



Universidade de Aveiro Departamento de Química  
2003

**Marta Isabel dos  
Santos Veríssimo**

**Aplicações analíticas de sensores de massa  
baseados em diferentes substratos  
piezoelétricos**

**DOCUMENTO  
PROVISÓRIO**



**Marta Isabel dos  
Santos Veríssimo**

**Aplicações analíticas de sensores de massa  
baseados em diferentes substratos  
piezoelétricos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Teresa S. R. Gomes, Professora Associada do Departamento Química e co-orientação do Doutor João A. B. Pereira Oliveira, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

## **o júri**

Presidente

Prof. Doutor José Rodrigues Ferreira da Rocha  
Professor Catedrático do Departamento de Electrónica e Telecomunicações da  
Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Armando da Costa Duarte  
Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira  
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes  
Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Pedro Manuel Lima Quintanilha Mantas  
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da  
Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Ana Maria Oliveira Rocha Senos  
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da  
Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Filomena Maria da Rocha Meneses de Oliveira Soares  
Professora Auxiliar do Departamento de Electrónica Industrial da Escola de Engenharia  
da Universidade do Minho

Prof. Doutor Peter R. Hauptmann  
Professor Dr. rer.nat. habili., Institut für Mikro- und Sensorsysteme, Otto-von-  
-Guericke Universität Magdeburg, Alemanha

## **agradecimentos**

Aos meus supervisores, Professora Doutora Maria Teresa Reis Seabra Gomes e Professor Doutor João António Baptista Pereira Oliveira, por terem proporcionado a realização deste trabalho e por toda a disponibilidade e interesse demonstrado.

Ao Professor Doutor Pedro Q. Mantas e à Professora Doutora Ana M. Senos, pelo apoio, conselhos e facilidades concedidas na utilização de alguma instrumentação durante a preparação e estudo dos materiais cerâmicos.

À FCT (programa PRAXISS XXI) por financiar a minha bolsa de doutoramento e à Universidade de Aveiro por financiar o projecto “Desenvolvimento de sensores de massa baseados em cerâmicas ferroelétricas” que possibilitou a realização deste trabalho de investigação.

Aos meus colegas de laboratório pela simpatia e amizade ao longo destes quatro anos de investigação.

Aos meus pais e irmã pela presença e confiança ao longo de todos estes anos.

## resumo

Neste trabalho pretendeu-se desenvolver um novo sensor de massa baseado em cerâmicas de titanato zirconato de chumbo (PZT), capaz de competir com as já conhecidas microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo.

Através dos estudos efectuados sobre o comportamento das microbalanças de cristais de quartzo em meio líquido e utilizando o método passivo de monitorização de frequências, foi possível verificar a existência de uma frequência característica do sensor à qual estavam associados os sinais analíticos mais elevados, sendo esta frequência característica a frequência à impedância mínima.

Utilizando a metodologia desenvolvida neste trabalho e através da monitorização da frequência à impedância mínima, foi possível desenvolver um método de quantificação de etanol em vinhos, alternativo ao método areométrico usual, recomendado pela AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Com a mesma metodologia foi igualmente possível analisar misturas de etanol-glicerol nas gamas de concentrações existentes nos vinhos.

Quanto aos sensores cerâmicos, foram fabricadas diversas cerâmicas baseadas em titanato zirconato de chumbo com diferentes composições e diferentes condições de sinterização, obtendo-se sensores cerâmicos com diferentes propriedades eléctricas e piezoelétricas. Todos os sensores de massa testados na determinação de s-butilamina em meio gasoso e na determinação de soluções de frutose apresentaram sensibilidade à variação de massa, verificando-se contudo uma dependência da sensibilidade com a densidade da cerâmica.

Utilizando a cerâmica que apresentou maior sensibilidade na detecção da s-butilamina e da frutose em solução foi possível desenvolver um sensor de massa que provou ser capaz de competir com as microbalanças de cristais de quartzo na análise em meio gasoso. A rugosidade das superfícies dos diferentes materiais utilizados como sensores de massa foi estudada, tendo-se verificado que esta desempenhava um papel relevante na resposta do sensor, sendo este factor mais importante na detecção em meio gasoso.

## **abstract**

The main purpose of this work was to develop a new kind of mass sensor using piezoelectric ceramics based in lead titanate zirconate (PZT), able to compete with the common quartz crystal microbalances.

From the studies of the behaviour of the quartz crystal microbalance in liquid media and using a passive method of monitoring frequencies, it was possible to conclude that there was a characteristic frequency of the sensor that leads to the highest results, the frequency at minimum impedance.

Using the methodology developed in this work with the monitoring of the frequency at minimum impedance it was possible to develop a new method for the determination of ethanol in wines, which is an alternative to the areometric method recommended by the AOAC (Association of Official Analytical Chemists). This same methodology allowed us to detect and quantify mixtures of ethanol-glycerol in solutions, for concentrations in the range founded in wines.

Concerning the ceramic mass sensors, several lead titanate zirconate ceramic discs, with different compositions, were prepared under different sintering conditions, in order to obtain ceramic discs with different electric and piezoelectric properties. All the mass sensors tested in the determination of *s*-butylamine in vapour and fructose solutions showed to be sensitive to mass changes. It was found a relationship between sensitivity and density of the ceramic disc.

Using the ceramic disc which showed the highest sensitivity in the detection of *s*-butylamine in vapour and fructose in solutions, it was possible to develop a mass sensor that showed to be competitive with the quartz crystals microbalances, especially in gas media. The roughness of the surfaces of the different kind of materials used as mass sensors was studied, and it was found to play a very important role in the sensitivity of the mass sensor, specially when operated in gas media.

*"If you can dream, you can do it."*

## Lista de símbolos:

A: área de superfície

B: susceptância

C: capacidade

$d_{ij}$ : constante piezoelétrica

E: campo eléctrico

f: frequência

$f_m$ : frequência à impedância máxima

$f_n$ : frequência à impedância mínima

$f_s$ : frequência de ressonância em série

$f_p$ : frequência de ressonância em paralelo

G: conductância

$k$ : factor de acoplamento electromecânico

$k_p$  : factor de acoplamento electromecânico radial em piezoelétricos em forma de disco (polarizados segundo a direcção da espessura)

