusão ou metal de preenchimento. A **Figura 2.30** [24] mostra o processo de fricção entre as peças a serem unidas. O processo é adequado tanto para materiais longos e planos, como chapas e folhas (*soldadura por fricção linear*) quanto para tubos.

As técnicas de brasagem e de soldagem são usadas quando certas ligas metálicas ou os metais da articulação não são adequados para o processo da soldadura. O uso dessas técnicas não é recomendável para aplicações em sistemas de vácuo, devido, principalmente, à elevada pressão de vapor dos metais de adição [19, 20]. No entanto, tais desvantagens não aparecem em brasagens de alta temperatura (acima de 900°C), pois tecnologia de vácuo depende de articulações soldadas a partir de 700°C [19]. Brasagens de alta temperatura são produzidas no vácuo ou em fornos protegidos por atmosfera de hidrogênio [19, 20]. Essas técnicas de brasagem pro-

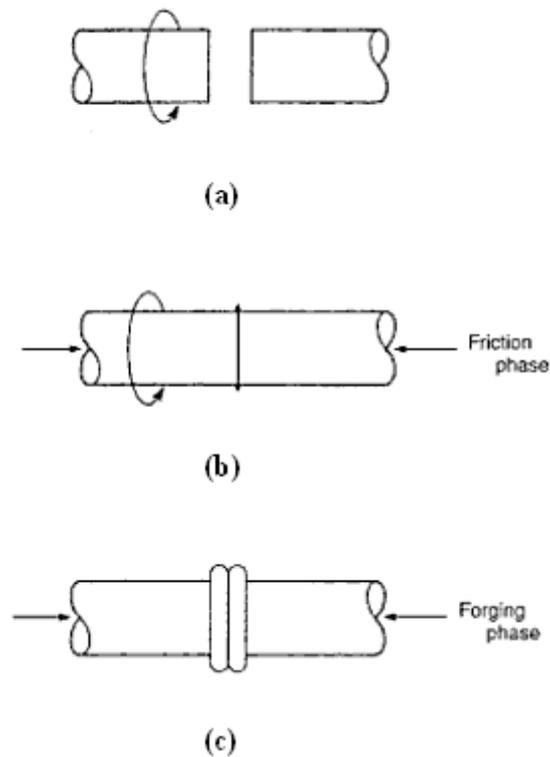


Figura 2.30 Esquema das etapas fundamentais da soldadura por fricção: (a) uma das peças de trabalho é rotacionada, enquanto a outra está estacionada; (b) as duas partes são sobrepostas e a pressão inicial é aplicada, iniciando o processo; (c) a rotação é finalizada e a operação da soldadura é completada [24].

porcionam evaporação das superfícies envolvidas. Além disso, as peças metálicas são unidas de maneira uniforme, para que o metal de preenchimento, derretido a uma temperatura abaixo do ponto de fusão de trabalho, possa fluir para dentro da junção. Os dois principais tipos de metais de preenchimento são baseados em metais nobres (geralmente, prata) e em níquel. A **Tabela 2.6** [19] mostra uma lista de materiais de adição utilizados nas técnicas de brasagem e de soldagem.

2.3.5.4 Medidas de pressão

Em tecnologia de vácuo, um dos aspectos mais importantes é a medida da pressão total nesses sistemas. A faixa de pressão a ser medida se estende desde a atmosférica até valores menores de 10^{-16} Torr, região de extremo alto vácuo. Apesar de muitas técnicas serem desenvolvidas, não existem medidores para medir uma faixa tão grande. Isso leva à construção de vários medidores para diferentes faixas de valores, cuja sensibilidade está na variação da pressão em uma região específica. Além desse fato, os medidores de pressão devem ser ade-

Tabela 2.6 Metais de preenchimento comuns para tecnologia de vácuo [19].

Metal de Preenchimento de soldadura para vácuo	Temperatura de Trabalho em °C	Pressão de trabalho em <i>mbar</i>	Principais Aplicações
CuAgP (60/15/5) (Silphos)	~ 700	$10^{-2} - 10^{-3}$	Apenas para Cu-Cu
Ag/Cu (72/28) (eutectic)	779	$10^{-1} - 10^{-3}$	Cu, Fe/Ni
Au/Cu (80/20)	~ 910	$10^{-1} - 10^{-2}$	Cu, Ni, Fe/Co Fe/Ni, Fe/Cr
Ag	~ 9600	$10^{-2} - 10^{-3}$	Fe, Ni
Cu/Au/Ni (63/35/3)	~ 1030	$1 - 10^{-1}$	Ni, Ni/Cu, Fe/Ni
Cu (OFHC)	~ 1084	$10^{-2} - 10^{-3}$	Fe, Vacon, Monel
Cu/Ni (70/30)	~ 1230	$< 10^{-1}$	W, Mo
Ni/Cr/Si/B/Fe (82/7/4, 5/2, 9/3)	~ 1025	$10^{-2} - 10^{-4}$	Cr/Ni steel
Ni/Cr/P (77/13/10)	980 – 1065	$5 \cdot 10^{-2}$	

quados ao gás residual e ao processo industrial ou científico para o qual o sistema de vácuo foi projetado. Sob essas condições, as medidas de pressão são analisadas para dois casos: *pressão total* e *pressão parcial*.

A faixa de valores de pressão abaixo da pressão atmosférica é comumente chamada de *pressão negativa*, enquanto a faixa acima é chamada de *pressão positiva*. Os manômetros são medidores de pressão acima da atmosférica. Medidores de pressão negativa são chamados de *manômetros de vácuo* ou *vacuômetros*. Existem medidores que trabalham tanto com pressões negativas quanto com as positivas e são chamados de *manovacuômetros*.

As medidas de pressão total são realizadas de forma direta, usando a definição de pressão [19, 33, 20, 34, 122, 125]. Medidores desse tipo de pressão são chamados de *vacuômetros mecânicos*. A **Figura 2.31** [19] mostra a classificação dos vacuômetros mecânicos comuns em sistemas de vácuo.

O princípio de medida usado nesses vacuômetros está baseado na diferença entre duas pressões entre dois pontos, existentes no seu interior, como mostra **Figura 2.32** [19], que ilustra um *vacuômetro de diafragma*. Se o volume 2 for evacuado a uma pressão $p_2 \ll p_1$, o ponteiro indica a medida direta de p_1 . A pressão de referência é desprezivelmente pequena, comparada à pressão medida. Esse tipo de leitura de pressão é insensível ao tipo de gás.

Os vacuômetros mecânicos são caracterizados de acordo com o tipo de pressão de referência e a localização do sensor [19]. Em medidores cuja pressão de referência é o ar atmosférico, o sensor está localizado no lado da pressão de referência. Por outro lado, naqueles cuja pressão de referência é nula, ou seja, abaixo da resolução do instrumento, o sensor se localiza ou no

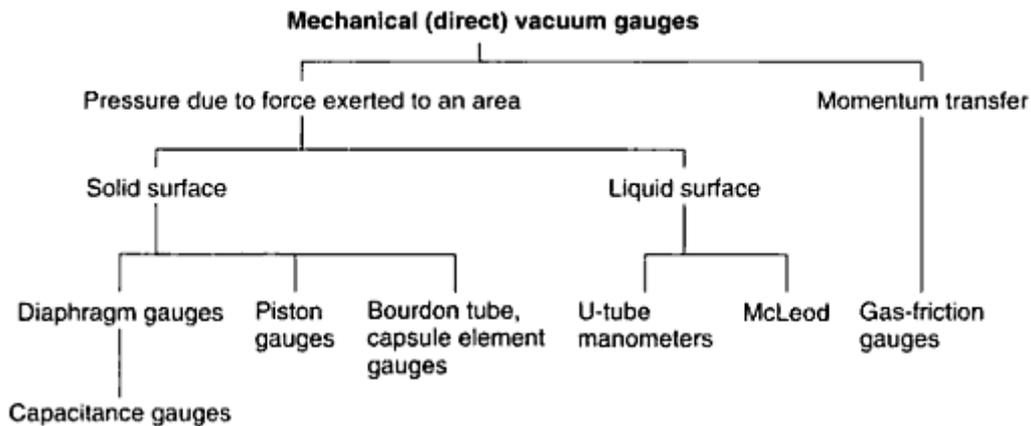


Figura 2.31 Classificação de vacuômetros mecânicos, de acordo com seus princípios de medidas físicas [19].

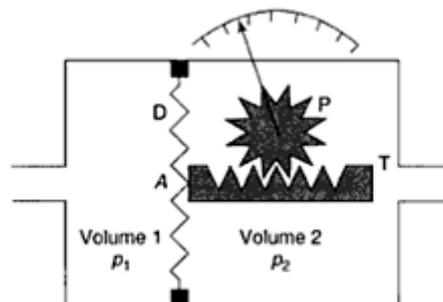


Figura 2.32 Diagrama de medida de pressão mecânica usando a deflexão de um diafragma [19].

lado da pressão a ser medida ou no lado da pressão de referência.

Os manômetros usados para medir pressões positivas utilizam o mesmo princípio de medida mecânico. A pressão atmosférica é a pressão usada como referência. Dentre os tipos, o mais comum é o *manômetro de Bourdon*. Esse manômetro consiste de um tubo metálico e enrolado em espiral, de secção transversal elíptica, fechado em uma extremidade e ligado a um ponteiro na outra. O princípio de medida é similar ao medidor de pressão mecânico de diafragma.

As medidas de pressão parcial são usadas para detecção de vazamentos e para detecção de uma espécie de gás em um processo de mistura gasosa [19, 33, 20, 34, 122, 125]. Esse tipo de medida é feito de forma indireta e é baseado na medida de alguma quantidade física proporcional à pressão, como a densidade molecular e a condutividade térmica [19, 33, 20, 34, 122, 125]. Por isso, medidores de pressão indiretos dependem da natureza do gás. Espectrômetros de massa são os medidores indiretos mais comuns e são usados na análise de gás residual. A medida é baseada na densidade das moléculas, medindo-se a taxa de ionização. Já os medidores

de condutividade térmica se baseiam na medida da taxa de transferência de calor entre um fio aquecido e seus arredores. A **Figura 2.33** [19] mostra o diagrama de classificação desses tipos de vacuômetros.

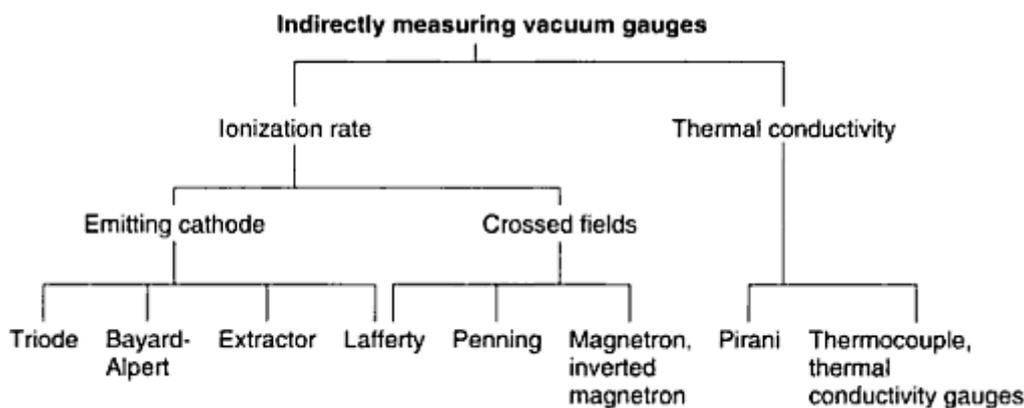


Figura 2.33 Classificação de vacuômetros de medida indireta, de acordo com a medida da quantidade física proporcional à pressão [19].

A escolha de um medidor de pressão adequado ao sistema de vácuo deve seguir alguns critérios, como:

1. intervalo de pressão a ser medido;
2. precisão da medida;
3. tipo de medida da pressão (direta ou indireta);
4. se o material do qual o medidor é confeccionado suporta as condições dos processos realizados na câmara de vácuo;
5. tipo de montagem do medidor.

A **Figura 2.34** [20] mostra as faixas de pressão de operação para cada tipo de medidor de pressão para sistemas de vácuo. Isso leva ao uso de diversos medidores, cada um para um intervalo específico. Em alguns processos, também há a necessidade de se medir a pressão positiva dentro da câmara, cujas faixas de valores para cada tipo de manômetro são mostradas na **Figura 2.35** [25]. Para uma melhor otimização do projeto desses sistemas, é comum o uso de um manovacuômetro.

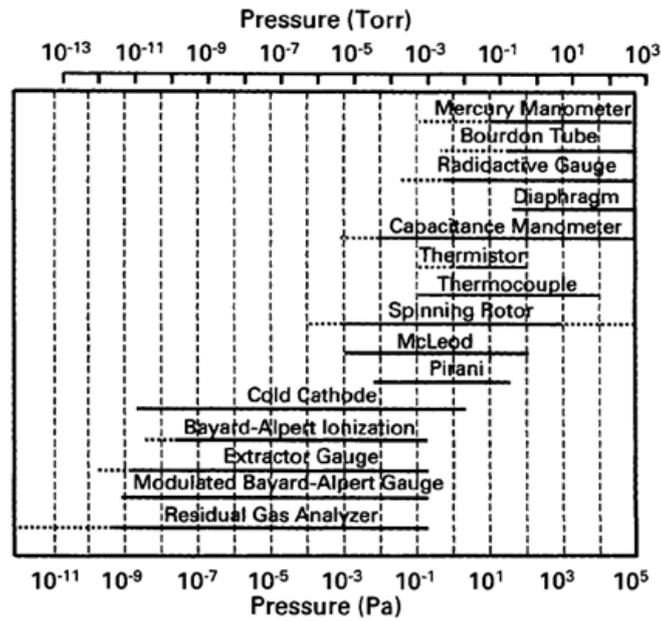


Figura 2.34 Faixas de pressões de diversos vacuômetros [20].

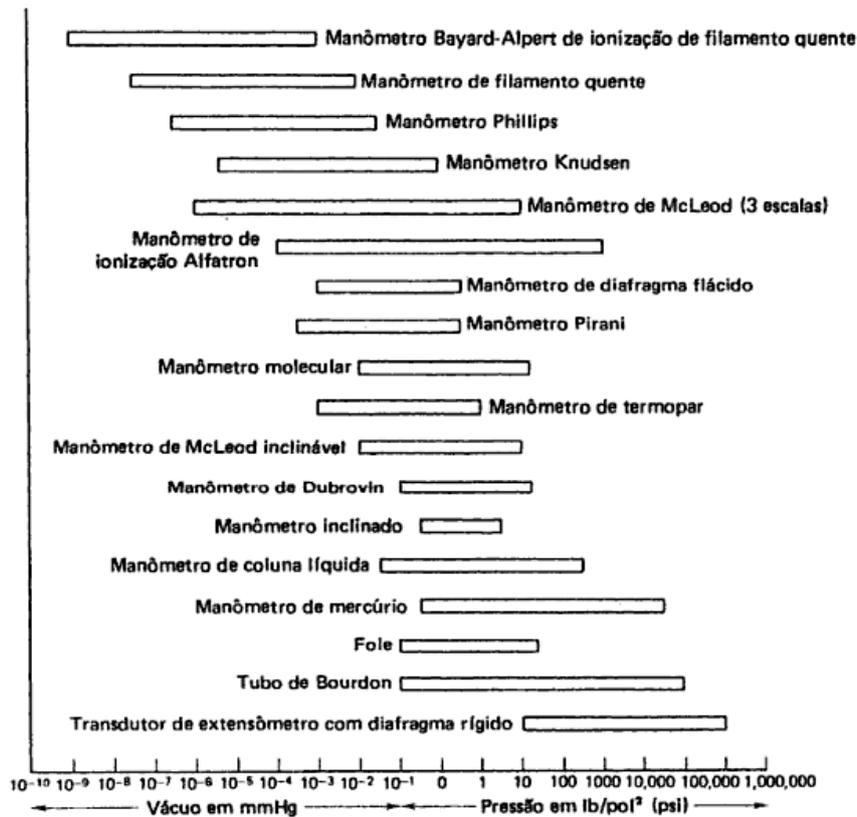


Figura 2.35 Manômetros e faixas de medição [25].

2.3.6 Controle de fluxo de gás e de vapor

Como já descrito, a diferença quanto à matéria está no estado gasoso ser um gás ou um vapor depende da temperatura: acima da temperatura do ponto crítico, T_c , é gás; abaixo, é vapor. O vapor pode ser liquefeito por compressão, mas isso não é possível para gás. Logo, o gás não sofre o fenômeno de condensação. Quando um gás é comprimido, torna-se, apenas, mais denso. No entanto, em ambos os casos, o movimento das moléculas é o mesmo [122].

Os vapores ainda são classificados em *vapor saturado* e *vapor superaquecido*. O primeiro é aquele produzido na temperatura de ebulição à pressão absoluta. Denomina-se *temperatura de saturação* ao valor de temperatura sob essas condições. O vapor saturado pode conter ou não partículas do líquido em suspensão. Por isso, é subdividido em *vapor saturado úmido* e *vapor saturado seco*. O vapor superaquecido é aquele cuja temperatura é maior que a temperatura de saturação.

Quando se trata de controle de fluxo de moléculas gasosas em uma tubulação, deve-se deter em todos esses aspectos que envolvem gás e vapor. Válvulas e medidores de pressão são confeccionados de tal forma que se diferem quanto ao tipo de fluxo envolvido. Como os vapores são gerados pelo aquecimento de um líquido, as válvulas e os medidores de pressão devem suportar tais temperaturas. Por isso, são fabricados em aço-inox. Já as válvulas e medidores de pressão destinados a gás são, geralmente, fabricados em latão.

Como definição, as válvulas são componentes que regulam ou o fluxo ou a pressão em linhas de tubulação [26]. Suas funções envolvem parada e início de fluxo, taxa de controle de fluxo, desvio de fluxo, prevenção de refluxo, controlador de pressão ou alívio de pressão. Essas funções podem ser realizadas manual ou automaticamente. De acordo com as suas funções, as válvulas de controle são classificadas como:

1. *controle on/off*: regulam o início e a parada do escoamento do fluido;
2. *controle de fluxo*: controlam a passagem do fluido;
3. *prevenção de refluxo*: previnem o contra-refluxo na tubulação ou nas bombas;
4. *controle automático de processos*: regulagem automática de temperatura, pressão, taxa de fluxo, etc.;
5. *segurança e proteção*: usadas na proteção contra pressão excessiva de gases e líquidos [26, 126].

Como exemplo de válvulas de controle on/off estão as de *esfera* e as de *gaveta*, onde, respectivamente, uma superfície esférica e uma cunha se movem através de uma abertura. As

válvulas globo (**Figura 2.36** [26]) e as *válvulas de agulha* controlam o escoamento do fluido através de um disco ou tampão dentro ou contra uma abertura. A válvula de agulha é indicada para altas pressões. As válvulas de prevenção de refluxo são usadas em uma ampla faixa de temperatura e pressão. As válvulas de controle de processo são operadas hidráulicamente, por acionamento pneumático, elétrico ou combinação de ambos. As válvulas de segurança e proteção requerem inspeção periódica para se ter certeza de suas condições de funcionamento.

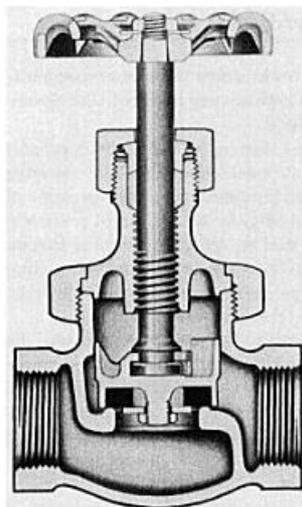


Figura 2.36 Modelo padrão de uma válvula globo [26].

Seja qual for a função de uma válvula de controle, o seu acionamento é devido ao seu *atuador* [26, 126]. Um atuador é o dispositivo que converte alguma forma de energia em movimento. Os mais usados são o pneumático, o elétrico ou eletromecânico, o hidráulico e o mecânico.

Os *atuadores pneumáticos* podem ser de diafragma, de pistão e de pinhão. Os atuadores de pistão são projetados para operar a altas pressões. Os *atuadores elétricos* ou *eletromecânicos* possuem um sistema de motoredução, que é acoplado à haste da válvula. As válvulas solenóides possuem uma (ou duas) bobina que é energizada, levando ou mantendo a válvula em uma posição pré-determinada, direcionando o escoamento do fluido. Devido aos inúmeros dispositivos que necessitam para o acionamento das válvulas, os *atuadores hidráulicos* e *mecânicos* são os menos usados em linhas de tubulação.

O desempenho da vedação e as características do fluxo, bem como as condições de pressão, temperatura e forma de acionamento, são fatores importantes na escolha das válvulas. O tipo de processo ao qual o sistema de fluxo está sendo submetido também influencia nessa escolha. Uma escolha incorreta pode causar sérios danos, comprometendo o desempenho das instalações dos dutos.

2.3.7 Conclusão

O projeto foi iniciado à medida que as cinco áreas (atmosfera teste, aquisição de medida de resistência elétrica, controle de temperatura, sistema de vácuo e controle de fluxo) eram planejadas. O projeto da linha de fluxo se iniciou com a câmara teste, em paralelo com a escolha e a compra das válvulas, medidores de pressão e conexões, devido as suas dimensões. Após isso, a construção da tubulação foi iniciada.

Todo tempo gasto no planejamento fora necessário para que não houvesse erros nas medidas. A confiabilidade dos resultados realizados em um sistema de caracterização de sensores não é algo fácil de se alcançar. Fatores externos, como a pressão de vapor dos combustíveis, além dos limites de inflamabilidade e de explosividade, também deveriam ser levados em consideração.

2.4 Conclusão

Baseado em toda a fundamentação teórica de sensores de gás, os compostos foram sintetizados e caracterizados. Todo o procedimento de produção e caracterização estrutural e microestrutural é descrito no **Capítulo 4**.

A construção do sistema de medida de resistência elétrica em sensores de vapor de combustível é descrita no capítulo a seguir, onde é mostrado todo o processo, desde o projeto até a montagem, bem como a sua calibração. O procedimento adotado para a caracterização elétrica dos sensores também é descrito no **Capítulo 4**.

CAPÍTULO 3

Sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis

3.1 Introdução

A primeira parte desse capítulo descreve o projeto e construção do sistema de caracterização de sensores de vapor, onde é mostrado todo o processo, desde o projeto até a montagem. Todo o desenvolvimento foi baseado na atmosfera teste escolhida, seguindo o planejamento discutido no capítulo anterior. A calibração do sistema de medidas é descrita na segunda parte desse capítulo.

3.2 Projeto e construção

3.2.1 Introdução

O sistema de caracterização de sensores foi projetado para vapores de combustíveis. Consiste de uma câmara teste, de uma câmara de mistura de gases e/ou vapores, cinco válvulas manuais (quatro tipo esfera e uma de retenção), três manômetros petroquímicos (dois para vapores e um para gases), três controladores de vazão, duas válvulas solenóides anti-explosão, um manovacuômetro petroquímico e uma bomba mecânica de vácuo. Para medidas de resistência, foram usados um termopar, uma resistência de 80 W, um controlador de temperatura, contatos e fios de platina (unidos por solda ponto), uma fonte de corrente/tensão e automação em LabView.

Para idealização das medidas de resistência elétrica, simulações em condições ambientais, sem umidade, levaram a escolha do gás inerte e do gás de referência. Por isso, o projeto levou em consideração o uso de nitrogênio e ar sintético como tais gases, respectivamente.

As seções a seguir descrevem todo o processo de construção e montagem do sistema. Apresenta, ainda, as dificuldades encontradas e suas respectivas soluções. As técnicas escolhidas para a construção também são descritas, bem como o método de medida de resistência elétrica.

3.2.2 Câmara teste

Uma câmara teste é aquela onde o processo científico é realizado. Para esse trabalho, tal processo são as medidas de resistência elétrica em sensores de vapores de combustíveis. Essa parte do sistema foi a primeira a ser projetada e construída, baseando-se em toda a fundamentação teórica descrita na seção anterior.

A escolha do material e da geometria da câmara foi realizada tomando em consideração alguns critérios:

1. necessidade de vácuo para limpeza da câmara;
2. necessidade de aplicação de altas temperaturas (tendo a ambiente como referência) na amostra (sensor de vapor);
3. atmosfera de vapores de combustíveis.

Dentre os materiais analisados, o melhor que se enquadrou foi o aço-inox, por ter alto ponto de fusão, ser mal condutor de temperatura e ter uma superfície lisa. Por isso, é o mais usado em sistemas de alto e ultra alto vácuo. Quanto à geometria, a cilíndrica foi a mais adequada, porque são poucos os pontos de solda necessários para a construção da câmara.

O processo de soldadura mais aconselhável foi o TIG com o uso de material de adição, cuja vareta é composta pelo próprio aço-inox. Assim, toda a câmara seria composta pelo mesmo material.

Certas ligas de aço-inox são de difícil soldagem, por possuírem ponto de fusão muito alto. Por isso, a série das ligas também foi analisada. A série 400 foi a mais adequada para esse fim. Essa série possui, ainda, 12 a 30% de cromo, o que aumenta a resistência à corrosão. O cromo em contato com o oxigênio do ar forma uma película muito fina e aderente de óxido de cromo sobre a superfície do aço-inox. Isso a torna impermeável e insolúvel nos meios corrosivos. Essa série também possui alta resistência mecânica, por apresentar alto teor de carbono.

Finalmente, após todas essas análises, a câmara teste construída possui forma cilíndrica, fabricada em aço-inox da série 400, cuja tampa suporta o conjunto porta-amostra. Os desenhos técnicos da câmara teste e do conjunto do porta-amostra se encontram no **Apêndice**.

Tendo como base as dimensões de todas as partes que compõem a câmara teste¹, tem-se que a sua capacidade, com a tampa sem o braço do conjunto do porta-amostra, está em torno de 1,67 L.

¹ver **Apêndice**

A câmara teste, bem como o conjunto do porta-amostra, foram confeccionados por uma metalúrgica, com acompanhamento, visto que a empresa não tinha experiência em produção de sistemas para vácuo. No entanto, duas peças desse conjunto, o teto² e o próprio porta-amostra³, foram confeccionados na Oficina Mecânica do Departamento de Física – UFPE, porque a metalúrgica não possuía maquinário adequado para a fabricação de peças mais delicadas.

Todos os parafusos usados no interior da câmara teste⁴ também são de aço-inox, pois esse material suporta temperaturas muito altas.

Nas conexões das válvulas solenóides e do manovacuômetro⁵, foram usados o-rings, fita de teflon e graxa de silicone, para evitar vazamento de vácuo. O-rings também foram usados na flange para a fixação da tampa, com o auxílio da graxa de silicone para alto vácuo. Também com intuito de evitar vazamento de vácuo, o passante elétrico, preso à tampa⁵, também possui o-ring, onde também foi acrescentada a graxa de silicone. O passante possui dez contatos elétricos, em forma de pinos⁶, onde dois deles são destinados para conectar o termopar ao controlador de temperatura, dois são para a alimentação da resistência elétrica (através do controlador de temperatura) e mais quatro são usados para as medidas de resistência, usando o método de 4-fios de Kelvin. Apenas dois contatos desse passante ficam sem utilização. A parte elétrica é descrita nas **Seções 3.2.9-3.2.10**.

3.2.3 Câmara de mistura de vapores e gases

A câmara de mistura de vapores e gases consiste de um cilindro em latão de diâmetro interno de 23 mm e espessura de 2 mm, como mostra as mongeanas⁷ da **Figura 3.1a**. Esse cilindro possui três orifícios de 1/4" de diâmetro. Duas dessas entradas são destinadas aos vapores testes, enquanto o outro, ao gás de referência. Em uma das bases do cilindro, existe um orifício de 1/4" de diâmetro, como mostra com mais compreensão a cavaleira⁸ da **Figura 3.1b**, com $k = 1,0$ ⁹, destinado à conexão entre a câmara de mistura e a câmara teste. A outra base é totalmente fechada, como ilustra a **Figura 3.1a**. (A câmara de mistura foi confeccionada na Oficina Mecânica, do Departamento de Física – UFPE.)

²**Figura A.9**, no Apêndice

³**Figura A.11**, no Apêndice

⁴**Figura A.7**, no Apêndice

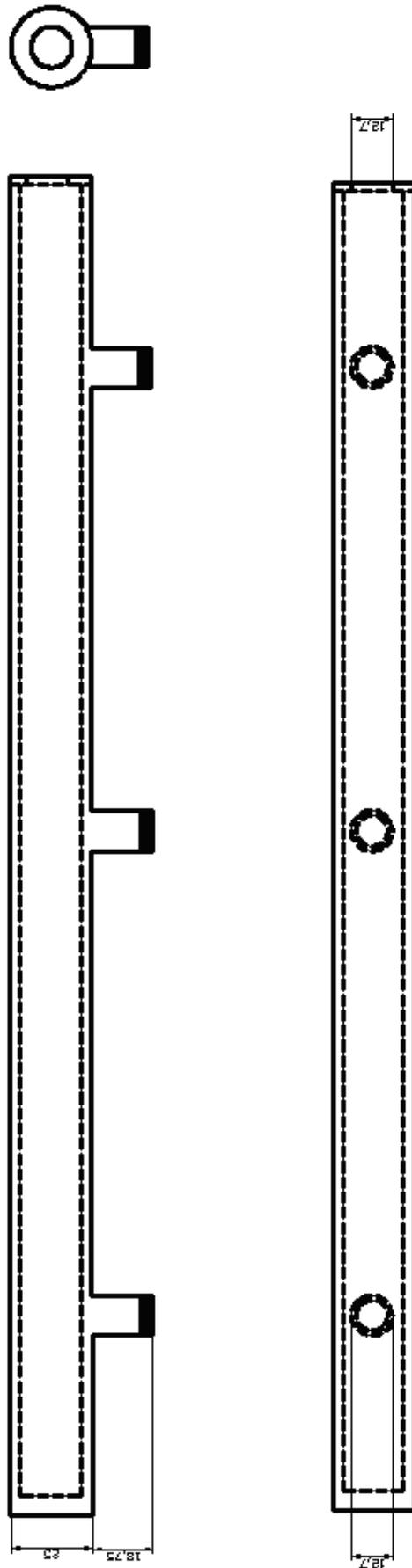
⁵ver Apêndice

⁶**Figura A.6**, no Apêndice

⁷Mongeanas são vistas ortogonais, onde o objeto envolvente é posicionado com uma de suas faces paralela ao plano do desenho e a projeção é ortogonal ao plano de desenho [127].

⁸A perspectiva cavaleira é uma projeção cilíndrica oblíqua sobre um plano paralelo a uma das faces principais do objeto [128].

⁹ k é o *fator de conversão* ou *fator de redução* percentual das arestas ortogonais ao plano de projeção [128, 127]



(a)

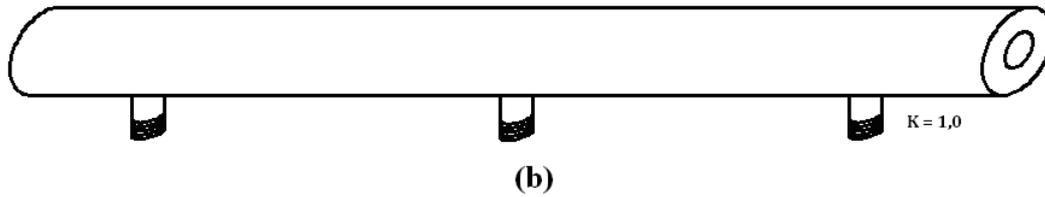


Figura 3.1 Câmara de mistura de vapores: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$.

O latão foi escolhido por ser tanto um material também usado em sistemas de vácuo quanto resistente à corrosão causado pelos combustíveis, além de ter o menor custo. Adicionalmente, os vapores e os gases usados nesse trecho da tubulação não estariam em uma alta temperatura, visto que o ponto de fusão do latão é inferior ao do aço-inox, em torno de 920 a 980°C.

3.2.4 Bomba de vácuo

A bomba de vácuo utilizada foi a mecânica de palhetas rotativas, de duplo estágio, da Edwards, modelo E2M2, mostrado na **Figura 3.2** [27], com uso do *gás ballast*. A finalidade desse gás é de limpar o sistema da bomba, evitando a condensação de vapores transportados pelos gases bombeados [27].

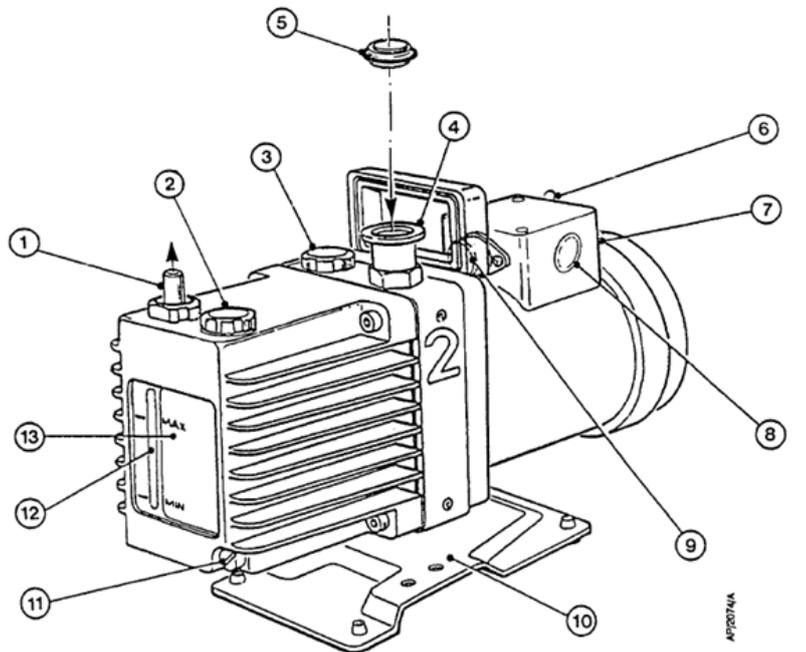
A curva dessa bomba está na **Figura 3.3** [27], mostrando o seu desempenho. A sua vazão é de 3,4 m³/h¹⁰. A **Tabela 3.1** [27] informa as suas especificações técnicas.

Tabela 3.1 Características técnicas da bomba mecânica de vácuo, marca Edwards, modelo E2M2 [27].

Características técnicas	Especificações
Deslocamento (volume varrido)	2 cfm
Velocidade	1,7 cfm
Vácuo final com gás ballast (pressão parcial)	$1,9 \times 10^{-4}$ Torr
Vácuo final com gás ballast (pressão total)	$7,5 \times 10^{-4}$ Torr

A bomba usada no sistema de caracterização de sensores é acoplada a um motor trifásico, cuja tensão de alimentação é de 380 V. Esse motor é totalmente encapsulado e seu resfriamento é feito por meio de ventiladores. Seu acionamento original é automático, mas uma manutenção na parte elétrica foi realizada para que seu acionamento/desligamento fosse manual, para sua melhor proteção. Essa adaptação foi feita usando uma caixa-terminal, como mostra a fotografia da **Figura 3.4**. Em detalhe, observa-se a caixa terminal usada para o acionamento (botão verde) e desligamento (botão vermelho) do motor trifásico acoplado à bomba.

¹⁰1 cfm = 1,7m³/h.



- | | |
|---|--|
| 1. Outlet nozzle | 8. Cable gland |
| 2. Oil filler-plug | 9. Overload reset button (single-phase motors, where applicable) |
| 3. Gas-ballast control | 10. Baseplate |
| 4. NW25 inlet-port (adaptor flange) | 11. Oil drain-plug |
| 5. NW25 centring ring and 'O' ring (supplied) | 12. Oil sight-glass |
| 6. On/Off switch (single-phase motors only) | 13. Pump identification label |
| 7. Motor terminal box | |

Figura 3.2 Cavaleira da bomba mecânica de palhetas rotativas da Edwards, modelo E2M2, com motor de fase simples [27].

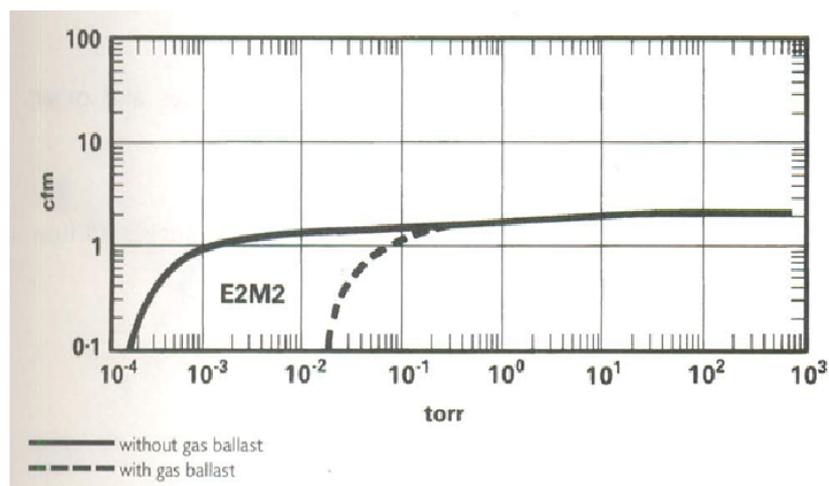


Figura 3.3 Curva de desempenho da bomba mecânica de vácuo, marca Edwards, modelo E2M2 [27].



Figura 3.4 Bomba de vácuo usada no sistema de caracterização de vapores de combustíveis.

Toda a descrição relacionada à conexão da bomba à câmara teste está na **Seção 3.2.9**.

3.2.5 Válvulas manuais e válvulas solenóides

As válvulas usadas foram peças fundamentais para a dinâmica dos gases e vapores usados no sistema de caracterização. Durante o planejamento do sistema, com a idealização que vapores de combustíveis seriam estudados, todas as válvulas deveriam suportar tais vapores. Adicionalmente, as válvulas deveriam ser apropriadas para linhas de vácuo.

No total, foram sete válvulas usadas em toda a tubulação do sistema de caracterização, sendo cinco manuais e duas solenóides. Lembrando que válvulas solenóides são a combinação de duas unidades funcionais: *pacote eletromagnético* ou *atuador elétrico* (constituído por um solenóide e seu correspondente núcleo móvel) e corpo de válvula (contendo os orifícios de entradas, passagens e saídas) e são classificadas de acordo com o número de entradas e saídas de 2 vias, 3 vias, 4 vias ou 5 vias.

Dentre as válvulas manuais, quatro delas foram aquelas de bloqueio de fluxo, do tipo esfera, tripartida, passagem plena 1000 WOG, bloqueio de fluxo classe 300, da MGA, trazida pela, cujos dados técnicos são mostrados na **Tabela 3.2** [35]. Essa válvula é indicada para utilização em diversos tipos de fluidos em ampla faixa de temperatura e pressão, conforme norma BSI BS EN ISO 17292 [35]. Adicionalmente, essas válvulas são ideais para sistemas de vácuo, pois não permitem, por exemplo, que moléculas provenientes do lado externo penetrem em tais sistemas. A construção tripartida (corpo e duas tampas) facilita a manutenção sem a necessidade de

desconectar as extremidades da linha. A haste é à prova de expulsão e a vedação é dupla. Esse último proporciona maior segurança quando a válvula é usada em linha de vapor.

Tabela 3.2 Características técnicas da válvula tipo esfera, passagem plena 1000 WOG, classe 300, da MGA [35].

Características técnicas	Especificações
Bitola da conexão	1/4"
Rosca	NPT
Pressão máxima	21 barg (300 psig)
Rotação	90°
Temperatura máxima	240°C
Alavanca	aço inoxidável ASTM A 276 304
Corpo e tampas	aço carbono fundido ASTM A 216 WCB
Esfera	Aço inoxidável ASTM A 351 CF8
Vedação	PTFE com grafite

A quinta válvula manual é de retenção, conectada à entrada da bomba mecânica. Essa válvula foi usada como segurança, evitando que o contra-refluxo da bomba causasse vazamento de vácuo na tubulação.

As válvulas solenóides usadas são ideais para sistemas de vácuo e foram usadas para se ter uma certa automação na linha da câmara teste, no controle de entrada e saída dos vapores e gases. Tais solenóides são de duas vias, marca Jefferson, da série 1327, classe 800, com caixa e bobina à prova de explosão, cuja alimentação e potência são 24 VDC e 19 W, respectivamente, e podem ser usadas em linha de fluidos corrosivos, inclusive combustíveis. São normalmente fechadas (quando desenergizadas), do tipo monoestável (ou seja, o solenóide volta para uma posição estável quando desenergizado) e seu acionamento é feito por meio de uma fonte de alimentação eletrônica de 24 VDC e 5 A, marca Hayama, modelo CH24505. Os solenóides dessa série são de ação direta, ou seja, não necessita de pressão diferencial¹¹ para operar [36]. A **Tabela 3.3** [36] mostra os seus dados técnicos.

O trecho da linha e a função para os quais cada válvula foi idealizada são reportados na **Seção 3.2.9**.

3.2.6 Manômetros e manovacuômetro

Com base na escolha da atmosfera usada na câmara teste e na fundamentação teórica sobre tecnologia de vácuo, os medidores de pressão foram escolhidos. Todos são do tipo petroquí-

¹¹Essa pressão diferencial é aquela entre a entrada e a saída da válvula. A pressão máxima da linha deverá corresponder com a máxima pressão diferencial.

Tabela 3.3 Características técnicas da válvula solenóide da série 1327, de duas vias, da Jefferson [36].

Características técnicas	Especificações
Bitola da conexão	1/4" fêmea
Rosca	NPT
Corpo	latão ASTM B16
Tubo de deslocamento	aço inoxidável AISI 304
Núcleo móvel	aço inoxidável AISI 430F
Anel de sombra	cobre
Material de assento	PTFE
Temperatura máxima	180°C
Pressão máxima	56 barg (800 psig)

mico. Com a finalidade de medir tanto o vácuo quanto pressões positivas, o manovacuômetro foi conectado à câmara teste, enquanto os manômetros foram instalados nas linhas dos vapores e do gás de referência para informar a presença de tais fluidos na tubulação.

O manovacuômetro instalado são de mola tubular, possui faixa de pressão de -1 a 2 Kgf/cm², marca Hydraulics, de 1/2" de diâmetro, padrão de rosca NPT, macho. Os manômetros também são de mola tubular, marca Nuova Fima, modelo DN63, série total inox, com dupla escala (psi e Kgf/cm²), conexão vertical, cujas características técnicas são mostradas na **Tabela 3.4** [37]. Aqueles usados na linha dos vapores possuem faixa de pressão entre 0 a 30 psi (e 0,044 a 2,1 Kgf/cm²), enquanto o usado na linha dos gases de referência possui essa faixa entre 0 a 150 psi (e 0,6 a 11,2 Kgf/cm²).

Tabela 3.4 Características técnicas do manômetro de mola tubular, modelo DN63, marca Nuova Fima [37].

Características técnicas	Especificações
Bitola da conexão	1/4" macho
Rosca	NPT
Caixa	aço-inox
Mola tubular	AISI 316L
Mecanismo	aço-inox
Anel	baioneta, aço-inox
Ponteiro	micrométrico, em alumínio
Temperatura ambiente	-25 a +65°C

Lembrando que os medidores de pressão se distinguem quanto ao fluido usado (gás ou vapor), devido à temperatura em que se encontra. Observa-se, ainda, que tais medidores destinados a vapores possuem faixa de valores de pressão mais baixa.

3.2.7 Controladores de vazão

Controladores (ou *reguladores*) de vazão são válvulas mecânicas tipo agulha para controlar a vazão (volumétrica para líquidos ou mássica para gases ou vapores) de um determinado fluido que passa numa linha. Em outras palavras, regulam a velocidade do fluxo, mantendo-o constante. É importante enfatizar que a vazão é a mesma em toda a tubulação, independente do diâmetro.

O regulador de vazão usado no sistema de caracterização é o da série AS, modelo AS2000-02, marca SMC, cujas as especificações são mostradas na **Tabela 3.5** [28]. Com esse regulador, a velocidade do fluxo pode ser controlada com precisão mesmo em velocidades reduzidas. O parafuso de regulação possui um retentor, que evita a sua perda acidental. As características de *caudal* (vazão), baseadas na rotação do parafuso, é mostrada na **Figura 3.5** [28].

Tabela 3.5 Características técnicas do regulador de caudal padrão, modelo AS2000, marca SMC [28].

Características técnicas	Especificações
Bitola da conexão	1/4" fêmea
Rosca	NPT
Caudal livre	caudal de ar: 340l/min (ANR) área efetiva: 5,2mm ²
Caudal controlado	caudal de ar: 250l/min (ANR) área efetiva: 3,8mm ²
Pressão de teste ^(*)	1,5 MPa
Pressão máxima de funcionamento ^(*)	1 MPa
Pressão mínima de funcionamento ^(*)	0,05 MPa
Temperatura ambiente e do fluido ^(*)	-5 a +60°C
Número de rotações do parafuso ^(*)	8 voltas

(*) Fluido: ar

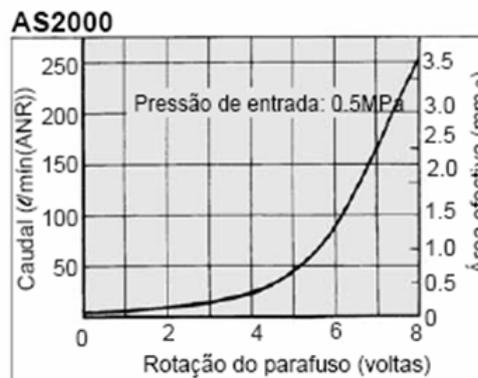


Figura 3.5 Características de caudal baseadas na regulação do parafuso [28].

Esses reguladores são apropriados para fluidos corrosivos e não há distinção quanto ao tipo (gás ou vapor).

3.2.8 Conexões

Diversos tipos de conexões foram usados ao longo da linha do sistema de caracterização. Todas foram tipo rosca, com padrão NPT, com diâmetro de 1/4". A **Figura 3.6** [29] mostra todas as conexões usadas.

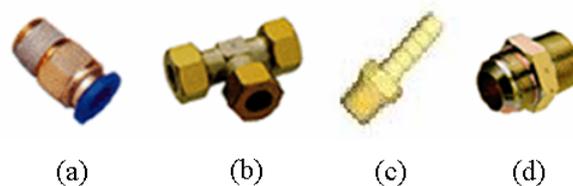


Figura 3.6 Conexões usados no sistema de caracterização: (a) prestolock; (b) hidráulica fêmea roscada T; (c) haste (ou espigão) de mangueira; (d) hidráulica roscada dupla (macho-macho) [29].

Os *prestolocks* são chamados de *conexões rápidas de um toque*, porque possuem um dispositivo de engate e desengate das tubulações [29]. Foram usados aqueles da marca Sang-A, modelo PC 1/4-N02U, corpo em latão, macho reta, com dispositivo de engate e desengate de poliuretano e cujas roscas são revestidas com teflon, sem necessidade de vedação adicional.

As conexões hidráulicas fêmea T e dupla (macho-macho) são de aço, com porca e anilha, e são usadas em tubulações de baixas e altas pressões.

Por sua vez, os espigões para mangueira usados foram aqueles de latão e apropriados para qualquer fluido e para vácuo.

3.2.9 Linha de fluxo

Linha de fluxo é o caminho de transporte de fluidos através de tubos metálicos. Por isso, também chamada de *tubulação*. O diagrama esquemático de toda a montagem da tubulação do sistema de caracterização de sensores de vapor projetado é mostrado na **Figura 3.7**.

Toda a linha mostrada no diagrama esquemático, exceto a bomba, foi montada dentro da capela do Laboratório de Preparação de Materiais, pertencente ao nosso grupo de pesquisa, como mostra a **Figura 3.8**. Isso é para evitar que o vapor do combustível que sai da câmara teste se espalhe por todo o laboratório, visto que a simulação ambiental é baseada em um fluxo contínuo. Para evitar vibrações ao longo de todo o sistema, a bomba de vácuo foi instalada fora da capela, mostrado na **Figura 3.9**.

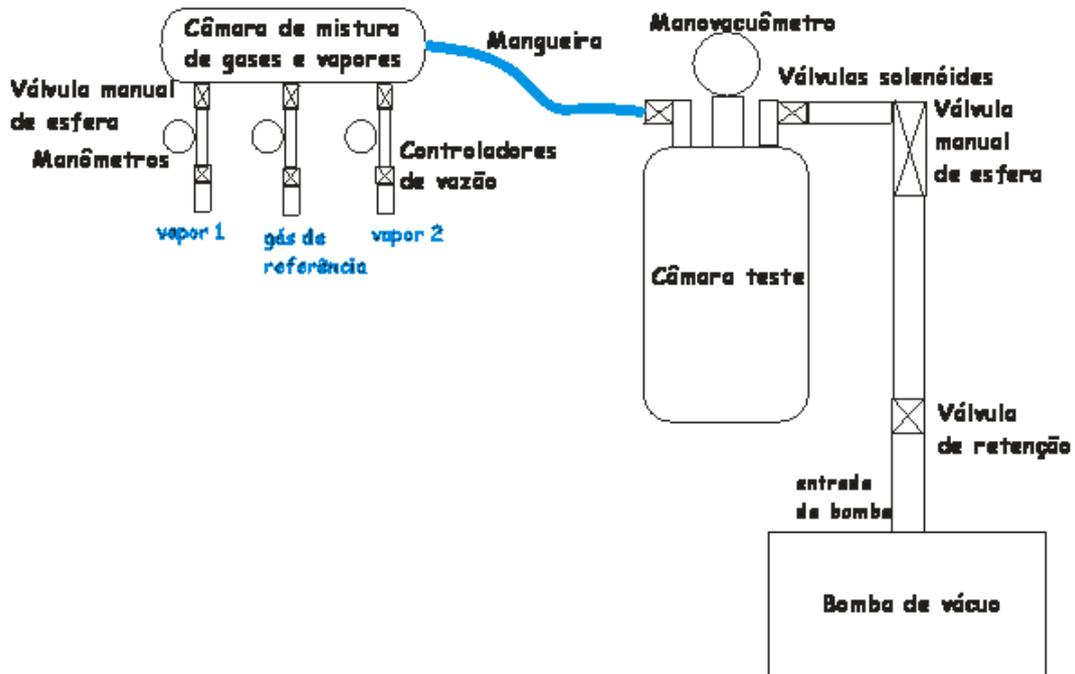


Figura 3.7 Diagrama esquemático da montagem da tubulação do sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis.



Figura 3.8 Instalação do sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis.

A câmara teste é apresentada nas fotografias da **Figura 3.10**. Ela está presa à parede da capela por meio de um suporte também de aço-inox 400, como mostrado na figura. As mongeanas e a cavaleira do suporte são mostradas na **Figura 3.11**.

De acordo com as informações da **Figura 3.2**, a entrada da bomba (item 4) foi conectada à



Figura 3.9 Local de instalação da bomba de vácuo.

saída da câmara teste por meio de uma mangueira plástica, trazida pelas fotografias da **Figura 3.12**. Para evitar o contra-refluxo da bomba, uma válvula de retenção foi colocada na sua entrada, como mostrado na **Figura 3.12a**. Como a mangueira plástica usada não é apropriada para vácuo, uma válvula manual tipo esfera foi conectada entre a válvula solenóide da saída da câmara e a mangueira conectada à bomba (**Figura 3.12b**). (Não foi possível a compra da mangueira adequada para vácuo.) A conexão entre essas duas válvulas foi feita por meio de flange e abraçadeira, bem como a conexão entre a mangueira e a válvula manual tipo esfera. Dessa forma, as moléculas provenientes da degaseificação da mangueira de plástico não entrariam na câmara teste. A saída da bomba (item 1 da **Figura 3.2**) também foi conectada a uma mangueira plástica. Isso foi para que os vapores e gases bombeados fossem expulsos pelo exaustor da capela para fora do laboratório, como mostra a **Figura 3.12c**.

A câmara de mistura de gases e vapores é conectada às duas entradas dos vapores testes e à entrada do gás de referência, por meio de válvulas manuais, e à câmara teste, através de uma mangueira de poliuretano, apropriada para vácuo, de 6 mm de diâmetro externo, marca Sang-A, modelo 06040 [29]. Nas extremidades dessa mangueira, foram usados dois conectores *prestolocks*. Uma das extremidades é destinada à conexão com a câmara teste e a outra, à conexão com a válvula solenóide de entrada de vapor/gás para a câmara teste. A **Figura 3.13** mostra as conexões da câmara de mistura de vapores e gases. Observa-se que a câmara de mistura de gases possui três entradas, cada uma conectada a um manômetro. A primeira e



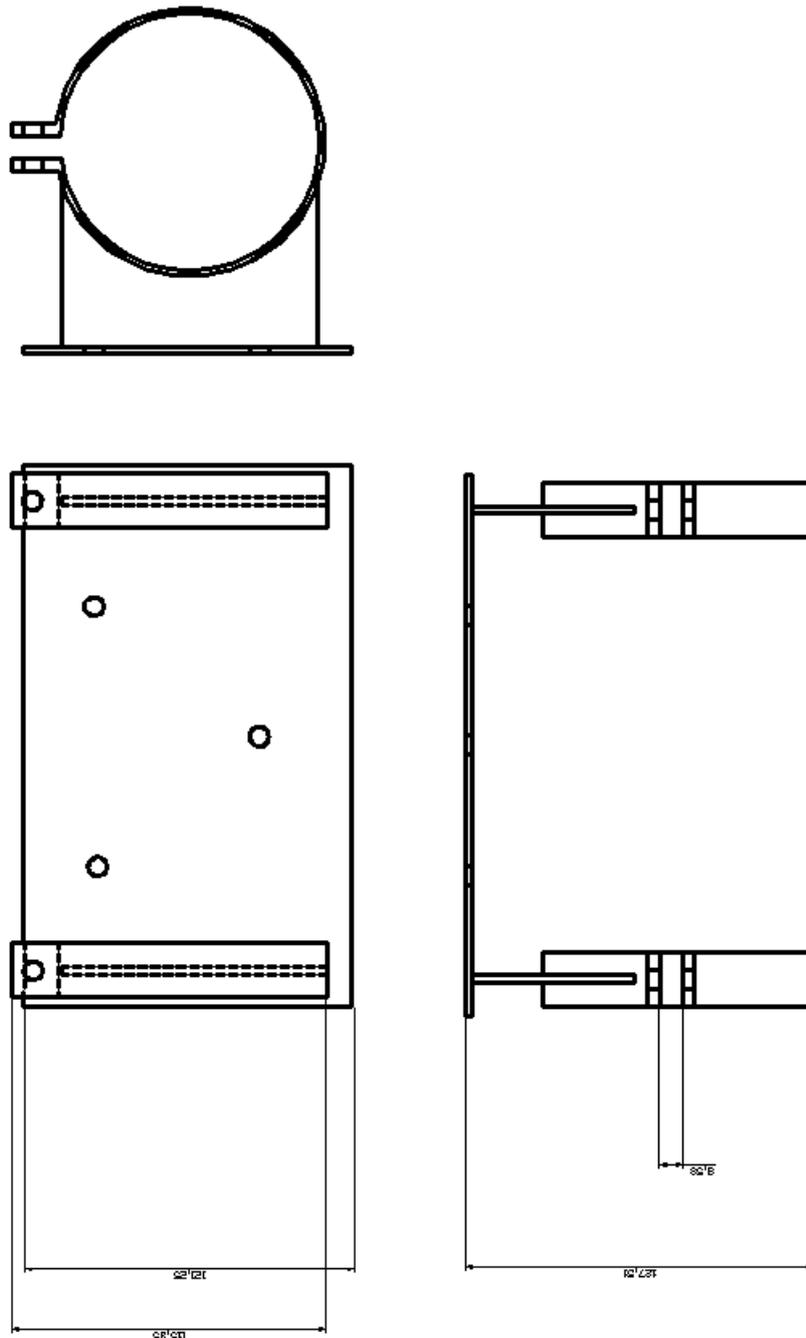
(a)



(b)

Figura 3.10 (a) Câmara teste projetada; (b) detalhe do suporte que a prende na parede da capela.

a terceira entradas destinam-se a vapores de combustíveis, enquanto a segunda, a gases de referência. Antes dos manômetros, válvulas controladoras de fluxo foram colocadas. Em lugar dos manômetros, o correto seria a colocação de fluxômetros ou rotâmetros para se medir a vazão dos gases e vapores em suas respectivas linhas. No entanto, a compra não foi possível.



(a)

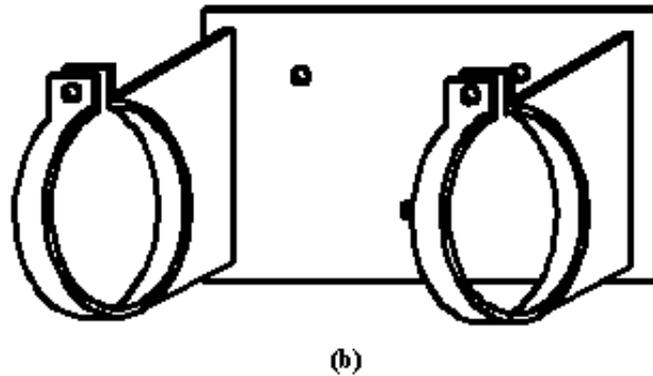


Figura 3.11 Suporte da câmara teste: (a) mongeanas, medida em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$.

A colocação dos manômetros, portanto, teve como finalidade de, apenas, informar a presença de gases e vapores na tubulação, como já descrito. Todo o conjunto câmara de mistura e manômetros é preso na parede da capela por meio do suporte da **Figura 3.14**. Observa-se que toda a linha foi projetada de forma a otimizar tanto a evacuação quanto à mistura de gases e vapores.





(c)

Figura 3.12 Conexões da linha de fluxo entre a bomba mecânica de vácuo e a câmara teste: (a) conexão de entrada da bomba, mostrando, em detalhe, a válvula de retenção usada para conter o seu contra-refluxo; (b) conexão de saída da câmara teste, mostrando a válvula manual tipo esfera, usada para evitar provável vazamento de vácuo proveniente tanto da mangueira quanto do contra-refluxo da bomba; (c) extremidade da mangueira conectada à saída da bomba (item 1 da **Figura 3.2**), por onde os gases e vapores bombeados são expulsos para fora do laboratório, através do exaustor da capela.

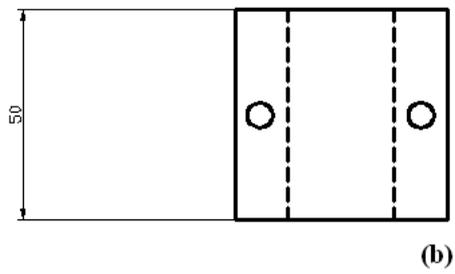
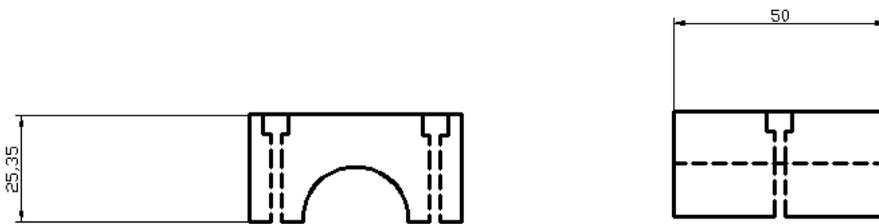
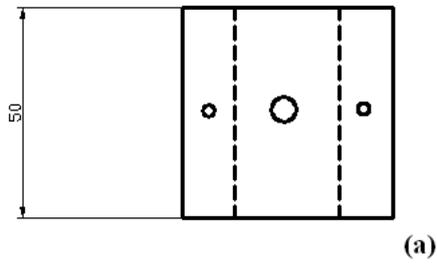
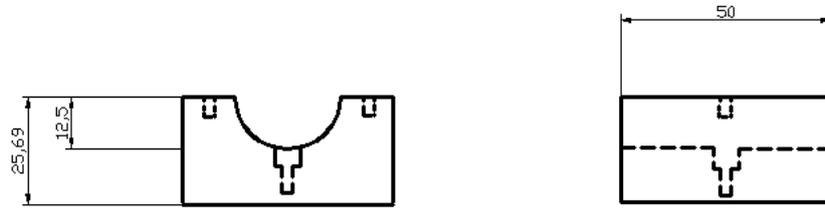


(a)



(b)

Figura 3.13 (a) Câmara de mistura de vapores e gases projetada, mostrando as linhas de fluxo para os vapores de combustíveis (extremidades) e para o gás de referência (central). Os manômetros apenas indicam a presença de vapor ou gás na tubulação. (b) Detalhe da conexão entre essa câmara e a câmara teste, através da mangueira de poliuretano, apropriada para vácuo.



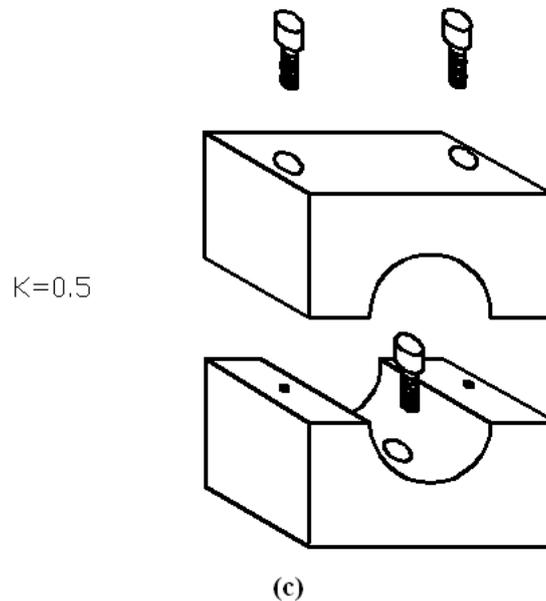


Figura 3.14 Suporte da linha de fluxo da câmara teste:(a) mongeanas da peça inferior (b) e da peça superior, medidas em mm; (c) cavaleira explodida, com $k = 0,5$.

3.2.10 Circuito de medida de resistência elétrica

Dentre os métodos mais usados para medidas de resistividade em materiais sólidos, apresentados na **Seção 2.2.2**, o que melhor se enquadrava para o projeto foi o de 4-fios de Kelvin.

O método de duas pontas é recomendado para materiais isolantes, como descrito. Já o método de 4-pontas necessita de sondas em forma de agulhas, o que não é viável, visto que sensores de gás (ou vapor) de estado sólido são muito porosos, existindo a possibilidade de uma ou mais sondas se posicionarem às bordas dos grãos. Por sua vez, as pontes de Wheatstone não seriam adequadas pelo fato da resistência da amostra variar com a temperatura. Dessa forma, seria difícil alcançar o balanceamento nulo. Quanto ao método de pulsos, sua aplicação é mais viável em materiais condutores, enquanto o de van der Pauw é adequado para filmes finos.

Para fazer os eletrodos, foram usados contatos e fios de platina, visto que é um mau condutor térmico em comparação com o cobre, o mais usado para esse fim. As capacidades caloríficas da platina e do cobre são, respectivamente, $130J/(Kg \cdot K)$ e $380J/(Kg \cdot K)$, em temperatura ambiente [129]. Essa alta condutividade térmica implicaria em uma alteração na resistência elétrica do cobre em função da temperatura, pois as amostras iriam aquecer, o que levaria ao aquecimento também dos eletrodos. Adicionalmente, a platina é muito usada em sistemas de vácuo.

Como o uso de sondas em forma de agulha não seria viável, optou-se por se trabalhar com

chapinhas, com $5 \times 2 \times 0,5\text{mm}$, para fazer os contatos. Cada extremo foi unido com os fios por meio de solda ponto¹².

O circuito de medida, portanto, consiste de dois eletrodos de platina ligados a uma fonte de corrente/tensão, marca Keithley, modelo 2400. Os eletrodos de platina são mostrados na **Figura 3.15**. Para a conexão elétrica para dentro da câmara teste, foi usado um passante elétrico, ideal para vácuo, como já descrito.



Figura 3.15 Eletrodos de platina confeccionados para o sistema de caracterização de sensores de vapor de combustíveis.

A **Figura 3.16** [30] mostra a configuração usada para os 4-fios de Kelvin, usando as operações básicas da fonte-medida de conexões de sensibilidade remota. Não há ligação interna entre o terra e os terminais INPUT/OUTPUT selecionados da fonte de tensão/corrente. Lembrando que a fonte foi usada no modo fonte de corrente, de acordo com a configuração do método de 4-fios de Kelvin, descrito no capítulo anterior.

Para não perder áreas de adsorção, os eletrodos foram posicionados de tal forma que os contatos seriam feitos nas laterais da amostra, como mostra a fotografia da **Figura 3.17**. Observa-se a colocação de uma cerâmica cilíndrica sobre o porta-amostra, com a finalidade de servir como anteparo, evitando que o empuxo do vácuo "sugue" a amostra. Também é mostrado os pedaços de mica, que servem como um isolantes elétricos, lembrando que esse material é um excelente condutor de temperatura. Os contatos de platina também servem para prender a amostra, evitando que se desloque tanto devido ao manuseio do conjunto tampa/porta-amostra quanto durante a evacuação do sistema.

¹²A solda ponto é um processo de soldagem por resistência, onde as peças a serem soldadas são pressionadas uma contra a outra, por meio de eletrodos não-consumíveis. Uma alta corrente atravessa as peças, ocasionando uma quantidade de calor suficiente para permitir que a região entre as peças atinja o ponto de fusão [130].

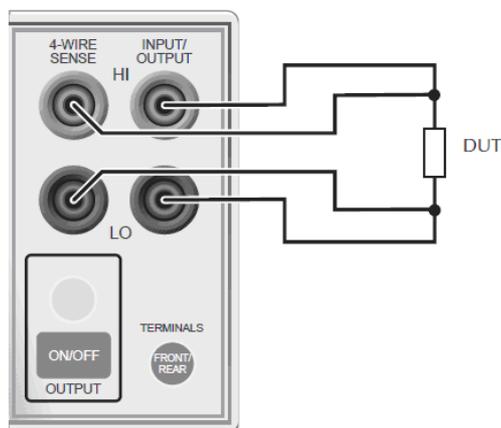


Figura 3.16 Configuração dos terminais do painel frontal da fonte de tensão/corrente, marca Keithley, modelo 2400, para o método de 4-fios de Kelvin [30].

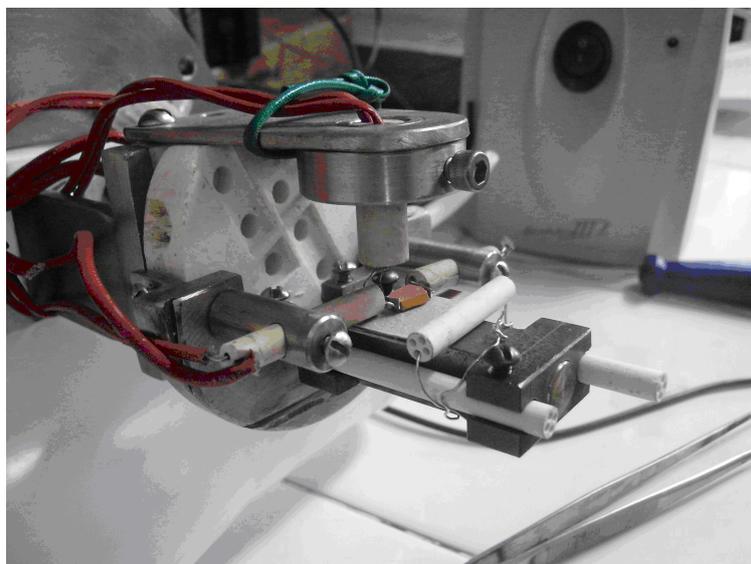


Figura 3.17 Amostra de $SmFeO_3$ posicionada no porta-amostra.

3.2.11 Circuito de aquecimento da amostra

O projeto do circuito de aquecimento foi iniciado com a escolha do termopar. De acordo com a **Tabela 3.1**, o tipo K se enquadraria melhor às necessidades do sistema de caracterização. O termopar comprado foi o da marca Minipa, modelo MTK-01.

Em seguida, os controladores de temperatura disponíveis no mercado foram analisados. A escolha foi baseada mediante as seguintes necessidades:

1. larga faixa de temperatura alcançada;

2. entrada de temperatura para o termopar tipo K;
3. display com 3 ou 4 dígitos;
4. lógica de controle para aquecimento PID¹³ e não apenas ON-OFF, pois, sendo assim, uma vez ativado ou calibrado, os parâmetros PID não precisariam ser ajustados outra vez.

Dentro dessas necessidades, foi escolhido o controlador eletrônico digital microprocessado, marca Coel, modelo HW4900.

Em paralelo à escolha e à aquisição do termopar e do controlador de temperatura, o circuito de aquecimento composto pelo bloco porta-amostra¹⁴ e as resistências elétricas (com associação em paralelo, que aumenta a potência elétrica do circuito) estavam sendo projetados e testados. Alguns blocos de diferentes materiais e formas foram analisados. O material desses blocos deveriam tanto suportar e alcançar temperaturas elevadas quanto serem adequadas a sistemas de vácuo, além de suportar vapores e gases corrosivos. Após essas análises, o porta-amostra da **Figura A.11**, no **Apêndice**, foi projetado e, apenas, uma resistência elétrica fora necessária. A resistência elétrica adquirida foi de 80 W e 220 V (alimentação cedida pelo controlador de temperatura), de níquel-cromo, marca Kadisa. As dimensões do corpo da resistência foram feitas mediante projeto entregue à fábrica, baseado no porta-amostra da **Figura A.11**.

3.2.12 Automação em LabView

O computador e a fonte de corrente para as medidas de resistência elétrica também foram instalados fora da capela, em uma bancada anexa, como apresenta a **Figura 3.18a**. A configuração da montagem é mostrada na **Figura 3.18b**. Observa-se que o controlador de temperatura não pertence aos equipamentos usados na automação. Isso foi feito para se ter uma certa liberdade no controle da temperatura, no caso de haver algum risco na segurança pessoal durante as medidas.

Os programas de aquisição de dados foram escritos no LabView 8.0. No primeiro programa, obtém-se a sensibilidade em função da temperatura, enquanto, no segundo, a dinâmica de resposta do sensor. Cada programa está descrito nas subseções a seguir.

¹³PID é uma combinação de parâmetros de controladores padrão: proporcional, integral e derivativo.

¹⁴ver **Apêndice**

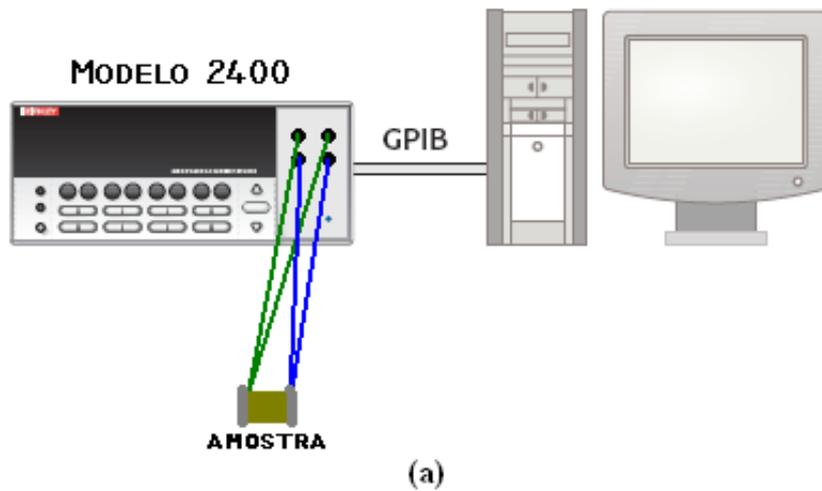


Figura 3.18 Automação em LabView: (a) configuração (b) e instalação do computador e da fonte de corrente.

3.2.12.1 Programa de sensibilidade

Nesse programa de aquisição, todos os dados foram divididos em dois grupos:

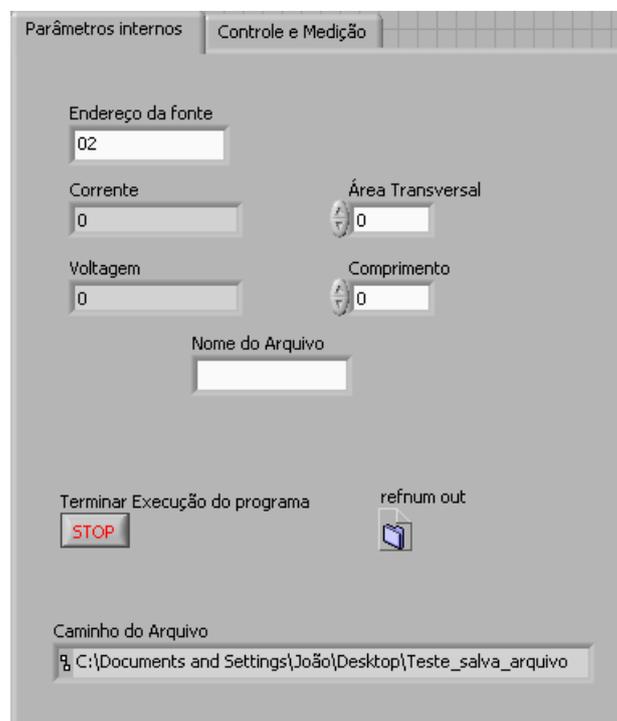
1. *parâmetros internos*: consiste nas variáveis de entrada: área transversal, comprimento, nome do arquivo e endereço de fonte;
2. *parâmetros de controle e medição*: consiste nas variáveis (de entrada ou não) envolvidas

diretamente na medição: corrente elétrica, temperatura, resistividade, resistência, iniciar medição/medição em curso, informar temperatura. A disposição desses grupos foi feita em guias, como mostra a **Figura 3.19**.

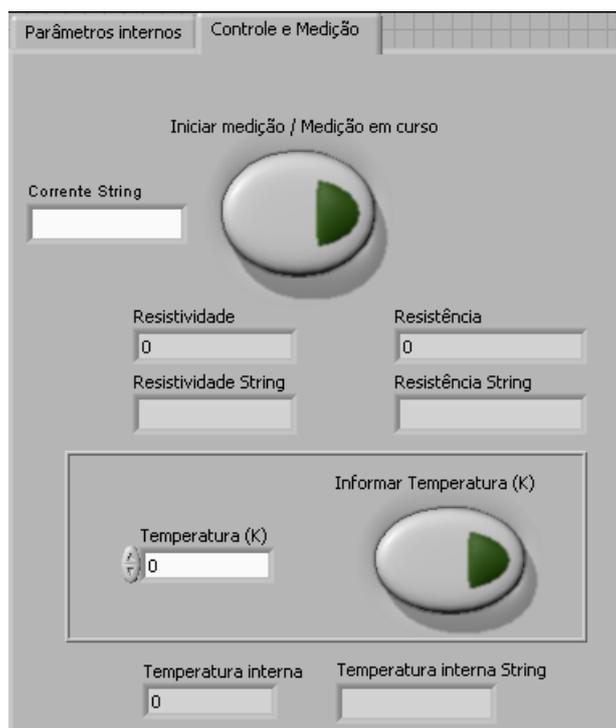
O campo *Nome do arquivo* é aquele destinado ao arquivo *.txt*, onde todos os dados serão salvos. O *Endereço da fonte* é o campo da variável de entrada do código, pelo qual o computador, via entrada GPIB, deve reconhecer a fonte de corrente. Por sua vez, os campos de *Área transversal* e *Comprimento* são as variáveis de entrada que informam as dimensões físicas da amostra, envolvidas no cálculo da resistividade.

O campo *Corrente*, situado na guia da **Figura 3.19b**, é aquele da variável de entrada que ajusta o valor da corrente elétrica que será injetada na amostra. O valor dessa corrente deve ser tal para que o voltímetro acoplado à fonte não entre em *overflow*. Assim, o limite do valor de tensão medido não deve ultrapassar 21 V [30]. Enquanto o campo de *Temperatura* é o da entrada da temperatura de operação do sensor (em Kelvin), os campos de *Resistência* e *Resistividade* informam os valores calculados dessas grandezas para a temperatura informada.

Ainda na guia dos parâmetros de controle e medição, observa-se que as variáveis de entrada *Iniciar Medição/Medição em curso* e *Informar temperatura* são de ativação. A primeira deve ser ativada, após informar o valor da corrente, quando a medida estiver pronta para ser reali-



(a)



(b)

Figura 3.19 Guias dos parâmetros: (a) internos (b) e de controle e medição do programa de aquisição de dados de sensibilidade, escrito no LabView 8.0.

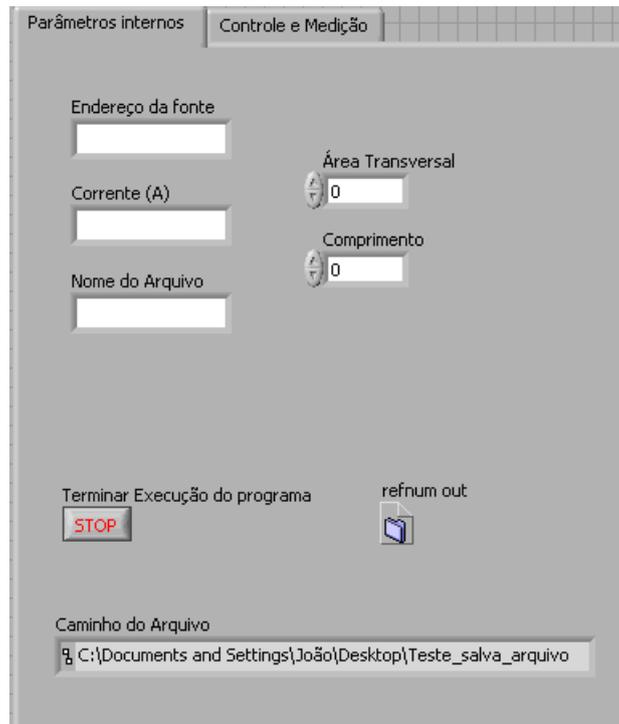
zada. O botão dessa variável fica ativado até que a medição termine, o que leva alguns poucos segundos. A segunda variável deve ser ativada após informar a temperatura de operação. Assim, os dados são salvos no arquivo criado no início e o processo recomeça para a próxima temperatura.

Ao terminar todas as medidas, deve-se clicar no botão *stop*, situado na guia dos parâmetros internos, antes de fechar o programa. Isso é necessário para que o arquivo criado no início seja devidamente encerrado.

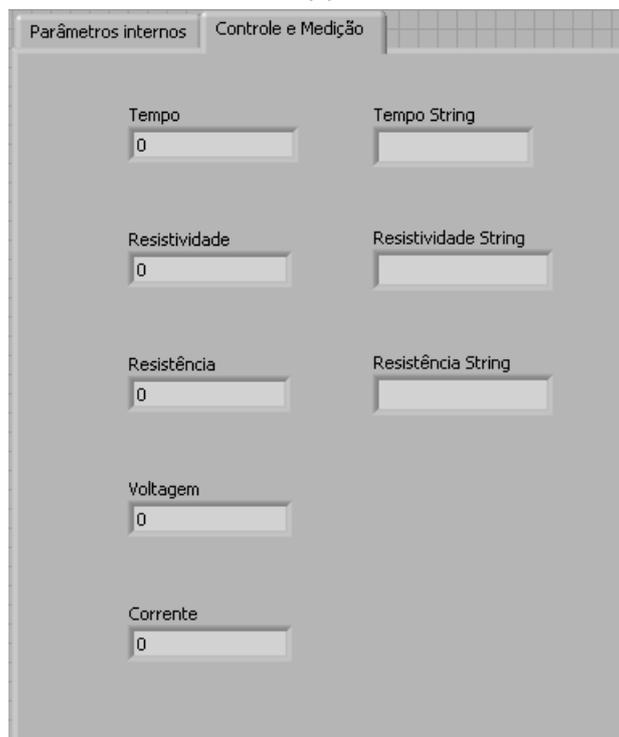
Observa-se que a tensão medida, assim como a corrente injetada, pode ser acompanhada a cada medição na guia de parâmetros internos.

3.2.12.2 Programa de tempo de resposta

Analogamente ao anterior, o programa de tempo de resposta foi elaborado em dois grupos, como mostram as guias ilustradas pela **Figura 3.20**. Observa-se as mesmas variáveis, exceto aquelas destinadas à temperatura, visto que essas medidas são realizadas em um valor de temperatura fixo, cuja sensibilidade da amostra aos vapores fora maior.



(a)



(b)

Figura 3.20 Guias dos parâmetros: (a) internos (b) e de controle e medição do programa de aquisição de dados de tempo de resposta, escrito no LabView 8.0.

O incremento de aquisição de dados depende do computador e da fonte de corrente usados na automação. Isso porque esse incremento é limitado ao processamento desses equipamentos, pois uma medida é iniciada logo que a anterior termina.

3.2.13 Conclusão

Quatro das cinco áreas estudadas, descritas no capítulo anterior (aquisição de medida de resistência elétrica, controle de temperatura, sistema de vácuo e controle de fluxo de gás/vapor), foram subdivididas em estágios (ou etapas). Todo o projeto foi seguido por esses estágios, de forma simultânea ou não. A cada estágio, testes eram realizados e os problemas encontrados levavam a um novo projeto ou a uma correção. As soluções aos problemas sempre foram pensadas de forma a não prejudicar a próxima etapa, que, porventura, dependesse da anterior.

A montagem foi iniciada logo após a construção da câmara teste. À medida que um trecho da linha era montado, testes eram realizados, como de controle de fluxo e de aquecimento do porta-amostra no interior da câmara. Ao final, testes de evacuação foram feitos, detectando alguns pontos de vazamento de vácuo, cujas soluções foram descritas. É importante descrever que a faixa de vácuo alcançada foi a de alto vácuo (**Tabela 2.3**), o que assegura uma boa qualidade da limpeza de toda a tubulação, garantindo a presença, apenas, da atmosfera desejada e a falta de umidade.

3.3 Medidas de teste

3.3.1 Introdução

Após a montagem de toda a linha de fluxo do sistema de caracterização, o processo de calibração foi planejado. Pela falta de uma amostra com as grandezas físicas conhecidas, como a resistividade, por exemplo, esse processo foi baseado no comportamento da perovskita $TRFeO_3$ (*Sm, Eu, Gd*) quando submetido a diferentes atmosferas.

3.3.2 Procedimentos

Os procedimentos adotados para testar o sistema de caracterização projetado teve como base o mecanismo de funcionamento de sensores de gás, descritos no capítulo anterior. Dessa forma, foi observado o comportamento da amostra $TRFeO_3$ (*Sm, Eu, Gd*) nas seguintes atmosferas: vácuo, gás inerte, gás de referência e mistura gás de referência/gás contaminante. O

nitrogênio foi escolhido como gás inerte por não ativar a superfície da amostra, visto que os sensores produzidos nesse trabalho precisariam de oxigênio para tal finalidade. Por sua vez, ar sintético foi o mais adequado como gás de referência por apresentar na sua composição apenas N_2 e O_2 e uma quantidade desprezível de H_2O . As medidas das propriedades sensoriais das amostras seriam realizadas sem a presença de umidade. Quanto à atmosfera de ar sintético na presença de vapor de gasolina foi aquela escolhida como mistura gás de referência/gás contaminante.

No entanto, o teste com a atmosfera no vácuo não foi possível de ser realizado, devido à resistência elétrica usada para aquecer o porta-amostra. Como não existe troca de calor da resistência elétrica com essa atmosfera de vácuo, a taxa de subida da rampa de temperatura era muito rápida, o que danificava facilmente a resistência. É provável que resistências elétricas fabricadas com tungstênio, material usado na confecção de lâmpadas luminescentes, sejam as mais adequadas para esse fim. Sendo assim, apenas, as atmosferas de gás inerte e de gás de referência foram usadas para o teste do sistema de caracterização projetado.

A **Figura 3.21** ilustra o diagrama em blocos da montagem para as medidas, apenas, com os gases inerte e de referência. Essa montagem foi aquela usada para o processo de teste do sistema de caracterização projetado. A linha usada para o gás inerte é a mesma para o gás de referência. O procedimento e a montagem para a atmosfera de ar sintético na presença de vapor de gasolina estão apresentados no próximo capítulo.

Um fluxo contínuo dos gases foi feito para a realização das medidas de teste do sistema, mantendo a pressão de 1 atm dentro da câmara teste.

3.3.2.1 Resultados

Os resultados dos testes do sistema de caracterização são mostrados na **Figura 3.22** para o composto $EuFeO_3$ (Os demais compostos apresentaram comportamentos semelhantes.). De acordo com o gráfico, a amostra apresentou uma diminuição da resistividade na presença da atmosfera composta pela mistura ar sintético e gasolina já em temperatura ambiente. As flutuações observadas na curva da mistura ar sintético e gasolina acima de 500 K (227°C) são, possivelmente, provenientes da degradação do vapor do combustível, visto que é um vapor orgânico. Por sua vez, as oscilações observadas nas curvas de N_2 e ar sintético são provenientes de liberação de gases e umidade da amostra, que é muito porosa. Vale lembrar que tais materiais são higroscópicos. Mais detalhes sobre o comportamento das amostras em diferentes atmosferas são discutidos no **Capítulo 5**. Os resultados obtidos usando o ar sintético como gás de referência foram usados no cálculo da sensibilidade, conforme **Equação 3.1**.

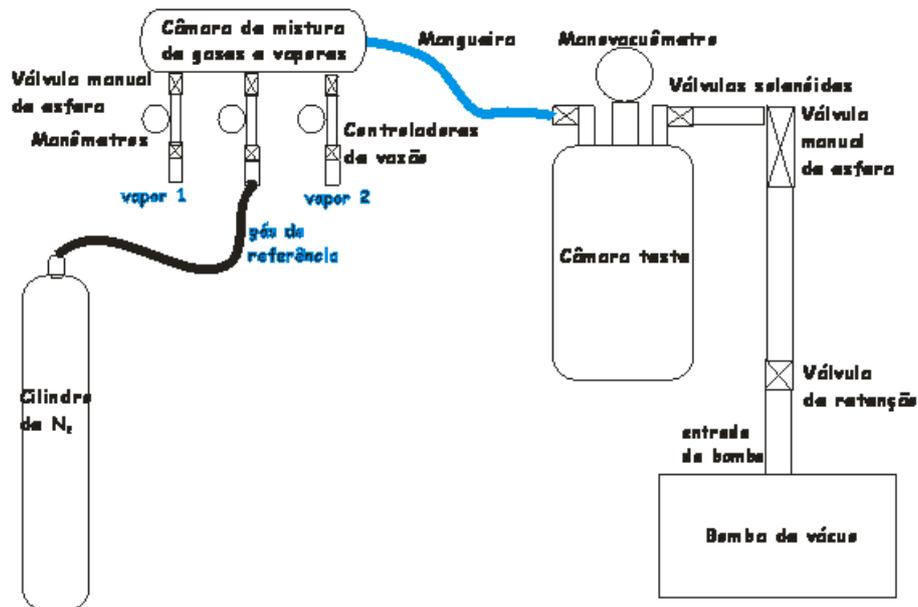


Figura 3.21 Montagem experimental para as medidas de teste do sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis projetado: diagrama em bloco usando o nitrogênio como gás inerte.

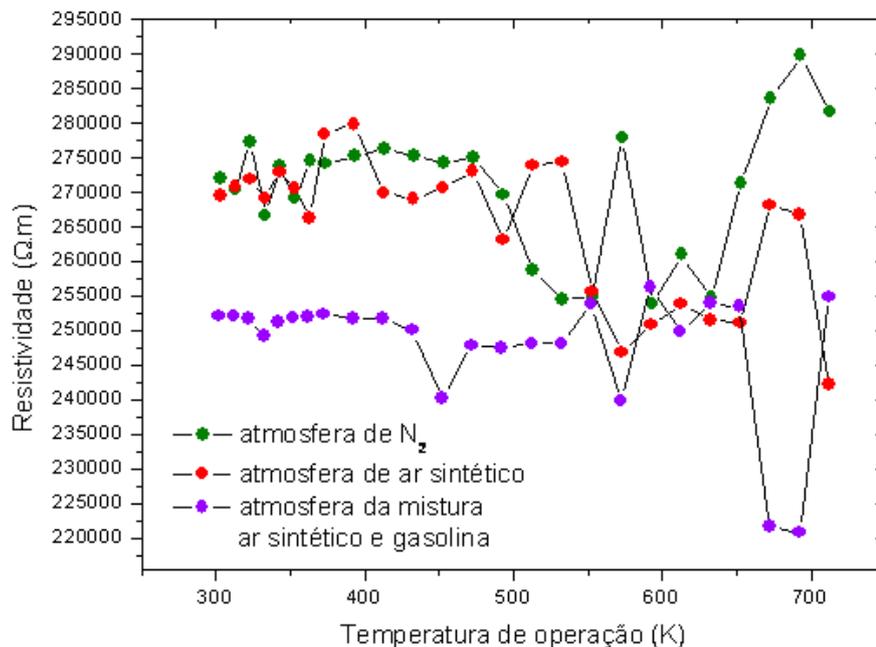


Figura 3.22 Resultados das medidas de teste do sistema de caracterização de sensores de vapor de combustíveis para amostra de $EuFeO_3$ sinterizada a $1100^\circ C$ por 24h.

3.3.3 Conclusão

Os procedimentos adotados foram adequados para a realização dos testes do sistema de caracterização projetado, visto que se desejava comprovar o que a literatura tem reportado sobre o comportamento desses materiais na presença das atmosferas escolhidas.

Constata-se, portanto, a confiabilidade do sistema de caracterização de sensores de vapor de combustíveis projetado.

3.4 Conclusão

O desenvolvimento do sistema de caracterização de sensores de vapor de combustíveis, desde o planejamento até as medidas de teste de resistividade das amostras, foi a parte mais complexa e difícil desse trabalho. Todos os estudos e detalhes analisados foram necessários para se obter confiabilidade dos resultados.

Lembrando que toda a linha de fluxo foi projetada apenas para vapores de combustíveis. Para atmosferas compostas por outros gases corrosivos, uma outra tubulação, com medidores de pressão, válvulas e conectores adequados, deverá ser projetada. A câmara teste, no entanto, poderá ser a mesma, visto que tanto as válvulas solenóides quanto o material da própria câmara são apropriados para esse fim.

Os procedimentos adotados para as medidas de sensibilidade e tempo de resposta são apresentados no próximo capítulo.

Técnicas de preparação e caracterização e procedimentos experimentais

4.1 Introdução

Esse capítulo descreve todas as técnicas experimentais e os procedimentos de obtenção e caracterização das amostras $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) adotados nesse trabalho: preparação das amostras pela síntese por reação do estado sólido, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), isotermas segundo o formalismo BET e BJH e medidas de resistividade elétrica.