K: constante dielétrica

L: inductância

m: massa

Q: factor de qualidade eléctrico

$Q_m$ : factor de qualidade mecânico

R: resistência

t: espessura

$T_c$ : temperatura de Curie

X: reactância

Y: admitância

Z: impedância



$\epsilon_0$  : permitividade dielétrica do vazio

$\eta$  : viscosidade

$\mu$  : módulo de cisalhamento

$\phi$  : fase

$\rho$  : densidade

# Índice



---

<b>Objectivo da dissertação .....</b>	<b>1</b>
<b><u>1 – Piezoelectricidade, materiais piezoelétricos e sensores de massa .....</u></b>	<b>5</b>
<b>1.1 Piezoelectricidade .....</b>	<b>7</b>
1.1.1 Definição e história da piezoelectricidade .....	7
1.1.2 <i>Efeito directo e efeito inverso</i> .....	10
1.1.3 Nomenclatura convencional .....	12
<b>1.2 Materiais piezoelétricos .....</b>	<b>12</b>
1.2.1 Introdução.....	12
1.2.2 Cristais únicos: cristais de quartzo .....	13
1.2.2.1 Aplicação dos cristais de quartzo .....	15
1.2.3 Cerâmicas: titanato zirconato de chumbo .....	15
1.2.3.1 Região de transição morfotrópica .....	17
1.2.3.2 Aplicação das cerâmicas piezoelétricas.....	18
<b>1.3 Sensores de massa .....</b>	<b>19</b>
1.3.1 Introdução.....	19
1.3.2 Método activo e método passivo .....	22
1.3.2.1 Circuito eléctrico equivalente.....	23
1.3.2.2 Parâmetros do circuito eléctrico equivalente.....	24
1.3.2.3 Análise da impedância e da fase da impedância vs. frequência .....	25
1.3.3 Microbalanças de cristais de quartzo .....	28
1.3.3.1 Evolução das microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo.....	30
1.3.3.2 Espessura do cristal de quartzo.....	34
1.3.3.3 Modos de vibração indesejados .....	35
1.3.3.4 Diâmetro do cristal de quartzo .....	35
1.3.3.5 Rugosidade da superfície do cristal de quartzo .....	36
1.3.3.6 Aplicação das microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo ....	37
1.3.4 Sensores de massa baseados em cerâmicas de PZT .....	37
<b>1.4 Futuro dos materiais piezoelétricos.....</b>	<b>40</b>
1.4.1 Quartzo e cerâmicas piezoelétricas: que futuro? .....	40
<b>1.5 Referências</b>	<b>41</b>
<b><u>2 – Processo de fabrico de cerâmicas ferroelétricas de titanato zirconato de chumbo (PZT) .....</u></b>	<b>47</b>
<b>2.1 Introdução .....</b>	<b>49</b>
2.1.1 Reacções no estado sólido .....	49

---

---

2.1.2	Activação das propriedades piezoeléctricas.....	52
2.1.2.1	Curva de histerese.....	53
2.1.3	Adição de dopantes.....	54
<b>2.2</b>	<b>Processo de fabrico.....</b>	<b>56</b>
2.2.1	Introdução.....	56
2.2.2	Determinação da composição.....	58
2.2.3	Seleccção dos materiais de partida.....	60
2.2.4	Cálculos e pesagem dos componentes.....	60
2.2.5	Mistura e moagem.....	60
2.2.6	Secagem.....	61
2.2.7	Peneiração.....	61
2.2.8	Calcinação.....	61
2.2.9	Mistura e moagem.....	62
2.2.10	Secagem.....	62
2.2.11	Peneiração.....	62
2.2.12	Prensagem.....	62
2.2.13	Sinterização.....	63
2.2.14	Polimento.....	64
2.2.15	Polarização.....	65
2.2.16	Aplicação de eléctrodos definitivos.....	65
<b>2.3</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>66</b>
<b>2.4</b>	<b>Referências.....</b>	<b>67</b>
<b>3</b>	<b><u>Caracterização de cerâmicas ferroeléctricas de titanato zirconato de chumbo (PZT)</u>.....</b>	<b><u>69</u></b>
<b>3.1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>71</b>
3.1.1	Caracterização física.....	71
3.1.1.1	Densidade.....	71
3.1.1.2	Densidade relativa.....	71
3.1.1.3	Perda de peso.....	71
3.1.2	Discussão das características físicas das cerâmicas.....	74
3.1.3	Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	75
3.1.4	Difracção de raios-X.....	77
3.1.5	Caracterização eléctrica.....	79
3.1.5.1	Constantes piezoeléctricas.....	79
3.1.5.2	Factor de acoplamento electromecânico $k$ .....	81
3.1.5.3	Factor de qualidade $Q$ .....	82

---

3.1.5.4 Parâmetros do circuito eléctrico equivalente.....	83
3.1.6 Discussão das características eléctricas das cerâmicas.....	83
<b>3.2 Conclusões</b>	<b>85</b>
<b>3.3 Referências</b>	<b>86</b>
<b><u>4 - Metodologias experimentais e instrumentação.....</u></b>	<b><u>87</u></b>
<b>4.1 Introdução .....</b>	<b>89</b>
<b>4.2 Metodologias baseadas no método passivo de monitorização de frequências .....</b>	<b>89</b>
4.2.1 Instrumentação.....	89
4.2.2 Montagem e procedimento experimental para análises em meio líquido ....	90
4.2.2.1 Reagentes.....	90
4.2.2.2 Montagem experimental .....	91
4.2.2.3 Procedimento.....	93
4.2.3 Montagem e procedimento experimental para análises em meio gasoso ....	93
4.2.3.1 Reagentes.....	93
4.2.3.2 Montagem experimental .....	93
4.2.3.3 Procedimento.....	94
<b>4.3 Metodologias baseadas no método activo de monitorização de frequências .....</b>	<b>95</b>
4.3.1 Instrumentação.....	95
4.3.2 Montagem e procedimento experimental para análises em meio gasoso ....	96
4.3.2.1 Reagentes.....	96
4.3.2.2 Montagem experimental .....	96
4.3.1.3 Procedimento.....	97
<b>4.4 Método reométrico para a quantificação da percentagem volúmica de etanol de um vinho .....</b>	<b>97</b>
4.4.1 Introdução.....	97
4.4.2 Reagentes .....	98
4.4.3 Montagem experimental.....	98
4.4.4 Procedimento.....	99
<b>4.5 Referências.....</b>	<b>99</b>
<b><u>5 - Aplicações analíticas de cristais piezoeléctricos de quartzo .....</u></b>	<b><u>101</u></b>
<b>5.1 Introdução .....</b>	<b>103</b>
<b>5.2 Comportamento do sensor de ondas acústicas em meio líquido .....</b>	<b>104</b>
5.2.1 Optimização das condições experimentais em meio líquido.....	104