4.2 Preparação do sistema $TRFeO_3$ pela síntese de reação no estado sólido

A síntese de reação no estado sólido consiste na obtenção da fase por meio da mistura estequiométrica dos pós dos reagentes (óxidos, carbonatos, nitratos e outros compostos inorgânicos) e conseqüente tratamento térmico [52, 53], como já discutido no **Capítulo 2**. O processo de mistura dos pós é de fundamental importância, porque permite um bom controle da composição. Como conseqüência, são obtidos tanto uma alta homogeneidade a nível atômico quanto um alto grau de dispersão do pó produzido. O tamanho do grão do pó produzido é relativamente grande, enquanto a área específica é muito pequena. Por outro lado, a produção da fase pela mistura simples dos seus respectivos óxidos torna essa síntese atrativa.

Para esse trabalho, as amostras de $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) foram preparadas a partir dos seus óxidos, que foram previamente secados a 120°C por 1h, em ar, no forno, para retirada de umidade. Os reagentes usados foram TR_2O_3 (99,9% de pureza) e Fe_2O_3 (97% de pureza), marca Sigma-Aldrich, e foram estequiometricamente misturados no almofariz de ágata, durante duas horas, resultando em 2 g de pó. Nenhum solvente foi usado durante a mistura. Em seguida, cada 1 g da mistura produzida foi compactada sob uma pressão de 3 ton, durante dois minutos, em uma prensa hidráulica, da Marcon (modelo MPH-15). Assim, duas pastilhas, de 1 g cada,

de 12 mm de diâmetro por 2 mm de espessura foram produzidas. As pastilhas foram levadas ao forno tipo mufla, da EDG, cujos modelos usados foram 1700 e 1800. Três processos de sinterização foram trabalhados:

1. 1200°C por 1, 6, 12 e 24h, em ar;
2. 600°C, 800°C, 1000°C e 1100°C por 1h, em ar;
3. 1100°C por 6, 12 e 24h, em ar.

Em todos os processos térmicos, a taxa de aquecimento foi de 5°C/min. Após o tempo determinado pelo processo de sinterização, as pastilhas foram deixadas no forno até a temperatura ambiente ser alcançada. A **Figura 4.1** ilustra a rampa de todo o processo térmico para uma amostra sinterizada a 1200°C durante 12h. Por serem materiais higroscópicos, as pastilhas foram sempre acondicionadas em dessecadores.

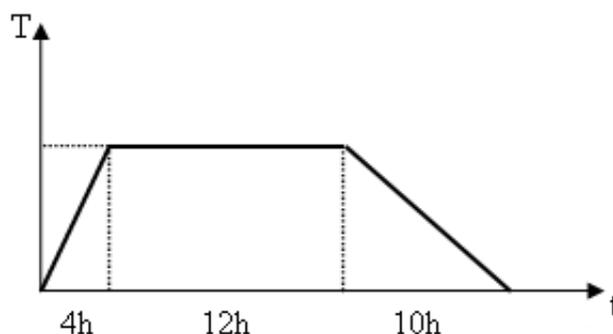


Figura 4.1 Tratamento térmico do sistema TRFeO₃ ($TR = Sm, Eu, Gd$), sinterizada a 1200°C durante 12h, em ar.

Para o primeiro e o terceiro processos, foram produzidas quatro e três amostras, respectivamente, cada uma para um dado valor de tempo de sinterização. Por outro lado, foram produzidas quatro amostras para um dado valor de temperatura de sinterização para o segundo processo.

O primeiro processo térmico foi a primeira tentativa de formação do sistema TRFeO₃ ($TR = Sm, Eu, Gd$). Em seguida, um estudo de evolução de formação da fase foi realizado, através do segundo processo, enquanto o terceiro teve como objetivos tanto a evolução da fase quanto a densificação micro-estrutural.

Para caracterização estrutural e micro-estrutural, os compostos foram submetidos às técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção e dessorção de N₂, seguindo o formalismo BET e BJH e de caracterização das propriedades sensoriais,

baseada em medidas de resistividade elétrica. As pastilhas passaram por um processo de preparação para cada técnica de caracterização, sendo cortadas em três partes. A primeira foi triturada em um almofariz de ágata com ajuda de um pistilo e submetida às análises de raios X e às análises de BET e BJH; a segunda foi cortada em forma retangular, destinada às medidas de resistividade, e a terceira não teve dimensão definida, porém, pequena o suficiente para realizar a microscopia.

4.3 Caracterização estrutural por difração de raios X

A técnica de difração de raios X em cristais foi desenvolvida por Debye-Scherrer para amostras em pó, que contém cristais orientados de forma aleatória, e é utilizada para determinar os espaçamentos interplanares da rede cristalina [131]. Quando um feixe monocromático de raios X é incidido sobre uma amostra em pó, os conjuntos de cristais orientados, contidos em uma certa direção, geram um pico para cada orientação. Quanto à intensidade difratada, essa depende do número de elétrons no átomo. Além disso, os átomos estão distribuídos nos vários planos da estrutura cristalina, possuindo diferentes quantidades desses átomos. Como consequência, as intensidades difratadas são distintas para os diversos planos cristalinos. Dessa forma, a estrutura cristalina, o parâmetro de rede da amostra, a identificação da cristalinidade e o tamanho do cristalito são determinados [132, 131].

Para esse ensaio, as amostras de $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) foram submetidas à difração de raios X usando o difratômetro Siemens D5000, do Departamento de Física – UFPE, com radiação K_α de Cu, $\lambda = 0,15406$ nm, incremento de $0,02^\circ$ e 1s do tempo de aquisição, com variação 2θ , de 15° a 80° . Nessa rotina, o pó foi distribuído uniformemente sobre o porta-amostra e compactado, usando uma lâmina de vidro, espalhando-se por um diâmetro em torno de 1 cm. A altura máxima do pó compactado foi igual à profundidade (rasa) da cavidade do porta-amostra. Para o cálculo do tamanho de cristalito, a análise da largura da meia altura de um dos picos de difração foram usados, segundo a *fórmula de Scherrer*. A fundamentação teórica e os procedimentos adotados para o cálculo do tamanho do cristalito são descritos na subseção a seguir.

4.3.1 Fórmula de Scherrer

A fórmula de Scherrer relaciona, de forma quantitativa, o tamanho do cristalito com a largura dos picos de difração, dada por:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.1)$$

[133], onde:

- t é o diâmetro do cristalito na direção perpendicular aos planos, do qual os picos de difração se originam (em nm);
- λ é o comprimento de onda dos raios X (em nm);
- B é a largura do pico de difração corrigido, medido à meia-altura da intensidade máxima (em radianos);
- θ_B é a posição angular do máximo do pico (em radianos).

A correção da largura do pico, medido à meia-altura do pico, é dada por:

$$B = \sqrt{B_{amostra}^2 - B_{padrão}^2} \quad (4.2)$$

onde:

- $B_{amostra}$ é a largura do pico de difração, medido à meia-altura, da amostra (em radianos) é também denotado como função de decovolução, F_{WHM} ;
- $B_{padrão}$ é a largura do pico de difração, medido à meia-altura, do padrão, usado na calibração do difratômetro (em radianos).

A fórmula de Scherrer estima o tamanho da partícula¹, supondo que todos as partículas¹ possuem o mesmo tamanho [133]. Isso ocorre quando o cristalito possui tamanho muito próximo ao da partícula¹.

A estimativa qualitativa do tamanho da partícula¹ é dada analisando a largura do pico, como mostra a **Figura 4.2**. O tamanho do cristalito se torna igual ao da partícula¹ à medida que a largura do pico de difração se estreita.

Nesse trabalho, o padrão usado para correção da largura do pico, medido à meia-altura, foi o SiO_2 , cujo difratograma é mostrado na **Figura 4.3**. O pico de maior intensidade possui $B_{padrão}$ igual a $0,09702^\circ$.

¹ou grão

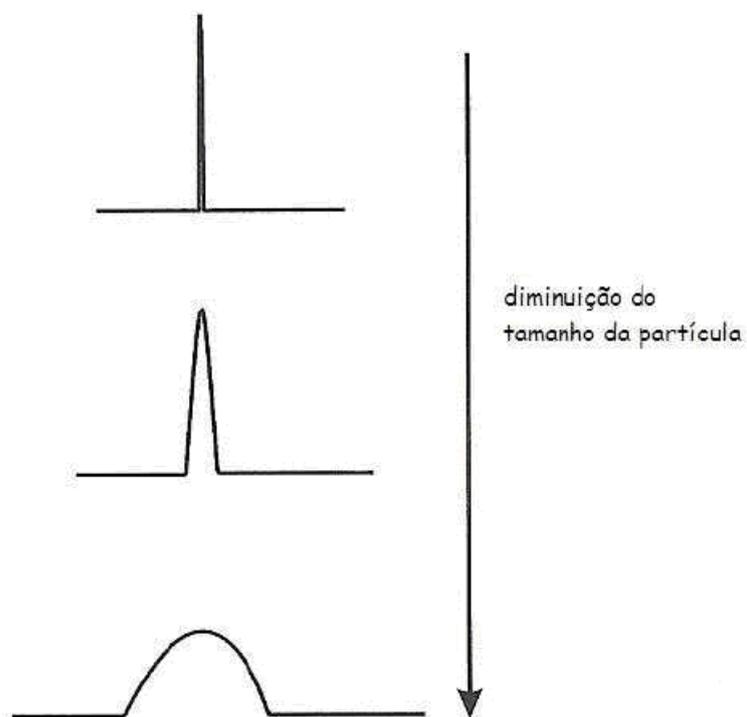


Figura 4.2 Variação da largura do pico com a diminuição do tamanho da partícula.

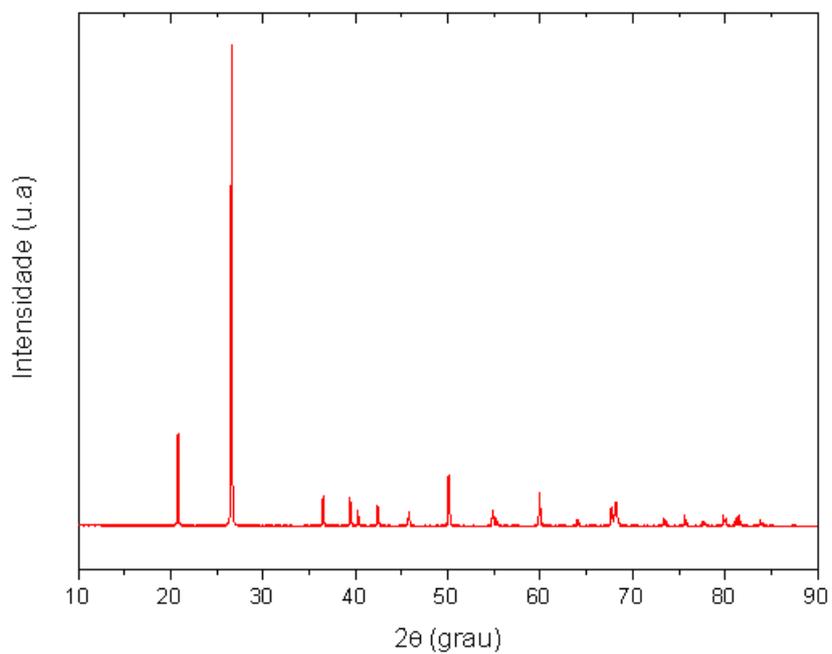


Figura 4.3 Difratoograma de raios X do SiO_2 .

4.4 Caracterização micro-estrutural por microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que produz imagens com aparência tridimensional de alta ampliação e resolução, para analisar tanto a estrutura morfológica quanto a química de espécies sólidas heterogêneas (orgânicas e inorgânicas) em escala de nano a micrômetro. Seu funcionamento consiste na emissão de um pequeno diâmetro de feixes de elétrons pelo eletrodo negativo, submetido a uma diferença de potencial [134, 135, 136, 137].

Um tipo de interação entre o feixe de elétrons emitido e o material a ser analisado são os elétrons absorvidos. Esses elétrons perdem toda a sua energia na própria amostra. Para garantir a integridade do material, a carga em excesso deve ser conduzida para fio terra, necessitando que a amostra seja condutora. No entanto, muitos materiais analisados não apresentam tal característica, podendo ser semicondutores ou isolantes. Para que adquiram a condição condutora, vários processos são realizados, sendo o mais comum a deposição de íons metálicos, tais como ouro e platina. Esse recobrimento também otimiza as imagens, por emitir mais elétrons que o material da amostra [136, 137].

Para esse ensaio, a preparação das amostras de $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) constituiu de três etapas:

- seleção;
- corte;
- recobrimento.

O microscópio possui suportes pequenos (*stubs*), de 10 mm de diâmetro, onde as amostras são colocadas. Dessa forma, o pedaço da pastilha teve dimensões para não exceder o diâmetro do *stub*. As amostras foram fixadas nos suportes, usando uma fita dupla face. Em seguida, foram levadas ao *sputtering*, da BAL-TEC, modelo SCD 050, para o recobrimento com ouro, cuja espessura é controlada monitorando o tempo da deposição e a corrente usada. Com 40 mA e 40s, a espessura do recobrimento obtido foi de 10 nm [138]. Após isso, as amostras foram levadas ao dessecador, onde permaneceram por cerca de uma hora, para retirada de umidade. Depois desse tempo, foram levadas ao microscópio, JEOL, modelo JSM-5900. Tanto o *sputtering* quanto o MEV pertencem ao Departamento de Física – UFPE.

Nas rotinas, o feixe de elétrons foi submetido a uma tensão entre 10 a 15 KV, com corrente variando entre 21 a 26 μA . Para uma melhor análise das imagens, cinco magnitudes foram

exploradas: 1000×, 2500×, 5000×, 10000× e 20000×. As regiões das amostras exploradas foram as superfícies superior e da fratura, com o objetivo de conhecer todas as áreas sujeitas à adsorção dos vapores de combustíveis.

4.5 Caracterização de porosidade por isotermas de adsorção e dessorção de N₂

Como já descrito, um dos mais importantes parâmetros de um sensor de gás é a dimensão dos grãos e dos poros que influenciam diretamente na sua sensibilidade. Para se extrair informações de área superficial, volume de poros, morfologia e distribuição do tamanho dos poros, isotermas de adsorção e de dessorção gasosas são construídas [6].

Dentre os métodos usados para caracterização de porosidade e determinação de superfície específica em materiais porosos e/ou microporosos, a mais usada é o *método BET* (Brunauer-Emmett-Teller). Esse método consiste na adsorção física (fisissorção) de um gás inerte, normalmente, nitrogênio, em baixas temperaturas e pressão, em sólidos [139]. Com as informações obtidas das isotermas, tem-se que a área superficial específica é calculada por:

$$A_s = \frac{V_{mom} \sigma N_A}{m V_o} \quad (4.3)$$

[140], onde:

- A_s é a área superficial específica (em m²/g);
- V_{mom} é o volume do gás adsorvido para uma monocamada;
- σ é a área efetiva ocupada por uma molécula de adsorbato ($1,6 \cdot 10^{-20}$ m² para o nitrogênio);
- N_A é o número de Avogadro (em mol⁻¹);
- m é a massa de adsorbato (em g);
- V_o é o volume molar do gás a STP (em cm³/mol).

É importante ressaltar que a área específica de um sólido está relacionada com o volume de poros, que é o volume de "vazios"(ou "buracos") por unidade de massa. Tais poros são definidos como extra- e intragranulares. A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica os materiais de acordo com a dimensão desses poros, baseado nas propriedades de

adsorção, mostrada na **Tabela 4.1** [38]. Devido à relação entre a área específica e o volume poroso, procura-se obter uma distribuição estatística do diâmetro dos poros de um sólido. Essa distribuição está relacionada com a área total do sólido e com a homogeneidade do material obtido.

Tabela 4.1 Classificação dos sólidos, segundo a IUPAC, quanto à dimensão dos poros, com base nas propriedades de adsorção [38].

Classificação	Diâmetro (nm)
microporos	$\phi < 2$
mesoporos	$2 < \phi < 50$
macroporos	$\phi > 50$

A distribuição de tamanho de poros, bem como a área superficial e o volume dos poros são obtidos pelo *método BJH* (Barret-Joyner-Halenda) [141], aplicado tanto ao ramo de adsorção quanto ao de dessorção da isoterma do gás inerte. Tal distribuição é baseada na condensação capilar², descrita pela *equação de Kelvin*³, dada por:

$$\ln(P/P_0) = \frac{-2\gamma\bar{V}}{rRT} \quad (4.4)$$

[143], onde:

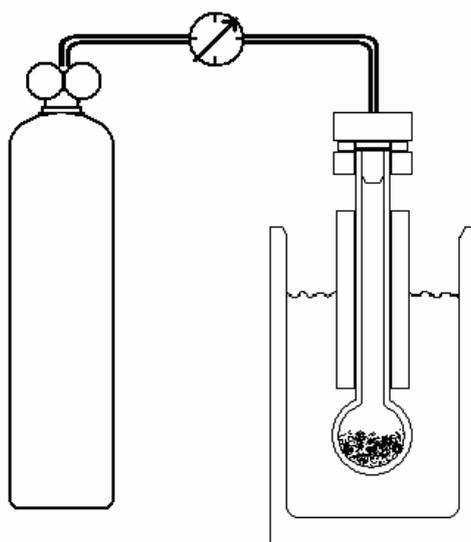
- P/P_0 é a pressão relativa, onde P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio;
- γ é a tensão de superfície vapor/líquido;
- \bar{V} é o volume molar do líquido adsorbato;
- r é o raio de curvatura ou o *raio de Kelvin*;
- R é a constante universal dos gases ideais;
- T é a temperatura absoluta.

²O fenômeno da condensação capilar ocorre quando a adsorção em multicamada, em sólidos porosos, de um vapor procede ao ponto em os poros são preenchidos com líquido (vapor condensado) separado da fase gás pelo menisco [142]. O conceito perde seu sentido quando as dimensões dos poros são tão pequenas que o termo *menisco* perde seu significado físico [142].

³A equação de Kelvin relaciona a pressão de vapor de equilíbrio exercida a partir da curva do menisco do líquido com a pressão de equilíbrio do mesmo líquido sobre uma superfície plana [143]. Essa equação fornece, ainda, uma correlação entre o diâmetro dos poros e da pressão de condensação dos poros, ou seja, quanto menor o raio, menor é o valor P/P_0 em que ocorre a condensação dos poros [143]. O raio de Kelvin é o raio do poro, que corresponde ao raio de curvatura do menisco do líquido condensado em um poro cilíndrico [143].

O método considera o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Para cada decréscimo de pressão, relaciona-se o volume do poro com o diâmetro.

Para a determinação de área superficial, tamanho e volume de poros, tamanho médio da partícula, e distribuição de tamanhos de poro, as amostras em pó foram previamente tratadas a 110°C por 8h, em uma estufa, para eliminar quaisquer contaminantes. Após isso, passaram por um processo de desgaseificação, tratadas a 120°C à vácuo (1,0 até 50,0 mmHg/s), durante 72 horas/dias, em média. Uma quantidade mínima de 200 mg de cada amostra foi submetida à adsorção e dessorção de N_2 a 77 K, na faixa de pressão entre 0 e 950 mmHg. O diagrama da montagem experimental é mostrada na **Figura 4.4a**. As amostras foram colocadas em tubos apropriados, como mostrado na **Figura 4.4b**. A adsorção ocorre na superfície externa e, no caso de materiais porosos, também ocorre na superfície desses poros. Com a adsorção de nitrogênio nessa temperatura, obtém-se a isoterma de adsorção, também chamada de *isoterma BET*. A adsorção das moléculas de nitrogênio é ilustrada nas **Figuras 4.4c-4.4d**. Assim, usando o formalismo BET, determinou-se a área de superfície específica, com faixa de pressão relativa entre 0,01 e 0,9, enquanto o princípio de condensação de capilaridade, usando a equação de Kelvin, foi aplicada para determinar a presença de poros, bem como o seu volume, sua área superficial e a distribuição de seu tamanho, através do formalismo BJH, aplicada ao ramo de adsorção da isoterma de nitrogênio. O tamanho de poros foi determinado pelos métodos BET e BJH. Todo o processo, desde a desgaseificação, foi desenvolvido no Micromeritics, modelo ASAP 2420, do CETENE – Centro Tecnológico do Nordeste, que faz uso da técnica volumétrica.



(a)

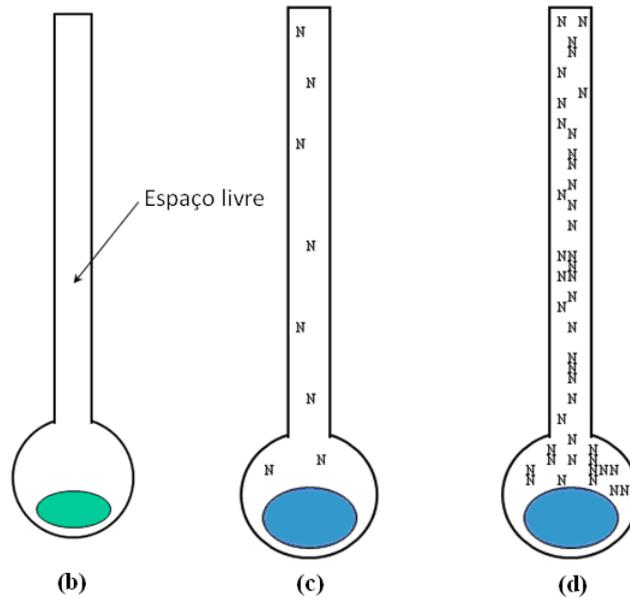


Figura 4.4 Adsorção de nitrogênio a 77 K em superfícies sólidas: (a) diagrama do aparato de medida; (b) volume físico de espaço livre que o gás ocupa na célula da amostra é igual a $V_{tubo} - V_{amostra}$; (c) alta adsorção; (d) baixa adsorção.

4.6 Caracterização de sensibilidade e de seletividade

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas no sistema de caracterização de sensores de vapor de combustível, cujo projeto e construção foram descritos no capítulo anterior. Nessa seção, são reportados todos os procedimentos adotados para essa caracterização. As **Figuras 4.5a-4.5c** mostram a montagem experimental para as medidas das propriedades sensoriais das amostras, usando os combustíveis. Para essa caracterização elétrica, uma simulação de vazamento de vapor de combustível foi realizada, em condições ambientais. Dentro da câmara teste, portanto, um fluxo de ar sintético a 1 atm circulava em seu interior. Após isso, o vazamento foi simulado, abrindo-se a válvula manual tipo esfera da linha do vapor do combustível em um fluxo contínuo. Dessa forma, são obtidas as informações sobre sensibilidade e seletividade dos sensores de vapor de combustível, bem como os tempos de resposta e de recuperação de tais amostras.

Para ter a informação sobre o fluxo de vapores de combustíveis, um experimento simples deve ser realizado, com o uso de um bolhometro, mostrado na **Figura 4.6**, e um cronômetro. O bolhometro é uma vidraria cuja parede é milimetrada, usada para determinar o fluxo de um determinado gás ou vapor por meio de formação de bolhas. Através de mangueiras, essa vidraria foi conectada ao *trap* com o combustível. Para a formação de bolhas, foi colocada

uma pequena quantidade de mistura de água e detergente no bolhómetro. O fluxo de combustível fora aberto, através do cilindro de ar sintético. Assim, o tempo que a bolha de detergente formada por esse fluxo levava para percorrer uma determinada distância dentro do bolhómetro foi obtido. Dessa forma, obteve-se o fluxo do vapor do combustível, usando a equação:

$$Q = \frac{V}{t}, \quad (4.5)$$

onde:

- Q é o fluxo do vapor do combustível;
- V é o volume que o vapor atravessa no bolhómetro;
- t é o tempo de bolhamento.

Assim, o fluxo do vapor de combustível encontrado foi igual a 14,40 mL/s.

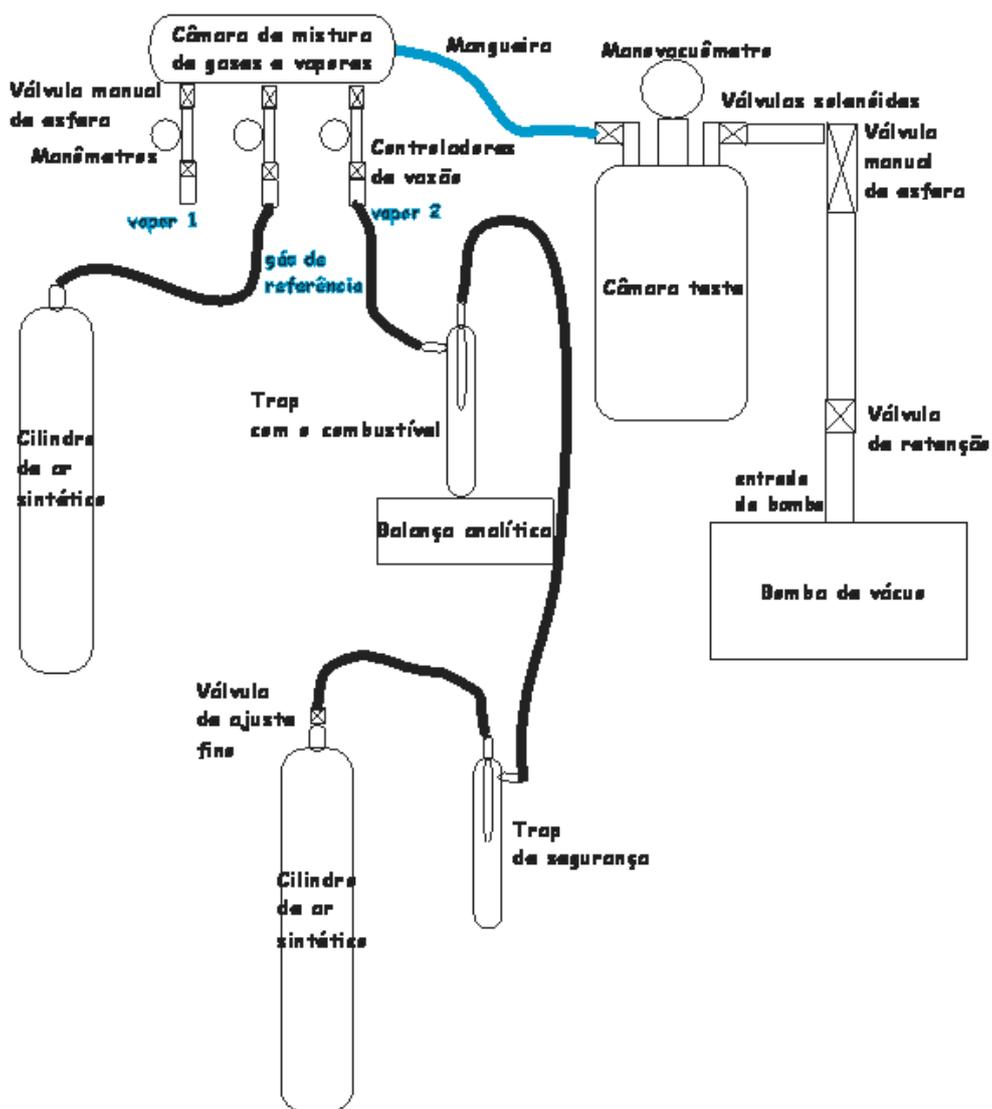
A velocidade do fluxo de ar sintético para obtenção do vapor saturado do combustível foi controlada por uma válvula micrométrica tipo agulha, da Hoke, série 1300, modelo 1315G4B, de fino ajuste de passagem do gás. Essa válvula foi conectada à saída do regulador de pressão do cilindro de ar sintético, como mostra a fotografia da **Figura 4.7**. As suas especificações técnicas estão na **Tabela 4.2** [39].

Tabela 4.2 Características técnicas da válvula micrométrica, marca Hoke, série 1300, modelo 1315G4B [39].

Características técnicas	Especificações
Conexões de entrada e de saída	1/4" macho
Rosca	gyrolok
Corpo	latão
Padrão de fluxo	globo
Ordem de pressão de operação	207 bar em 21°C
Faixa de temperatura de operação	-54°C a +240°C

A balança analítica foi usada na montagem para se obter a informação da concentração do vapor de combustível na atmosfera dentro da câmara teste. Para isso, a massa do combustível deve ser medida ao longo da medição da resistividade em intervalos de tempo regulares. A balança analítica utilizada é da marca Sartorius, modelo 1104. Para encontrar a concentração do combustível na atmosfera dentro da câmara teste, a equação:

$$C = \frac{m_{\text{solute}}}{m_{\text{solvente}}}, \quad (4.6)$$



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5 Montagem experimental para as medidas de propriedades sensoriais das amostras: (a) diagrama em bloco (b) e fotografia da montagem para obtenção do vapor saturado do combustível, usando o ar sintético como gás de referência, simulando condições ambientais de um vazamento de tal combustível. (c) Montagem do mesmo experimento, mostrando os dois cilindros de ar sintético utilizados: o da esquerda, para a obtenção do vapor do combustível, enquanto o da direita foi usado como gás de referência.



Figura 4.6 Bolhômetro usado na determinação do fluxo do vapor dos combustíveis.



Figura 4.7 Detalhe da válvula micrométrica conectada à saída do regulador de pressão, usada para regulação da vazão de ar sintético para o *trap* com o combustível, obtendo-se, assim, o seu vapor saturado.

onde:

- C é a concentração de massa do combustível em relação ao ar;
- m_{soluto} é a massa do combustível;

- $m_{solvente}$ é a massa do ar sintético

foi usada.

Apesar da concentração do vapor de combustível da mistura com o ar sintético ser encontrada após as medidas, o ajuste do fluxo de produção do vapor saturado deve ser de tal forma a considerar os limites de inflamabilidade e de explosividade, já discutidos, do combustível no ar.

Considerando a **Equação 2.5** para a análise de sensibilidade, são plotados os gráficos R_v/R_{ar} vs. *temperatura de operação*, enquanto a **Equação 2.6**, para a análise de seletividade, o gráfico S_{v1}/S_{v2} vs. *temperatura de operação*. A dinâmica dos tempos de resposta e de restauração à analisada plotando o gráfico R_v vs. *tempo*.

Para esse trabalho, os combustíveis escolhidos foram gasolina tipo A, etanol anidro e etanol hidratado (escolhido para estudar os efeitos da umidade nos sensores). Esses combustíveis foram doados pela Federal Distribuidora, coletados no Porto de Suape, no terminal Pantenon. No entanto, apenas a gasolina pura foi usada para as medidas das propriedades sensoriais das amostras.

A **Tabela 4.3** mostra o resultado das análises da gasolina tipo A coletada, realizadas pela PETROBRÁS. A tabela informa que o índice de octanagem é igual a 82, ou seja, dentro da norma da ANP. Não foi possível realizar as análises de cromatografia para encontrar o ponto de fulgor, de combustão e de ignição, além dos limites de inflamabilidade e explosividade, porque a gasolina possui um número muito grande de hidrocarbonetos, sendo difícil a sua interpretação. A literatura [85] reporta que gasolina de 56 a 60 octanas possui ponto de fulgor igual a -48°C , temperatura de ignição igual a 280°C e limites de inflamabilidade inferior e superior iguais a 1,40% e 7,60%, respectivamente; enquanto o de 100 octanas possui ponto de fulgor igual a -38°C , temperatura de ignição igual a 456°C e limites de inflamabilidade inferior e superior iguais a 1,40% e 7,40%, respectivamente.

Com base em todos esses conceitos, a faixa de temperatura escolhida para as medidas foi 30 (ambiente) a 440°C , apesar de não ter conhecimento do valor da temperatura de ignição para 82 octanas. Por isso, toda a instalação elétrica foi projetada de forma cuidadosa. Assim, a única fonte de ignição existente seria a superfície quente do porta-amostra, como planejado. Para um melhor desempenho do circuito de aquecimento da amostra, foi adotado o seguinte procedimento: iniciar as medidas com passos de 10°C até atingir 100°C e, a partir de então, passos de 20°C .

Apesar da superfície quente do porta-amostra ser também uma fonte de chama, a monitoração da pressão no interior da câmara e nos outros trechos da linha de fluxo foi constantemente observada. A monitoração do controle de fluxo de ar sintético que produzia o vapor

Tabela 4.3 Certificado de ensaio da PETROBRÁS para gasolina pura tipo A, coletada em SUAPE

Características	Método	Especificação	Resultado	Unidade
cor	VIS 000	INAM*	INAM*	N/A
aspecto	VIS 000	PASS**	PASS**	N/A
álcool etílico anidro comb.-AEAC	NBR 13992	1 máx	0,0	% volume
MON(gasolina + 19% álcool)	D 2700	82,0 min	82,0	N/A
índ. anti-detonante	D 2699	87,0 min	89,2	N/A
(RON+MON)/2-19% álcool				
período de indução c/21% álcool	D 525	360 min	1086	min
massa específica a 20GC	D 4052	anotar	740,0	kg/m ³
10% evaporados	D 86	65,0 max	57,0	°C
50% evaporados	D 86	120,0 max	102,5	°C
90% evaporados	D 86	155,0 a 190,0	174,9	°C
ponto final de ebulição	D 86	220,0 max	209,2	°C
resíduo da destilação	D 86	2,0 max	1,1	% volume
pressão de vapor a 3,8 GC	D 5191	45,0 a 69,0	56,4	kPa
goma atual lavada p/ comb. não aviação	D 381	5,0 max	1,2	mg/100 mL
corrosividade ao cobre 3H 50GC	D 130	1 max	1A	% massa
enxofre total	D 4294	0,12 max	0,0812	% volume
benzeno	D 3606	1,2 max	0,45	% volume
aromáticos	N 2377	55 max	30,31	% volume
olefinicos	N 2377	37 max	28,14	% volume
saturados	N 2377	anotar	41,55	% volume

* INAM = incolor a amarelada; isenta de corantes.

** PASS (PASSA) = límpido e isento de impurezas.

Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a norma ASTM E 29. Atende a Portaria nº 309/01 de 27/12/2001.

saturado do combustível também foi constante. Quanto à concentração em massa de vapor de gasolina no ar sintético, as informações adquiridas durante as medidas foram usadas para o cálculo, encontrando um valor em torno de 0,215%.

4.7 Conclusão

Não houve dificuldades para a produção e caracterização das amostras de $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$), exceto na sensorial, devido, principalmente, à falta de controle da vazão do ar

sintético para a produção de vapor do combustível. No entanto, esse problema foi solucionado com o uso da válvula micrométrica conectada à saída do regulador de pressão do cilindro de ar sintético.

Em todos os ensaios, as amostras sempre foram acondicionadas em dessecadores. Quando foram transportadas para o CETENE para as análises de adsorção e dessorção de N_2 , as amostras foram acondicionadas em recipientes com sílica.

Os resultados para as técnicas aqui apresentadas são discutidos no capítulo a seguir. Quanto à caracterização das propriedades sensoriais, apenas a atmosfera com gasolina foi analisada, como já descrito. As medidas de sensibilidade com etanol anidro e etanol hidratado ficam como perspectiva. Após essas medidas, a seletividade dos sensores para os três combustíveis (gasolina, etanol anidro e etanol hidratado) será analisada.

Resultados e discussão

5.1 Introdução

Nesse capítulo, são discutidos todos os resultados obtidos usando as técnicas e procedimentos descritos no capítulo anterior. Os resultados foram agrupados em seções, de acordo com o objetivo dos estudos estrutural, morfológico e elétrico e com a terra rara usada como um dos cátions no composto.

5.2 Estrutura cristalina e morfologia

A estrutura cristalina dos compostos $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) foi estudada por difração de raios X, comparando os resultados para diferentes condições de síntese e cátions usados e identificando as fases formadas. Por sua vez, as amostras foram submetidas às análises microestrutural no MEV e pelas isotermas de adsorção e dessorção, usando o formalismo BET e BJH, tendo em vista que uma das principais características de sensores de gás¹ é a sua morfologia porosa, com tamanho de grãos menores, para se obter uma maior área superficial para a adsorção das moléculas do gás¹. Para observar tais características, as amostras sinterizadas foram observadas no MEV em forma prensada para visualização dos grãos e poros formados. Como já descrito na **Seção 4.4**, foram analisadas as regiões das superfícies tanto superior quanto da fratura das amostras. Quanto às análises das isotermas, as amostras sinterizadas foram moídas, com o objetivo de observar o tamanho do grão e a distribuição de volume de poros contidos no pó. Nas seções que se seguem, são apresentados os resultados dessas caracterizações para cada sistema e síntese estudados.

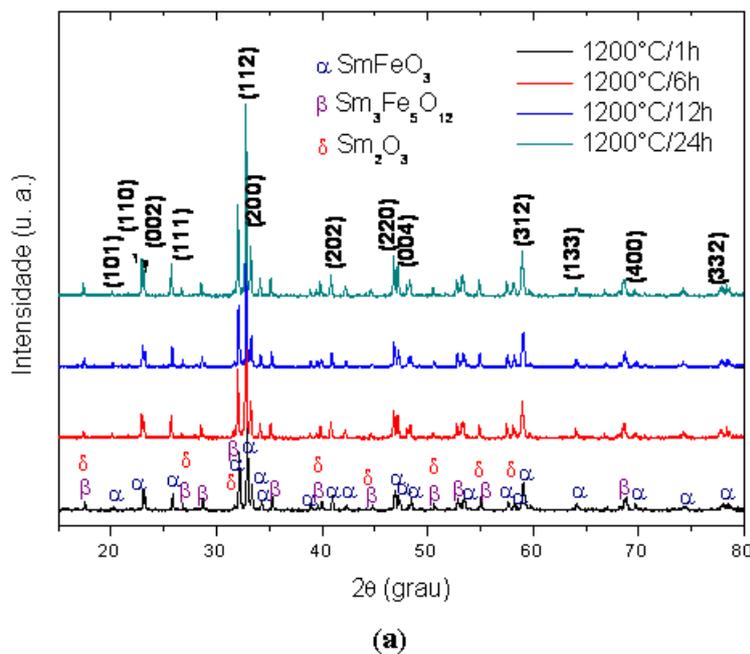
¹válido também para vapores

5.2.1 Tratamento térmico a 1200°C

5.2.1.1 SmFeO_3

Como descrito na **Seção 4.2**, todos os compostos passaram por três processos de sinterização. Não foi encontrada nenhuma referência nem sobre o diagrama de fase do sistema $TR\text{FeO}_3$ ($TR = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) nem sobre a preparação desses compostos por reação no estado sólido. A primeira etapa do trabalho consistiu na obtenção desse composto para a temperatura de 1200°C, definida conforme literatura por outras sínteses de preparação [42], para diferentes tempos de sinterização: 1, 6, 12 e 24h. Os diferentes tempos de tratamento térmicos tiveram o objetivo de analisar tanto a formação da fase quanto à densificação das amostras.

O primeiro composto a ser sinterizado foi SmFeO_3 , cujos difratogramas são mostrados na **Figura 5.1a**. Os difratogramas foram interpretados utilizando os bancos de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), ficha 74-1474, e ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), código 93606. De acordo com os difratogramas de raios X, observa-se a formação de uma segunda fase: $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, cujos picos apresentam-se com intensidades bem definidas para os diferentes tempos de sinterização, conforme interpretação usando os bancos de dados JCPDS: 73-1379 e ICSD: 23857. Alguns picos possuem contribuição tanto da primeira quanto da segunda fase. As **Figuras 5.1b-5.1c** mostram, respectivamente, os padrões de difração dessas fases, obtidas no ICDS. Os planos identificados na **Figura 5.1a** são da primeira fase. Observa-se, ainda, a presença de Sm_2O_3 .



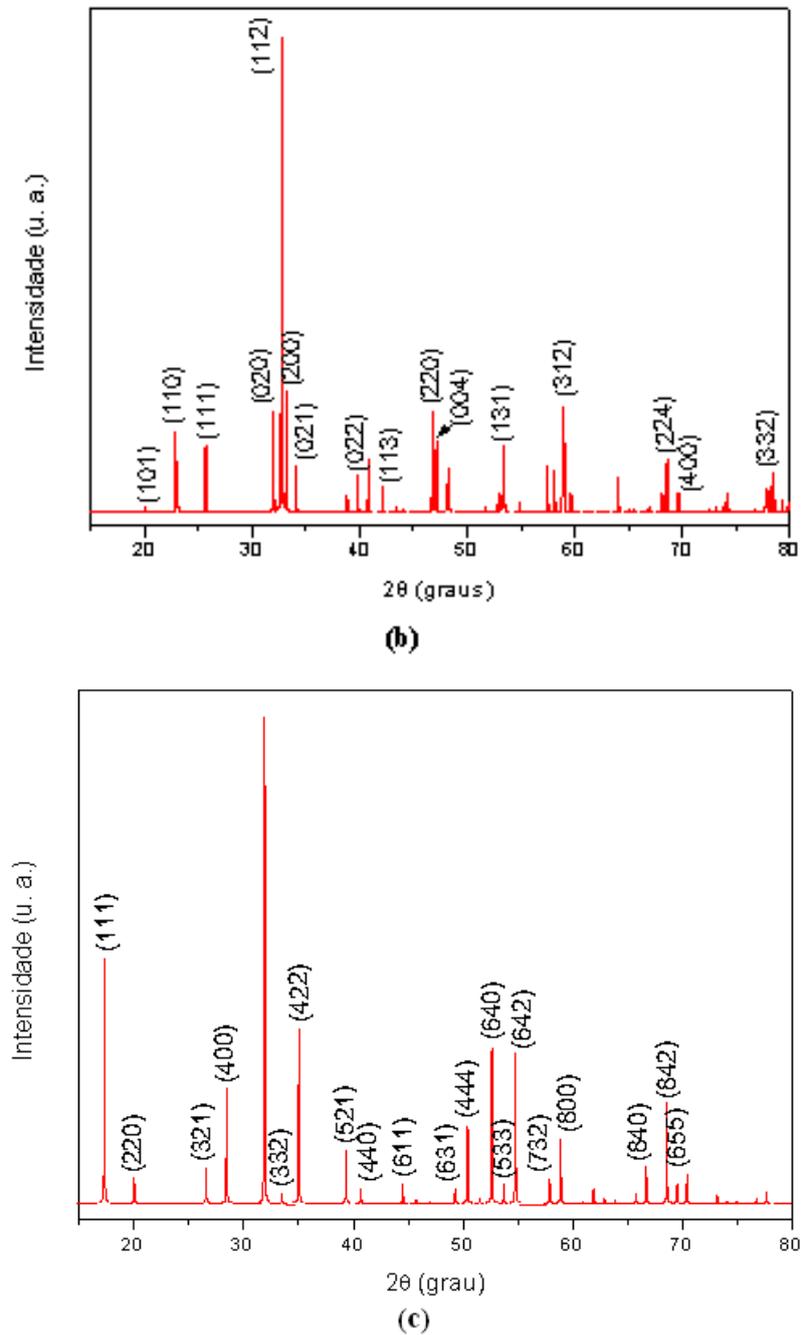


Figura 5.1 (a) Difratogramas de raios X para diferentes tempos de sinterização a 1200°C, em ar, mostrando coexistência de fases entre $SmFeO_3$ e $Sm_3Fe_5O_{12}$. Padrões de difração para (b) $SmFeO_3$ e (c) $Sm_3Fe_5O_{12}$ obtidos do banco de dados ICSD: 93606 e 23857, respectivamente.

Para uma melhor análise da coexistência entre essas fases, o gráfico da *intensidade relativa vs. tempo de sinterização* foi plotado, como mostra a **Figura 5.2**. Para isso, a equação:

$$I_{relativa} = \frac{I_{2^{a} fase}}{I_{1^{a} fase}} \quad (5.1)$$

foi usada. Os planos usados para esse cálculo foram (422) da fase $Sm_3Fe_5O_{12}$ e (111) da fase $SmFeO_3$. Observa-se que a intensidade relativa decresce com o tempo de sinterização, favorecendo a primeira fase, mas tendendo a uma estabilidade.

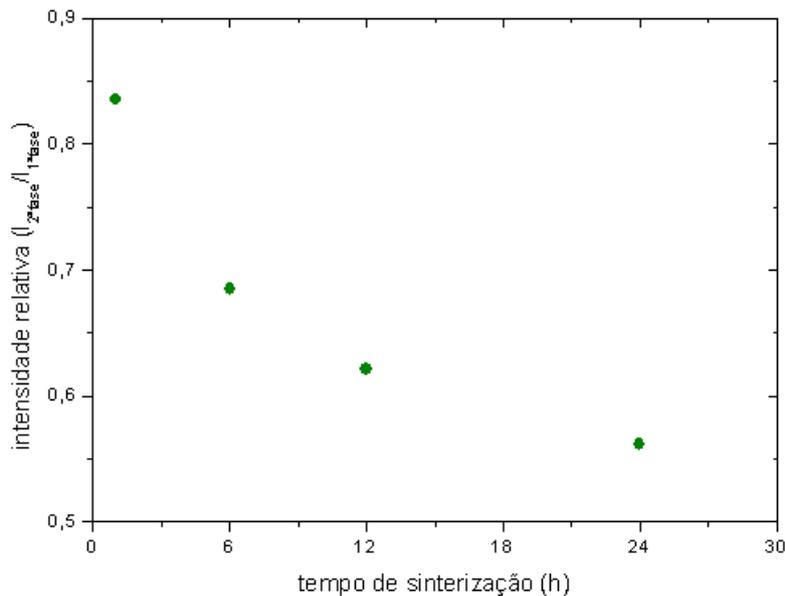


Figura 5.2 Intensidade relativa entre os planos (422) da fase $Sm_3Fe_5O_{12}$ e (111) da fase $SmFeO_3$.

Para verificar o efeito do tempo de sinterização na morfologia, as amostras foram submetidas às análises de MEV, cujas imagens são mostradas na **Figura 5.3**. Apenas a superfície superior das amostras foi analisada. Essa superfície é aquela que sofreu a pressão da prensa hidráulica, durante o processo de compactação do pó em pastilha, antes da sinterização. De acordo com as imagens, para todos os tempos de tratamento térmico, observa-se uma morfologia homogênea. As amostras possuem uma superfície muito porosa, com grãos variando em torno de $1 \mu m$. Os grãos possuem extremidades arredondadas, com contorno bem definido e com formação de pescoço, típico para uma sinterização em alta temperatura. As imagens também mostram que a dimensão dos poros aumenta com o tempo de tratamento térmico. Isso é devido ao avanço do estágio de sinterização em função do tempo. Quanto maior o tempo de tratamento, maior é a união entre os grãos, o que leva à diminuição do número de poros. Portanto, as micrografias mostraram que as amostras apresentaram morfologia esperada para sensores de gás (ou de vapor).

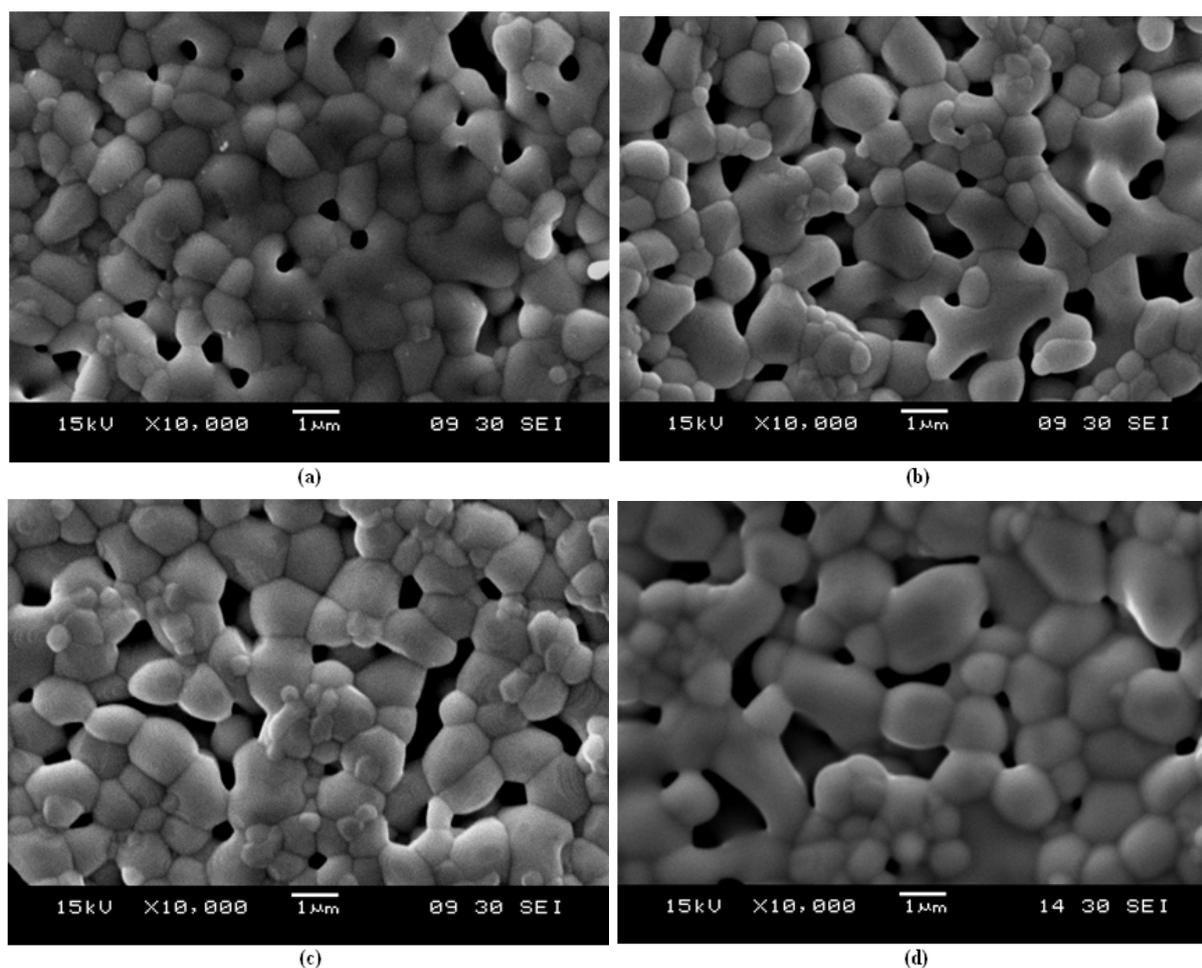


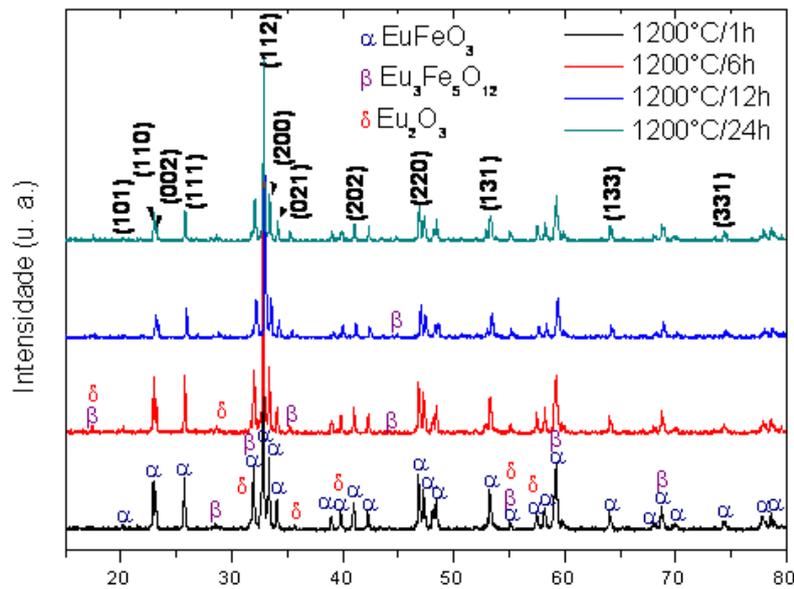
Figura 5.3 Micrografias (MEV) obtidas para o sistema Sm-Fe-O, sinterizado a 1200°C, em ar, por: (a) 1h, (b) 6h, (c) 12h e (d) 24h.

5.2.1.2 EuFeO_3

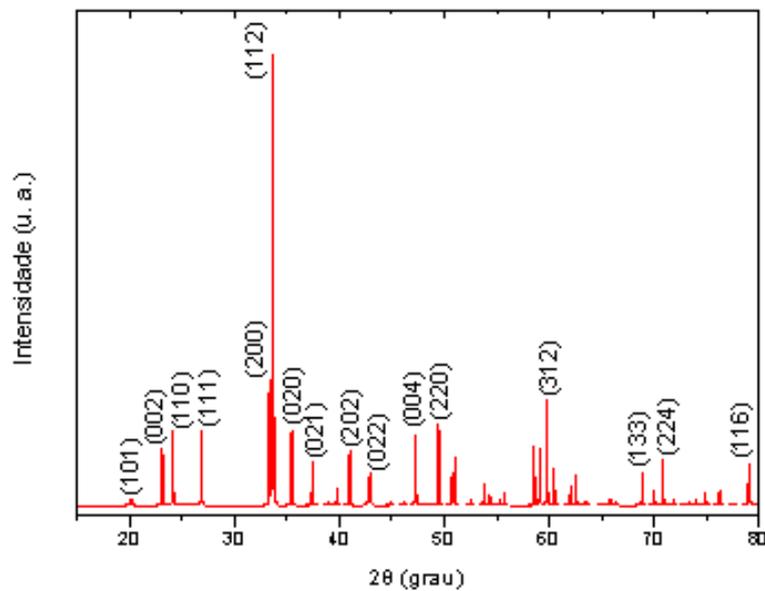
Durante às análises dos difratogramas de raios X do composto SmFeO_3 , a preparação das amostras de TRFeO_3 ($\text{TR} = \text{Eu}, \text{Gd}$) foram iniciadas, para que um padrão de rota de síntese fosse estabelecida para todas as três terras raras usadas nesse trabalho. Sendo assim, o sistema EuFeO_3 também foi preparado pela síntese por reação no estado sólido, com tratamento térmico a 1200°C, em ar, por 1, 6, 12 e 24h.

Os difratogramas de raios X também foram interpretados utilizando as bases de dados JCPDS, ficha 47-0066, e ICSD, código 27277, e são mostrados na **Figura 5.4a**, onde também observamos a presença da segunda fase $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, fichas 23-1069 (JCPDS) e 9232 (ICSD), além de Eu_2O_3 . Porém, a segunda fase aparece numa proporção bem menor que no caso do composto SmFeO_3 . Assim como no caso anterior, alguns picos sofrem contribuição tanto da

fase EuFeO_3 quanto da fase $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Os difratogramas padrões ICSD para esses compostos são mostrados nas **Figuras 5.4b-5.4c**. Observa-se que duas reflexões entre 30 e 35° não aparecem no padrão da **Figura 5.4b**. No entanto, tais reflexões aparecem na ficha 47-0066 (JCPDS). Mais discussão sobre o padrão do composto EuFeO_3 é trazida na **Seção 5.2.3.4**.



(a)



(b)

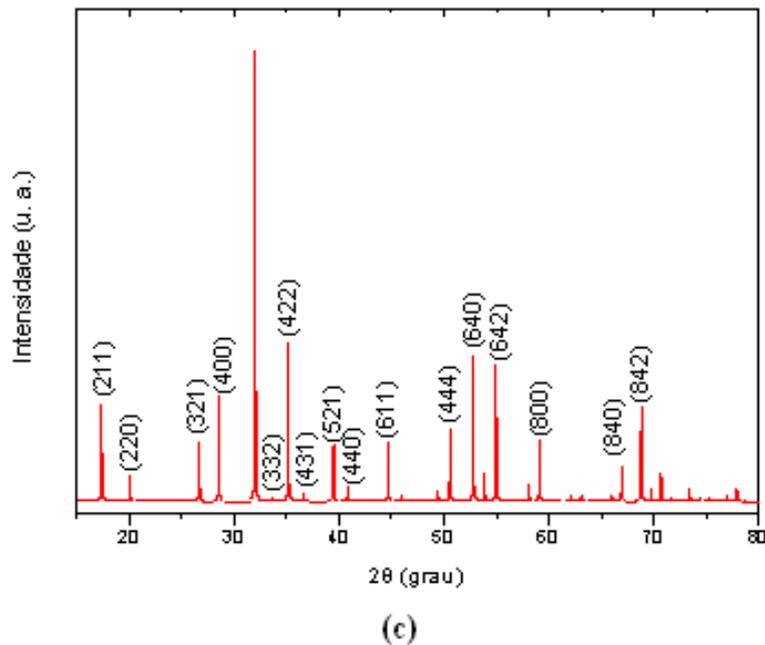


Figura 5.4 (a) Difratomogramas de raios X para diferentes tempos de sinterização a 1200°C, em ar, mostrando coexistência de fases entre $EuFeO_3$ e $Eu_3Fe_5O_{12}$. Padrões de difração para (b) $EuFeO_3$ e (c) $Eu_3Fe_5O_{12}$ obtidos do banco de dados ICSD: 27277 e 9232, respectivamente.

Como a coexistência de fases também foi observada para esse composto, o comportamento da intensidade relativa foi calculado, usando a **Equação 5.1**. Os planos selecionados foram (422) da fase $Eu_3Fe_5O_{12}$ e (111) da fase $EuFeO_3$. Observa-se que, à medida que se aumenta o tempo de sinterização, a segunda fase é favorecida, mas também há uma tendência a uma estabilidade, como mostrado na **Figura 5.5**.

Seguindo os mesmos procedimentos adotados para aquelas com samário, as amostras de $EuFeO_3$ também foram submetidas às análises morfológicas. A **Figura 5.6** mostra as micrografias MEV da superfície superior da amostra produzida por esse tratamento térmico. De acordo com as imagens, é observado que a morfologia é homogênea e os grãos são bem definidos, com as mesmas características apresentadas nas micrografias do sistema $SmFeO_3$, também sinterizadas a 1200°C. Observa-se que o número de poros diminui com o tempo, enquanto o tamanho de grãos aumenta. Isso leva a um aumento no diâmetro dos poros. A formação de pescoço já é observada na sinterização de 1h. A morfologia é semelhante para os tempos de 6, 12 e 24h. Contudo, nos tempos de 12 e 24h, a sinterização alcança um estágio mais avançado, com grãos maiores e com melhor definição.

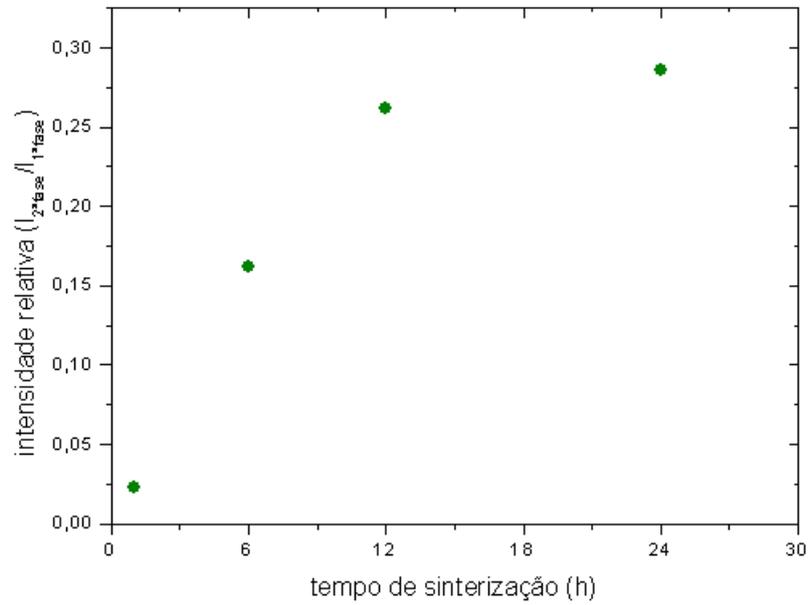
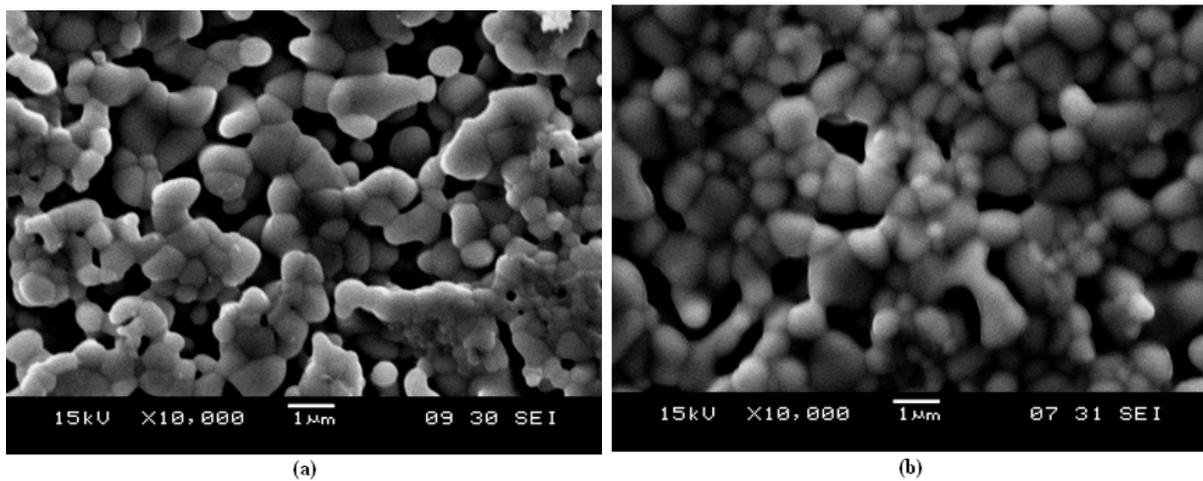


Figura 5.5 Intensidade relativa entre os planos (422) da fase $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e (111) da fase EuFeO_3 .



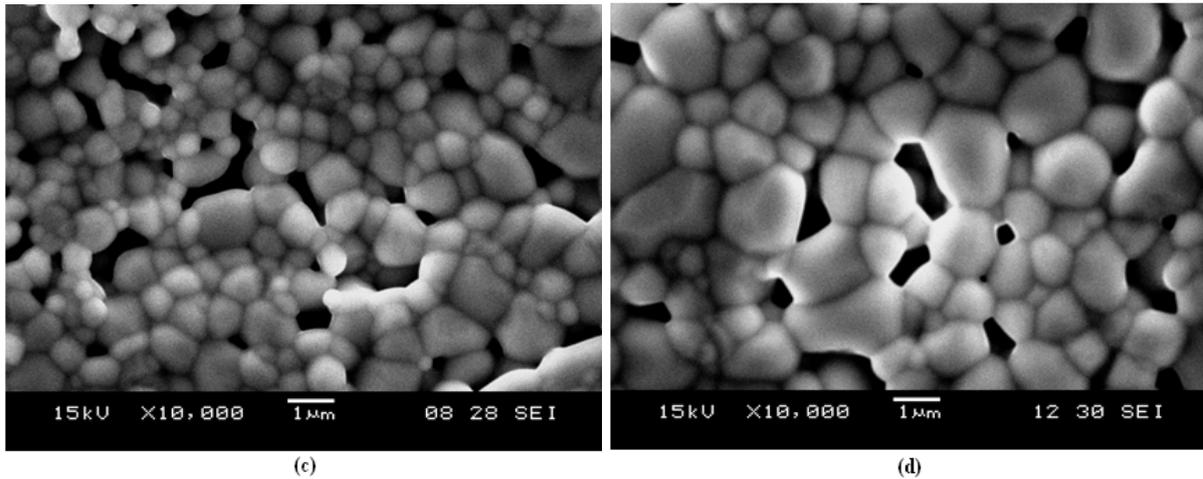


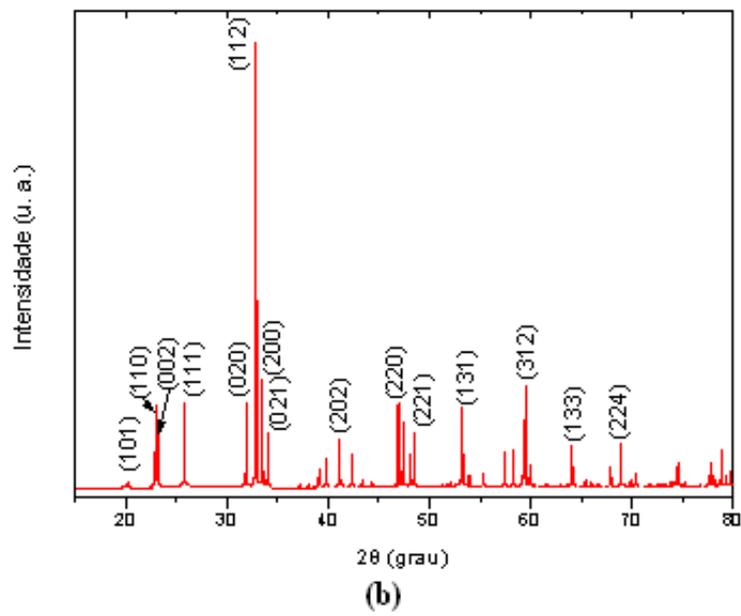
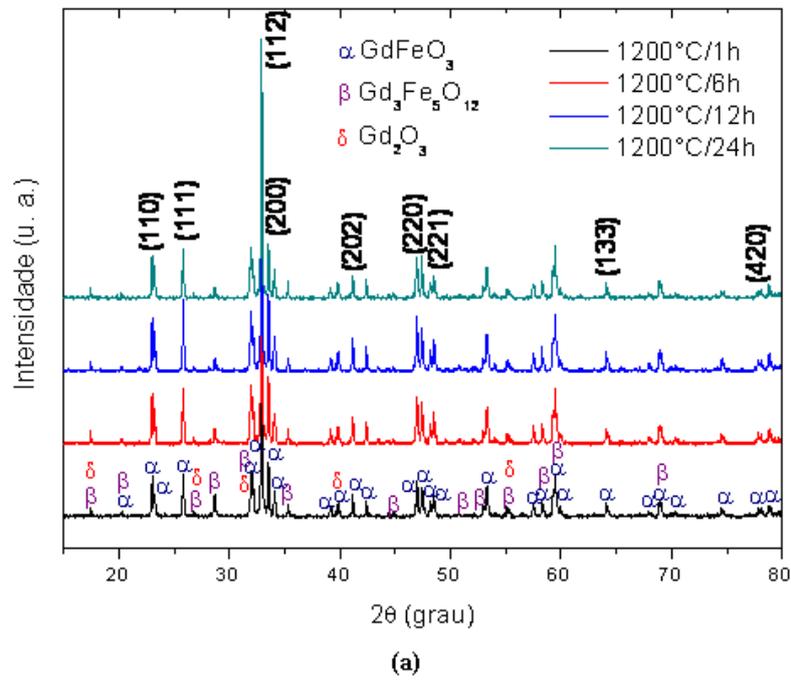
Figura 5.6 Micrografias (MEV) obtidas para o sistema Eu-Fe-O, sinterizado a 1200°C, em ar, por: (a) 1h, (b) 6h, (c) 12h e (d) 24h.

5.2.1.3 $GdFeO_3$

Os difratogramas para o composto $GdFeO_3$ são apresentados na **Figura 5.7a**, também analisados utilizando os bancos de dados JCPDS (47-0067) e ICSD (172009). Observa-se também a formação da segunda fase $Gd_3Fe_5O_{12}$ - JCPDS: 74-1361 e ICSD: 27127 - em proporções semelhantes àquelas encontradas para o sistema $SmFeO_3$. Analogamente aos casos anteriores, as duas fases contribuem ao mesmo tempo para a intensidade de alguns picos. Os padrões de difração do ICSD são mostrados nas **Figuras 5.7b-5.7c**. Também foi observada a presença de Gd_2O_3 .

Como a coexistência de fases também foi observada para esse composto, o comportamento da intensidade relativa foi calculado, usando a **Equação 5.1**, como mostra o gráfico da **Figura 5.8**. Os planos selecionados foram (422) da fase $Gd_3Fe_5O_{12}$ e (111) da fase $GdFeO_3$. Aqui, também se observa que o tempo de sinterização favorece a fase $GdFeO_3$, com tendência a uma estabilidade.

As imagens da micrografia MEV são mostradas na **Figura 5.9**. Observam-se as mesmas características apresentadas para os compostos anteriores. (Os pontos mais claros que aparecem na **Figura 5.9a** são pós da própria amostra produzidos no momento do corte.) De acordo com as imagens, na sinterização de 24h, os contornos dos grãos se apresentam mais bem definidos. A superfície é homogênea, sem aglomerações, com grãos cujo tamanho típico também é de 1 μm . Os poros também são mais bem definidos e melhor distribuídos. Observa-se um aumento no número de poros com o tempo de sinterização.



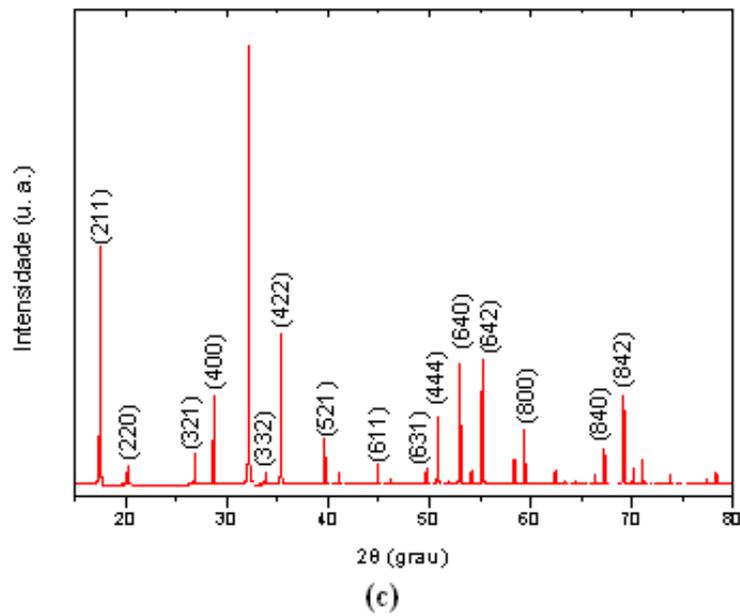


Figura 5.7 (a) Difratogramas de raios X para diferentes tempos de sinterização a 1200°C, em ar, mostrando coexistência de fases entre $GdFeO_3$ e $Gd_3Fe_5O_{12}$. Padrões de difração para (b) $GdFeO_3$ e (c) $Gd_3Fe_5O_{12}$ obtidos do banco de dados ICSD: 172009 e 27127, respectivamente.

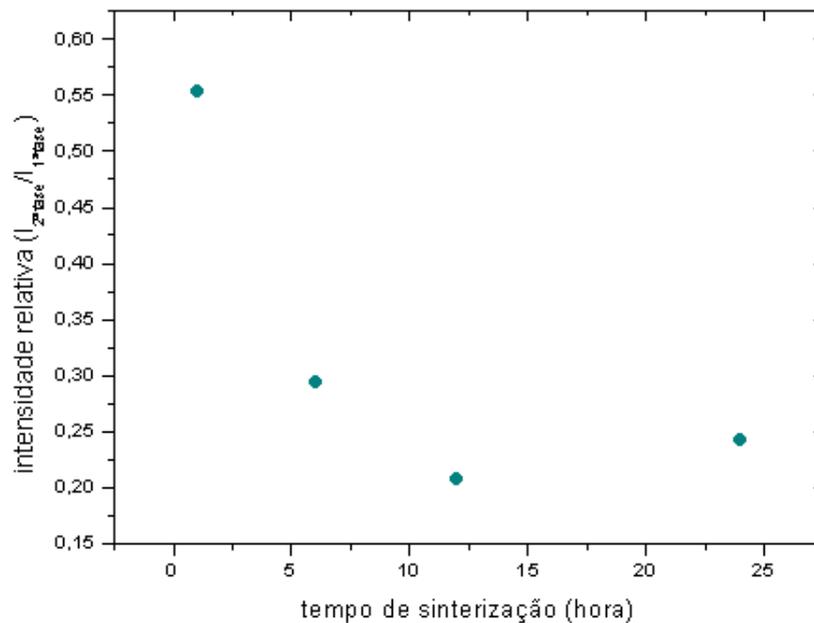


Figura 5.8 Intensidade relativa entre os planos (422) da fase $Gd_3Fe_5O_{12}$ e (111) da fase $GdFeO_3$.

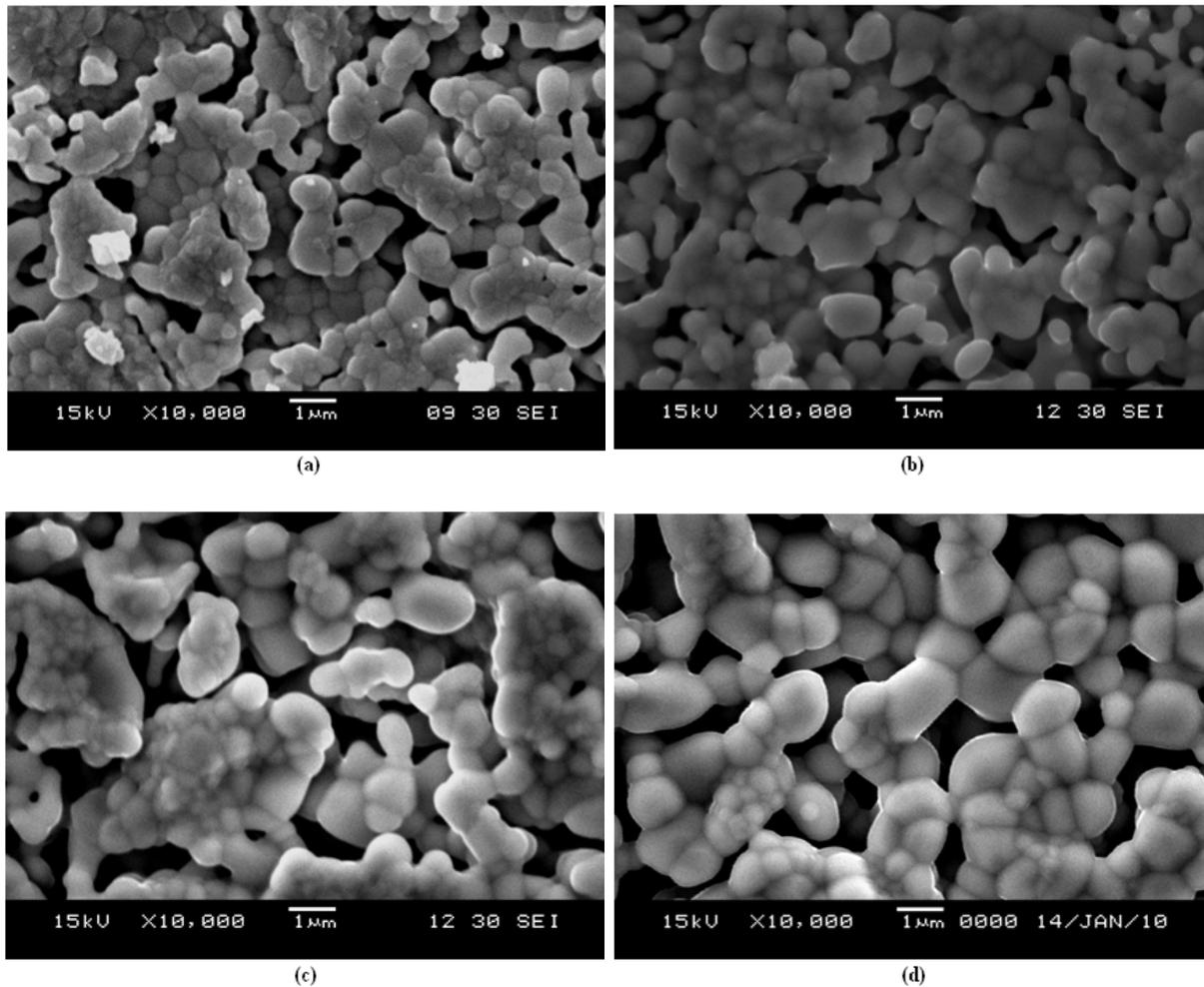
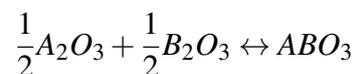


Figura 5.9 Micrografias (MEV) obtidas para o sistema Gd-Fe-O, sinterizado a 1200°C, em ar, por: (a) 1h, (b) 6h, (c) 12h e (d) 24h.

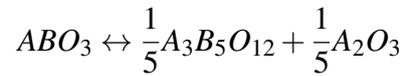
5.2.1.4 Discussão sobre a sinterização a 1200°C

A coexistência entre as fases, com tendência a uma estabilidade, foi encontrada em todas as amostras, independente da terra rara usada como um dos cátions, como foi mostrado nos difratogramas de raios X. No entanto, o composto EuFeO_3 apresentou, apenas, indícios de uma nova fase que estava sendo formada.

A literatura [144, 145, 146, 147, 148, 149, 150] tem reportado que perovskitas ABO_3 podem apresentar um equilíbrio de fase com o sistema tipo $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, de estrutura cúbica (**Tabela 5.1** e **Figura 5.10**, obtidas pelo ICSD), independente do tipo de síntese usada. A reação genérica que leva a formação de um sistema $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ é dada por:



[146]. No entanto, durante esse processo, devido à dinâmica da reação com o oxigênio da atmosfera e à temperatura a qual está sendo submetido, a estrutura tipo perovskita pode ser desassociada em um de seus óxidos e no composto $A_3B_5O_{12}$:



[146]. Essa desassociação já é prevista em cálculos teóricos, mostrando que existe um equilíbrio entre essas fases em 1200°C para os cátions lantanídeos [147].

Tabela 5.1 Posições atômicas de $A_3B_5O_{12}$.

Sítio	Localização	Coordenadas
cátion A	24c	$(\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4})$
cátion $B(1)$	16a	$(0, 0, 0)$
cátion $B(2)$	24d	$(\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4})$
ânion O	96h	(x, y, z)

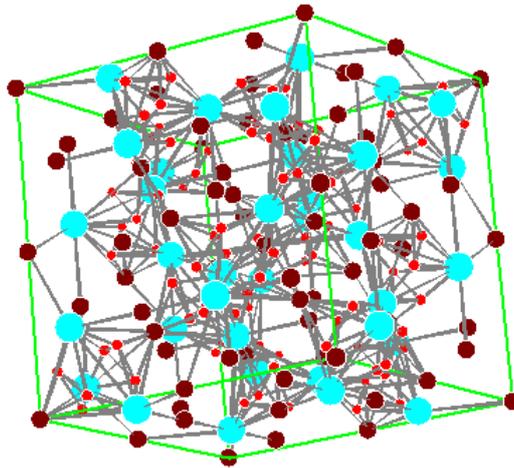


Figura 5.10 Estrutura cristalina de $A_3B_5O_{12}$

A literatura não reporta que o composto $TR_3Fe_5O_{12}$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) possui propriedades catalíticas ou elétricas. As únicas propriedades físicas estudadas são as magnéticas [151, 152].

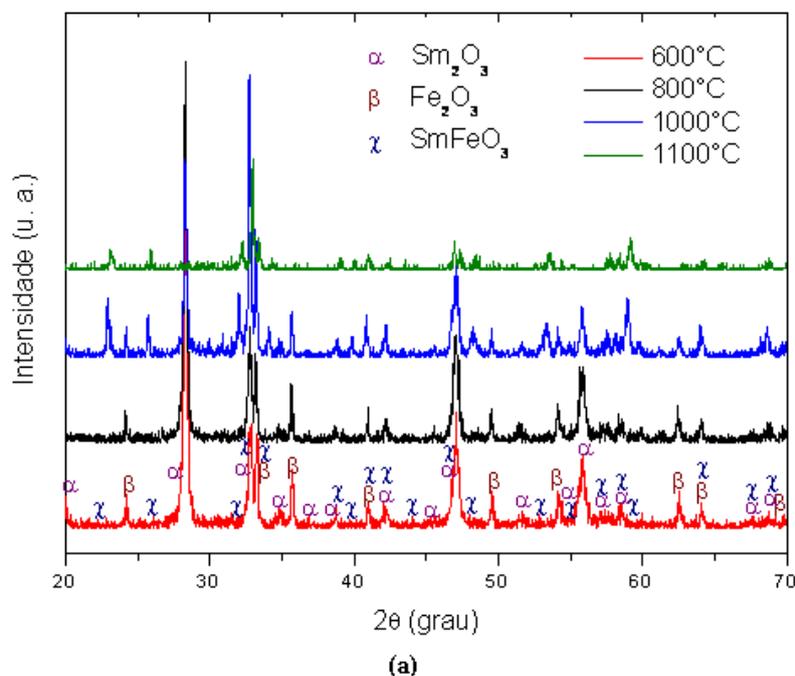
Sendo assim, não se tinha conhecimento do quanto a segunda fase iria interferir nas propriedades sensoriais. Para contornar o problema, a evolução da formação de fase deveria ser estudada. Para manter o parâmetro da cinética da reação, visto que as análises morfológicas para 1200°C mostravam uma boa sinterização, o estudo da evolução da fase foi realizada em função da temperatura (600°C, 800°C, 1000°C e 1100°C por 1h), sendo um tratamento para cada amostra.

Quanto à morfologia, as imagens de MEV mostraram que não houve diferença significativa entre os cátions. Todas as amostras apresentaram uma distribuição homogênea de grãos e poros, sem aglomerados, revelando boa sinterização.

5.2.2 Evolução da formação de fase

Como descrito na seção anterior, o resultado da coexistência de fases, mostrado nos difratogramas para o tratamento térmico a 1200°C, motivou o estudo da evolução da fase do composto $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$).

A **Figura 5.11** mostra a evolução para o sistema $TR-Fe-O$. Observa-se que a formação do $TRFeO_3$ se inicia já em 600°C, enquanto a formação completa da fase ocorre em 1100°C. O difratograma da amostra com $TR = Sm$ mostra que não há presença de óxidos, ao contrário daqueles com $TR = Eu, Gd$.



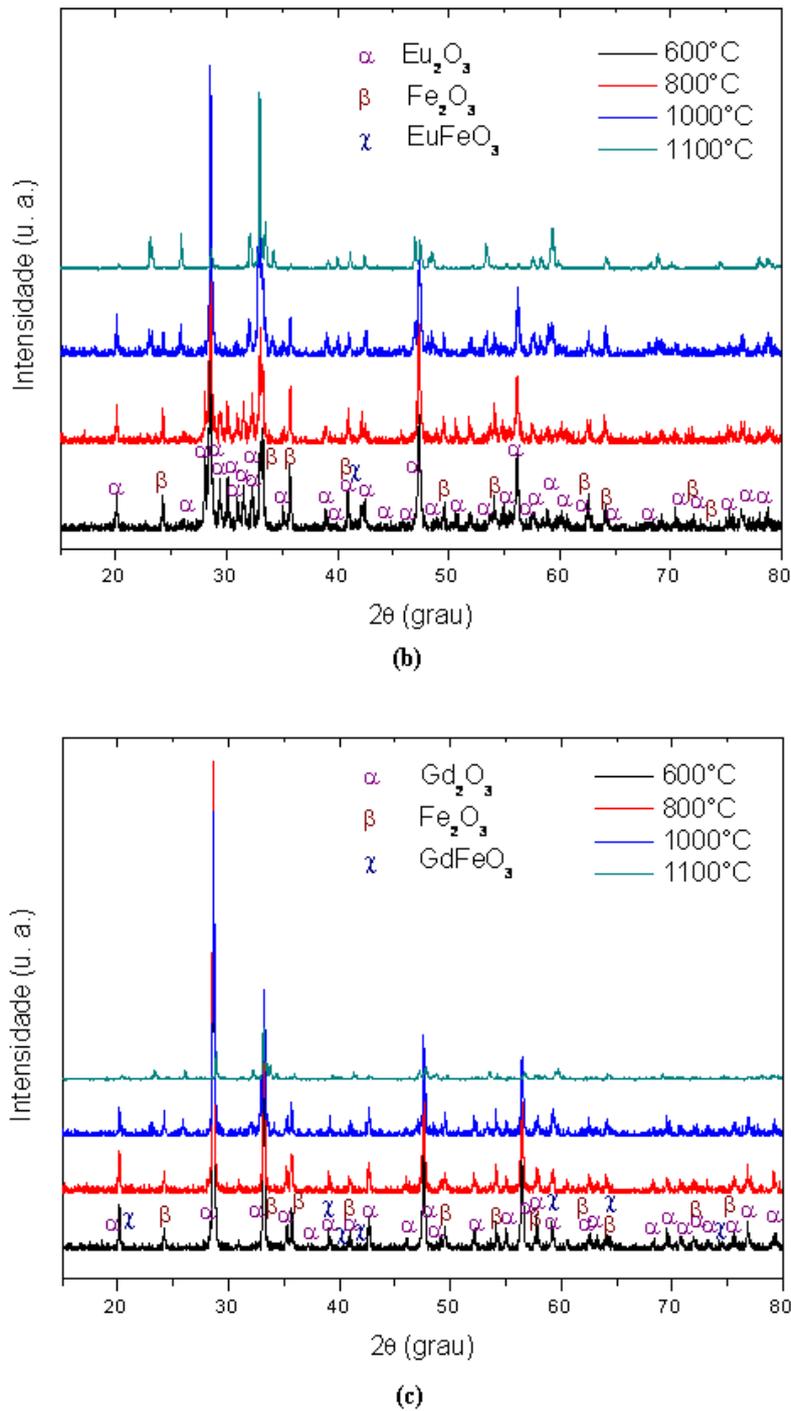


Figura 5.11 Evolução da fase dos sistemas (a) *Sm-Fe-O*; (b) *Eu-Fe-O*; (c) *Gd-Fe-O*, sinterizados por 1h.

Como a formação completa da fase foi constatada em 1100°C, uma análise sobre a sinterização em diferentes tempos de tratamento térmico foi iniciada, assim como um estudo mais

completo sobre a morfologia em função do tempo.

5.2.3 Tratamento térmico a 1100°C

5.2.3.1 SmFeO_3

A formação completa do SmFeO_3 ocorreu em 1100°C com tempo de sinterização de 1h, como discutido na seção anterior. Devido a esses resultados, o processo térmico foi continuado, produzindo-se amostras para a mesma temperatura com 6, 12 e 24h de tratamento, analogamente como no caso da sinterização em 1200°C. Os difratogramas são mostrados na **Figura 5.12**, que foram interpretados com o uso dos bancos de dados JCPDS (74-1474) e ICSD (93606).

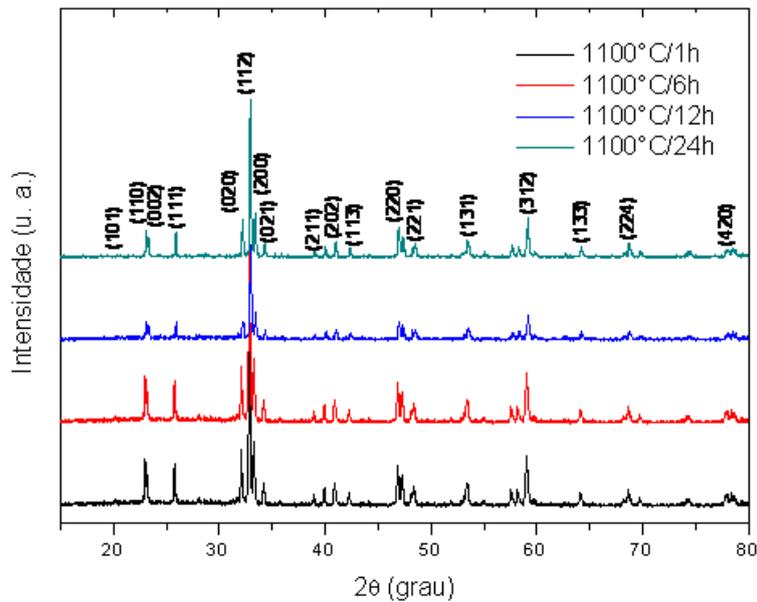


Figura 5.12 Difratogramas de raios X do composto SmFeO_3 , sinterizado a 1100°C, obtidos para diferentes tempos de sinterização (sem normalização).

Ainda analisando os difratogramas de raios X, observa-se que os picos possuem larguras muito estreitas. Tal característica pode revelar que o tamanho do cristalito, possivelmente, seja igual ao tamanho do grão que o contém. O gráfico F_{WHM} vs. tempo de sinterização é mostrado na **Figura 5.13a**. Observa-se que a largura da meia altura tende a diminuir com o tempo. Usando a fórmula de Scherrer (**Equação 4.5**), encontra-se que a estimativa do tamanho do cristalito varia de um valor em torno de 57 a 90 nm, à medida que o tempo de sinterização aumenta, como mostrado na **Figura 5.13b**.

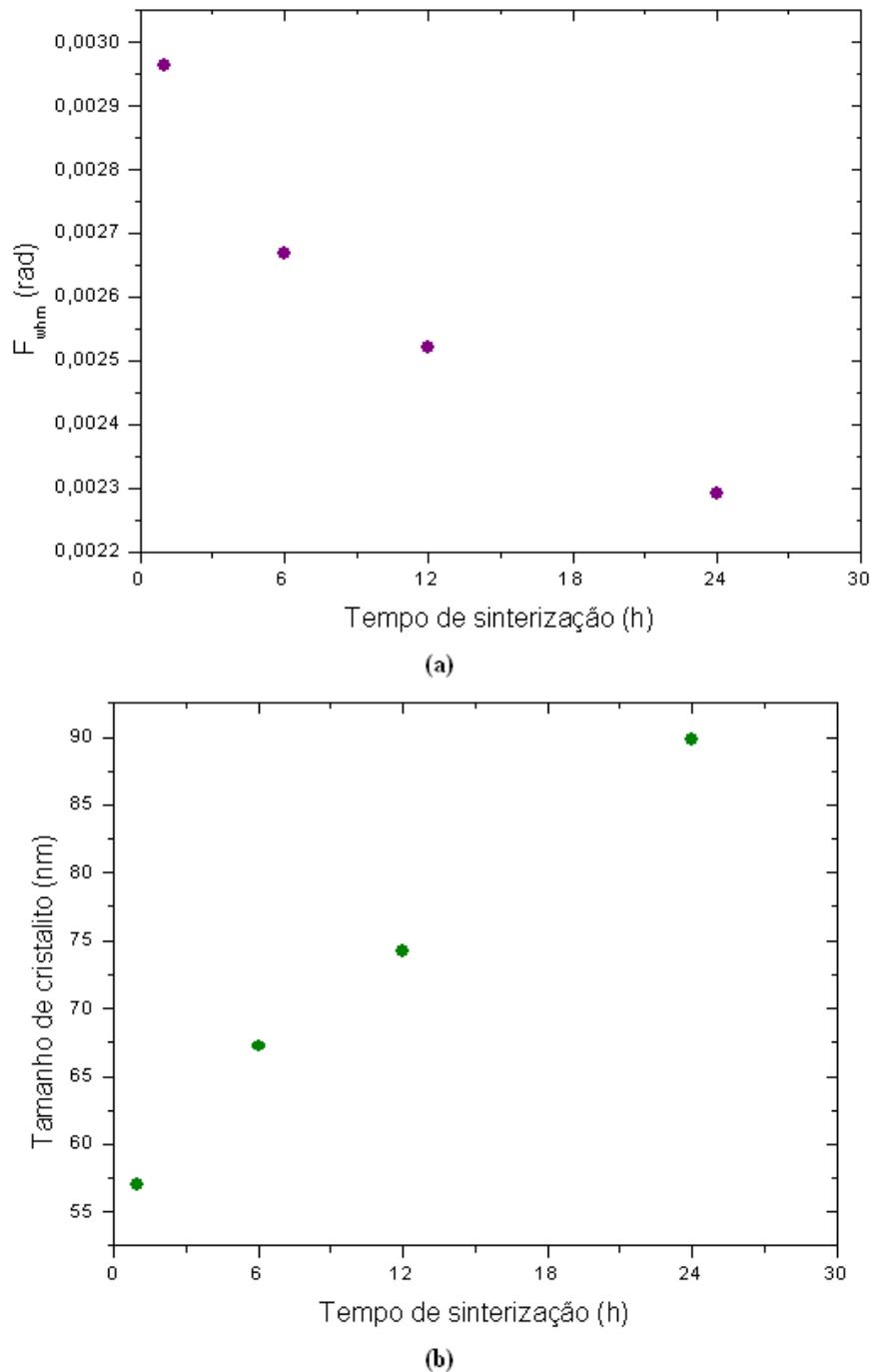


Figura 5.13 Análise da estimativa da (a) largura da meia-altura e do (b) tamanho de cristalito em função do tempo de tratamento térmico, a partir dos difratogramas de raios X, do sistema $SmFeO_3$ sinterizado a 1100°C .