---

5.2.2	Análises quantitativas de diversos compostos em solução .....	107
5.2.3	Conclusões .....	111
<b>5.3</b>	<b>Vantagens analíticas da monitorização de uma frequência particular ...</b>	<b>111</b>
5.3.1	Introdução.....	111
5.3.2	Estudo da variação de frequências para três compostos.....	111
5.3.2.1	Monitorização da frequência na presença de soluções de etanol.....	112
5.3.2.2	Monitorização da frequência na presença de soluções de frutose.....	115
5.3.2.3	Monitorização da frequência na presença de soluções de glicerol.....	116
5.3.2.4	Conclusões .....	117
5.3.3	Estudo da influência das propriedades das soluções nas frequências de oscilação.....	117
5.3.3.1	Soluções de igual densidade .....	117
5.3.3.2	Soluções de igual viscosidade .....	120
5.3.3.3	Conclusões .....	121
<b>5.4</b>	<b>Determinação do etanol em vinhos: caso real da aplicação da metodologia do sensor de ondas acústicas .....</b>	<b>122</b>
5.4.1	Introdução.....	122
5.4.1.1	Método areométrico.....	123
5.4.1.2	Método do sensor de ondas acústicas.....	123
5.4.1.3	Comparação dos métodos .....	124
5.4.2	Conclusões .....	126
<b>5.5</b>	<b>Análise quantitativa de uma mistura de etanol-glicerol em solução.....</b>	<b>126</b>
5.5.1	Introdução.....	126
5.5.2	Quantificação de misturas de etanol-glicerol através da monitorização da frequência à impedância mínima .....	126
5.5.3	Conclusões .....	130
<b>5.6</b>	<b>Referências.....</b>	<b>130</b>

## **6 - Cerâmicas piezoelétricas de PZT vs. cristais piezoelétricos de quartzo**

	.....	<b>133</b>
<b>6.1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>135</b>
<b>6.2</b>	<b>Rugosidade das superfícies .....</b>	<b>135</b>
6.2.1	Introdução.....	135
6.2.1.1	Rugosidade da superfície do cristal piezoelétrico de quartzo polido .	137
6.2.1.2	Rugosidade da superfície do cristal piezoelétrico de quartzo não polido .....	138
6.2.1.3	Rugosidade da superfície da cerâmica piezoelétrica Nb-Mn-PZT .....	139

---

6.2.3 Conclusões .....	140
<b>6.3 Sensores de massa baseados em cerâmicas piezoelétricas de PZT.....</b>	<b>141</b>
6.3.1 Introdução.....	141
6.3.2 Detecção da frutose em solução .....	144
6.3.3 Detecção da s-butilamina em meio gasoso .....	145
6.3.4 Conclusões .....	146
<b>6.4 Comparação do desempenho analítico em meio líquido: cristais piezoelétricos de quartzo vs. cerâmica piezoelétrica de PZT.....</b>	<b>146</b>
6.4.1 Introdução.....	146
6.4.2 Parâmetros do circuito equivalente para o cristal de quartzo polido .....	147
6.4.3 Parâmetros do circuito equivalente para o cristal de quartzo não polido...	150
6.4.4 Parâmetros do circuito equivalente para a cerâmica de Nb-Mn-PZT.....	153
6.4.5 Comparação e discussão dos factores de qualidade .....	155
6.4.6 Análise da frutose em solução através da monitorização de frequências...	157
6.4.6 Conclusões .....	159
<b>6.5 Comparação do desempenho analítico em meio gasoso: cristais piezoelétricos de quartzo vs. cerâmica piezoelétrica de PZT.....</b>	<b>161</b>
6.5.1 Introdução.....	161
6.5.2 Parâmetros do circuito equivalente para o cristal de quartzo polido .....	161
6.5.3 Parâmetros do circuito equivalente para o cristal de quartzo não polido...	163
6.5.4 Parâmetros do circuito equivalente para a cerâmica de Nb-Mn-PZT.....	164
6.5.5 Análise da s-butilamina em meio gasoso através da monitorização de frequências .....	166
6.5.6 Método do oscilador .....	170
6.5.7 Conclusões .....	171
<b>6.6 Referências.....</b>	<b>173</b>
<b><u>7 – Conclusão geral.....</u></b>	<b><u>175</u></b>





## **Índice de tabelas**



<b>Tabela 1.1</b>	Aplicações das cerâmicas e/ou compósitos piezoelétricos.....	18
<b>Tabela 1.2</b>	Classificação dos sensores de acordo com o seu modo de transdução....	20
<b>Tabela 1.3</b>	Métodos de monitorização de um sensor de massa piezoelétrico.....	23
<b>Tabela 1.4</b>	Propriedades dos materiais cerâmicos.....	38
<b>Tabela 1.5</b>	Comparação dos materiais piezoelétricos: quartzo e cerâmicas.....	40
<b>Tabela 2.1</b>	Iões substituintes mais comuns nas cerâmicas de PZT.....	55
<b>Tabela 2.2</b>	Composição química das cerâmicas fabricadas .....	58
<b>Tabela 3.1</b>	Condições de fabrico dos discos cerâmicos e características físicas.....	72
<b>Tabela 3.2</b>	Características eléctricas das cerâmicas .....	84
<b>Tabela 5.1</b>	Parâmetros do circuito equivalente para um cristal de quartzo polido fora da célula, dentro da célula vazia e dentro da célula de líquidos com passagem de água Milli-Q .....	106
<b>Tabela 5.2</b>	Coeficientes de correlação para os dados referentes aos três álcoois ...	110
<b>Tabela 5.3</b>	Decréscimo de frequências para soluções de etanol, frutose e glicerol, com a correspondente raiz quadrada do produto da densidade e viscosidade relativa .....	112
<b>Tabela 5.4</b>	Declive e coeficientes de correlação referentes ao etanol .....	114
<b>Tabela 5.5</b>	Declive e coeficientes de correlação referentes à frutose.....	115
<b>Tabela 5.6</b>	Decréscimo de frequência observado para soluções de igual densidade (1,03) de frutose e glicerol: três réplicas .....	118
<b>Tabela 5.7</b>	Deslocamentos de $f_s$ , $f_p$ e $f_n$ com o aumento da viscosidade da solução .....	119

---

<b>Tabela 5.8</b> Decréscimo de frequência observado para soluções de etanol, frutose e glicerol de igual viscosidade (1,25): três réplicas.....	120
<b>Tabela 5.9</b> Deslocamentos de $f_s$ , $f_p$ e $f_n$ com o aumento da densidade da solução	121
<b>Tabela 5.10</b> Vinhos analisados .....	122
<b>Tabela 5.11</b> Valores de etanol obtidos pelos dois métodos.....	124
<b>Tabela 5.12</b> Resultados da quantificação do etanol para cinco vinhos .....	125
<b>Tabela 5.13</b> Coeficientes de correlação dos dados referentes às diferentes soluções de etanol com glicerol.....	129
<b>Tabela 5.14</b> Sensibilidade ao etanol e ao glicerol para três cristais de quartzo polidos .....	130
<b>Tabela 6.1</b> Valores de $R_a$ para o cristal piezoelétrico de quartzo polido: três réplicas e média .....	138
<b>Tabela 6.2</b> Valores de $R_a$ para o cristal piezoelétrico de quartzo não polido: três réplicas e média .....	139
<b>Tabela 6.3</b> Valores de $R_a$ para a cerâmica piezoelétrica Nb-Mn-PZT: três réplicas e média .....	140
<b>Tabela 6.4</b> Análise da frutose em solução com sensores de massa baseados nas cerâmicas de PZT .....	144
<b>Tabela 6.5</b> Análise de s-butilamina em meio gasoso com sensores de massa baseados em cerâmicas de PZT .....	145
<b>Tabela 6.6</b> Parâmetros do circuito eléctrico equivalente, variações dos parâmetros e factor de qualidade, para o cristal de quartzo polido na presença de soluções de frutose .....	148
<b>Tabela 6.7</b> Parâmetros do circuito eléctrico equivalente, variações dos parâmetros e factor de qualidade, para o cristal de quartzo não polido na presença de soluções de frutose .....	151