As imagens do MEV para as amostras sinterizadas a 1100°C são mostradas na **Figura 5.14**. Tanto a superfície superior quanto a região de fratura foram analisadas. Observa-se que

os grãos são mais bem definidos na região superior para aquela a 1200°C (**Figura 5.5a**) do que para a sinterização a 1100°C (**Figura 5.14a**). Isso revela que as amostras em temperatura mais alta tiveram uma melhor sinterização. No entanto, a região da fratura comprova que os grãos são arredondados, tipicamente, com tamanho em torno de 1 μm e com formação de pescoço. Adicionalmente, observa-se que a amostra possui certa porosidade e que a distribuição do tamanho dos grãos é irregular para a sinterização a 1100°C por 1h. Apesar do método de sinterização por reação no estado sólido ter desvantagens quanto ao crescimento incontrolável dos grãos, isso não é observado aqui. Não existem grãos ou aglomerados isolados, mostrando que a amostra foi bem sinterizada. Provavelmente, isso se deve ao processo de mistura dos óxidos, que não levou a perdas estequiométricas. Em altas temperaturas, a reação no estado sólido também favorece a essas perdas pela volatilização de reagentes. No entanto, isso também não é observado.

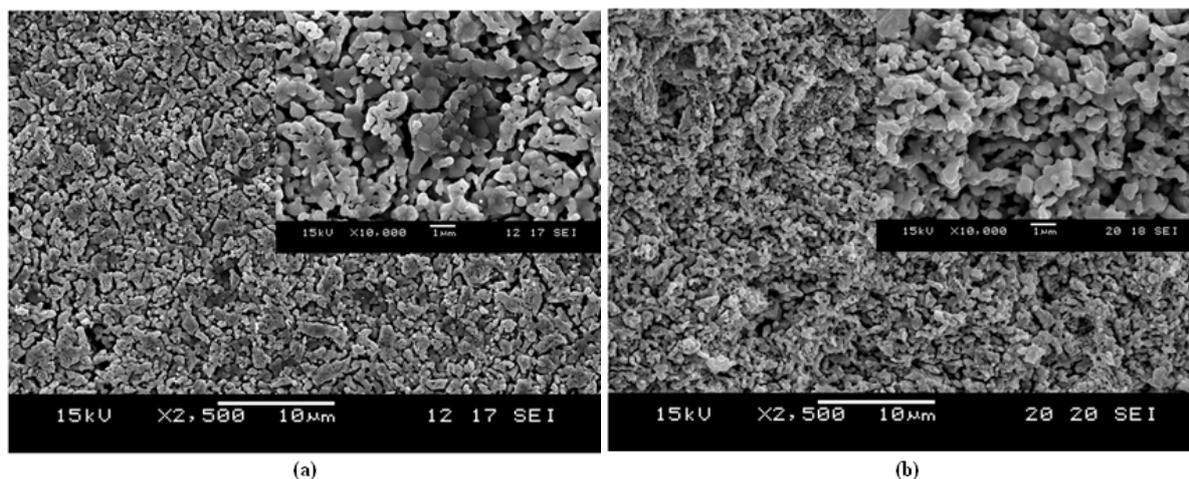


Figura 5.14 Imagens MEV obtidas para o sistema SmFeO_3 , sinterizado a 1100°C por 1h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

Por outro lado, as imagens da micrografia MEV para a amostra sinterizada a 1100°C por 6, 12 e 24h (**Figuras 5.15-17**) revelam que os grãos estão mais bem definidos do que aqueles para a síntese de 1100°C por 1h. Novamente, nenhum aglomerado isolado é observado, revelando uma boa sinterização. Observa-se, ainda, que houve um aumento na largura dos poros a partir da sinterização por 12h.

Portanto, de uma maneira geral, todas as micrografias apresentaram uma morfologia uniforme, mas com distribuição de tamanho de grãos irregular, com boa sinterização para todos os tempos de tratamento térmico. A ordem do volume de poros preparados a 1100°C é $1\text{h} < 6\text{h} < 12\text{h} = 24\text{h}$, enquanto o diâmetro desses poros é uniforme para todos os tempos de sinterização. As imagens da superfície superior mostram que o gás (ou o vapor) tem a possibilidade de fluir

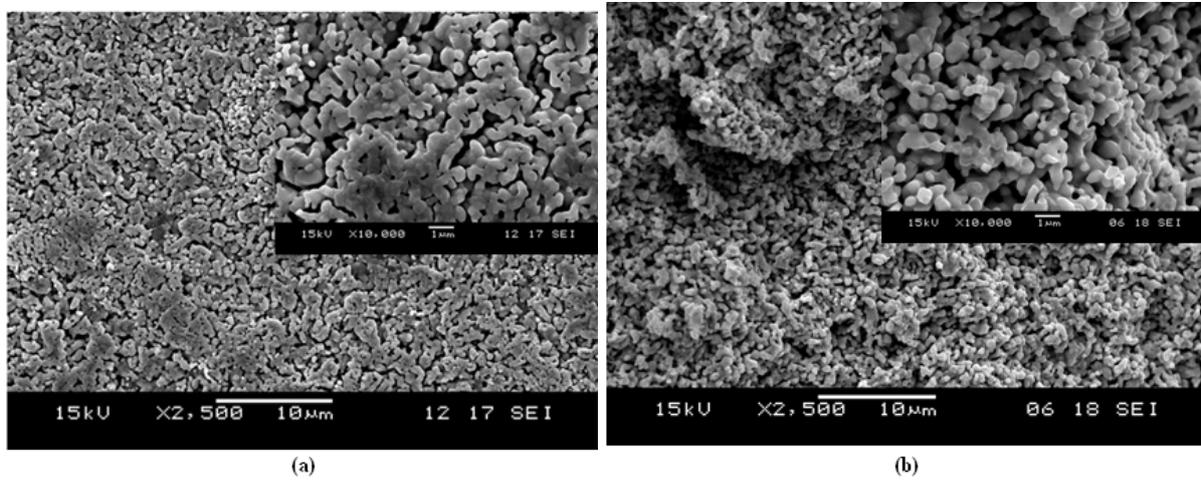


Figura 5.15 Imagens MEV obtidos para o sistema $SmFeO_3$, sinterizado a $1100^\circ C$ por 6h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

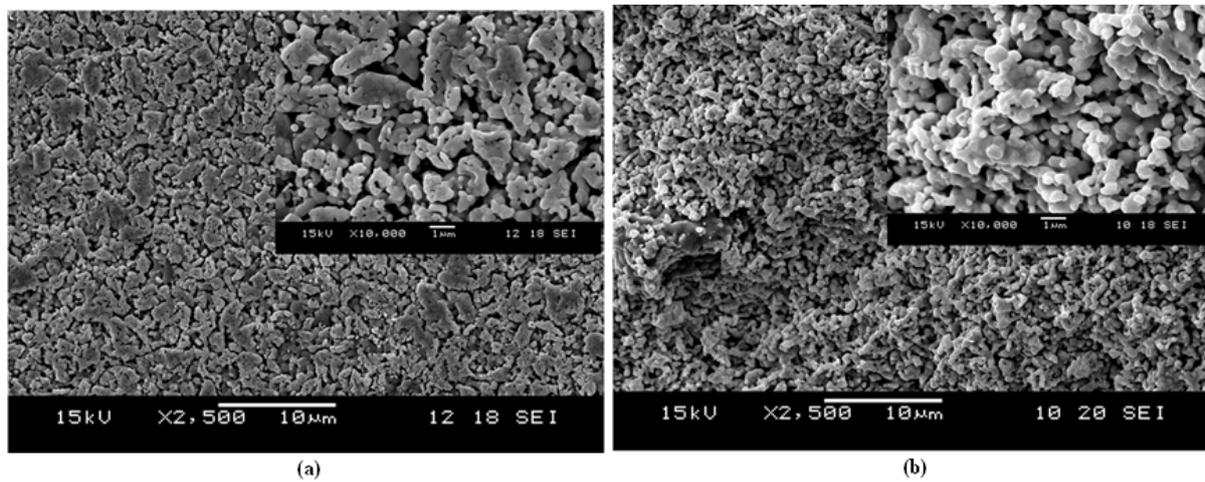


Figura 5.16 Imagens MEV obtidas para o sistema $SmFeO_3$, sinterizado a $1100^\circ C$ por 12h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

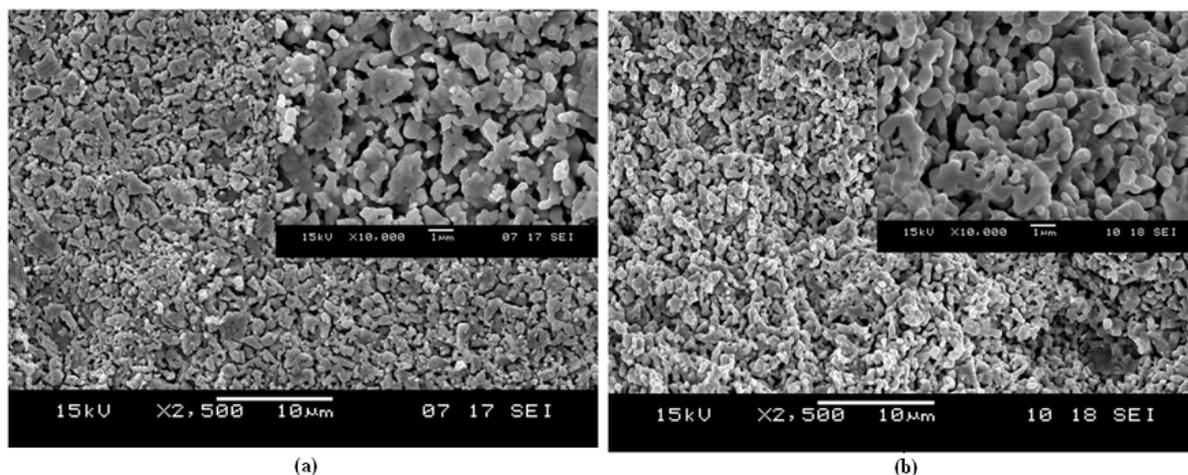


Figura 5.17 Imagens MEV obtidas para o sistema $SmFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 24h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

para o interior da amostra também nessa região. Diante dessas análises, observa-se que todas as amostras apresentam um potencial para aplicações como sensores de gás, visto que resultou em uma topologia esperada para esse fim.

Contudo, as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 revelaram que o volume dos poros é muito pequeno, pois não há a formação de histerese [153]. Isso ocorreu porque o nitrogênio (ou hélio²) contido nos poros da amostra não foi totalmente dessorvido. A **Figura 5.18** mostra essas isotermas. Observa-se que as isotermas são do *tipo II*, o que mostra que o material é *mesoporoso* [6, 154, 155].

A **Tabela 5.2** mostra os resultados das análises das isotermas da **Figura 5.18**. Para uma melhor compreensão, as **Figuras 5.19-5.22** mostram o comportamento de todos esses parâmetros em função do tempo de sinterização.

De acordo com o gráfico da **Figura 5.19**, observa-se que não há uma estabilidade no tamanho da área superficial em função do tempo de tratamento térmico. É provável que isso seja devido ao método de sinterização escolhido, visto que a síntese de reação no estado sólido não permite um controle do desenvolvimento de partículas e grãos.

A **Figura 5.20** mostra o comportamento do volume dos poros em função da tempo de sinterização, usando o formalismo BJH para o volume cumulativo³. O gráfico revela que o volume dos poros diminui com o tempo. No entanto, a largura dos poros, segundo o formalismo

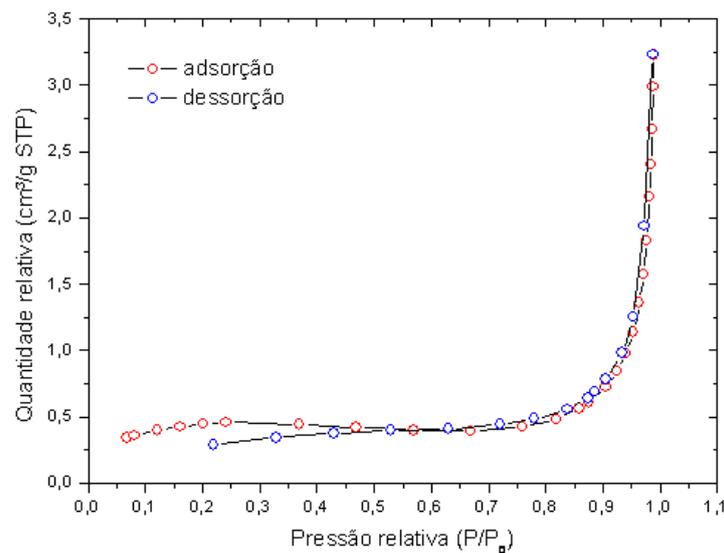
²O hélio é usado no cálculo do *volume morto* ou *volume de espaço livre*, mostrado na **Figura 4.4b**.

³O formalismo BJH permite o cálculo do *volume incremental* de poros e do *volume cumulativo*, visto que a técnica adotada pelo equipamento usado é a volumétrica. A diferença entre os volumes incremental e cumulativo é que a primeira mostra as quantidades de volume adsorvidos entre os pontos e a cumulativa mostra a soma dos volumes até aquele ponto.

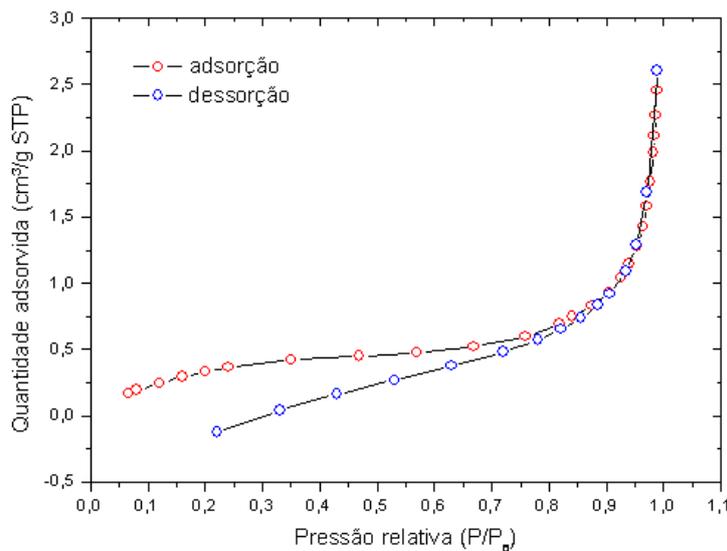
BJH para a isoterma de adsorção, tende a aumentar com tempo de sinterização (apesar haver uma queda de valores entre 1 e 6h, como mostra a **Figura 5.21**).

Por outro lado, segundo o formalismo BET, empregado para larguras menores de poros⁴,

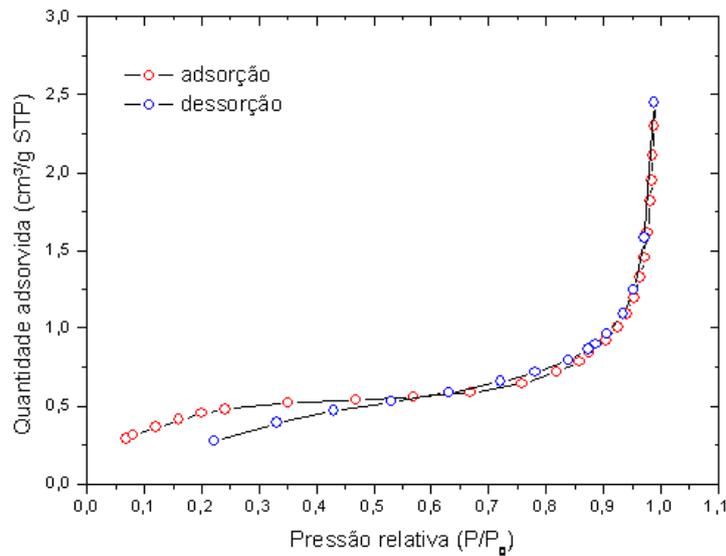
⁴O formalismo BET é usado para o cálculo de largura de poros quando esses são muito pequenos, ou seja, quando as suas dimensões leva à perda do significado físico do menisco, formado na interface entre o líquido condensado dentro do poro e o gás. Dessa forma, o formalismo BJH não pode ser empregado. O resultado dessa análise revela que existem poros muito pequenos nas amostras, apesar dos valores aqui mostrados ainda estarem dentro da faixa de mesoporos [6, 154, 155]. É provável que a largura dos microporos não puderam ser calculados devido à presença de hélio em seu interior.



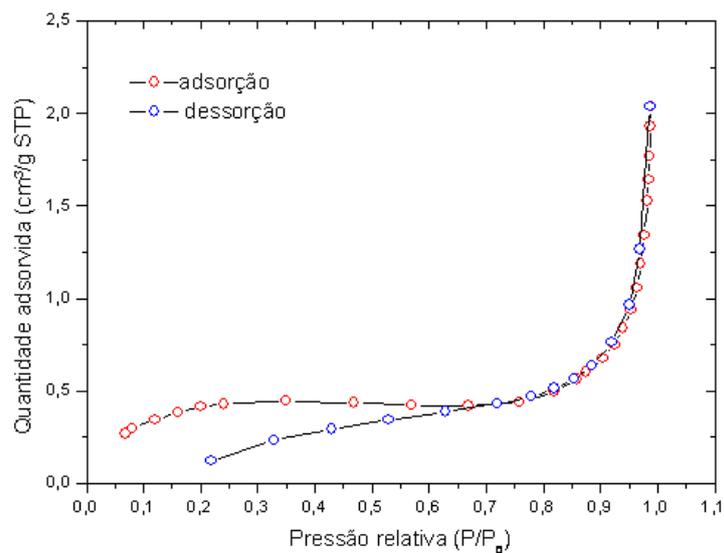
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.18 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH, obtidas para o sistema $SmFeO_3$, sinterizado a $1100^\circ C$ por: (a) 1, (b) 6, (c) 12 e (d) 24h.

observa-se que o comportamento de tal largura diminui em função do tempo de sinterização, como apresenta o gráfico da **Figura 5.22**. Isso é esperado, visto que o tamanho das partículas, em geral, tende a aumentar tanto com o tempo quanto com a temperatura de sinterização.

Diante dos resultados das isotermas, a amostra sinterizada durante 1h apresentou os melhores resultados, apesar da amostra sinterizada por 12h apresentar a maior área superficial.

Tabela 5.2 Resultados de área superficial, de volume e largura de poro obtidos para o sistema $SmFeO_3$, a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH.

Tempo de sinterização (h)	Área superficial BET (m^2/g)	Volume cumulativo de adsorção BJH de poros (cm^3/g)	Largura de poro médio de adsorção BJH de poros (4V/A) (nm)	Largura de poro médio de adsorção (4V/A por BET) (nm)
1	$1,6442 \pm 0,0216$	0,004696	47,8915	9,04867
6	$1,6232 \pm 0,0205$	0,003767	21,0901	8,06433
12	$1,8309 \pm 0,0149$	0,003278	24,3396	6,59240
24	$1,6688 \pm 0,0301$	0,002608	40,3362	6,08204

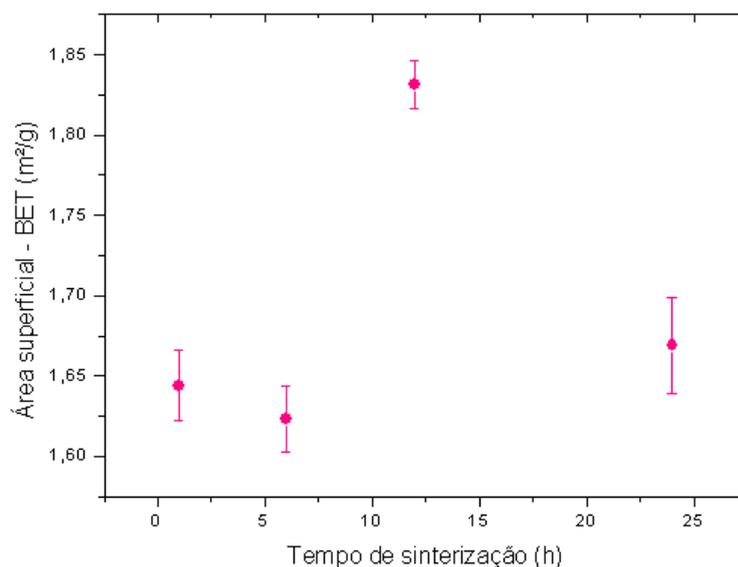


Figura 5.19 Comportamento do tamanho da área superficial em função do tempo de sinterização para o sistema $SmFeO_3$.

Comparando as análises das isotermas com os difratogramas, observa-se que os resultados correspondem, visto que a cristalinidade aumenta com o tempo de sinterização. Quanto maior for o cristalito, menor será a área superficial, reduzindo, assim, a sensibilidade.

As imagens de MEV também revelam o potencial de sensibilidade, visto que quanto maior o tamanho de grão, menor é a sensibilidade, pois também haverá redução da área superficial. No entanto, as imagens revelam uma melhor topologia para as amostras sinterizadas por 12 e 24h.

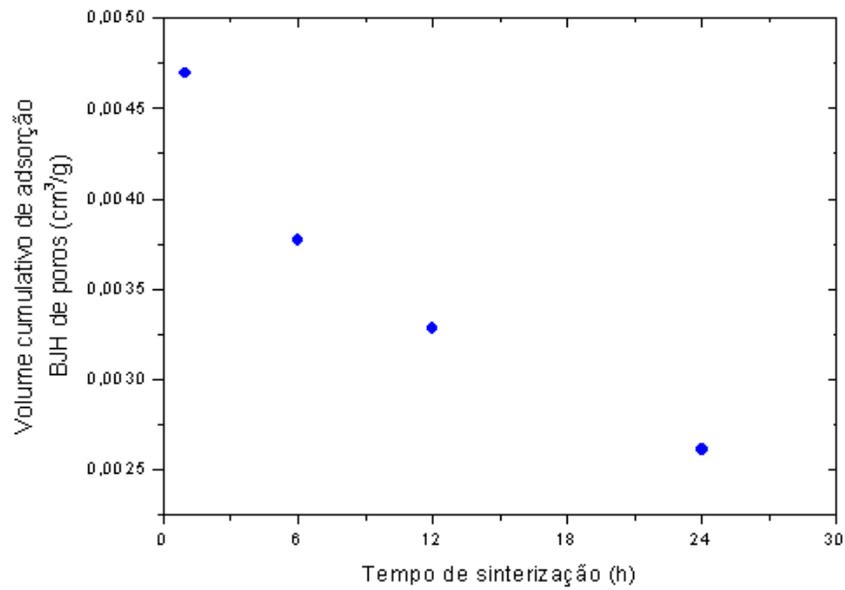


Figura 5.20 Comportamento do volume cumulativo de poros, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema $SmFeO_3$.

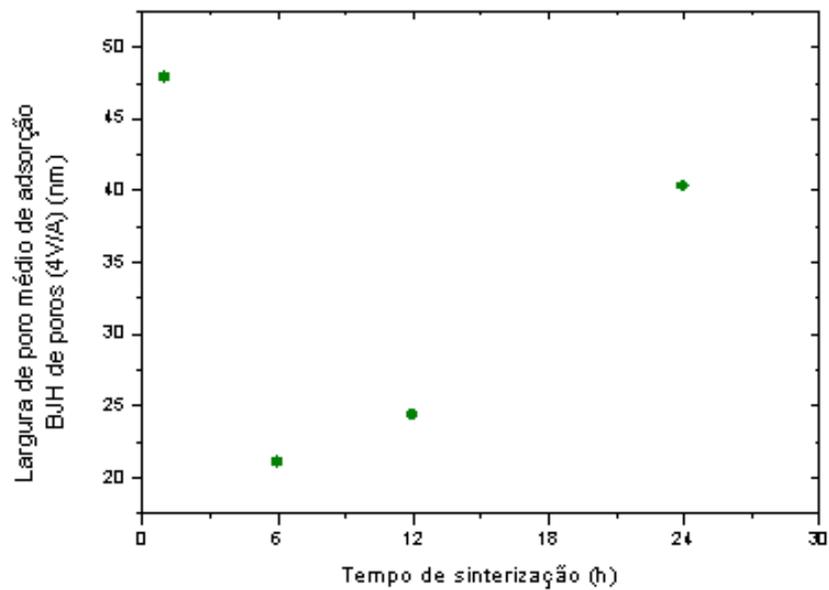


Figura 5.21 Comportamento da largura de poro médio, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema $SmFeO_3$.

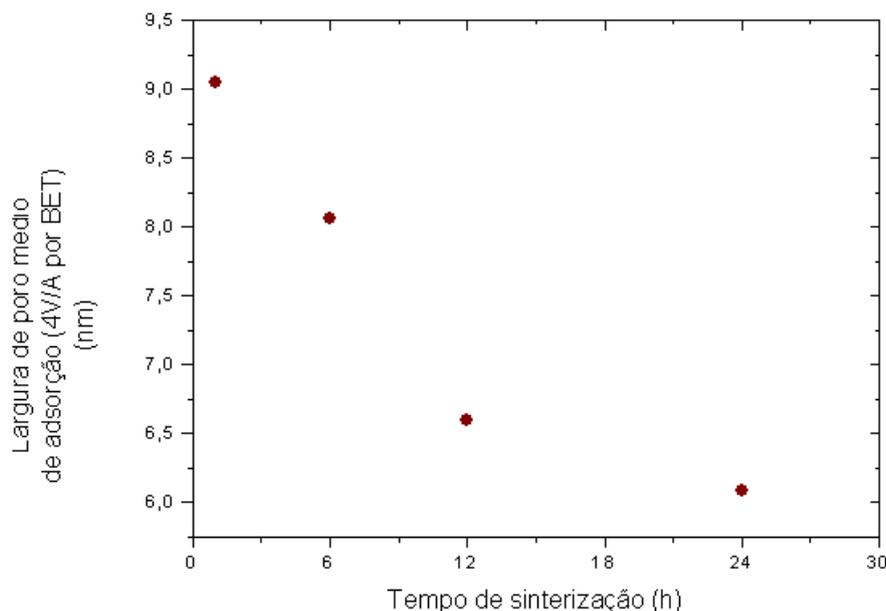


Figura 5.22 Comportamento da largura de poro médio (por BET) em função do tempo de sinterização para o sistema $SmFeO_3$.

5.2.3.2 $EuFeO_3$

Com a formação completa de $EuFeO_3$ em $1100^\circ C$, mesmo constatando a presença de óxidos, o processo térmico foi continuado para 6, 12 e 24h de tratamento. De acordo com os difratogramas da **Figura 5.23**, observa-se que o único pico de óxido presente diminui sua intensidade com o tempo de sinterização, desaparecendo totalmente no tempo de tratamento de 24h. Os difratogramas foram interpretados utilizando os bancos de dados cristalográficos JCPDS (47-0066) e ICSD (27277). Como no caso do tratamento a $1200^\circ C$, as reflexões correspondentes aos planos (020) e (021) (**Figura 5.23**) não aparecem no banco de dados ICSD (**Figura 5.4b**), mas aparecem nas fichas JCPDS. Uma análise mais detalhada é descrita na **Subseção 5.2.3.4**.

Analogamente, ao composto anterior, o tamanho de cristalito foi estimado usando a fórmula de Scherrer. A **Figura 5.24a** mostra o comportamento da medida da largura da meia-altura corrigida em função do tempo de sinterização, enquanto a **Figura 5.24b** mostra o do tamanho de cristalito. Observa-se que a cristalinidade decresce com o tempo, tendendo a uma estabilidade, variando em torno de 70,5 e 45,8 nm.

As micrografias para as amostras preparadas a $1100^\circ C$ por 1h são mostradas na **Figura 5.25**. Essas imagens da fratura revelam uma rede porosa bem desenvolvida. No entanto, o diâmetro dos poros é irregular e a distribuição do tamanho de grãos também não é uniforme,

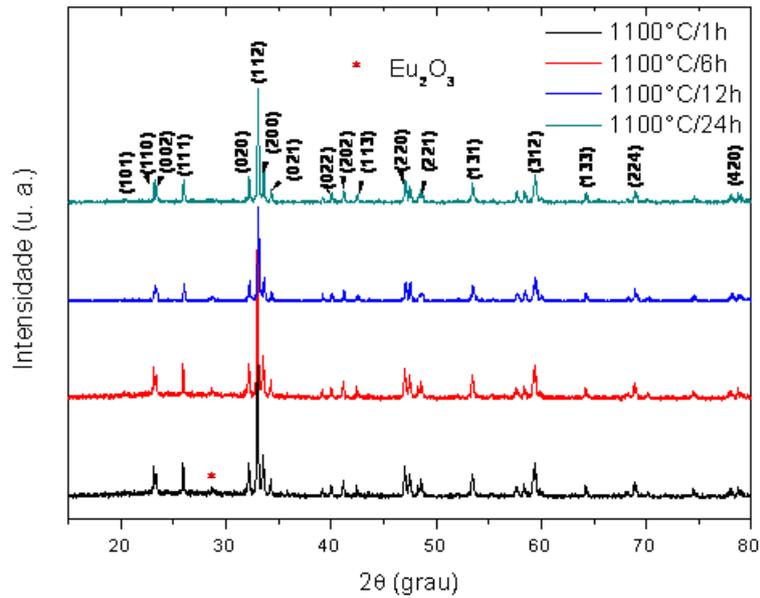
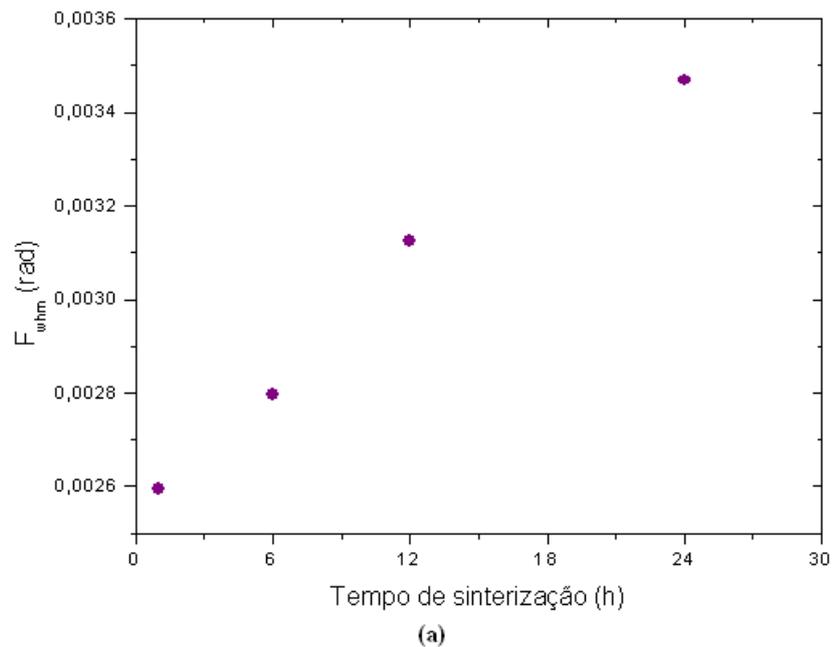


Figura 5.23 Difractogramas de raios X do composto EuFeO_3 , sinterizado a 1100°C , obtidos para diferentes tempos de sinterização (sem normalização).

como no caso da sinterização a 1100°C das amostras de SmFeO_3 . Observa-se grãos muito pequenos, bem menores que $1\ \mu\text{m}$, mas não são em sua maioria.

As **Figuras 5.26-5.28** mostram as imagens para os demais tratamentos térmicos (6, 12 e



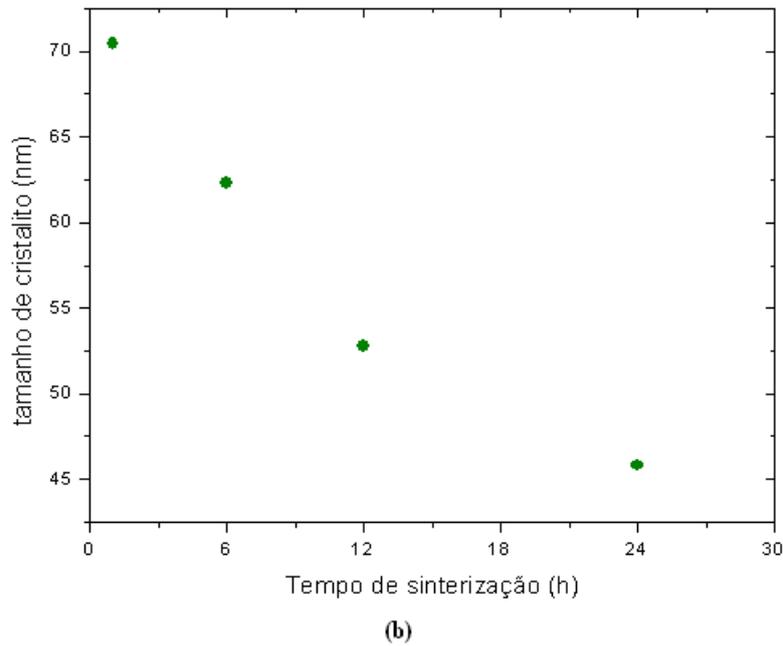


Figura 5.24 Análise da estimativa da (a) largura da meia-altura e do (b) tamanho de cristalito em função do tempo de tratamento térmico, a partir dos difratogramas de raios X, do sistema $EuFeO_3$ sinterizado a 1100°C .

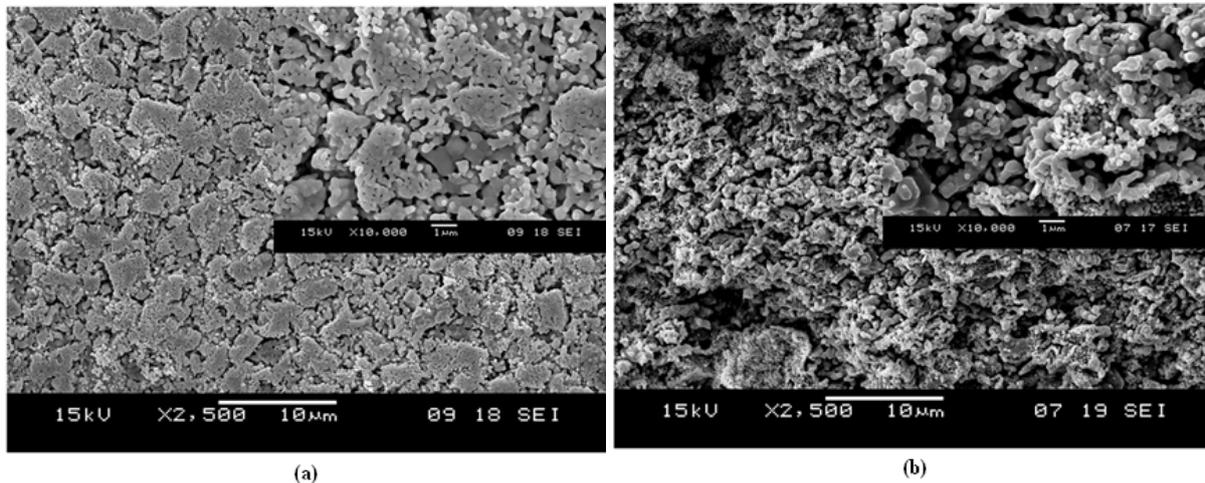


Figura 5.25 Imagens MEV obtidas para o sistema $EuFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 1h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

24h, respectivamente). Observa-se que a micrografia da superfície superior para a sinterização durante 6h (**Figura 5.26a**) mostra um volume de poros maior do que para a amostra sinterizada por 1h. A imagem da região da fratura não está muito nítida (**Figura 5.26b**), pois no dia da aquisição o filamento de tungstênio estava para se romper, mas mostra que a distribuição de

tamanho de grãos está mais uniforme. Apesar disso, a imagem da fratura permite observar que a distribuição do diâmetro dos poros é uniforme. Por sua vez, para a sinterização a 1100°C por 12h, as imagens da micrografia (**Figura 5.27**) apresentam um volume de poros maior e uma distribuição de tamanho de grãos também uniforme. Revela, ainda, um ordenamento no crescimento dos grãos muito melhor do que nos casos do tratamento em 1 e 6h. Já as amostras tratadas durante 24h não apresentam características que diferem com as tratadas durante 12h, como mostra a **Figura 5.28**.

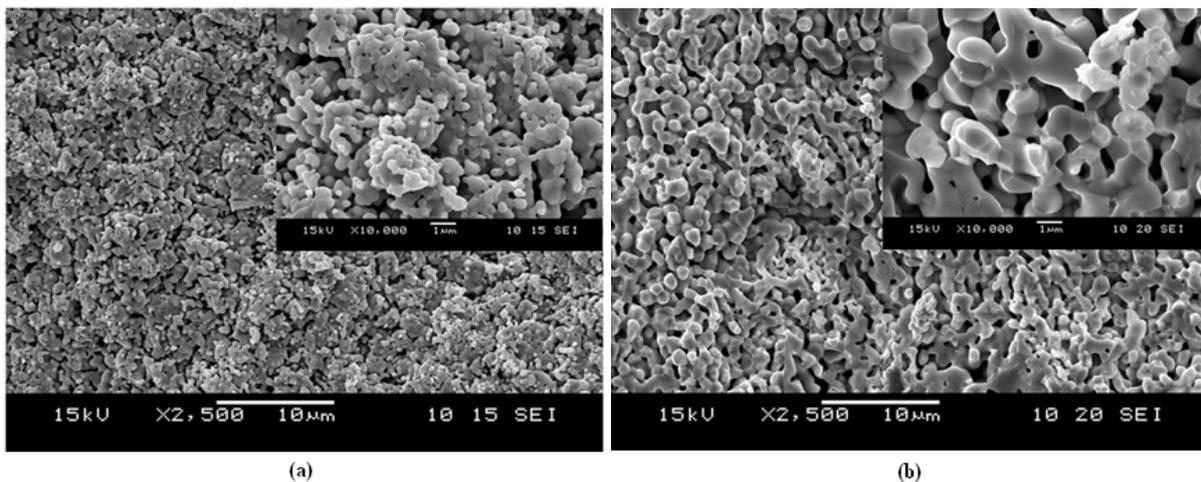


Figura 5.26 Imagens MEV obtidas para o sistema $EuFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 6h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

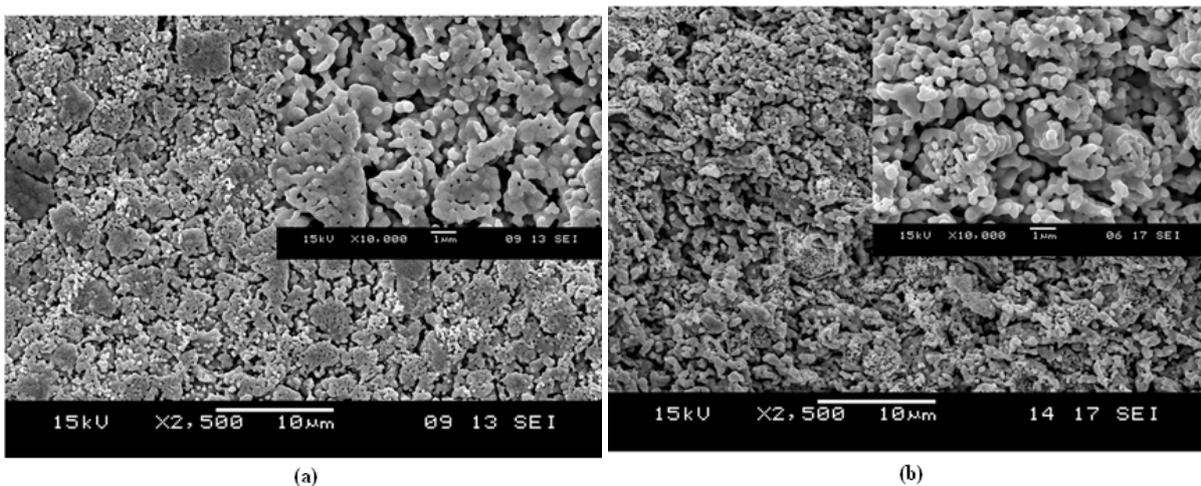


Figura 5.27 Imagens MEV obtidas para o sistema $EuFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 12h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

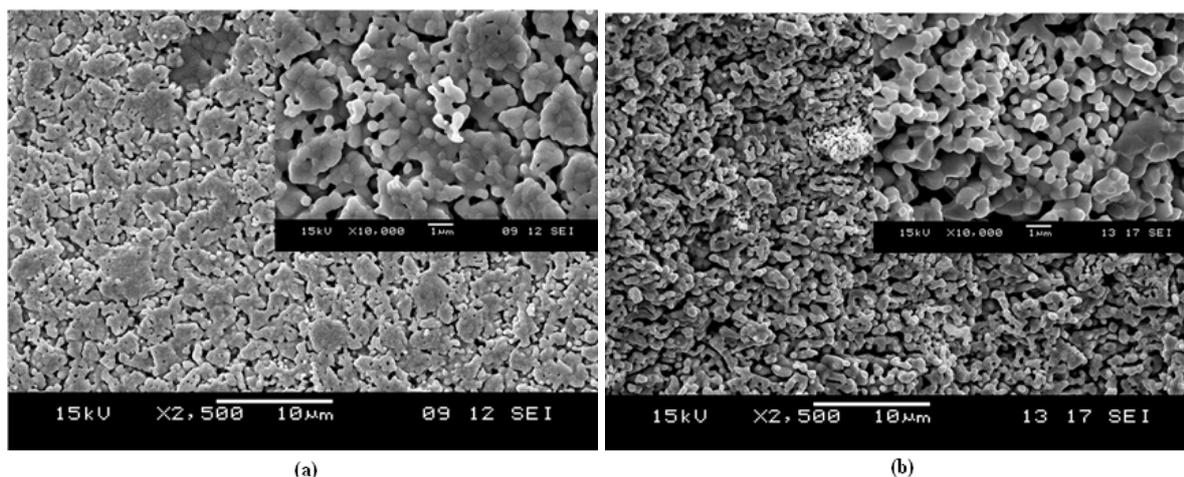


Figura 5.28 Imagens MEV obtidas para o sistema $EuFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 24h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

Em todas as micrografias, as amostras apresentaram grãos arredondados, com tamanho típico de $1\ \mu\text{m}$, analogamente ao caso do sistema $SmFeO_3$. A regularidade da distribuição do diâmetro dos poros seguiu a ordem: $1\text{h} < 6\text{h} = 12\text{h} = 24\text{h}$, enquanto o volume de poros não mostrou muita diferença em função do tempo. Em todos os tempos de sinterização, observa-se a formação de pescoço e contorno de grãos bem definidos. Como no caso de $SmFeO_3$, a morfologia é uniforme.

As amostras com $TR = Eu$ também foram submetidas às análises das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 . Essas análises também revelaram que existe a presença de microporos nesses compostos, visto que as histereses também não se formaram, como mostra a **Figura 5.29**. Analogamente ao caso com $TR = Sm$, as isotermas são do *tipo II* [6, 154, 155].

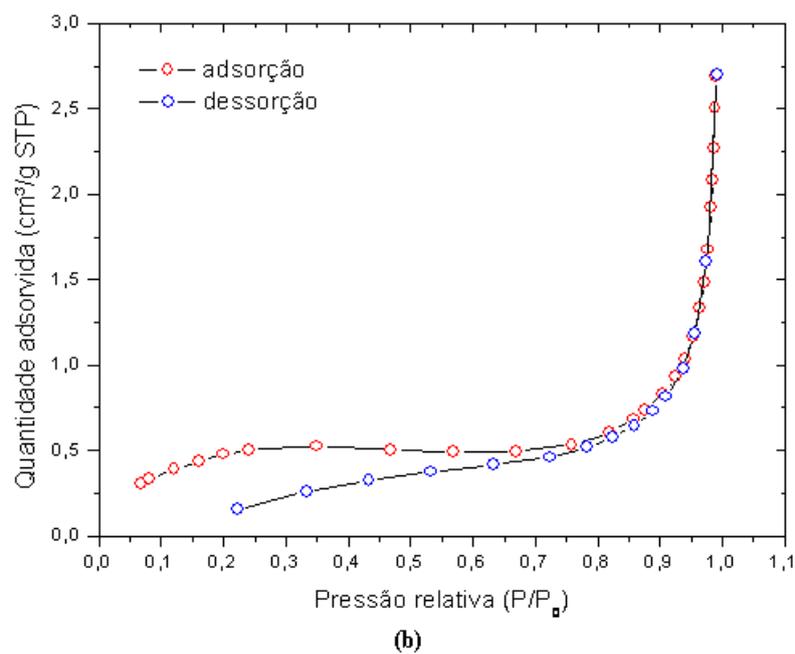
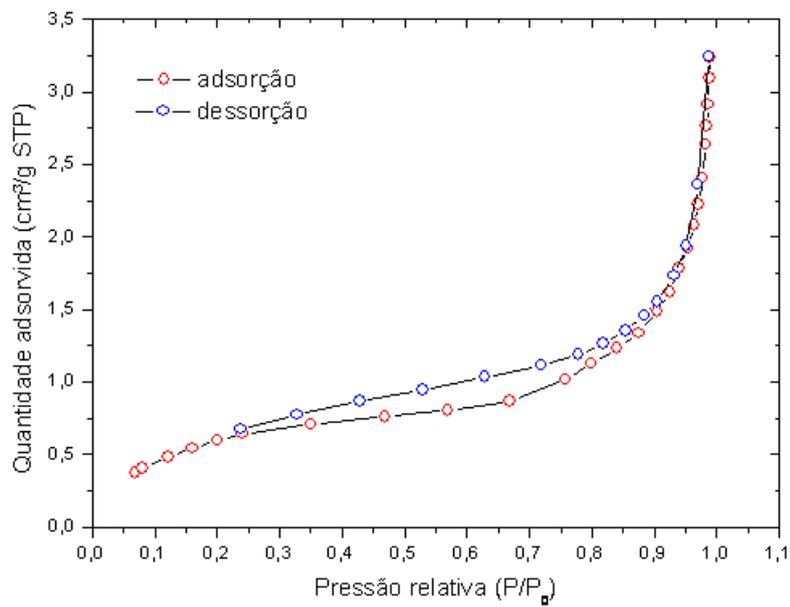
Os resultados das análises das isotermas da **Figura 5.29** estão reunidos na **Tabela 5.3**, interpretadas pelas **Figuras 5.30-5.33**, em função do tempo de sinterização.

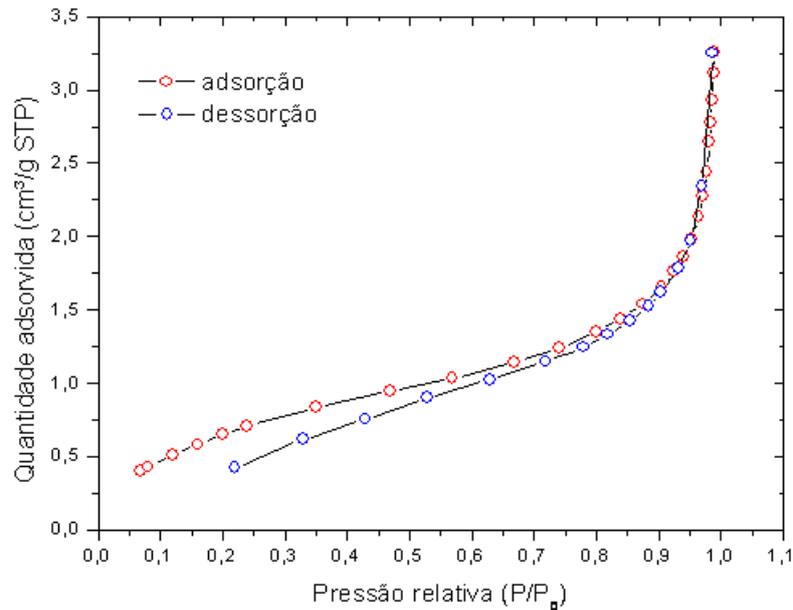
A **Figura 5.30** também mostra que há um decréscimo no tamanho da área superficial em função do tempo de tratamento térmico (apesar da amostra tratada a 12h mostrar um valor maior). No entanto, a área superficial das amostras com $TR = Eu$ foi maior que àquelas com $TR = Sm$. Observa-se, ainda, que a amostra tratada durante 24h possui a menor área superficial, tendendo a uma maior densificação.

O comportamento do volume dos poros em função do tempo de sinterização é mostrado no gráfico da **Figura 5.31**, onde se observa que o volume dos poros diminui com o tempo, assim como no composto anterior (Vê-se que o ponto para o tempo de 12h está fora da curva.). Quanto à largura dos poros em função do tempo de sinterização, de acordo com a **Figura 5.32**, observa-se não existe uma tendência de comportamento em função do tempo de sinterização.

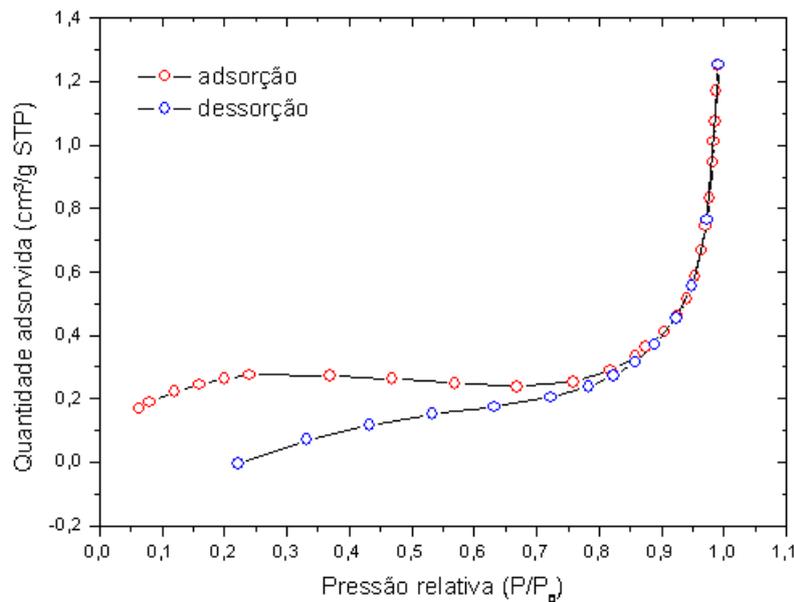
Por outro lado, segundo o formalismo BET, conforme a **Figura 5.33**, vê-se que a largura dos poros tende a diminuir com tempo de tratamento térmico. Esses comportamentos se devem pelas mesmas razões discutidas para o composto anterior.

Os resultados das isotermas mostraram que a amostra sinterizada durante 1h apresentou os melhores resultados, levando em consideração a largura e o volume dos poros. Quanto à área superficial, a amostra de 12h apresentou um valor mais alto, mas sem diferença significativa





(c)



(d)

Figura 5.29 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH, obtidas para o sistema $EuFeO_3$, sinterizado a 1100°C por: (a) 1, (b) 6, (c) 12 e (d) 24h.

em comparação com a de 1h.

No entanto, comparando os resultados das isotermas com os difratogramas, deve ser observado que as amostras sinterizadas por 1, 6 e 12h ainda possuem a presença de óxido de európio. Adicionalmente, a sinterização por 24h levou a um tamanho menor de cristalito da

Tabela 5.3 Resultados de área superficial, de volume e largura de poro obtidos para o sistema EuFeO_3 , a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH.

Tempo de sinterização (h)	Área superficial BET (m^2/g)	Volume cumulativo de adsorção BJH de poros (cm^3/g)	Largura de poro médio de adsorção BJH de poros (4V/A) (nm)	Largura de poro médio de adsorção (4V/A por BET) (nm)
1	$2,4625 \pm 0,0131$	0,004457	17,3697	6,94197
6	$1,9162 \pm 0,0182$	0,003533	40,6462	6,72661
12	$2,6877 \pm 0,0353$	0,004627	11,0157	6,39871
24	$1,0384 \pm 0,0205$	0,001704	38,4964	6,01942

amostra, comparando com os demais tempos de tratamento térmico.

Quanto às análises de MEV, as imagens também revelaram uma melhor morfologia para as amostras sinterizadas por 12 e 24h.

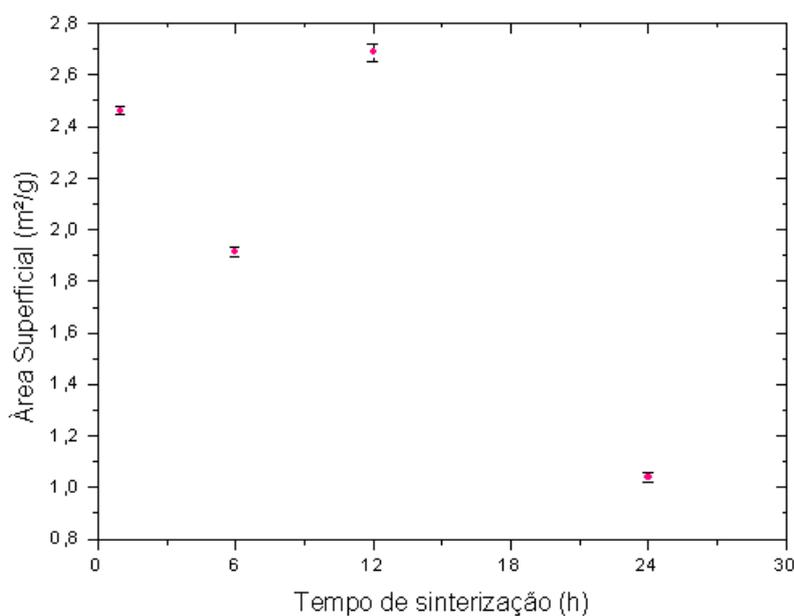


Figura 5.30 Comportamento do tamanho da área superficial em função do tempo de sinterização para o sistema EuFeO_3 .

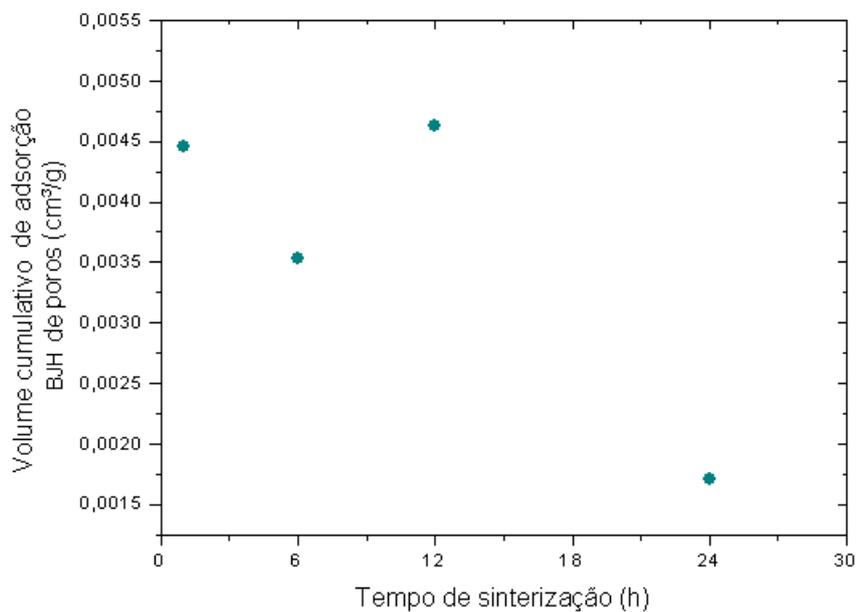


Figura 5.31 Comportamento do volume cumulativo de poros, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema $EuFeO_3$.

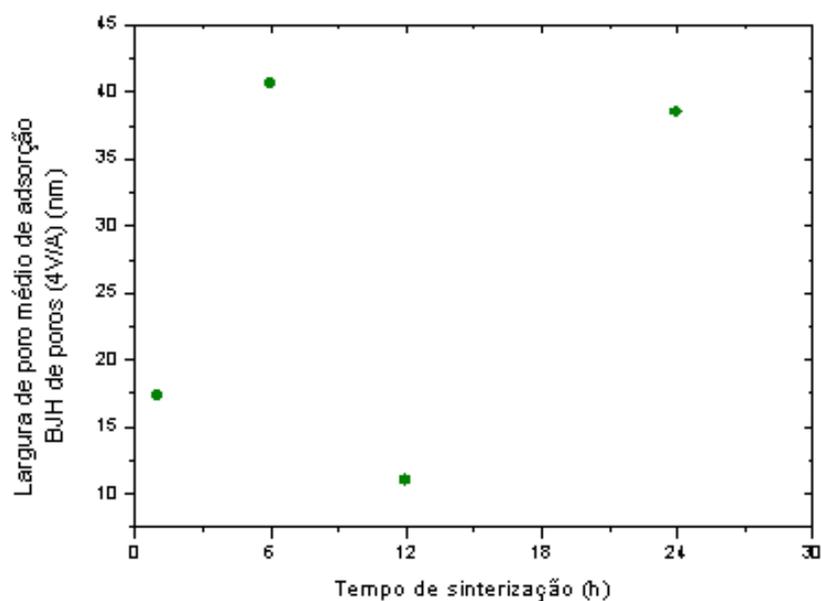


Figura 5.32 Comportamento da largura de poro médio, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema $EuFeO_3$.

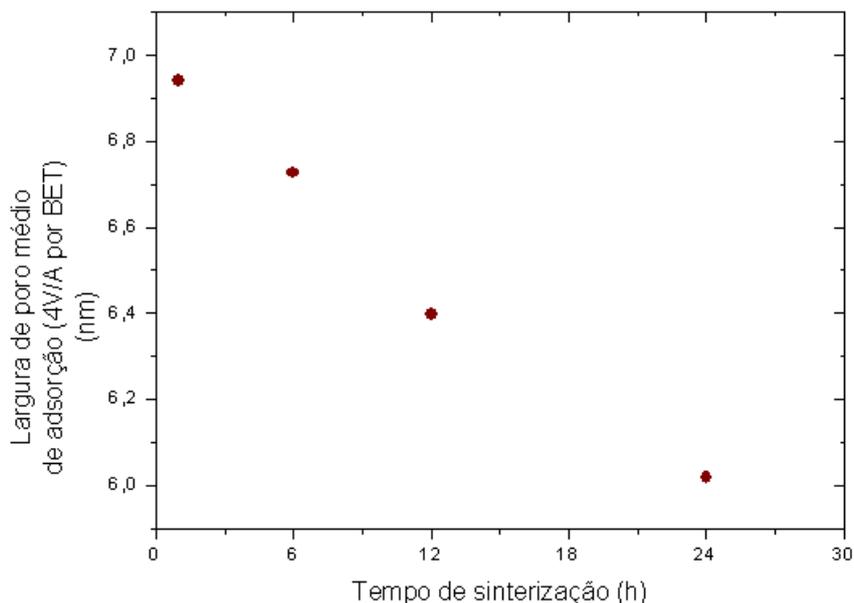


Figura 5.33 Comportamento da largura de poro médio (por BET) em função do tempo de sinterização para o sistema $EuFeO_3$.

5.2.3.3 $GdFeO_3$

Como discutido na **Seção 5.2.2**, a sinterização a 1100°C por 1h formou toda a fase do composto $GdFeO_3$, mas o difratograma apresentou a presença de Gd_2O_3 . No entanto, o óxido não é mais observado na sinterização por 24h, como pode ser visto na **Figura 5.34** e comparando com os padrões das fichas JCPDS (47-0067) e ICSD (172009) (**Figura 5.8b**).

Assim como nos casos anteriores, o tamanho do cristalito também foi estimado, com o uso da fórmula de Scherrer. Os gráficos da **Figura 5.35** mostram, respectivamente, o comportamento da largura da meia altura do pico de maior intensidade e do tamanho do cristalito, ambos em função da temperatura de sinterização. Aqui, tem-se o mesmo comportamento apresentado para as amostras de $SmFeO_3$. O tamanho do cristalito variou em torno de 63 a 89 nm.

A análise por MEV para esse tratamento por 1h (**Figura 5.36**) revela que não há um crescimento ordenado dos grãos, possuindo alguns pontos onde eles não se desenvolveram. Isso, provavelmente, seja devido à existência de óxidos precursores, como mostrou os difratogramas. Também se observa a formação de pescoço e contorno de grão bem definido. A distribuição de tamanho de grão também é irregular, cuja média está em torno de $1\ \mu\text{m}$. A distribuição de diâmetro de poros é uniforme, assim como o volume desses poros.

As imagens da **Figura 3.37**, para o tratamento durante 6h, mostram o mesmo comporta-

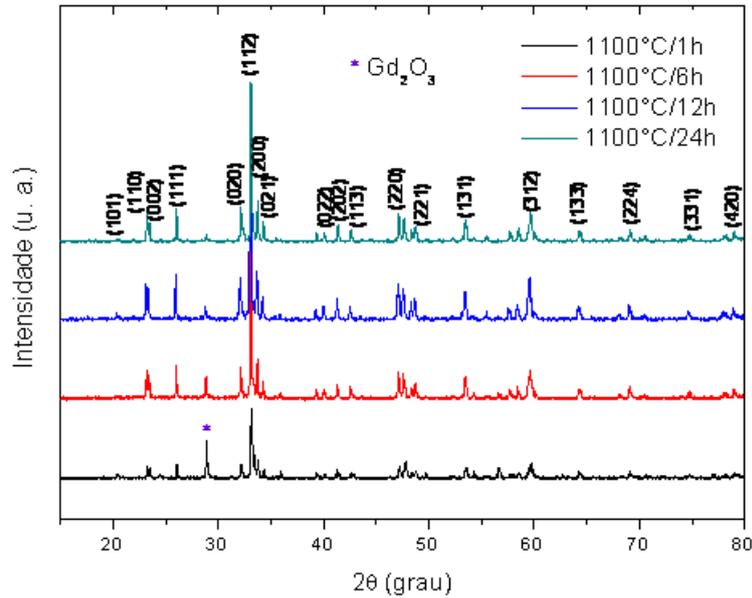
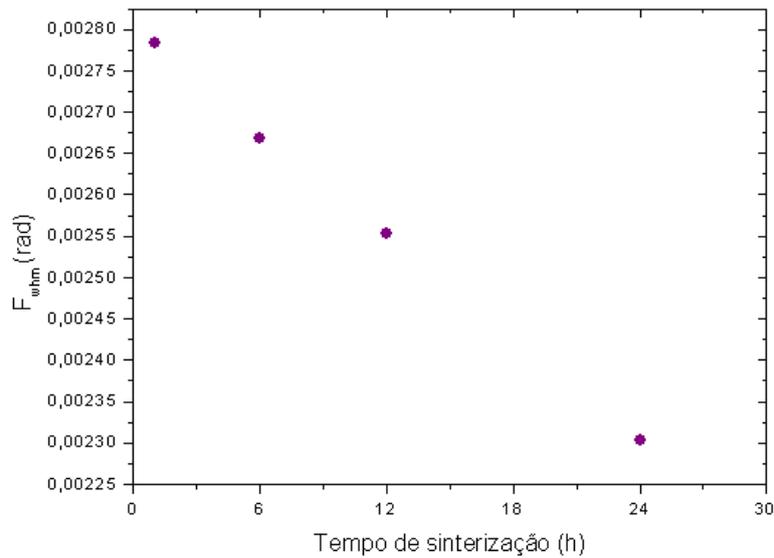


Figura 5.34 Difratomogramas de raios X do composto $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C , obtidos para diferentes tempos de sinterização (sem normalização).

mento que o de 1h. Por outro lado, para os tratamentos térmicos durante 12 e 24h (**Figura 5.38** e **Figura 5.39**, respectivamente), as micrografias revelaram uma morfologia uniforme, mas distribuição irregular do tamanho de grãos. Ambas apresentam um grande volume de poros, cuja distribuição de diâmetros também é irregular. No entanto, essas amostras são mais porosas que



(a)

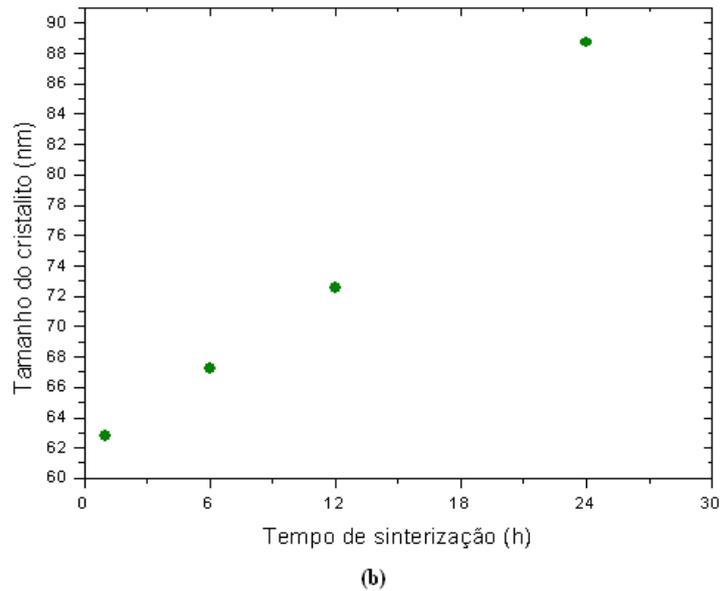


Figura 5.35 Análise da estimativa do (a) largura da meia-altura e do (b) tamanho de cristalito em função do tempo de tratamento térmico, a partir dos difratogramas de raios X, do sistema $GdFeO_3$ sinterizado a 1100°C .

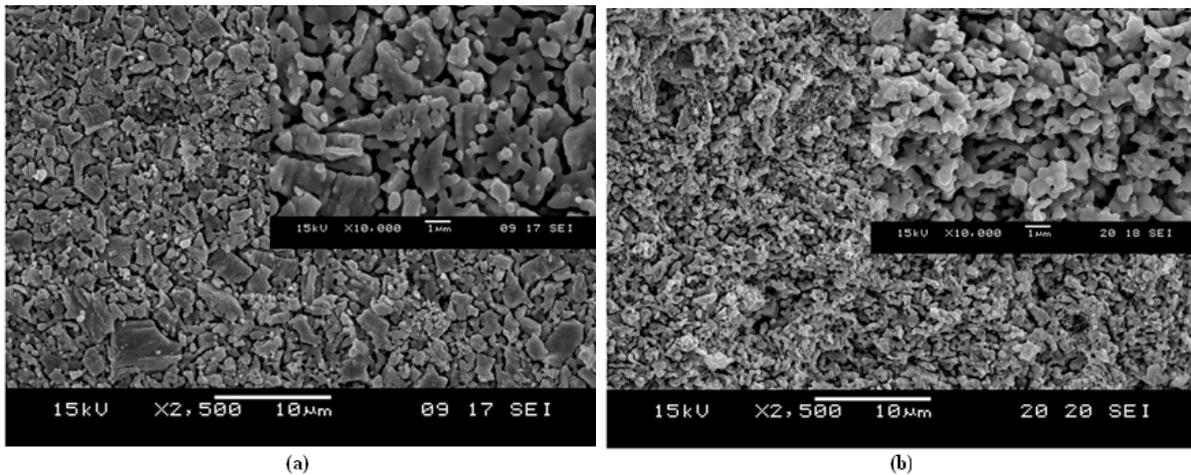


Figura 5.36 Imagens MEV obtidos para o sistema $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 1h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

as de 1 e 6h e também apresentam uma distribuição de poros mais regular.

Dessa forma, as micrografias mostraram que todas as amostras do composto $GdFeO_3$ apresentaram morfologia esperada para materiais usados em aplicações como sensores de estado sólido.

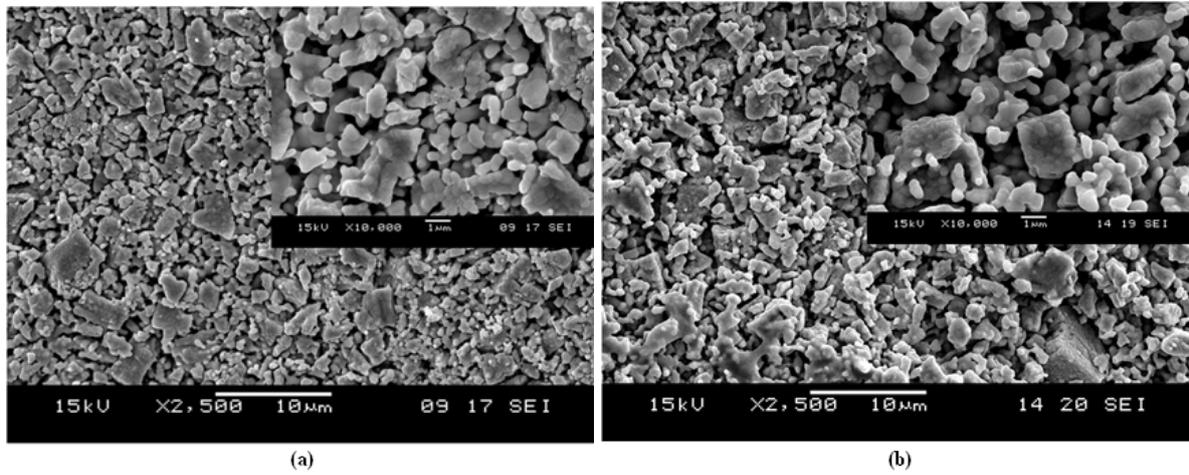


Figura 5.37 Imagens MEV obtidos para o sistema $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 6h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

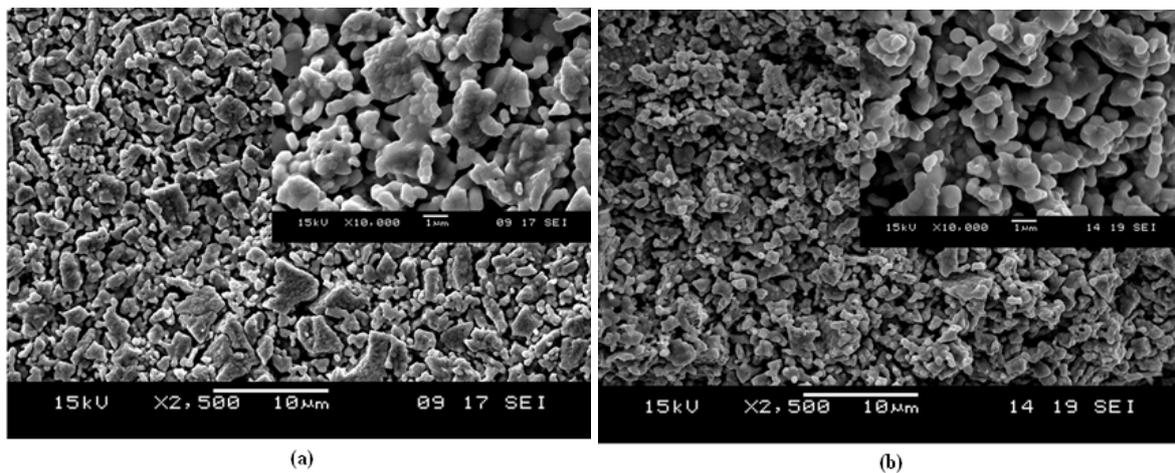


Figura 5.38 Imagens MEV obtidos para o sistema $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 12h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

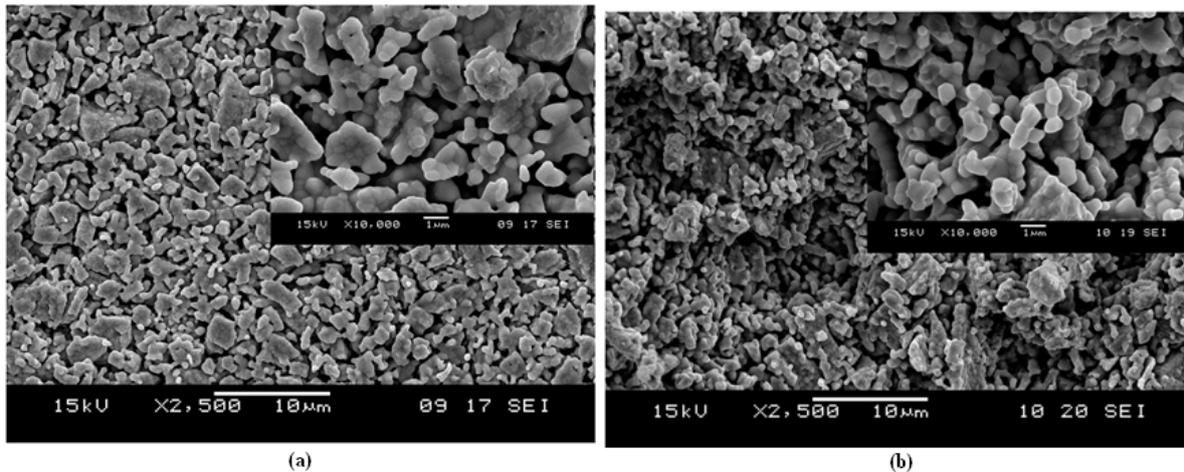
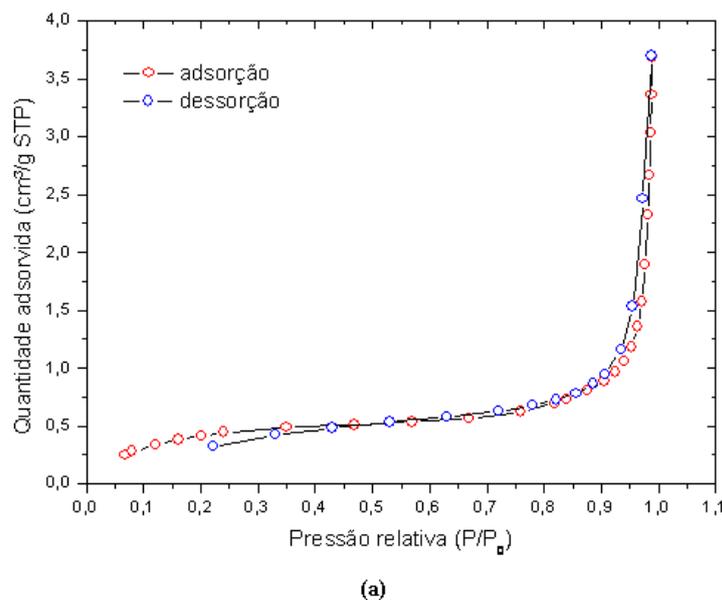


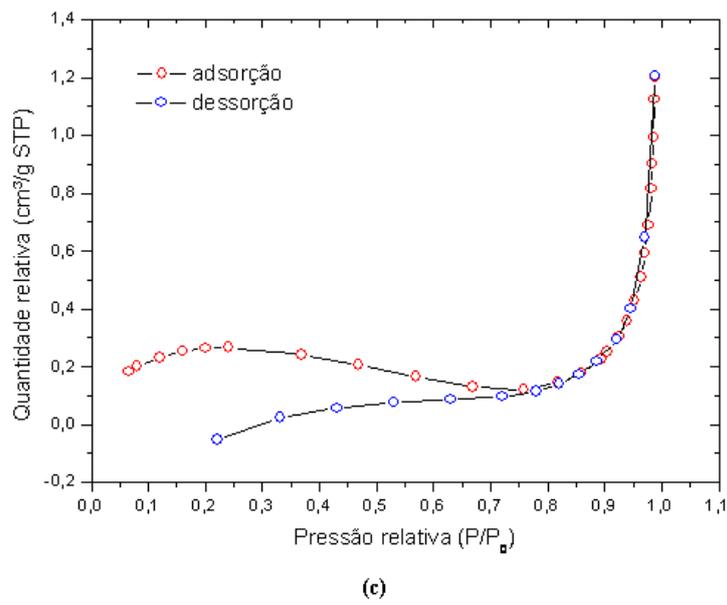
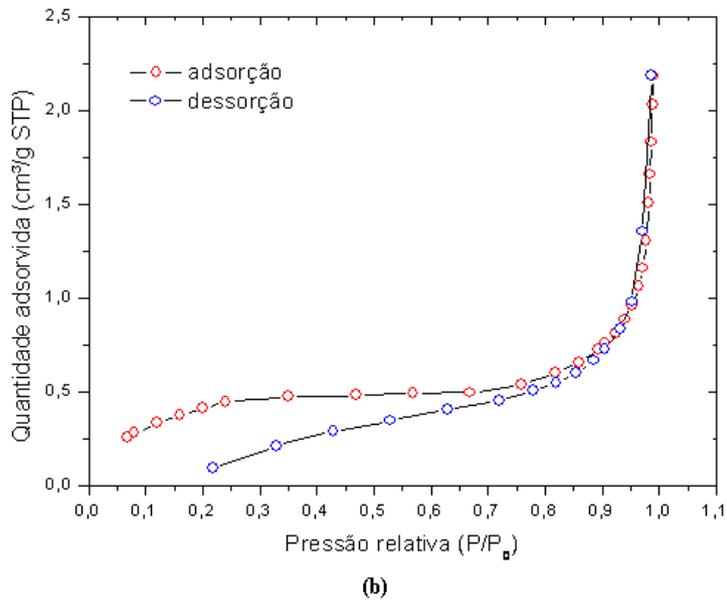
Figura 5.39 Imagens MEV obtidos para o sistema $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 24h: (a) superfície da região superior, (b) região da fratura da amostra.

No entanto, as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 revelaram que o volume dos poros dessas amostras também é muito pequeno, como nos casos anteriores, visto que as histereses não se formaram. Essas isotermas são mostradas na **Figura 5.40**.

A **Tabela 5.4** mostra os resultados das análises das isotermas para o sistema $GdFeO_3$. As **Figuras 5.41-5.44** mostram o comportamento de todos esses parâmetros em função do tempo de sinterização.



(a)



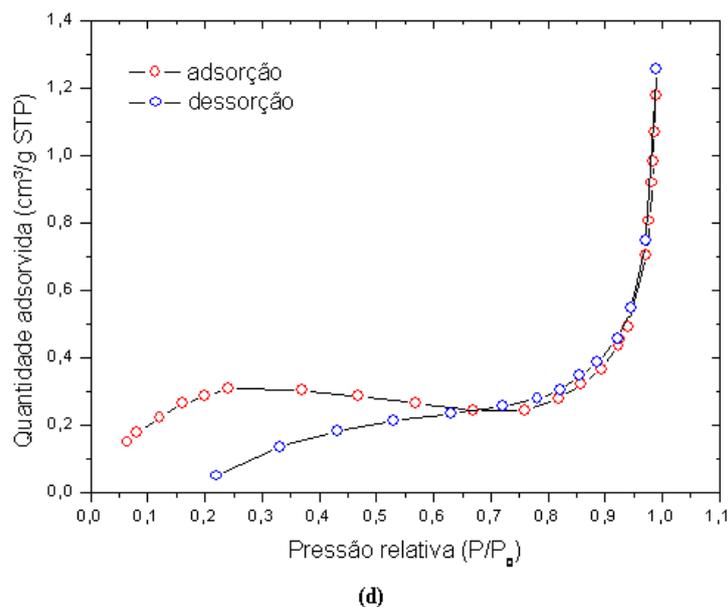


Figura 5.40 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH, obtidas para o sistema $GdFeO_3$, sinterizado a $1100^\circ C$ por: (a) 1, (b) 6, (c) 12 e (d) 24h.

A **Figura 5.41** mostra a evolução do tamanho da área superficial. Observa-se que a área superficial tende a diminuir com o tempo de sinterização, analogamente aos casos anteriores. Isso revela uma maior densificação à medida que se aumenta o tratamento térmico.

Tabela 5.4 Resultados de área superficial, de volume e largura de poro obtidos para o sistema $GdFeO_3$, a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , seguindo o formalismo BET e BJH.

Tempo de sinterização (h)	Área superficial BET (m^2/g)	Volume cumulativo de adsorção BJH de poros (cm^3/g)	Largura de poro médio de adsorção BJH de poros (4V/A) (nm)	Largura de poro médio de adsorção (4V/A por BET) (nm)
1	$1,7449 \pm 0,0240$	0,005264	36,2619	9,44469
6	$1,7008 \pm 0,0125$	0,002852	29,4269	6,03148
12	$1,0238 \pm 0,0329$	0,001817	45,4571	5,45699
24	$1,3114 \pm 0,0500$	0,001701	39,9925	4,63971

Analogamente aos casos anteriores, o volume dos poros diminui com o tempo de tratamento térmico, como mostra a **Figura 5.42**. Isso mostra, mais um vez, a densificação com o aumento do tempo de tratamento térmico. Assim como no caso das amostras com európio, a largura dos poros, segundo formalismo BJH (**Figura 5.43**), vê-se também que não há uma tendência de comportamento em função do tempo de sinterização. Por outro lado, o gráfico da **Figura 5.44**

revela que a largura dos poros, conforme formalismo BET, também diminui com o tempo de sinterização.

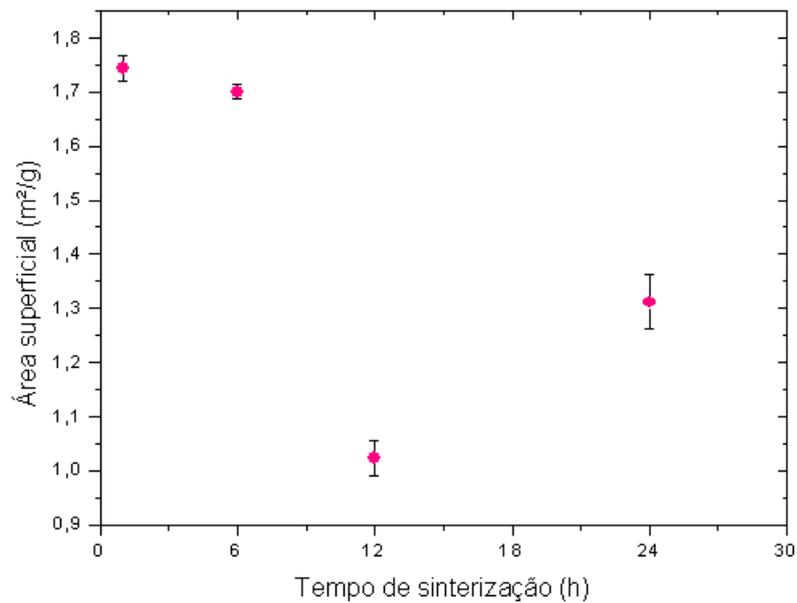


Figura 5.41 Comportamento do tamanho da área superficial em função do tempo de sinterização para o sistema $GdFeO_3$.

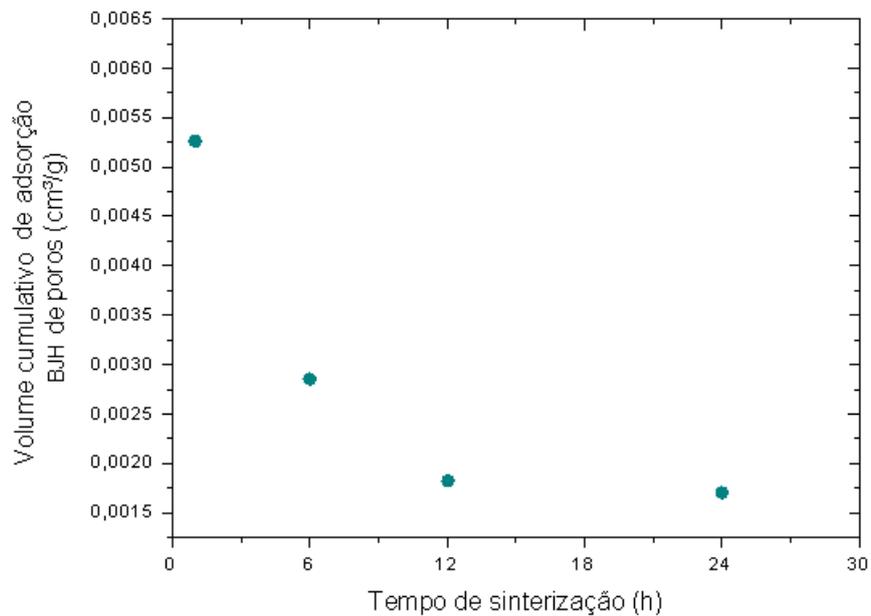


Figura 5.42 Comportamento do volume cumulativo de poros, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema $GdFeO_3$.

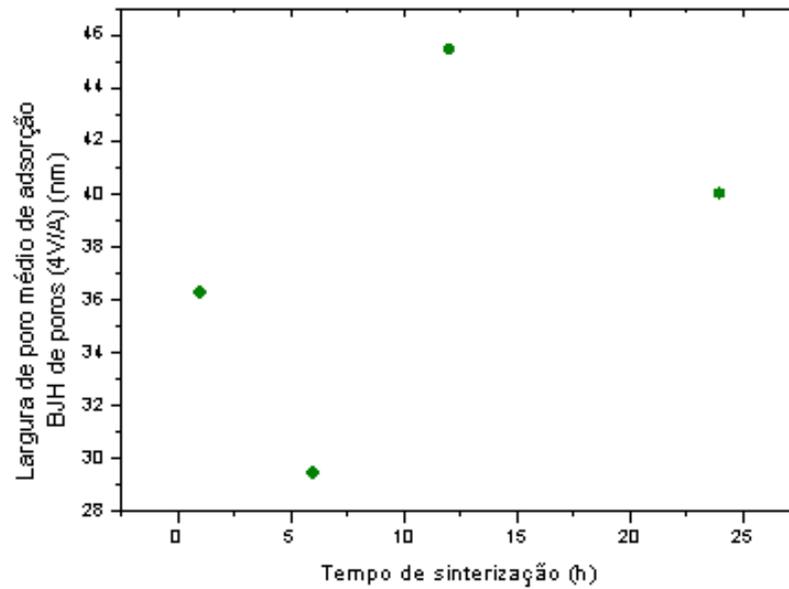


Figura 5.43 Comportamento da largura de poro médio, segundo o formalismo BJH para a isoterma de adsorção, em função do tempo de sinterização para o sistema $GdFeO_3$.

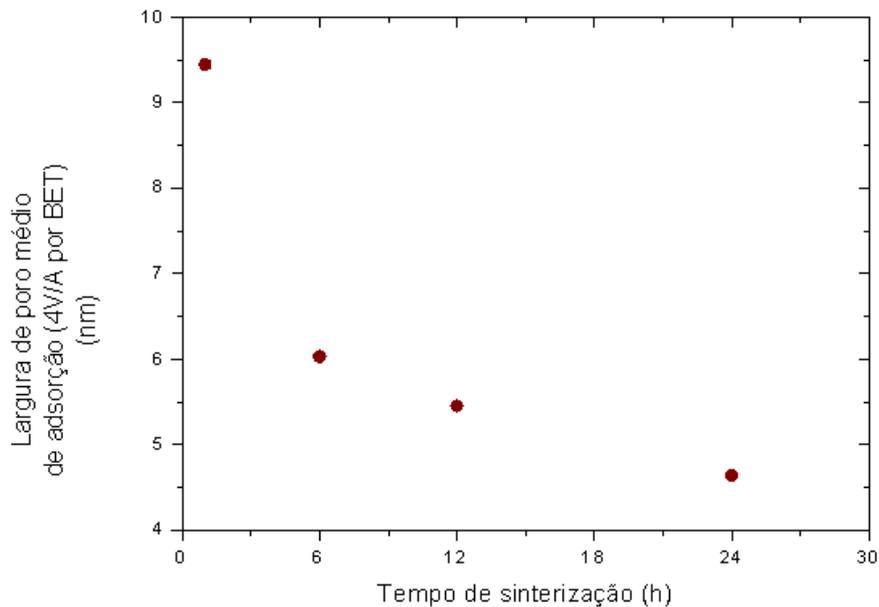


Figura 5.44 Comportamento da largura de poro médio (por BET) em função do tempo de sinterização para o sistema $GdFeO_3$.

Quanto aos resultados das isotermas, observa-se que esse composto apresentou características semelhantes aos apresentados para os anteriores. A amostra de 1h apresentou o melhor

resultado dentre aquelas com o tempo de tratamento térmico maior.

Comparando esses resultados com os difratogramas, como a cristalinidade aumenta com a temperatura, obtém-se que o tempo de sinterização por 24h apresentou a menor área superficial. No entanto, a presença de óxido de gadolínio ainda foi encontrada nos demais tempos de tratamento térmico.

As imagens de MEV também constataram que as amostras de 12 e 24h apresentaram a melhor morfologia para sensores de gás, dentre aquelas sinterizadas por 1 e 6h.

5.2.3.4 Discussão sobre a sinterização a 1100°C

As análises de estrutura cristalina revelaram que os três compostos foram completamente formados a 1100°C, pertencendo ao grupo espacial $Pbnm$, de estrutura ortorrômbica. A **Figura 5.45** apresenta os difratogramas para os três compostos, cujas amostras foram sinterizadas por 24h. Sabe-se que as terras raras possuem características semelhantes, o que leva a estruturas semelhantes para o sistema $TRFeO_3$. De acordo com os difratogramas, observa-se que as reflexões referentes aos planos (020) e (021) aparecem nos três difratogramas, correspondendo às fichas JCPDS. Para $TR = Sm, Gd$, o banco de dados ICSD também mostram essas reflexões. Para o $EuFeO_3$, no entanto, o difratograma encontrado não corresponde ao padrão do ICSD.