**Tabela 6.8** Parâmetros do circuito eléctrico equivalente, variações dos parâmetros e factor de qualidade, para a cerâmica de PZT na presença de soluções de frutose.....153

**Tabela 6.9** Parâmetros do circuito eléctrico equivalente e variação dos parâmetros para o cristal de quartzo polido na presença da s-butilamina em meio gasoso.....162

**Tabela 6.10** Parâmetros do circuito eléctrico equivalente e variação dos parâmetros para o cristal de quartzo não polido na presença da s-butilamina em meio gasoso .....163

**Tabela 6.11** Parâmetros do circuito eléctrico equivalente e variação dos parâmetros para a cerâmica de PZT na presença da s-butilamina em meio gasoso .....164

**Tabela 6.12** Declive das rectas das figuras 6.20, 6.21, 6.22 e 6.23.....169

**Tabela 6.13** Correlação linear das rectas das figuras 6.20, 6.21, 6.22 e 6.23.....169



## Índice de figuras





---

<b>Figura 1.1</b> Efeito directo (a) e o efeito inverso (b) da piezoelectricidade.....	11
<b>Figura 1.2</b> Eixos de referência um elemento polarizado .....	12
<b>Figura 1.3</b> Subdivisão dos materiais piezoelétricos em função da simetria da rede cristalina .....	13
<b>Figura 1.4</b> Efeito piezoelétrico no quartzo.....	14
<b>Figura 1.5</b> a) Estructura cristalina do quartzo com representação dos eixos coordenados, b) orientação do corte AT e c) orientação do corte BT.....	15
<b>Figura 1.6</b> Célula unitária de uma perovskite: a) cúbica centro-simétrica e b) tetragonal .....	16
<b>Figura 1.7</b> Diagrama de fases da solução sólida de $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ .....	17
<b>Figura 1.8</b> Caracterização do modo de propagação de uma onda acústica num material piezoelétrico. A figura inferior de cada coluna representa o movimento da onda .....	21
<b>Figura 1.9</b> Modelo do circuito eléctrico equivalente segundo Butterworth-Van Dyke: a) $R_m$ – resistência, $C_m$ e $C$ – condensadores, $L_m$ – bobine, b) impedância dos elementos do circuito.....	24
<b>Figura 1.10</b> Impedância e fase em função da frequência, para um cristal de quartzo de 9 MHz .....	26
<b>Figura 1.11</b> Cristal piezoelétrico de quartzo com eléctrodos.....	28
<b>Figura 1.12</b> Modo de cisalhamento para um cristal de quartzo de corte AT .....	28
<b>Figura 1.13</b> Modo de cisalhamento em espessura (TSM) para um cristal de quartzo de corte AT, em meio líquido .....	31

---

<b>Figura 2.1</b> Alteração dimensional da cerâmica, exagerada para melhor visualização, como resultado da polarização: a) antes da polarização, b) após polarização .....	52
<b>Figura 2.2</b> Curva de histerese de um ferroeléctrico: polarização em função do campo eléctrico: P – polarização, E – campo eléctrico aplicado, $P_s$ – polarização espontânea, $P_r$ – polarização remanescente, $E_c$ – campo coercivo .....	53
<b>Figura 2.3</b> Esquema do processo de fabrico das cerâmicas .....	57
<b>Figura 2.4</b> Esquema da prensagem uniaxial, com molde cilíndrico.....	63
<b>Figura 2.5</b> Esquema do forno de sinterização .....	64
<b>Figura 2.6</b> Representação da cerâmica com eléctrodos: a) perfil em espessura, b) face da cerâmica .....	66
<b>Figura 3.1</b> SEM por fractura de superfície das cerâmicas sinterizadas com o respectivo tempo e temperatura de sinterização: a) PZT, 1% excesso de PbO, 2h/1200°C, b) Sr-PZT, 1% excesso PbO, 2h/1200°C, c) Mn-PZT, 1% excesso de PbO, 2h/1150°C, d) Mn-PZT, 5% excesso PbO, 2h/1200°C, e) Nb-Mn-PZT, 1% excesso de PbO, 2h/1150°C, f) Nb-Mn-PZT, 5% excesso PbO, 2h/1200°C .....	76
<b>Figura 3.2</b> Espectro de raios-X dos pós da piezocerâmica 841 preparados por reacção no estado sólido. ....	77
<b>Figura 3.3</b> Espectro de raios-X dos pós da cerâmica de PZT preparada por reacção no estado sólido.....	78
<b>Figura 3.4</b> $d_{33}$ para a Nb-Mn-PZT seis em função do tempo de polarização .....	80
<b>Figura 3.5</b> Representação gráfica do factor de acoplamento piezoeléctrico em função de $(f_p - f_s)/f_s$ .....	82
<b>Figura 4.1</b> Analisador de redes/impedâncias HP4395A com um adaptador de teste de impedâncias HP4361A .....	90

- Figura 4.2** Montagem experimental utilizada na análise de líquidos: a) analisador de redes/impedância HP4395A, b) célula de perspex contendo o sensor, c) manómetro, d) azoto, e) garrafa contendo água milli-Q, f) garrafa contendo a solução, g) banho termostatizado, h) saída do líquido ..... 91
- Figura 4.3** Célula usada na detecção analítica em meio líquido: a) entrada do líquido, b) saída do líquido, c) o-rings, d) líquido, e) sensor piezoeléctrico (a cinzento), d) corpo da célula em perspex, g) abertura para o exterior... 92
- Figura 4.4** Montagem experimental utilizada na análise de gases: a) analisador de redes/impedâncias HP4395A, b) célula de vidro contendo o sensor, c) porta de injeção, d) rotâmetro, e) saída do fluxo de gás, f) entrada de azoto..... 94
- Figura 4.5** Esquema do circuito oscilador utilizado: R1, R2, R6, R8, R9, R10 resistências; R3, R7 – potenciómetro 9640 64W 10k-k; R4 - potenciómetro 9714 64W 10k-k; R5 - potenciómetro 9723 64W 10k-k; C1 – condensador de placas paralelas 506; C2 – condensador de placas paralelas 331; C3 –condensador electrolítico; D1 – Diodo; U1 – PLL; JP1, JP2, SW1, SW2 – fichas do tipo molex; C4046 – Chip PLL 4046 ..... 95
- Figura 4.6** Esquema de montagem para a detecção da s-butilamina pelo método do oscilador ..... 96
- Figura 4.7** Esquema de montagem da destilação fraccionada utilizada no método areométrico: a) manta de aquecimento, b) balão de 500 mL com reguladores de ebulição, c) coluna de fraccionamento, d) condensador em contra-corrente, e) balão de recolha de 200 mL, f ) banho de gelo ..... 98
- Figura 5.1** Impedância de um cristal de quartzo polido em função da frequência, fora da célula de líquidos, dentro da célula de líquidos vazia e dentro da célula de líquidos com passagem de água Milli-Q..... 104
- Figura 5.2** Fase da impedância de um cristal de quartzo polido em função da frequência, fora da célula de líquidos, dentro da célula de líquidos vazia e dentro da célula de líquidos com passagem de água Milli-Q ..... 105

---

<b>Figura 5.3</b> Decréscimo da frequência de ressonância em série em função da concentração das soluções, para um cristal de quartzo, polido, de 9 MHz .....	108
<b>Figura 5.4</b> Decréscimo de $f_n$ em função da concentração de álcool em solução.....	110
<b>Figura 5.5</b> Decréscimo da frequência em função da concentração de etanol em solução .....	113
<b>Figura 5.6</b> Decréscimo da frequência em função da concentração de etanol em solução .....	114
<b>Figura 5.7</b> Decréscimo da frequência em função da concentração de frutose em solução .....	115
<b>Figura 5.8</b> Decréscimo de frequência em função da concentração de glicerol em solução .....	116
<b>Figura 5.9</b> Impedância e fase da impedância em função da frequência para a água Milli-Q e para as soluções de frutose e de glicerol, com a mesma densidade (1,03) .....	119
<b>Figura 5.10</b> Decréscimo da frequência à impedância mínima em função da concentração de etanol .....	123
<b>Figura 5.12</b> Decréscimo da frequência à impedância mínima em função da concentração de etanol .....	127
<b>Figura 5.13</b> Decréscimo da frequência à impedância mínima em função da concentração de glicerol .....	127
<b>Figura 5.14</b> Decréscimo da frequência à impedância mínima em função da concentração de glicerol, para seis concentrações de etanol.....	128
<b>Figura 6.1</b> Perfil da rugosidade da superfície do cristal piezoelétrico de quartzo polido .....	137

---

<b>Figura 6.2</b> Perfil da rugosidade da superfície do cristal piezoelétrico de quartzo não polido .....	138
<b>Figura 6.3</b> Perfil da rugosidade da superfície da cerâmica piezoelétrica Nb-Mn-PZT .....	139
<b>Figura 6.4</b> Impedância em função da frequência para um disco cerâmico de PZT, desde 100 kHz a 500 MHz .....	141
<b>Figura 6.5</b> Impedância e fase em função da frequência para um disco cerâmico de PZT, desde 3 MHz a 5 MHz .....	142
<b>Figura 6.6</b> Impedância e fase em função da frequência para um disco cerâmico de PZT, desde 1 kHz a 1 MHz .....	143
<b>Figura 6.7</b> Resistência (a) e indutância corrigida (b) em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, para um cristal piezoelétrico de quartzo polido, na presença de soluções de frutose.....	149
<b>Figura 6.8</b> Factor de qualidade em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, para um cristal piezoelétrico de quartzo polido, na presença de soluções de frutose.....	150
<b>Figura 6.9</b> Resistência (a) e indutância corrigida (b) em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade para um cristal piezoelétrico de quartzo não polido na presença de soluções de frutose.....	152
<b>Figura 6.10</b> Factor de qualidade em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, para um cristal piezoelétrico de quartzo polido, na presença de soluções de frutose .....	152
<b>Figura 6.11</b> Resistência (a) e indutância corrigida (b) em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade para uma cerâmica piezoelétrica de Nb-Mn-PZT na presença de soluções de frutose .....	154
<b>Figura 6.12</b> Factor de qualidade em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, para uma cerâmica piezoelétrica de Nb-Mn-PZT, na presença de soluções de frutose .....	155

---

<b>Figura 6.13</b> Impedância em função da frequência para a cerâmica piezoelétrica de Nb-Mn-PZT (a) e para o cristal piezoelétrico de quartzo polido (b) ....	156
<b>Figura 6.14</b> Decréscimo de $f_n$ em função da concentração de frutose em solução . .....	157
<b>Figura 6.15</b> Decréscimo de $f_m$ em função da concentração da frutose em solução .....	158
<b>Figura 6.16</b> Decréscimo de $f_s$ e $f_p$ em função da concentração da frutose em solução, para o cristal de quartzo polido e não polido .....	159
<b>Figura 6.17</b> Resistência (a) e indutância (b) em função do volume de amina injectado em meio gasoso, para um cristal de quartzo polido .....	162
<b>Figura 6.18</b> Resistência (a) e indutância (b) em função do volume de amina injectado em meio gasoso, para um cristal de quartzo não polido ....	164
<b>Figura 6.19</b> Resistência (a) e indutância (b) em função do volume de amina injectado em meio gasoso, para uma cerâmica de Nb-Mn-PZT.....	165
<b>Figura 6.20</b> Decréscimo de $f_n$ em função do volume de s-butilamina .....	166
<b>Figura 6.21</b> Decréscimo de $f_m$ em função do volume de s-butilamina .....	167
<b>Figura 6.22</b> Decréscimo de $f_s$ em função do volume de s-butilamina .....	168
<b>Figura 6.23</b> Decréscimo de $f_p$ em função do volume de s-butilamina .....	168
<b>Figura 6.24</b> Decréscimo da frequência de ressonância em série em função do volume de s-butilamina, usando o método do oscilador .....	170

## **Objectivo da dissertação**





Os sensores de massa baseados em microbalanças de cristais piezoelétricos devem o seu reconhecimento à elevada sensibilidade e estabilidade que apresentam e aos baixos custos de produção. Nestes sensores, o quartzo tem tido um papel predominante como o substrato piezoelétrico mais utilizado. Com este trabalho de investigação pretendeu-se explorar o uso de uma cerâmica piezoelétrica como substrato para sensores de massa e comparar o seu desempenho em relação aos cristais de quartzo. Pretendeu-se com a utilização de um novo material, não só desenvolver novos sensores adaptados a cada funcionalidade, como obter um conhecimento mais profundo do funcionamento das microbalanças.

A primeira etapa deste trabalho, e de todo a mais importante, consistia no fabrico das cerâmicas e na sua adaptação à utilização em sensores de massa. Paralelamente pretendia estudar-se o desempenho das microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo em meio líquido, com o intuito de conhecer a fundo o seu modo de funcionamento e os cuidados a ter na utilização de um material piezoelétrico comercial, que à partida dá garantia de poder ser utilizado em sensores químicos, para mais tarde se poder avaliar correctamente o desempenho das cerâmicas fabricadas.