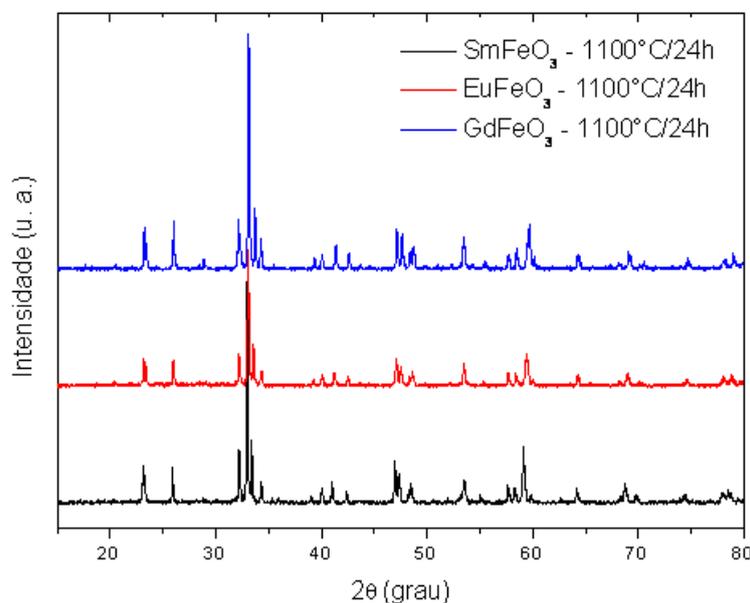


Figura 5.45 Difratogramas para o composto $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$), sinterizados a 1100°C por 24h.

Para solucionar a questão, os parâmetros de rede para os três compostos foram calcula-

dos e são mostrados na **Tabela 5.5**. Observa-se que tais parâmetros são semelhantes entre si, mostrando que as estruturas também são semelhantes. Adicionalmente, Xinshu Niu *et al.* [156] também encontrou o mesmo difratograma para o composto $EuFeO_3$. Conclui-se, portanto, que esse composto foi, realmente, formado.

Tabela 5.5 Parâmetro de rede dos difratogramas experimentais da **Figura 5.45**.

	SmFeO ₃	EuFeO ₃	GdFeO ₃
<i>a</i>	5,22278 Å	5,24960 Å	5,31258 Å
<i>b</i>	5,55470 Å	5,57848 Å	5,56398 Å
<i>c</i>	8,15652 Å	8,00516 Å	7,52633 Å

A estimativa do tamanho de cristalito mostra que o $EuFeO_3$ possui um aumento de cristalinidade à medida que se aumenta o tempo de tratamento térmico, ao contrário dos demais compostos, com $TR = Sm, Gd$. Isso levou a um aumento da área superficial, em comparação com os outros compostos, como esperado. No entanto, não o suficiente para uma morfologia ideal para sensores de gases.

Ainda analisando as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , com o formalismo BET e BJH, observa-se que, apesar das isotermas terem sido do *tipo II*, típica em materiais com diâmetro na faixa de mesoporos, foi verificada a presença de microporos nas amostras. Provavelmente, isso pode ter levado a uma dessorção incompleta ou de hélio ou do próprio nitrogênio, ou de ambos, o que resultou na não formação da histerese. Conseqüentemente, a área superficial foi muito pequena para todos os compostos $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$).

As imagens de MEV, para todos os compostos, mostraram uma morfologia favorável para sensores de gases (ou de vapores). No entanto, a pequena área superficial era evidente, devido ao tamanho dos grãos, tipicamente de 1 μm , esperado para a síntese de reação no estado sólido. Como já descrito, quanto maior o tamanho de grão, menor é a área superficial, o que leva a uma diminuição da sensibilidade.

Na seção a seguir, os resultados das propriedades sensoriais são mostrados e discutidos. Tais medidas foram realizadas no sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis desenvolvido durante esse trabalho.

5.3 Propriedades sensoriais

Para as medidas das propriedades sensoriais, apenas, as melhores amostras foram analisadas. Dentre essas, aquelas que apresentaram melhores resultados foram as de 12 e 24h. No

entanto, de acordo com os difratogramas, a presença de óxido foi encontrada para os compostos com $TR = Eu, Gd$ nas amostras sinterizadas por 12h. Sendo assim, as amostras escolhidas foram aquelas sinterizadas por 24h.

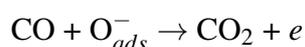
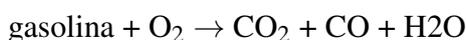
Os procedimentos adotados foram aqueles descritos no capítulo anterior. Devido ao longo tempo de aquisição dos dados⁵ e aos procedimentos adotados, as propriedades sensoriais de cada composto foram obtidas em dias consecutivos. A rotina de reprodução de um determinado composto foi obtida depois de três dias.

5.3.1 Medidas de sensibilidade

A **Figura 5.46** mostra o gráfico *sensibilidade vs. temperatura de operação* para os três compostos, para a primeira rotina de aquisição de dados. O que se observa são flutuações em toda faixa de temperatura. Assim, nenhuma conclusão pode ser tirada.

Levando em consideração os resultados da **Figura 3.22**, o comportamento da resistividade em função da temperatura de operação foi analisada, sendo mostrada na **Figura 5.47**. Observa-se que a resistividade diminuiu quando o sensor foi submetido à presença da gasolina. Os gráficos possui flutuações a partir de 473 K (200°C) para a amostra com samário e 553 K (280°C) para aquela com európio. As curvas de resistividade para a amostra com gadolínio possuem alguns pontos de flutuação em faixas isoladas de temperatura. A curva da atmosfera apenas com ar sintético apresenta flutuações a partir de 513 K (240°C), enquanto aquela com gasolina possuem esses pontos entre 393 a 493 K (120 a 220°C). É provável que isso seja devido à decomposição do vapor de gasolina em temperaturas mais altas, por se tratar de um vapor orgânico.

A literatura diz que a adsorção dos vapores de gasolina na superfície do material segue a seguinte reação:

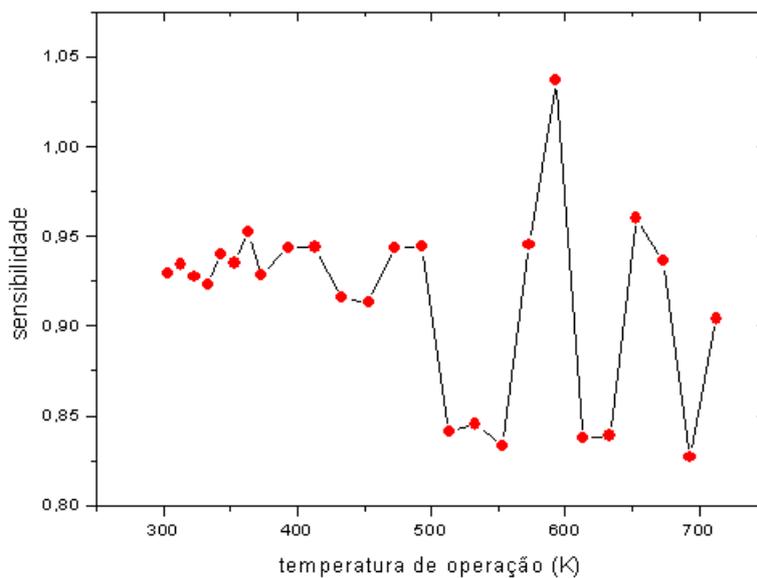


[10]. Os elétrons liberados na reação aniquilam as lacunas presentes no sistema $TRFeO_3$, visto que possui características de um semicondutor tipo-*p*. Conseqüentemente, a resistência do material *augmenta*, detectando, assim, o vapor do combustível. No entanto, tal mecanismo não foi observado aqui.

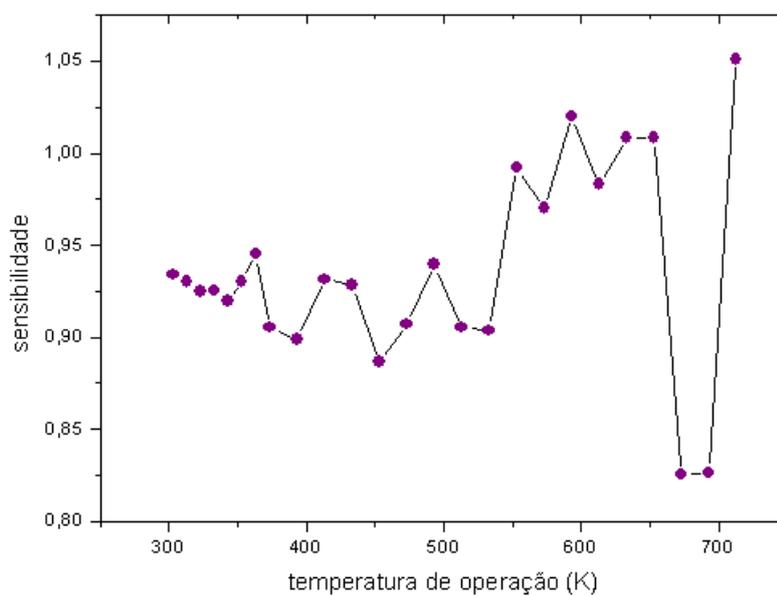
De acordo com a **Figura 5.47**, observa-se que houve detecção da presença de vapor de gasolina na atmosfera antes, apenas, com ar sintético, a partir da temperatura ambiente. É

⁵Isso aconteceu devido à longa faixa de temperatura escolhida e à submissão do sensor a diferentes atmosferas.

provável que os vapores tenham sido adsorvidos diretamente no sólido, sem haver combustão na superfície, como proposto pela literatura. No entanto, para explicar o mecanismo ocorrido, é necessário fazer um estudo tanto teórico quanto experimental mais aprofundado, sendo deixado como perspectiva.



(a)



(b)

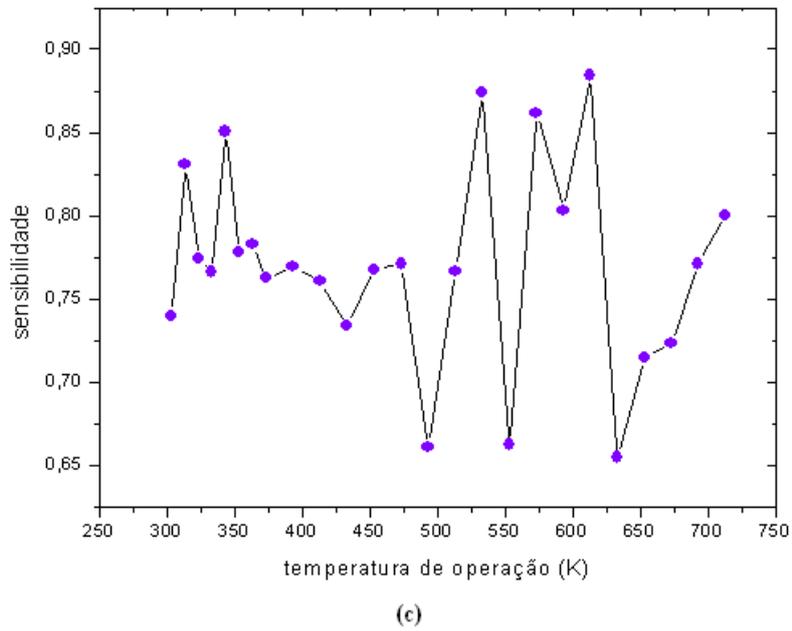
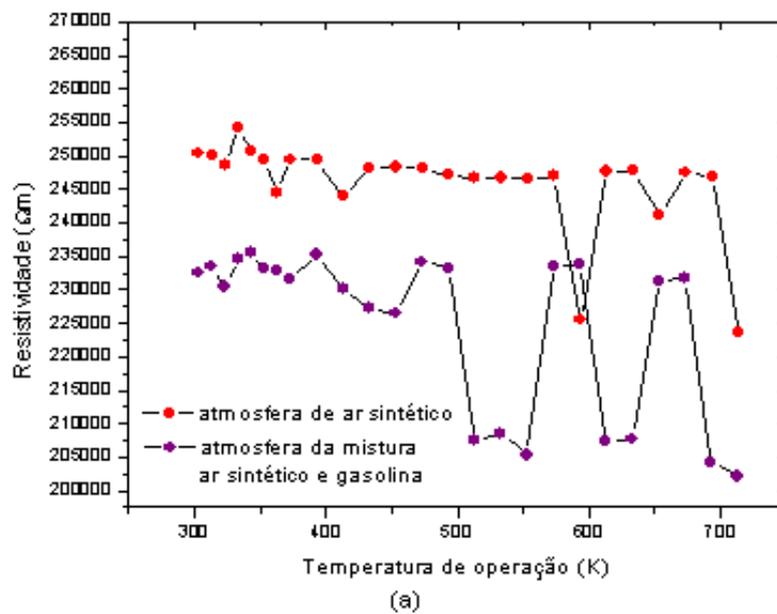
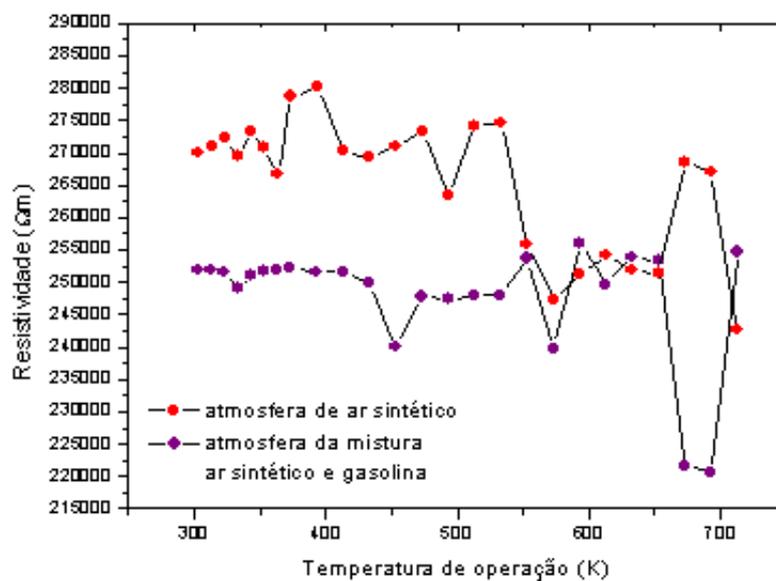
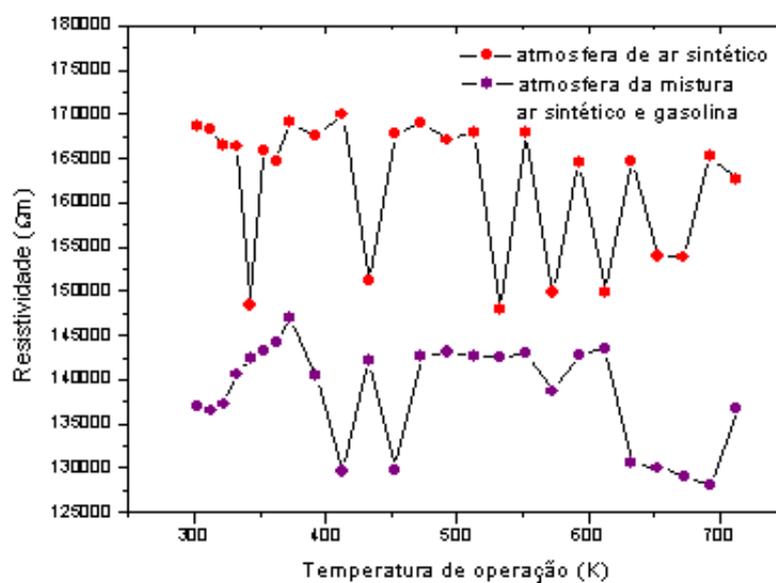


Figura 5.46 Sensibilidade à gasolina do sistema $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$), sinterizados a $1100^\circ C$ por 24h.





(b)



(c)

Figura 5.47 Comportamento da resistividade do: (a) SmFeO_3 , (b) EuFeO_3 , (c) GdFeO_3 , sinterizados a 1100°C por 24h, quando submetidos à atmosfera sem e com gasolina.

5.3.1.1 Segunda rotina de aquisição de dados - reprodução

As mesmas amostras usadas na primeira rotina foram, novamente, submetidas às atmosferas de ar sintético e da mistura ar sintético/gasolina após três dias. Foram observados comporta-

mentos semelhantes tanto nos gráficos da sensibilidade quanto nos de resistividade para todas as terras raras. A **Figura 5.48** apresenta os resultados obtidos para as amostras com samário.

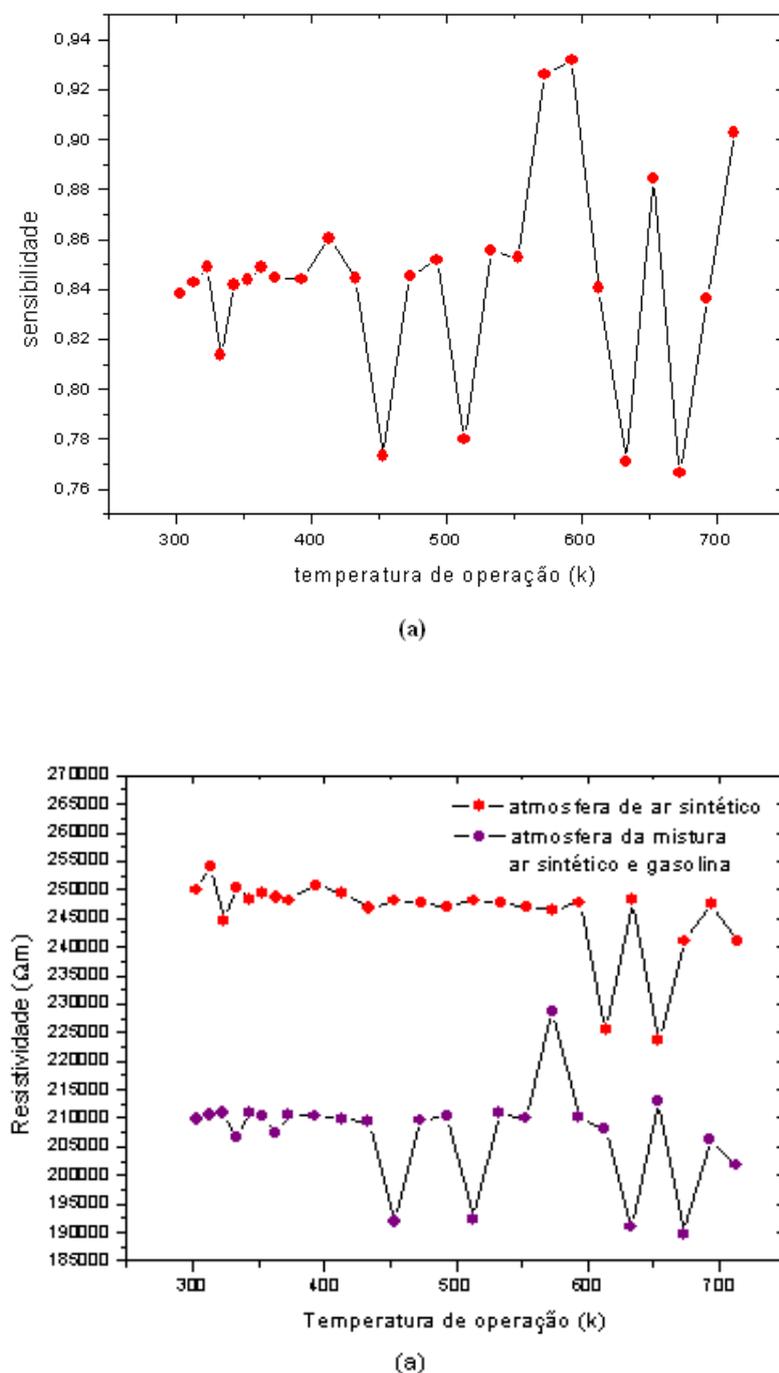


Figura 5.48 Reprodução das medidas de resistividade do sistema $SmFeO_3$, sinterizados a 1100°C por 24h, em função da temperatura de operação, em atmosferas sem e com gasolina, após três dias da primeira rotina.

A reprodução das medidas sensoriais se deve à distribuição homogênea do tamanho dos grãos e à estrutura porosa do material [8]. Apesar das amostras não terem essa distribuição homogênea de tamanho de grão, a rede porosa bem desenvolvida contribuiu para a reprodução dos resultados.

5.3.2 Medidas de tempo de resposta

A dinâmica de tempo de resposta foi realizada diversas vezes, em intervalos de tempo diferentes e em diferentes dias de medidas. Isso porque as medidas não foram satisfatórias em nenhuma das rotinas. Todas as amostras apresentaram gráficos da resistividade em função do tempo semelhantes. A **Figura 5.49** apresenta o comportamento da amostra de $GdFeO_3$ para essa medida. A válvula da linha de fluxo do vapor do combustível foi aberta no instante $t = 5\text{min}$ e fechada em $t = 36\text{min}$. Observa-se que não houve diferença quanto à presença do vapor da gasolina.

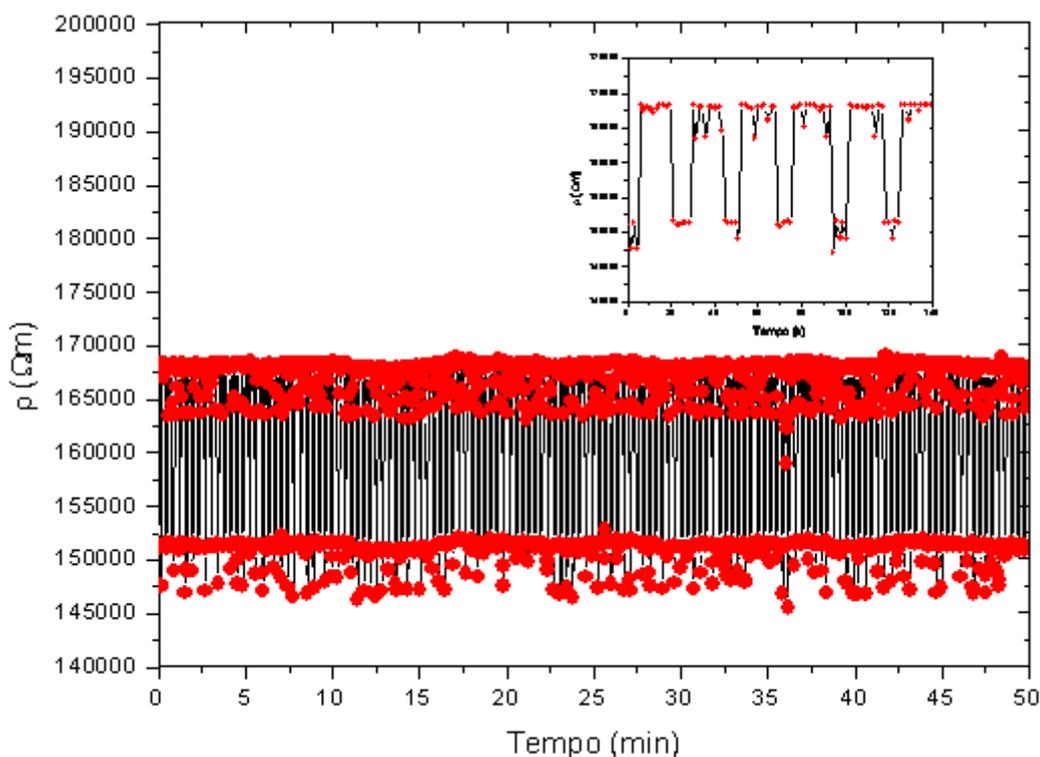


Figura 5.49 Dinâmica de tempo de resposta do composto $GdFeO_3$, sinterizado a 1100°C por 24h, à presença de vapor de gasolina na câmara teste.

A literatura tem relacionado a dinâmica de tempo de resposta com a concentração do gás

teste na atmosfera, para materiais sensores de gás [157, 158]. O resultado da **Figura 5.48** apresenta características semelhantes para uma concentração muito baixa do gás teste da literatura. No entanto, a concentração em volume da gasolina na atmosfera foi em torno de 0,358%, ou seja, abaixo dos limites de inflamabilidade, mas muito alta em relação ao que a literatura costuma reportar, seja qual for o gás teste. Sendo assim, é provável que os parâmetros morfológicos, como a pequena área superficial e a alta cristalinidade do material, tenham influenciado nessa medida.

5.4 Conclusão

A literatura tem reportado que a preparação do sistema $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) pela síntese de reação no estado sólido não é viável para a produção de pastilhas cerâmicas com propriedades sensoriais. Isso porque a morfologia obtida por essa síntese compromete a sensibilidade dos compostos. No entanto, tais sistemas são facilmente obtidos por essa síntese, sem necessidade de tratamento térmico adicional para uma mesma rota.

Por outro lado, a literatura também reporta que o controle dos parâmetros morfológicos pode ser obtido na preparação de filmes finos pela síntese de reação no estado sólido [44]. Como consequência, as propriedades sensoriais são otimizadas.

O que foi observado nesse trabalho é que a detecção à presença de gasolina na atmosfera seguiu um mecanismo diferente ao da literatura, que independe do tamanho da área superficial e da cristalinidade da amostra. É provável que a equação da sensibilidade, mostrada na **Equação 2.5**, não se aplique aqui. Para explicar tal mecanismo, um estudo teórico, principalmente, na superfície onde os cátions do metal de transição se encontram deve ser realizado, ficando como perspectiva.

Conclusões gerais e perspectivas

Esse trabalho apresentou uma breve revisão das cerâmicas tipo perovskita simples, suas principais sínteses, suas propriedades e aplicações, destacando as suas propriedades elétricas e de adsorção, relacionando-as. O mecanismo de funcionamento de sensores de gases também foi abordado, revelando que perovskitas são atrativas para essa aplicação, devido a sua alta estabilidade em alta temperatura e em ambiente agressivo, com especial atenção à família $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$).

Da mesma forma, uma abordagem sobre medidas de resistividade elétrica em sólidos e, em especial, a sensores de gases, tecnologia de vácuo e controle de fluxo em uma tubulação foi dada. Tal abordagem serviu de base para o desenvolvimento do sistema de caracterização de sensores de vapores de combustíveis. A medida de resistividade das amostras foi baseada no método de 4-fios de Kelvin, que elimina as resistências parasitas provenientes dos fios e contatos de todo o circuito elétrico.

A produção da perovskita $TRFeO_3$ ($TR = Sm, Eu, Gd$) foi realizada pela síntese de reação no estado sólido. Tal síntese não é reportada na literatura para a produção desses compostos. Na primeira rota, cada amostra foi tratada a 1200°C por 1, 6, 12 e 24h, o que levou a uma coexistência de fase com a estrutura cúbica $TR_3Fe_5O_{12}$, tendendo a um equilíbrio à medida que o tempo de sinterização aumentava. Esse resultado levou a um estudo de evolução de fase, onde mostrou que a fase foi completamente formada a 1100°C por 1h. Com o objetivo de uma melhor análise da formação de fase e na densificação das amostras, os demais tratamentos térmicos por 6, 12 e 24h também foram realizados.

O cálculo de estimativa de tamanho de cristalito, mediante a fórmula de Scherrer, revelou que a cristalinidade das amostras com samário e gadolínio aumenta com o tempo de sinterização, diferentemente das amostras com európio, que possui comportamento inverso.

As imagens de MEV mostraram que a estrutura é homogênea quanto à formação de fase, sem aglomerações, mas a distribuição de tamanho de grãos é irregular. Os grãos são arredondados, com empecoçamento, com contornos bem definidos, mas com tamanhos típicos de $1\ \mu\text{m}$. A morfologia é otimizada com o tempo de sinterização.

Por sua vez, as análises das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , usando os formalismos

BET e BJH, revelaram que a área superficial das amostras são muito pequenas. Apesar das isotermas serem do *tipo II*, característica de um material mesoporoso, a presença de microporos foi verificada com a não formação da histerese, devido à dessorção incompleta do gás. O volume dos poros também foi muito pequeno e diminuiu à medida que se aumenta o tratamento térmico.

Os resultados das medidas das propriedades sensoriais mostraram que a resistividade elétrica diminuiu quando o sensor é submetido à atmosfera com gasolina, a partir da temperatura ambiente, com boa reprodutibilidade. Isso revelou um mecanismo de detecção à presença do gás contaminante ainda não reportado pela literatura. No entanto, devido às propriedades morfológicas, as medidas da dinâmica de tempo de resposta ficaram comprometidas.

Essas discussões permitem estabelecer perspectivas imediatas. O controle da morfologia das amostras podem ser obtidas com a produção de filmes finos, produzidos pelo método de reação no estado sólido. Portanto, as análises aqui apresentadas terão efeito comparativo. Para as medidas das propriedades desses filmes, os eletrodos do sistema de caracterização deverá ser adaptado, podendo continuar com o método de Kelvin ou utilizar o método de van der Pauw. O cálculo do erro do sistema de caracterização projetado nesse trabalho deverá ser realizada mediante o método ANOVA – Analysis of Variance. Adicionalmente, o mecanismo de adsorção aqui observado deverá ser investigado mediante um estudo teórico e experimental mais aprofundado.

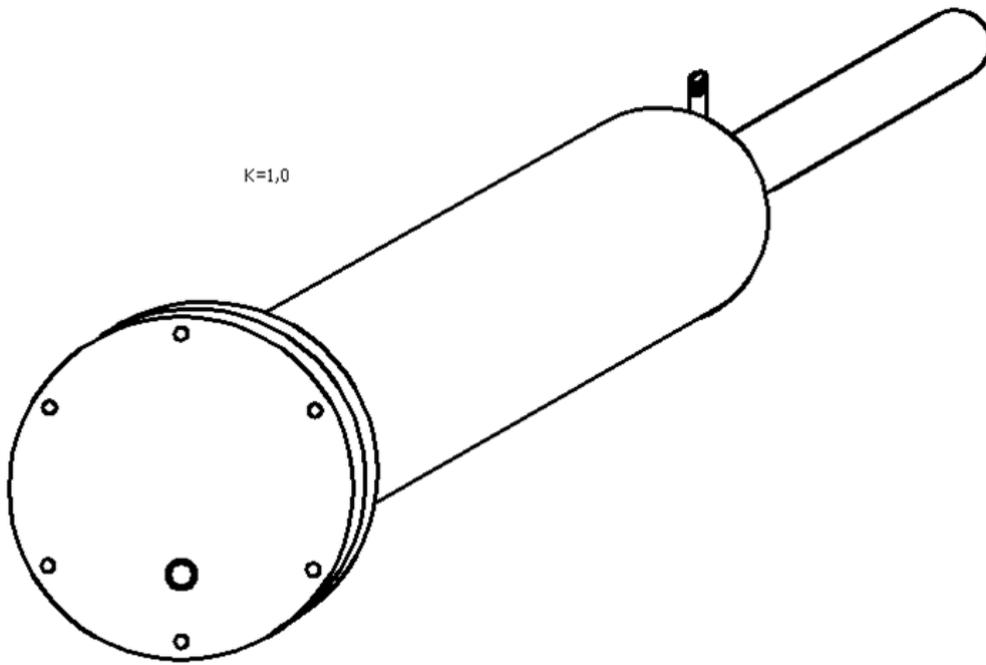
Finalmente, conclui-se que as perovskitas ortorrômbias foram produzidas pela mistura simples dos seus respectivos óxidos, sem tratamento térmico adicional para uma mesma rota. As amostras mostraram-se sensíveis aos vapores de gasolina, revelando um mecanismo de detecção ainda não observado, mas a morfologia, típica para a reação no estado sólido, comprometeu o seu tempo de resposta à presença desse combustível.

Desenhos técnicos

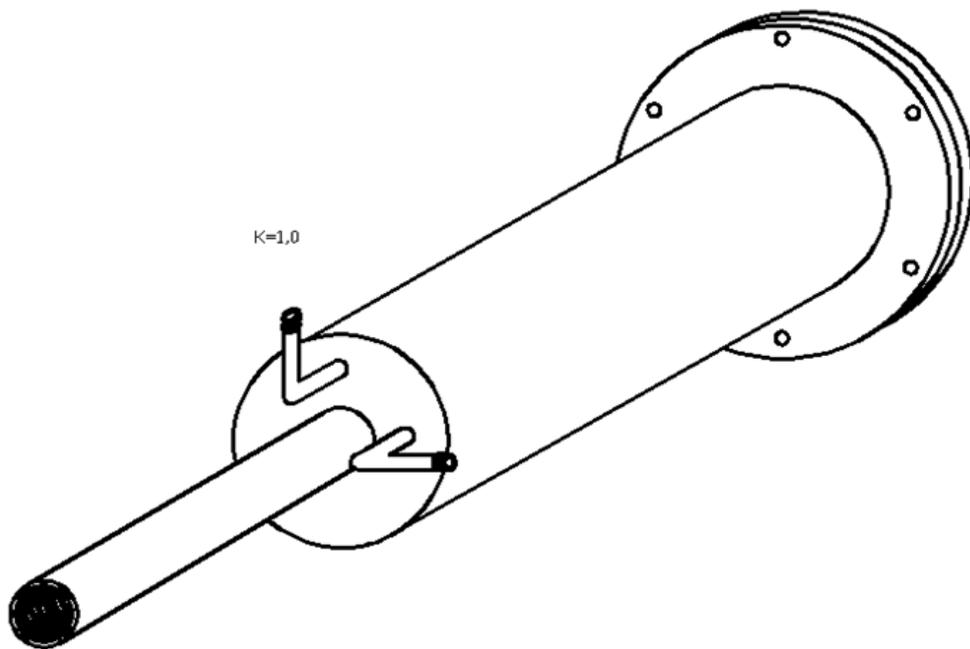
A.1 Câmara teste

Como descrito no **Capítulo 3**, a câmara teste foi construída em aço-inox 400 e a sua geometria foi a cilíndrica, como mostram as cavaleiras ilustradas pelas **Figuras A.1a-A.1b**, com $k = 1,0$. A câmara é composta por algumas partes, apresentadas pela cavaleira explodida da (**Figura A.1c**), também fabricadas com aço-inox 400, que serão descritas a seguir. (Lembrando que todas as partes da câmara foram soldadas pelo processo TIG.) A geometria da câmara foi baseada na literatura [75], com algumas modificações. (A câmara da literatura [75] foi construída em latão.) O diâmetro e a espessura de todas as partes da tubulação e da câmara foram baseados tanto em valores comerciais quanto nas dimensões dos medidores de pressão, válvulas e conexões comercializados. Adicionalmente, a câmara foi projetada para suportar pressões acima de 1 atm no seu interior. Lembrando que a câmara teste é destinada às medidas de resistência elétrica para atmosferas tanto de vapores orgânicos quanto gasosas.

A parte principal da câmara teste é o cilindro central, mostrado na cavaleira explodida da **Figura A.1c**, de 4" de espessura, cujas dimensões internas são 225 mm de comprimento e 96 mm de diâmetro, como mostram as mongeanas da **Figura A.2a**. É nesse cilindro que todo o processo de caracterização é realizado. A cavaleira do cilindro é mostrada na **Figura A.2b**. A sua base possui três orifícios, destinados a flanges, dispostos como mostrado a figura. O orifício central é destinado a uma flange também cilíndrica, de 150 mm de comprimento e 1/2" de diâmetro, com a finalidade de ser conectada ao manovacuômetro, por rosca padrão NPT, fêmea, cujas mongeanas são mostradas na **Figura A.3a**, enquanto a sua cavaleira é ilustrada na **Figura A.3b**. Os dois outros orifícios são para as outras flanges, ambas idênticas, no formato "L", destinadas às válvulas solenóides, com rosca padrão NPT, de 1/4", macho, como mostrado nas mongeanas da **Figura A.4a**. Para maior compreensão dessa peça, a **Figura A.4b** traz a sua cavaleira, com $k = 1,0$. Essas duas últimas flanges fazem parte da entrada e da saída do gás e/ou vapor. A outra extremidade do cilindro central é totalmente aberta, onde foi soldada uma flange de 150 mm e 96 mm de diâmetros externo e interno, respectivamente, cujas mongeanas são mostradas na **Figura A.5a**, enquanto a cavaleira é ilustrada na **Figura A.5b**, que serve



(a)



(b)

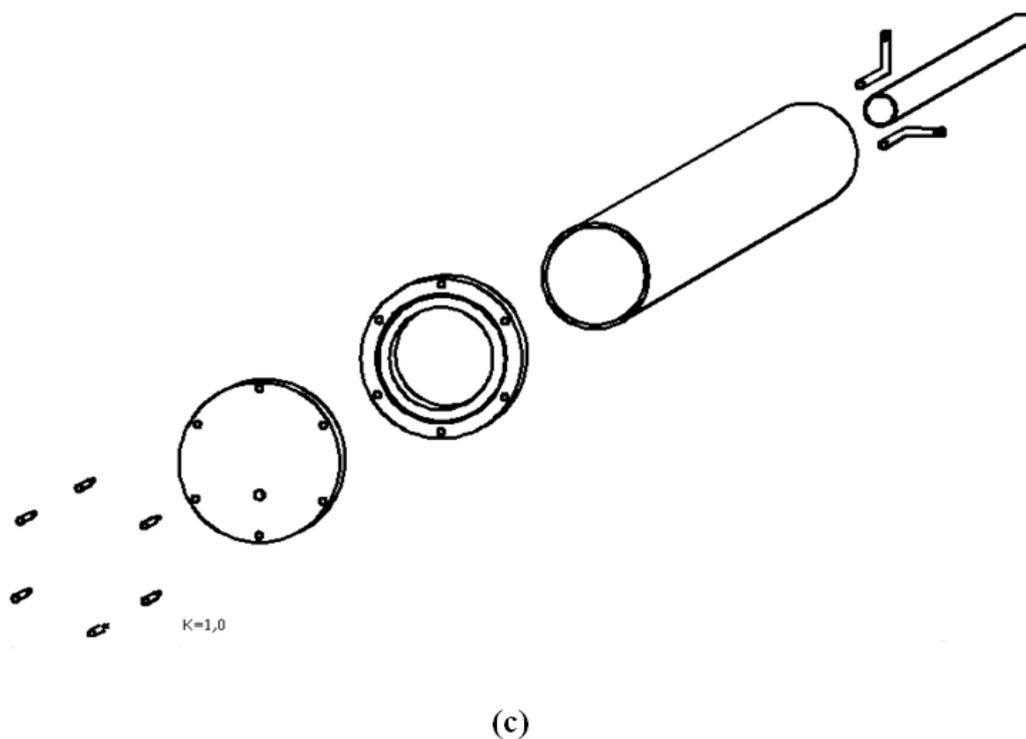
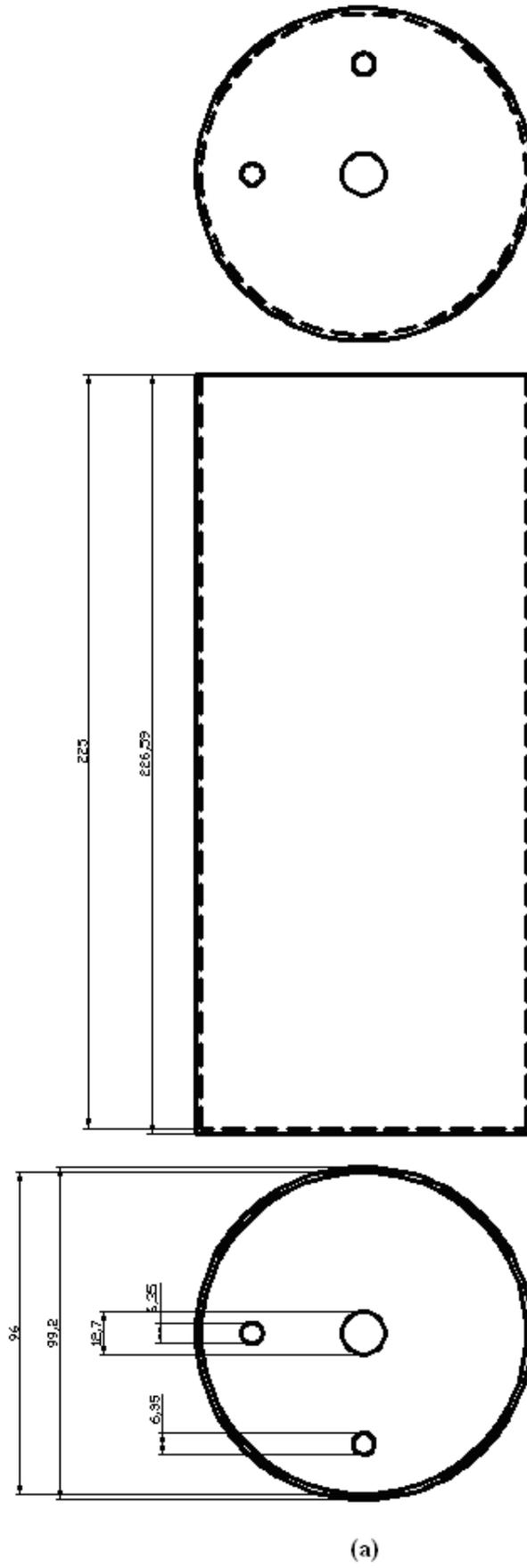


Figura A.1 Cavaleiras da câmara de vácuo, com $k = 1,0$: (a) frontal; (b) traseira; (c) explodida.

como base para a fixação da tampa da câmara. Observa-se, ainda, uma rebaixa para um o'ring, cuja profundidade é trazida em detalhe na cavaleira da **Figura A.5c**. Os seis orifícios pequenos no contorno são destinados aos parafusos que fixam a tampa nessa flange.

Os desenhos técnicos da tampa da câmara teste, bem como os do conjunto do porta-amostra são descritos nas seções a seguir.



(a)

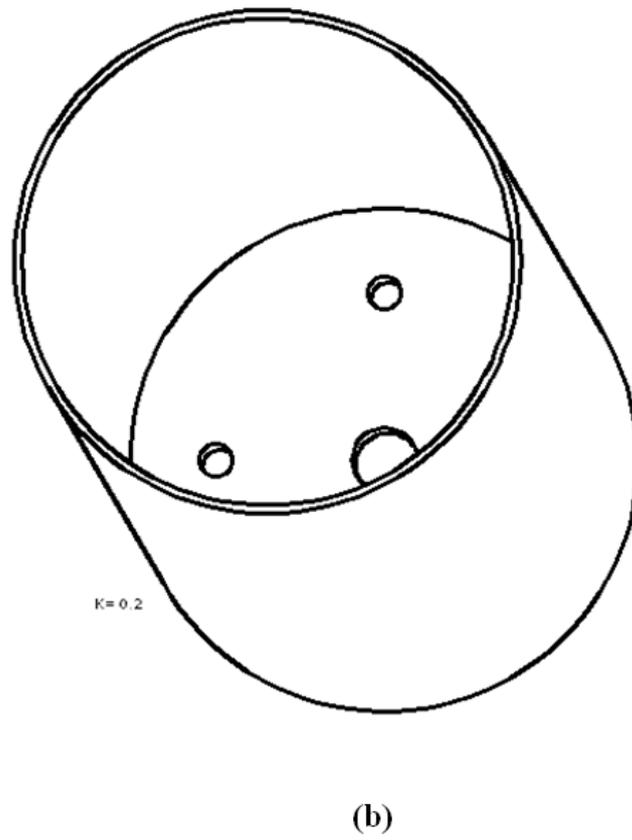


Figura A.2 Cilindro usado como a câmara teste: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 0,2$.

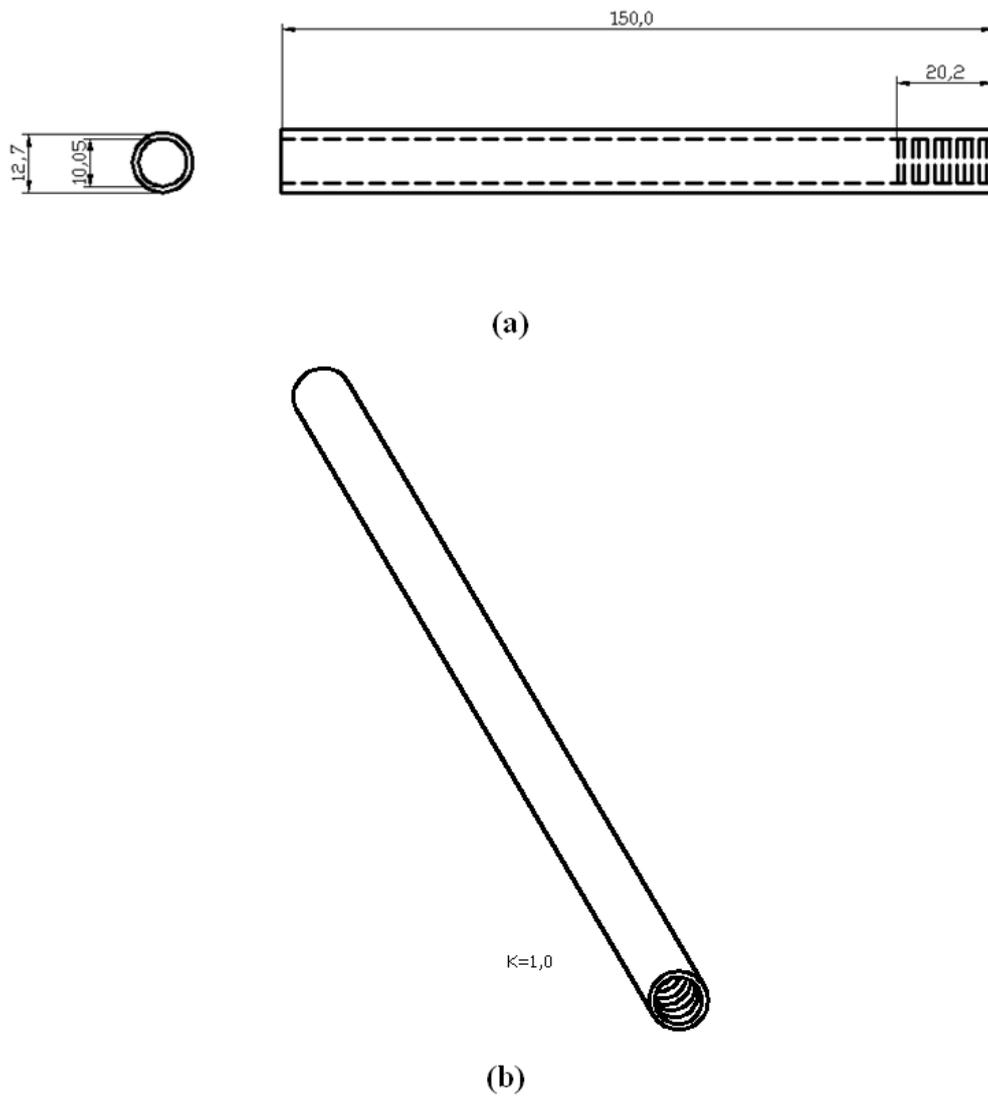
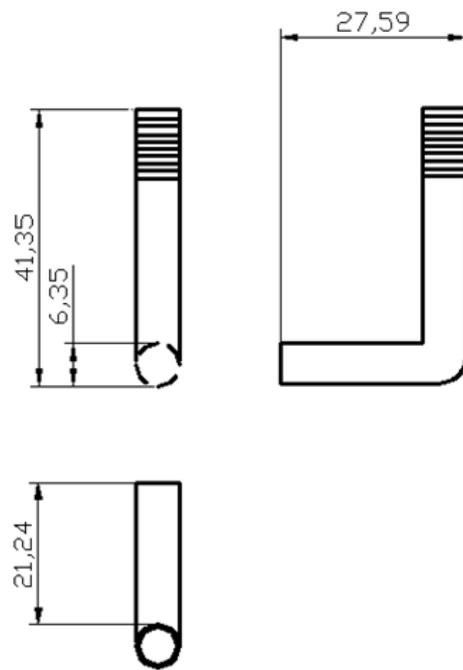
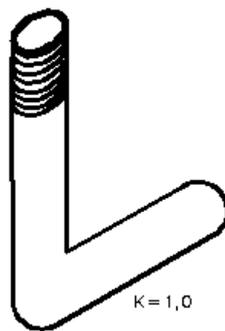


Figura A.3 Cilindro usado como flange para a conexão com o manovacômetro: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$.