Utilizando o método passivo de monitorização de frequências de um sensor de massa, pretendeu-se utilizar e explorar este método, de forma a adquirir-se novos conhecimentos ao nível do comportamento das frequências de oscilação do sensor e de outros parâmetros, que até há poucos anos atrás não eram possíveis de monitorizar, esperando deste modo poder aplicar os conhecimentos adquiridos no desenvolvimento de um novo método de quantificação de etanol em vinhos. Para tal pretendia-se monitorizar as características eléctricas dos sensores, através das frequências à impedância máxima e mínima, das frequências à fase zero, dos parâmetros do circuito eléctrico equivalente, assim como a determinação do coeficiente de acoplamento electromecânico, do factor de qualidade entre outros, que levariam à caracterização completa do sensor pelo método de análise de rede. Esperava-se por fim comparar os desempenhos dos sensores de massa em estudo, nomeadamente das microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo e dos sensores de massa baseados em cerâmicas piezoelétricas de PZT, na detecção de compostos químicos em meio gasoso e em meio líquido.



## **1. Piezoelectricidade, materiais piezoelétricos e sensores de massa**



## 1.1 Piezolectricidade

### 1.1.1 Definição e história da piezolectricidade

A palavra *piezo*, que deriva da língua grega, significa pressionar, sendo a piezolectricidade definida como a capacidade de um material produzir electricidade através da aplicação externa de uma pressão mecânica.

A piezolectricidade é uma propriedade apresentada por um determinado grupo de materiais, descoberta em 1880 por Pierre e Jacques Curie, durante o estudo realizado sobre os efeitos da pressão mecânica no aparecimento de cargas eléctricas em cristais, tais como o quartzo, a turmalina e o sal de Rochelle (tartarato duplo de sódio e potássio) entre outros [1,2]. A designação de *piezolectricidade* apenas foi sugerida um ano mais tarde, em 1981, por W. Henkel [1,2]. Nesse mesmo ano, Lippmann deduziu matematicamente a existência do efeito inverso ou recíproco para a piezolectricidade baseando-se nos princípios fundamentais da termodinâmica. A confirmação experimental do efeito inverso apareceu rapidamente em 1881 com o trabalho dos irmãos Curie [2]. Estes comprovaram a reversibilidade completa das deformações mecânico-electro-elásticas nos materiais piezoeléctricos e apresentaram algumas aplicações laboratoriais que, partindo do efeito piezoeléctrico, mediam tensões e altas voltagens usando um *manómetro de quartzo* ou um *electrómetro de quartzo*. Nas décadas seguintes, investigações por parte da comunidade científica na Europa culminaram com a publicação do trabalho de Voigt em 1890 [2]. No seu trabalho, Voigt descreveu as complexas relações electromecânicas nos cristais piezoeléctricos, tornando-se rapidamente numa importante referência para todos os investigadores na área da piezolectricidade.

Devido à complexidade da piezolectricidade, foram necessários vários anos até que fossem conhecidas aplicações práticas baseadas no efeito piezoeléctrico. Durante a 1ª Grande Guerra, Langevin [3] desenvolveu um transdutor ultra-sónico piezoeléctrico a partir de um conjunto de cristais de quartzo de reduzida espessura colados a duas placas de aço. Aplicando o *efeito directo* e o *efeito inverso* na emissão e detecção de ondas sonoras subaquáticas iniciou uma nova área de pesquisa no campo das aplicações piezoeléctricas: aplicações ultra-sónicas e hidroacústicas.

Por volta de 1919, A. Nicholson e W. Cady incidiram as suas investigações nas propriedades de piezocristais tais como o sal de Rochelle, que foi vastamente estudado por ser um material de ocorrência natural e que permitia a obtenção de grandes cristais únicos, com excelente qualidade óptica. Como contrapartida era solúvel em água, o que levou ao seu abandono nos anos posteriores. O estudo das propriedades dos piezocristais, para frequências perto da frequência de ressonância, levou ao desenvolvimento de osciladores piezoelétricos, sendo atribuída a Nicholson a invenção do primeiro oscilador piezoelétrico [3]. Em 1919, Cady demonstrou como associar um cristal de quartzo a um oscilador elétrico e como estabilizar a frequência deste. É geralmente aceite que Cady foi o primeiro a usar o quartzo para controlar a frequência de um circuito oscilador [3]. Na mesma altura, vários investigadores, nomeadamente, Butterworth, Van Dyke, Dye e Mason debruçaram-se sobre o cristal oscilador em termos dos parâmetros mecânicos e elétricos do circuito equivalente [2]. Em 1925, Van Dyke, colega de Cady, demonstrou que um oscilador piezoelétrico com eléctrodos é electricamente equivalente a um circuito oscilador RCL em paralelo com um condensador. Estes estudos permitiram uma melhor compreensão da utilização de um cristal em filtros e osciladores e levou ao desenvolvimento da aplicação do quartzo como oscilador na área da electrónica [3].

O quartzo, que foi intensivamente estudado devido à sua ocorrência natural e às suas características piezoelétricas, foi responsável por uma grande revolução na área da electrónica. Em 1927, W.A. Marrison [2] trabalhando para os "Bell Telephone Laboratoires" descobriu que o cristal de quartzo podia apresentar compensações de temperatura. Este resultado foi mais tarde estudado por Koga, no Japão, Bechmann e Sraubel, na Alemanha, e Lack, Willard e Fair, nos Estados Unidos, que, independentemente, descobriram em 1934 os cortes AT e BT dos cristais [3]. Os cortes AT e BT são referentes à orientação do substrato em relação à estrutura do cristal. Nos anos seguintes outros cortes cristalográficos foram sendo apresentados tais como CT, DT, ET, FT e GT.

Dos materiais piezoelétricos naturais, o quartzo foi o que mais se destacou, sendo ainda hoje utilizado e investigado, mas a pesquisa de novos materiais piezoelétricos foi sempre evoluindo ao longo dos anos.

Por volta de 1921, Valasek [4,5] descobriu o efeito ferroelétrico no sal de Rochelle. Os materiais ferroelétricos, considerados um subgrupo dos materiais piezoelétricos, apresentam uma polarização espontânea que pode ser reorientada através da aplicação de um campo elétrico de corrente alterna. Este efeito é válido até uma determinada temperatura de transição designada por temperatura de Curie ( $T_c$ ). Acima de  $T_c$  o material não exhibe ferroelectricidade. Ao arrefecer abaixo de  $T_c$ , dá-se uma mudança de fase e o material passa a ser ferroelétrico. Todos os materiais ferroelétricos são piezoelétricos, mas o contrário não se verifica. Estes materiais apresentam constantes dielétricas  $10^3$  vezes maiores do que os materiais dielétricos mais comuns. Em 1935, Bush e Scherrer, descobriram a existência da piezoelétricidade num outro material pertencente à classe dos cristais únicos tal como o quartzo: o di-hidrogeno fosfato de potássio (KDP).