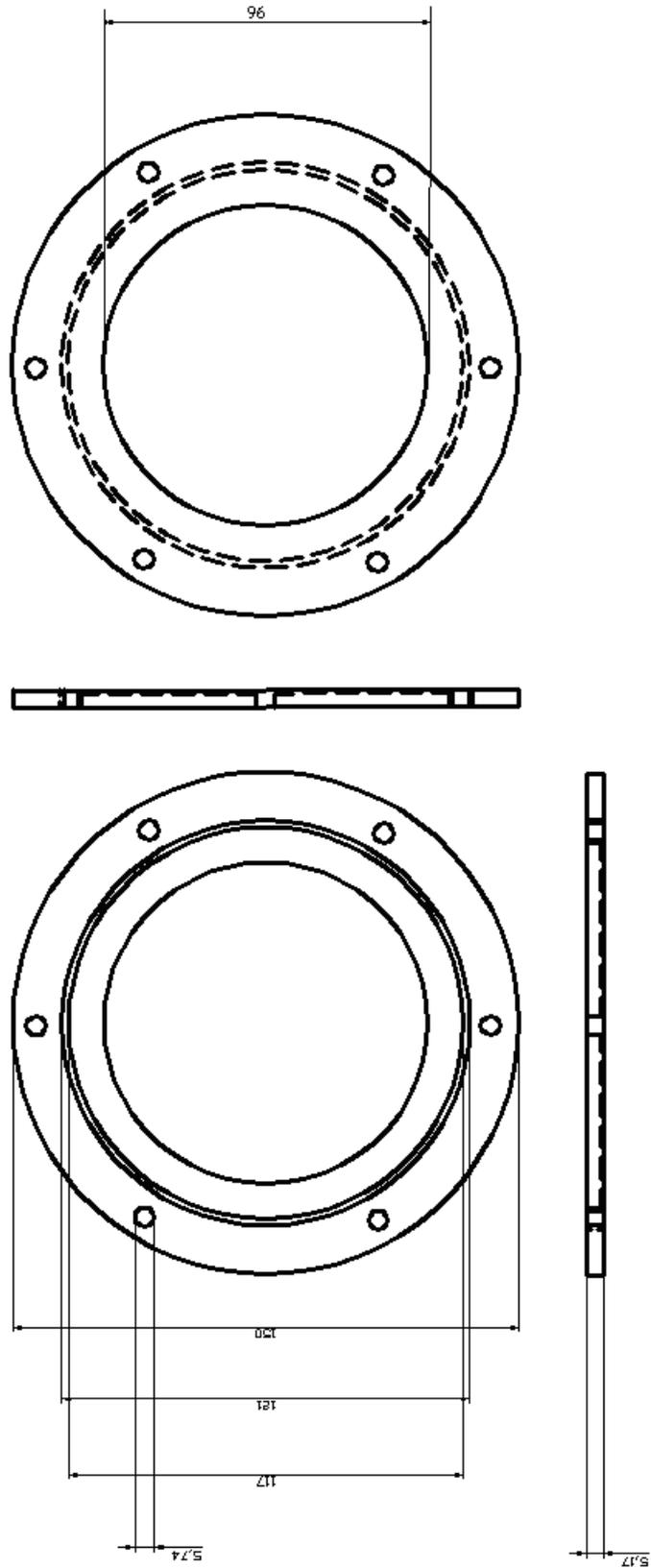


(a)



(b)

Figura A.4 Cilindro usado como flange para a conexão com o manuvacuômetro: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$.



(a)

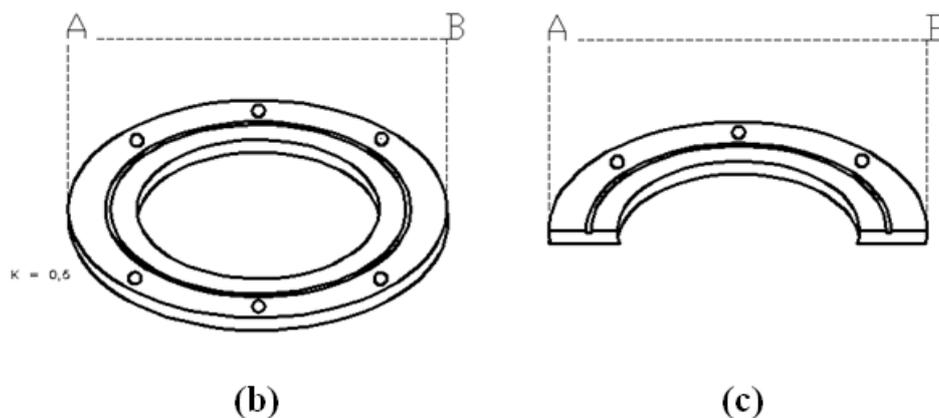
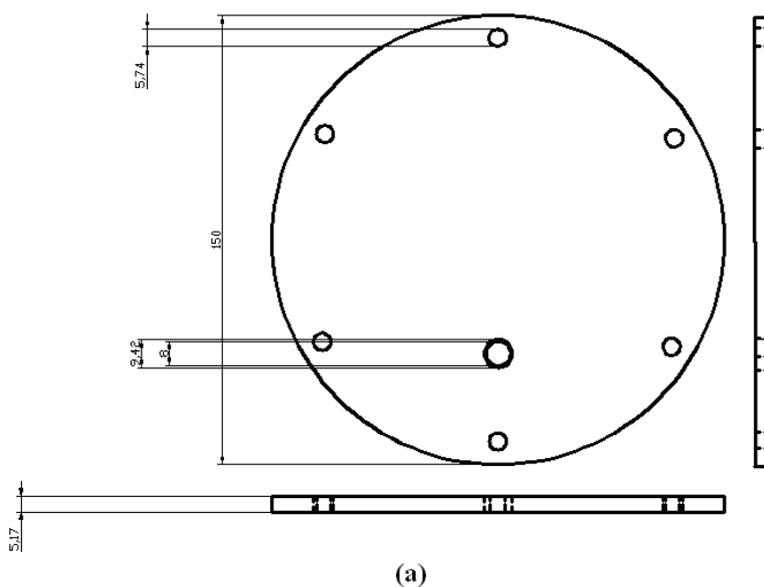
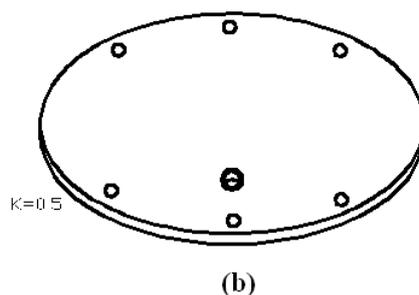


Figura A.5 Flange a ser soldada no cilindro central, destinada à fixação da tampa da câmara teste: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 0,5$; (c) cavaleira, com $k = 0,5$, com corte transversal no ponto médio, para melhor visualização da rebaixa para o o'ring, usado para vedação entre essa flange e a tampa da câmara.

A.2 Tampa da câmara teste

A tampa da câmara teste também possui 150 mm de diâmetro, como mostrado nas mongeanas da **Figura A.6a**. A **Figura A.6b** mostra a sua cavaleira para um melhor entendimento dessa peça. Os seis orifícios que contornam a tampa são destinados aos parafusos, que fixam essa peça na flange da **Figura A.5**, como já mencionado. O orifício na parte inferior da tampa é destinado ao passante elétrico, apropriado para sistemas de vácuo, como mostra a fotografia da **Figura A.6c**.





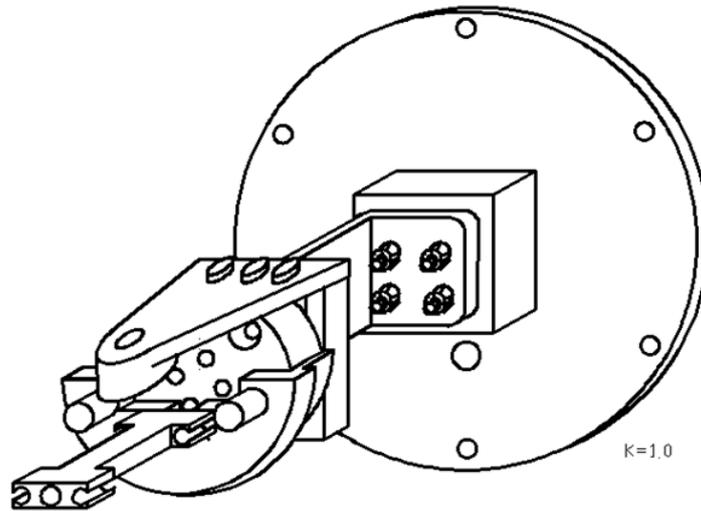
(c)

Figura A.6 Tampa da câmara teste: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 0,5$; (c) fotografia do lado externo, mostrando o passante elétrico.

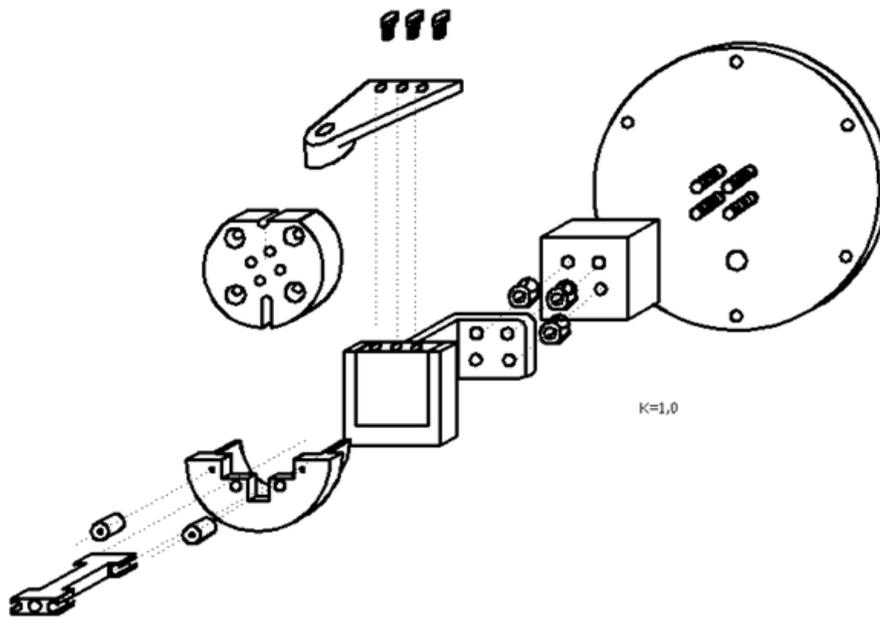
A.3 Conjunto do porta-amostra

Como já descrito, a tampa da câmara teste também foi projetada para conter o porta-amostra, baseada na literatura, com algumas modificações [75], como mostra a cavaleira da **Figura 3.7a**. O conjunto do porta-amostra foi uma adaptação de pequenas peças de aço-inox 400, teflon e cerâmicas, com a intenção de tanto centralizar a amostra dentro da câmara quanto evitar o aquecimento da tampa. As cavaleiras explodidas das **Figuras A.7b-A.7c** dão uma melhor compreensão dessa adaptação. A fotografia da **Figura A.7d** mostra a finalidade e uma melhor visualização de cada peça do conjunto do porta-amostra. Observa-se que essas peças compõem uma espécie de "braço" (**Figuras A.8-A.10**), que, por sua vez, sustentam o porta-amostra (**Figura A.11**). A tampa da câmara teste e o braço do conjunto do porta-amostra são separadas por uma peça de teflon, sem dimensões definidas (**Figura A.7**), cuja finalidade foi,

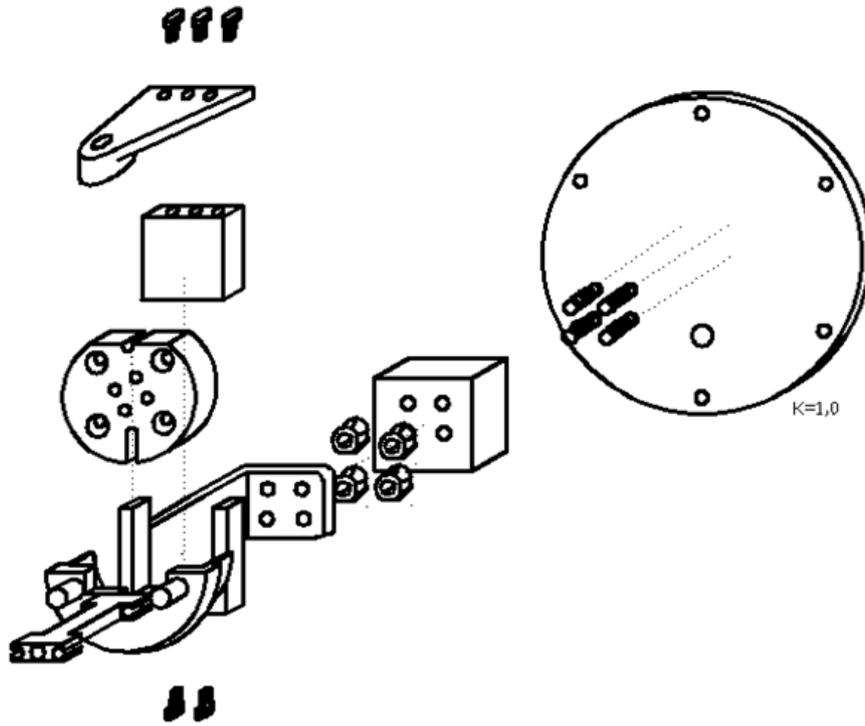
apenas, centralizar a amostra no interior da câmara teste.



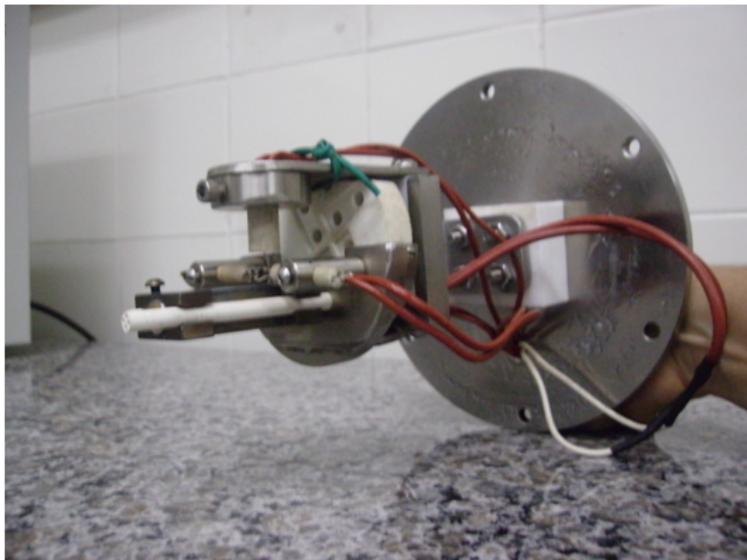
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura A.7 Visualização interna da tampa da câmara teste: (a) cavaleira contendo o braço do conjunto do porta-amostra; (b) primeira cavaleira explodida; (c) segunda cavaleira explodida, observando que os quatro parafusos da tampa estão fixos a ela pela soldadura TIG; (d) fotografia para uma melhor compreensão da peça.

A primeira parte do braço do conjunto do porta-amostra é composta por peças de aço-inox 400 soldadas por soldadura TIG, cujas dimensões são mostradas nas mongeanas da **Figura A.8a**. A peça central é um cubo de teflon, onde a base inferior possui dois orifícios que prendem essa peça à parte de aço-inox através de parafusos. A base superior desse cubo possui três orifícios também destinados a parafusos. A finalidade desse teflon é justamente de sustentar o "teto" do porta-amostra (**Figura A.9**). Esse teto foi criado para acomodar os fios do termopar, através do orifício central, com a ajuda de uma cerâmica, como mostra a fotografia da **Figura A.7d**.

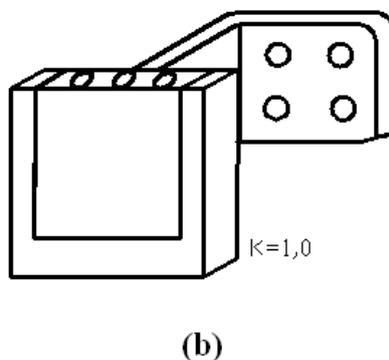
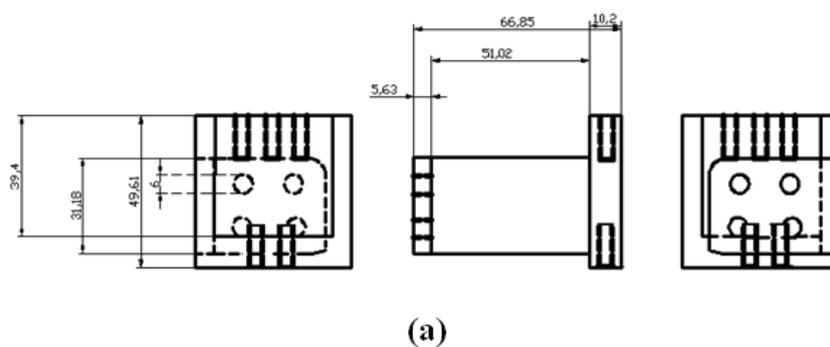


Figura A.8 Conjunto da primeira peça do braço do conjunto do porta-amostra: (a) mongeanas, medidas em mm; (d) cavaleira com $k = 1,0$.

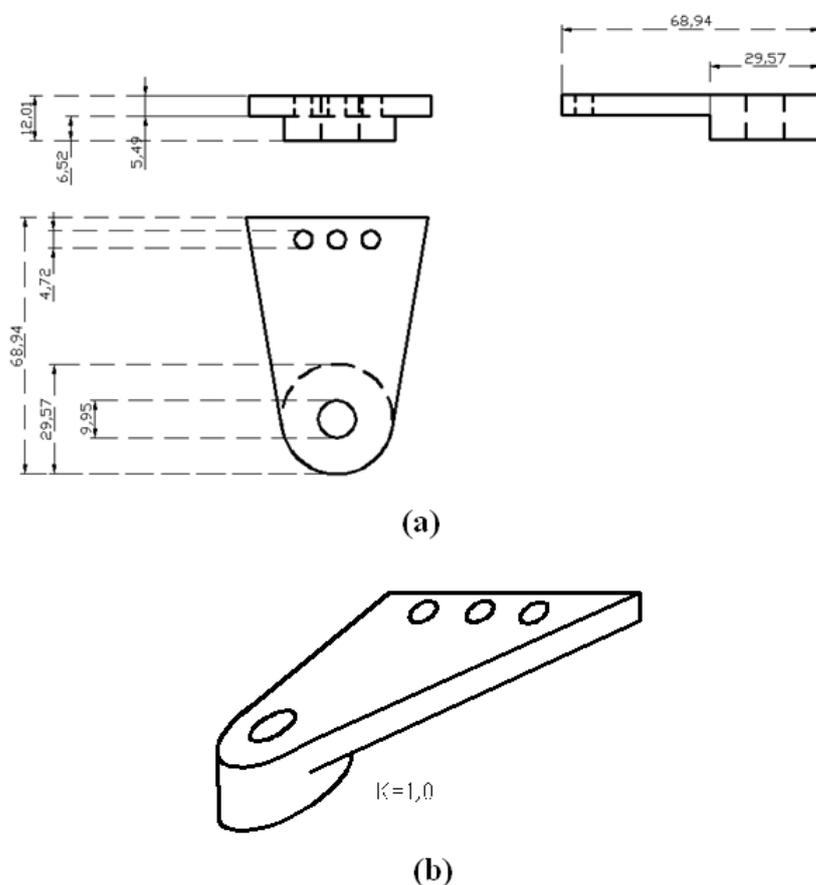


Figura A.9 Teto do porta-amostra: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$.

Preso por soldadura TIG à peça da **Figura A.8**, tem-se a peça de aço-inox da **Figura A.10**. Essa peça teve como função acomodar uma cerâmica de formato arredondado (**Figura A.7**). Essa cerâmica sustenta o teto que acomoda os fios do termopar, além de absorver o calor irradiado do porta-amostra, evitando que o teflon, que também sustenta o teto, derreta. A peça da **Figura A.10** também sustenta o porta-amostra, através de duas cerâmicas de formato cilíndrico, melhor visualizado na fotografia da **Figura A.7d**. (Essas cerâmicas não foram desenhadas nas cavaleiras das **Figuras A.7a-A.7c**, para evitar o excesso de informação no desenho.) Essas peças cerâmicas cilíndricas tem a função de absorver calor do porta-amostra, evitando que o braço aqueça. A peça de aço-inox da **Figura A.10** sustenta, ainda, dois cilindros que servem para acomodar os fios de platina, através de cerâmicas cilíndricas, mostradas com melhor compreensão na fotografia da **Figura A.7d**.

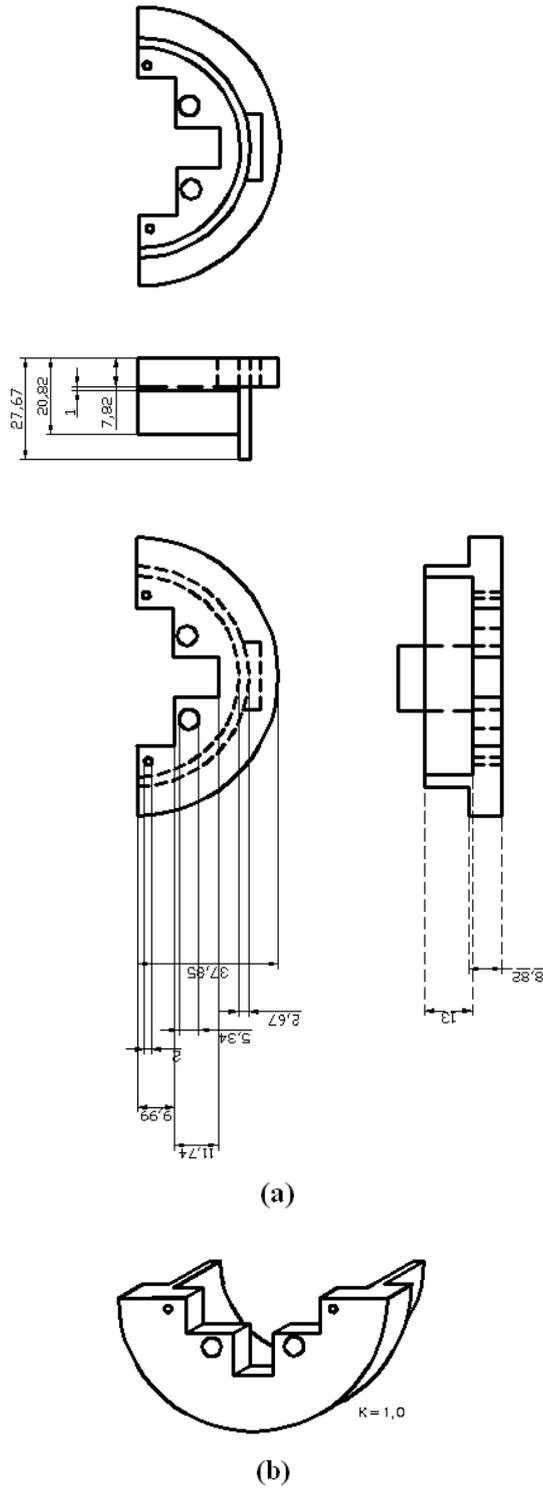


Figura A.10 Segunda parte do conjunto do porta-amostra: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$.

Finalmente, a última peça do conjunto é o próprio porta-amostra, que foi construído com aço-inox 400. Apesar do aço-inox ser um péssimo condutor de calor, não foi encontrado outra alternativa. Como as peças cerâmicas cilíndricas que sustentam-no e prendem-no à peça da **Figura A.10** absorvem o calor, não há muita massa de aço-inox para ser aquecida. Suas dimensões e geometria, mostradas nas mongeanas da **Figura A.11a**, foram idealizadas para que, justamente, houvesse pouca massa de aço-inox para ser aquecida. A resistência elétrica, usada para o seu aquecimento, é acomodada no orifício central do porta-amostra, que é melhor visualizado na cavaleira da **Figura A.11b**. Observa-se, ainda, um pequeno orifício na parte superior do porta-amostra, destinado a acomodar o termopar. O circuito de aquecimento está apresentado na **Seção 3.2.10**.

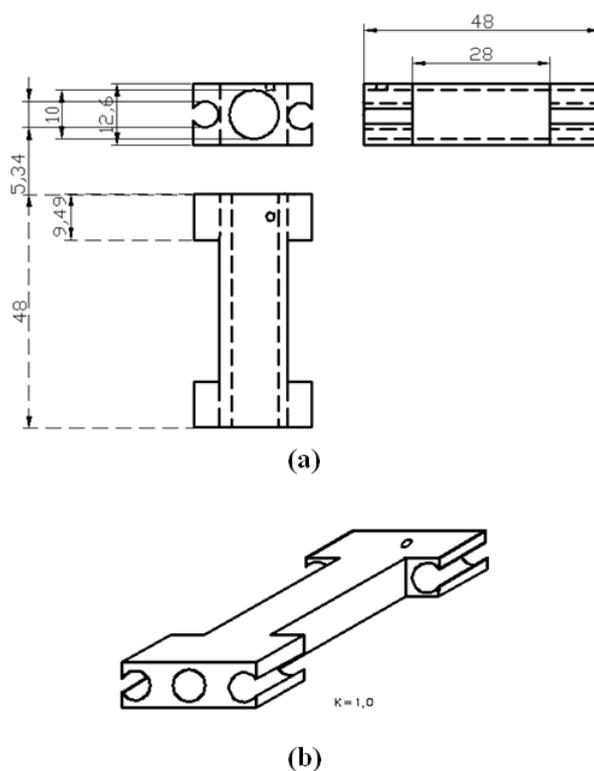


Figura A.11 Porta-amostra: (a) mongeanas, medidas em mm; (b) cavaleira, com $k = 1,0$.

Referências Bibliográficas

- [1] I. T. Weber, Estudo da influência de dopantes na morfologia e propriedades catalíticas de SnO_2 nanométrico, Master's thesis, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- [2] S.-J. L. Kang, *Sintering - Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier Butterworth Heinemann, 2005.
- [3] M. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, volume 23 of *Materials Engineering*, M. Dekker, 2003.
- [4] D. M. Giaquinta and H.-C. zur Loye, *Chem. Mater.* **6**, 365372 (1994).
- [5] J. William D. Callister, *Materials science and engineering - an introduction*, John Wiley & Sons, 7th edition, 2007.
- [6] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, 2nd edition, 1982.
- [7] H. Aono, E. Traversa, M. Sakamoto, and Y. Sadaoka, *Sensors and Actuators B* **94**, 132 (2003).
- [8] T. Chen, Z. Zhou, and Y. Wang, *Sensors and Actuators B* **143**, 124131 (2009).
- [9] M. C. Carotta, G. Martinelli, Y. Sadaoka, P. Nunziante, and E. Traversa, *Sensors and Actuators B* **48**, 270 (1998).
- [10] X. Niu, W. Du, and W. Du, *Sensors and Actuators B* **99**, 399 (2004).
- [11] Y. Itagaki, M. Mori, Y. Hosoya, H. Aono, and Y. Sadaoka, *Sensors and Actuators B* **122**, 315 (2007).
- [12] E. M. Giroto and I. A. Santos, *Química Nova* **25**, 639 (2002).
- [13] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley & Sons, 2nd edition, 1998.
- [14] A. P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown, and W. J. Geerts, *Am. J. Phys.* **72**, 149 (2004).
- [15] J. W. Nilsson and S. A. Riedel, *Circuitos elétricos*, LTC, 5ª edition, 1999.
- [16] M. M. S. Anand, *Electronic instruments and instrumentation technology*, Prentice-Hall of India, 2004.

- [17] Nist - national institute of standards and technology: [http://www.nist.gov/eeel/semiconductor/hall resistivity.cfm](http://www.nist.gov/eeel/semiconductor/hall%20resistivity.cfm).
- [18] J. M. Dai, Y. Fan, and Z. X. Chu, *International Journal of Thermophysics* **23**, 1401 (2002).
- [19] K. Jousten, editor, *Handbook of vacuum technology*, Wiley-VHC, 2008.
- [20] J. F. O'Hanlon, *A user's guide to vacuum technology*, John Wiley & Sons, 2003.
- [21] V. M. Radhakrishnan, *Welding - technology & design*, New Age International Publishers, 2006.
- [22] P. T. Houldcroft, *Welding process technology*, Cambridge University Press, 1988.
- [23] S. Kou, *Welding metallurgy*, John Wiley & Sons, 2003.
- [24] D. M. Jacobson and G. Humpston, *Principles of brazing*, ASM International The Materials Information Society, 2005.
- [25] H. E. Soisson, *Instrumentação industrial*, Hemus Editora, 2005.
- [26] P. Smith and R. W. Zappe, *Valve selection handbook*, Elsevier, 15 edition, 2004.
- [27] *Instruction Manual Rotary Vacuum Pumps E2M2, E1/E2M5 and 8, E2M12*, 1996.
- [28] *Catálogo de Produtos SMC*.
- [29] *Catálogo de produtos Sang-A*.
- [30] *Users Manual Model 2400 SourceMeter*, Keithley.
- [31] H. G. Karge and J. Weitkamp, *Adsorption and diffusion*, volume 7 of *Molecular Sieves - Science and Technology*, Springer, 2008.
- [32] A. Campilho, *Instrumentação eletrônica - métodos e técnicas de medição*, FEUP Edições, 1ª edition, 2000.
- [33] A. Chambers, *Modern vacuum physics*, Chapman & Hall/CRC, 2005.
- [34] V. V. Rao, T. B. Ghosh, and K. L. Chopra, *Vacuum science and technology*, Allied Publishers, 2nd edition, 2005.
- [35] *Catálogo de Produtos MGA*.
- [36] *Catálogo de Produtos Jefferson*.
- [37] *Catálogo de Produtos Nuova Fima*.

- [38] P. L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and N. Seaton, editors, *Characterization of porous solids: Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, May 26-28 2005*, volume 160 of *Studies in surface science and catalysis*, Elsevier, 2007.
- [39] *Catálogo de produtos Hoke*.
- [40] V. V. Spirin, M. Shlyagin, S. V. Miridonov, F. J. M. Jimenez, and R. M. L. Gutierrez, *Opt. Lasers Eng.* **32**, 497 (2000).
- [41] G. L. Klunder, J. Buerck, H. J. Ache, R. J. Silva, and R. E. Russo, *Appl. Spectrosc.* **48**, 387 (1994).
- [42] H. Aono, M. Sato, E. Traversa, M. Sakamoto, and Y. Sadaoka, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 341 (2001).
- [43] N. N. Toan, S. Saukko, and V. Lantto, *Physica B* **327**, 279 (2003).
- [44] Y. Wang, J. Chen, and X. Wu, *Materials Letters* **49**, 361 (2001).
- [45] A. F. Padilha, *Materiais de engenharia*, Hemus, 2007.
- [46] V. S. R. Murthy, *Structure And Properties Of Engineering Materials*, Tata McGraw Hill, 2003.
- [47] H. V. Keer, *Principles of the solid state*, New Age International Publishers, 1993.
- [48] A. F. Padilha and F. S. Júnior, *Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura*, Editora Associação Brasileira e Materiais - ABM, 2nd edição, 1996.
- [49] T. Wolfram, *Electronic and optical properties of D-band perovskites*, Cambridge University Press, 2006.
- [50] M. A. Penã and J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* **101**, 1981 (2001).
- [51] V. M. Goldschmidt, *Skritter Norske Viedenkaps-Akad. Oslo, I: Mat. Naturv. Kl.* **8** (1926).
- [52] R. M. A. Roque-Malherbe, *Physical chemistry of materials*, CRC Press, 2009.
- [53] C. H. Bamford, C. Frank, and H. Tipper, *The practice of kinetics*, volume 1, Elsevier Scientific Publishing, 1975.
- [54] R. C. Ropp, *Solid state chemistry*, Elsevier Science B. V., 2003.
- [55] S. Feng and R. Xu, *Acc. Chem. Res.* **34**, 239 (2001).
- [56] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, 8th edition, 2005.

- [57] B. C. Gates and H. Knözinger, *Impact of surface science on catalysis*, volume 45 of *Advances in catalysis*, Academic Press, 2000.
- [58] S. Somiya et al., editors, *Handbook of advanced ceramics materials - Applications, processing and properties*, volume II, Academic Press, 2003.
- [59] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics - Materials, properties, applications*, John Wiley & Sons, 2nd edition, 2003.
- [60] C. A. Harper, editor, *Handbook of ceramics, glasses and diamonds*, McGraw-Hill, 2001.
- [61] K. A. Gschneidner, editor, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 3, North Holland, 1979.
- [62] M. Tomoda, S. Okano, Y. Itagaki, H. Aono, and Y. Sadaoka, *Sensors and Actuators B* **97**, 190 (2004).
- [63] X. Liu, J. Hu, B. Cheng, H. Qin, and M. Jiang, *Sensors and Actuators B* **134**, 483 (2008).
- [64] R. M. Bozorth, H. J. Williams, , and D. E. Walsh, *Phys. Rev.* **103**, 572578 (1956).
- [65] N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* **5**, 7 (1991).
- [66] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, and W. Wlodarski, *Thin Solid Films* **517**, 27752780 (2009).
- [67] J. Huang and Q. Wan, *Sensors* **9**, 9903 (2009).
- [68] T. Arakawa, H. Kurachi, and J. Shiokawa, *Journal of Materials Science* **20**, 1207 (1985).
- [69] L. Chen et al., *Sensors and Actuators B* **139**, 407 (2009).
- [70] J. A. Rodríguez and M. F. García, *Synthesis, properties, and applications of oxide nano-materials*, John Wiley & Sons, 2007.
- [71] P. Hankarea et al., *Journal of Alloys and Compounds* **488**, 270 (2009).
- [72] C. Aifan et al., *Sensors and Actuators B* **115**, 316321 (2006).
- [73] J.-H. Lee and S.-J. Park, *Journal of the American Ceramic Society* **76**, 777780 (1993).
- [74] V. Shindea, T. Gujara, and C. Lokhande, *Sensors and Actuators B* **10**, 551 (2007).
- [75] R. L. T. Andrade, C. A. Lindino, and L. O. de Souza Bulhões, *Química Nova* **21**, 348 (1998).
- [76] R. Ghosh, P. Tobias, H. Hu, and M. Koochesfahani, *Proceedings of IEEE Sensors 2005* , 1411 (2005).

- [77] A. A. Mousa-Bahia, G. S. V. Coles, and J. Watson, *Sensors and Actuators B* **12**, 141 (1993).
- [78] Y. S. Kim, Seung-Chul, H. Yang, and Y. T. Kim, *Sensors and Actuators B* **122**, 211 (2007).
- [79] S. K. Ribeiro and M. V. Real, *Novos combustíveis*, E-papers Serviços Editoriais, 2006.
- [80] F. J. M. Missiano, *Guia para situações de emergência: a ajuda que você precisa nas horas difíceis*, Editora Pensamento, 1997.
- [81] L. R. M. Pitombo et al., editors, *Interações e transformações I Elaborando conceitos sobre transformações químicas*, EdUSP, 2008.
- [82] F. C. Ferraz and A. C. Feitoza, *Técnicas de segurança em laboratórios regras e práticas*, Hemus, 2004.
- [83] E. Brevigliero, J. Possebon, and R. Spinelli, *Higiene ocupacional - Agentes biológicos, químicos e físicos*, Editora SENAC, 2006.
- [84] E. K. Rideal, *Combustion, flames and explosion of gases*, The Cambridge Series of Physical Chemistry, Cambridge University Press, 1938.
- [85] D. de Miranda Jordão, *Atmosferas explosivas em: indústrias químicas, petroquímicas e de petróleo*, Editora Qualitymark, 2^a edition, 2002.
- [86] E. R. da Silva and R. R. H. da Silva, *Álcool e Gasolina: Combustíveis do Brasil*, Scipione, 1997.
- [87] M. A. Panitz, *Dicionário técnico: português-inglês*, EdiPUCRS, 2003.
- [88] Agência nacional de petróleo.
- [89] M. B. Fernandes, L. S. Brickus, J. Moreira, and J. Cardoso, *Chemosphere* **47**, 417 (2002).
- [90] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, *Fundamentos de física*, LTC, 8^a edition, 2008.
- [91] W. G. Jung, *Operational amplifiers applications handbook*, Newnes, 2005.
- [92] J. S. Wilson, editor, *Sensor technology handbook*, Newnes, 2005.
- [93] A. R. Paul, P. Roy, and S. Mukherjee, *Mechanical sciences: engineering mechanics and strength of materials*, Prentice-Hall of India, 2005.
- [94] J. R. Barnes, *Robust electronic design reference book*, volume 1, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2004.
- [95] J. K. Hargreaves and D. Millard, *Brit. J. Appl. Phys.* **13**, 231 (1962).

- [96] G. Faglia et al., *Sensors and Actuators: B* **53**, 69 (1998).
- [97] M. Prokesch and C. Szeles, *J. Appl. Phys.* **100**, 014503 (2006).
- [98] W. R. Runyan, *Semiconductor measurements and instrumentation*, McGraw-Hill, 1975.
- [99] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons, 2nd edition, 1981.
- [100] W. Bolton, *Instrumentação & controle*, Hemus Editora, 2005.
- [101] M. G. Say, *Eletricidade geral fundamentos*, Hemus Editora, 2004.
- [102] M. B. Stout, *Basic electrical measurements*, Prentice-Hall, 1956.
- [103] S. de Medeiros Filho, *Fundamentos de medidas elétricas*, Guanabara, 2ª edition, 1981.
- [104] F. A. Laws, *Electrical measurements*, BiblioLife, LLC, 2009.
- [105] L. J. van der Pauw, *Philips Research Reports* **13**, 19 (1958).
- [106] L. J. van der Pauw, *Philips Technical Review* **20**, 220224 (1958).
- [107] A. B. Donalson, *J. Appl. Phys.* **43**, 4226 (1972).
- [108] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **32**, 1679 (1961).
- [109] A. B. Donalson and R. E. Taylor, *J. Appl. Phys.* **46**, 4584 (1975).
- [110] L. Fabbri and E. Scafè, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 2008 (1992).
- [111] R. L. Fagaly and R. G. Bohn, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 1502 (1977).
- [112] C. L. Susse, J. P. Bastide, and G. Bäckström, *Rev. Sci. Instrum* **44**, 1344 (1973).
- [113] R. L. Filler, P. Lindenfeld, and G. Deutscher, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 439 (1975).
- [114] J. Tamiya, *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 786 (1960).
- [115] J. S. Riney, G. M. Schmid, and N. Hackerman, *Rev. Sci. Instrum.* **32**, 588 (1961).
- [116] E. Kaschnitz, P. Reiter, and G. Pottlacher, *International Journal of Thermophysics* **26**, 1229 (2005).
- [117] L. Wang and S. K. Dhali, *Supercond. Sci. Technol.* **6**, 199 (1993).
- [118] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, and R. P. Gupta, *Reviews in Solid State and Materials Sciences* **29**, 111188 (2004).
- [119] L. W. Turner, *Eletrônica aplicada*, Hemus, 2004.
- [120] L. Sighieri and A. Nishinari, *Controle automático de processos industriais: instrumentação*, Edgard Blucher, 1980.

- [121] M. M. Lorda and M. M. Hidalgo, *Diccionario de electrónica, informática y energía nuclear*, Ediciones Díaz de Santos, 1999.
- [122] A. Chambers, R. K. Fitch, and B. S. Halliday, *Basic vacuum technology*, IOP Publishing, 2nd edition, 1998.
- [123] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw Hill, international student edition edition, 1965.
- [124] T. L. Hill, *An introduction to statistical thermodynamics*, Dover Publications, 1986.
- [125] G. L. Weissler and R. W. Carlson, *Methods of experimental physics volume 14: Vacuum physics and technology*, Academic Press, 1979.
- [126] J. Lewin, *Hydraulic gates and valves: in free surface flow and submerged outlets*, Thomas Telford Publishing, 2001.
- [127] J. D. da Costa, *Introdução ao desenho - sistemas de representação gráfica*, Apostila do curso de Introdução ao Desenho - Área II - Departamento de Expressão Gráfica, UFPE - Universidade Federal de Pernambuco, 2008.
- [128] G. Audibert, *La Perspective Cavalière*, Association des Professeurs de Mathématiques de l'Enseignement Publique, 1990.
- [129] F. C. Campbell, *Elements of metallurgy and engineering alloys*, ASM International, 2008.
- [130] W. A. Richards, *Forging of iron and steel: a text book for the use of students in colleges, secondary schools and the shop*, D. Van Nostrand Company, 1915.
- [131] D. R. Askeland, *The science and engineering of materials*, PWS Publishers, s. i. edition, 1998.
- [132] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*, Plenum Press, 1998.
- [133] G. S. Rohrer, *Structure and bonding in crystalline materials*, Cambridge, 2001.
- [134] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer, 2nd edition, 1998.
- [135] W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*, Springer, 2006.
- [136] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*, EDIPUCRS, 2007.

- [137] J. Goldstein et al., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, volume 1, Springer, 3rd edition, 2003.
- [138] *Operating Instructions sputter coater SCD 050, Balzers BAL-TEC*.
- [139] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- [140] P. A. Webb and C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, volume 1st, Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- [141] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373380 (1951).
- [142] IUPAC, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 1997.
- [143] S. Lowell, editor, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*, volume 16 of *Particle technology*, Springer, 4th edition, 2004.
- [144] S. C. Parida, K. T. Jacob, and V. Venugopal, *Journal of Phase Equilibria* **24**, 431 (2003).
- [145] S. C. Parida, S. K. Rakshit, S. Dash, Z. Singh, and V. V. R. Prasad, *Journal of Solid State Chemistry* **172**, 370 (2003).
- [146] M. Stan et al., *Journal American Ceramics Society* **85**, 2811 (2002).
- [147] K. Kitayama and T. Katsura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **49**, 998 (1976).
- [148] F. Söderlind, L. Selegard, P. Nordblad, K. Uvdal, and P.-O. Käll, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **49**, 253 (2009).
- [149] J. G. Kim, C. G. Kang, Y. H. Kim, and E. C. Kim, *Journal of the Korean Physical Society* **32**, 873 (1998).
- [150] R. W. Taylor, *Am. Mineral.* **49**, 10161030 (1964).
- [151] S. L. Blank and J. W. Nielsen, *Journal of Crystal Growth* **17**, 302 (1972).
- [152] D. RodiImage, Z. Tomkowicz, L. NovakoviImage, A. Szytula, and M. L. Napijalo, *Solid State Communications* **73**, 243 (1990).
- [153] J. L. Figueiredo and F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogênea*, volume 1, Fundação Colouste Gulbenkian, 1987.
- [154] S. Storck, H. Bretinger, and W. F. Maier, *Applied Catalysis A: General* **174**, 137 (1998).
- [155] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723 (1940).
- [156] X. Niu, H. Li, and G. Liu, *Journal of Molecular Catalysis A* **232**, 89 (2005).
- [157] J. Zhang et al., *CRYSTAL GROWTH & DESIGN* **9**, 35323537 (2009).
- [158] Z. Jing and J. Zhan, *Advanced Materials* **20**, 45474551 (2008).