A 2ª Guerra Mundial veio aumentar a procura de novos materiais para aplicações com fins militares, tendo-se esta procura expandido até aos Estados Unidos da América, União Soviética e Japão. Até então, os materiais piezoelétricos existentes, tais como o sal de Rochelle, o KDP, a turmalina, o quartzo, apresentavam um desempenho limitado quanto às suas constantes piezoelétricas, que não os favoreciam comercialmente. Entre 1942 e 1944, dá-se a descoberta pelos três países, de forma independente, do titanato de bário ( $BaTiO_3$ ), que apresentava uma constante dielétrica muito elevada, com uma magnitude duas vezes maior do que a conhecida até à altura [1,2]. O titanato de bário (BT) é iso-estrutural com o mineral perovesquite ( $CaTiO_3$ ), sendo por isso igualmente designado por perovesquite. Esta cerâmica revolucionou de tal modo a indústria dos materiais dielétricos que ainda hoje é considerado o material dielétrico base para condensadores cerâmicos.

No início dos anos 50, a descoberta de Jaffe *et al.* [6] veio impulsionar o mercado dos materiais piezoelétricos. Jaffe demonstrou que as soluções sólidas de titanato zirconato de chumbo ( $PZT^1$ ) apresentavam propriedades piezoelétricas muito elevadas num determinado intervalo de composição, tornando-se desde então materiais muito atractivos para as indústrias. As cerâmicas de PZT desempenharam um papel muito importante na evolução das aplicações piezoelétricas, uma vez que além das excelentes características piezoelétricas e dielétricas, permitiam a adição de dopantes de acordo com as propriedades finais desejadas.

---

<sup>1</sup> PZT é um acrónimo para titanato zirconato de chumbo, uma marca registrada por Vernitron Inc.



Apesar do BaTiO<sub>3</sub> (BT) ter sido descoberto primeiro, apresentava algumas limitações quando confrontado com o PZT. A baixa temperatura de Curie, de cerca de 120°C, limitava a sua utilização em transdutores de elevada energia. Por outro lado, o seu factor de acoplamento electromecânico ( $k$ ), uma medida da conversão de energia mecânica em energia eléctrica, de 0,35, foi facilmente suplantado pelo de 0,72 apresentado pelo PZT dopado com lantânio [1]. Os avanços da ciência levaram ao desenvolvimento da família do BT e do PZT, à ligação e compreensão entre a estrutura cristalina dos materiais e a actividade piezoeléctrica e à evolução das técnicas de dopagem com impurezas metálicas, de modo a obter propriedades específicas. Todos estes avanços contribuíram para estabelecer uma nova concepção para o desenvolvimento de aparelhos piezoeléctricos, baseando-se no fabrico de uma cerâmica para uma aplicação específica, e não o contrário, como se tinha verificado desde sempre.

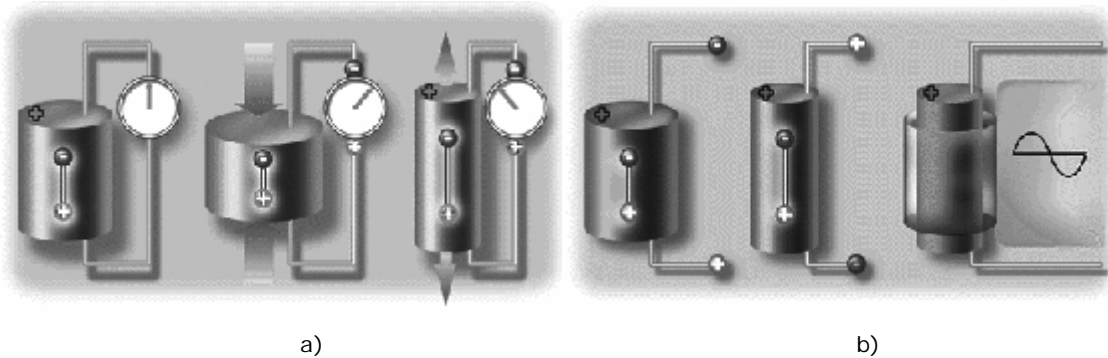
Por volta de 1969, Kawai [7] descobriu o efeito piezoeléctrico numa diferente classe de materiais, nos polímeros. O primeiro polímero piezoeléctrico, o PVDF, consiste em longas cadeias de (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, que além de serem piezoeléctricas depois de polarizadas, são também piroeléctricas, produzindo uma carga eléctrica em resposta a uma variação de temperatura. Estes polímeros manifestam a sua piezoelectricidade através dos átomos de flúor alinhados não simetricamente em cada monómero e apresentam uma excelente estabilidade, além de uma impedância acústica baixa que os torna muito atractivos para aparelhos de ultra-sons em medicina.

Esta sucessiva pesquisa de novos materiais piezoeléctricos, na procura de materiais cada vez mais adaptados a cada aplicação, tem fomentado uma grande investigação, tanto a nível académico, como a nível industrial, sendo uma área sempre actual e com vasto interesse.

### **1.1.2 Efeito directo e efeito inverso**

Qualquer corpo com massa possui uma certa frequência característica à qual oscila. Quando excitado a esta frequência de ressonância o corpo oscilará livremente com maior amplitude que a outras frequências. Os materiais piezoeléctricos comportam-se da mesma maneira e a medição de certas frequências distintas é utilizada como meio de avaliação das propriedades piezoeléctricas e elásticas dos materiais. O efeito piezoeléctrico, que ocorre neste tipo de materiais, é linear e reversível, sendo por isso

a intensidade da polarização dependente da intensidade da pressão mecânica exercida e vice-versa. Na figura 1.1 apresenta-se esquematizado o efeito piezoelétrico.



**Figura 1.1** Efeito directo (a) e o efeito inverso (b) da piezoelectricidade [8].

Designa-se por *efeito directo* a obtenção de um campo eléctrico devido à aplicação de uma tensão mecânica externa e por *efeito inverso* a deformação mecânica originada pela aplicação de uma tensão eléctrica externa. Estes efeitos podem ser expressos em termos de tensores [6]:

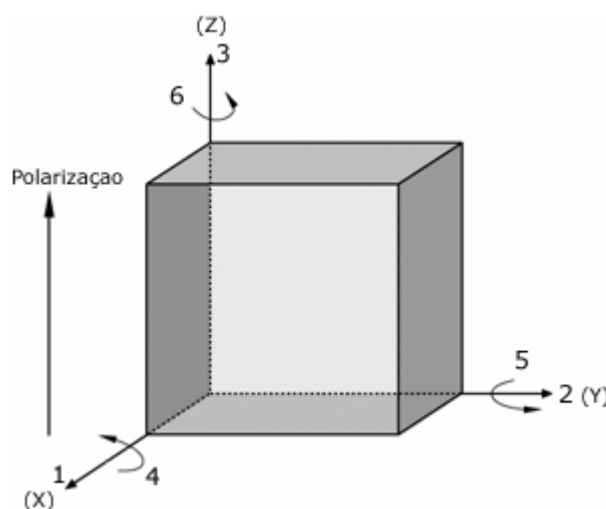
$$\text{efeito directo} \quad D = dE + e^T E \quad \text{Equação 1.1}$$

$$\text{efeito inverso} \quad S = s^E T + dE \quad \text{Equação 1.2}$$

onde  $D$  é o deslocamento eléctrico (considerado igual à polarização),  $T$  a tensão mecânica,  $E$  o campo eléctrico,  $S$  a deformação,  $d$  o coeficiente piezoelétrico,  $s$  o inverso do módulo de Young e  $e$  a constante dieléctrica (permitividade). A aplicação de um potencial eléctrico externo a um material piezoelétrico produz uma tensão mecânica interna. A aplicação de um campo eléctrico oscilante, vai induzir o aparecimento de uma onda acústica que se propaga através do material [9].

### 1.1.3 Nomenclatura convencional

Uma vez que as equações que descrevem o *efeito directo* e o *efeito inverso*, assim como as constantes que caracterizam estes materiais, estão relacionadas com as diferentes orientações do material, torna-se necessário dar alguma atenção à nomenclatura usada. Convencionalmente utilizam-se índices que definem a orientação, como descrito na figura 1.2.



**Figura 1.2** Eixos de referência de um elemento polarizado.

A direcção 3 é considerada como o eixo de polarização. Os efeitos de corte, também designados por cisalhamento, são geralmente representados pelos índices 4, 5 e 6.

## 1.2 Materiais piezoeléctricos

### 1.2.1 Introdução

Em geral, todos os materiais sólidos podem ser inseridos numa de três categorias principais: os metais, os orgânicos e os inorgânicos<sup>2</sup>. Do mesmo modo, os materiais inorgânicos podem ser divididos em três subcategorias, nomeadamente, os vidros, os cristais únicos e as cerâmicas. Esta divisão é regida pelas propriedades microscópicas e macroscópicas de cada estrutura.

---

<sup>2</sup> A palavra inorgânicos é utilizada no sentido de sólidos policristalinos.

Os vidros apresentam uma natureza amorfa, ou seja, falta de estrutura interna de longo alcance, enquanto que os cristais únicos são caracterizados por uma estrutura interna ordenada. As cerâmicas por sua vez, são caracterizadas por agregados de cristalites (cristais únicos com menos de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro) aleatoriamente orientados e intimamente ligados, formando um só sólido. Neste trabalho serão apenas estudados os cristais únicos, mais concretamente os cristais de quartzo, e as cerâmicas piezoelétricas, cingindo-nos neste caso ao titanato zirconato de chumbo (PZT).

### 1.2.2 Cristais únicos: cristais de quartzo

Os cristais únicos podem ser classificados em 32 classes de acordo com os seus elementos de simetria a nível cristalográfico. Destas 32 classes, 21 não possuem centro de simetria, uma das condições exigidas para a existência de piezoelétricidade. Destas 21 apenas 20 são piezoelétricas [1,6]. A figura 1.3 apresenta a classificação dos materiais em função da simetria da rede cristalina. Das 20 classes piezoelétricas, apenas 10 são piroelétricas, sendo a piroelétricidade uma propriedade caracterizada pela polarização permanente do material, para um determinado intervalo de temperatura. Exemplos destes materiais piroelétricos são a turmalina e a wurzite, também designados por materiais polares, devido à existência de um único eixo polar na rede cristalina.

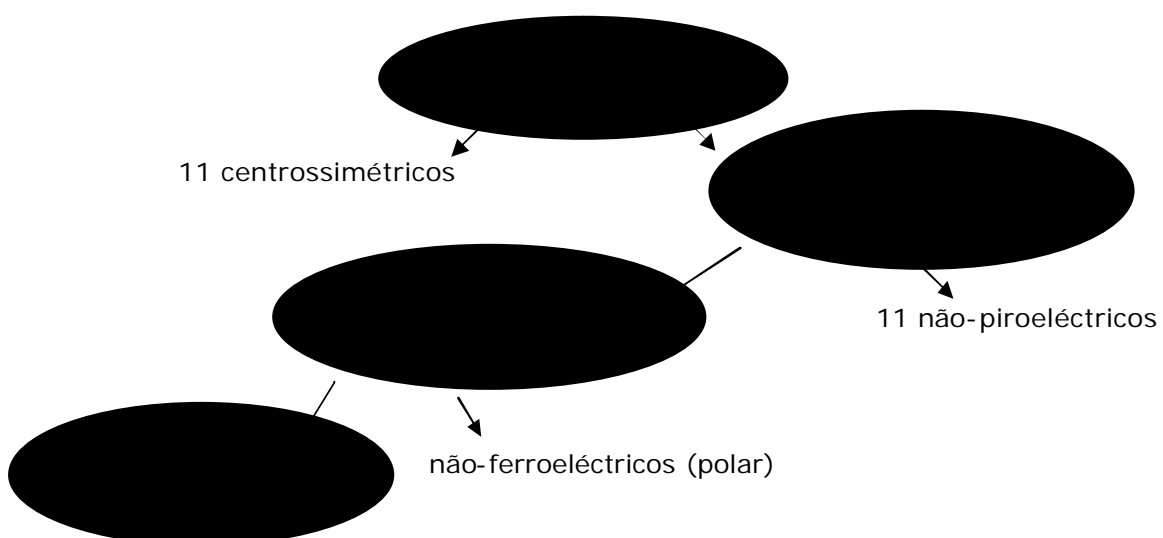
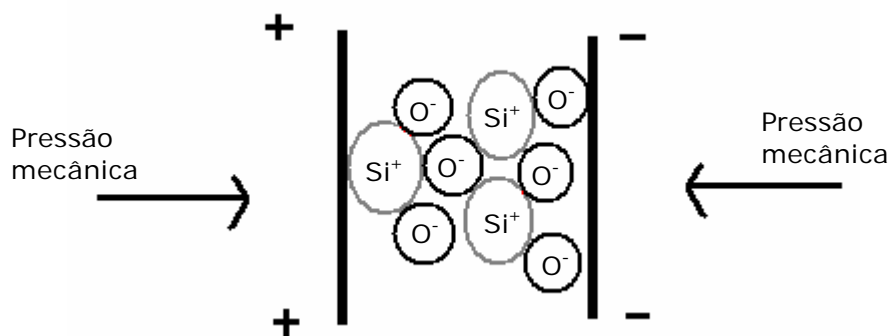


Figura 1.3 Subdivisão dos materiais piezoelétricos em função da simetria da rede cristalina [5].

O quartzo alfa ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) é o cristal piezoelétrico mais comum [10] devido às suas características, tais como ser inerte, insolúvel em água e resistir termicamente até  $579^\circ\text{C}$  ( $T_c$ ) sem alteração das suas propriedades piezoelétricas. Além disso o quartzo apresenta um excelente factor de qualidade (Q), sendo Q a razão entre a energia armazenada e a energia perdida por ciclo, durante a oscilação, que garante a estabilidade da frequência. Quando uma pressão mecânica deforma a rede cristalina, figura 1.4, o centro das cargas positivas e negativas desloca-se, dando-se o aparecimento de cargas à superfície.

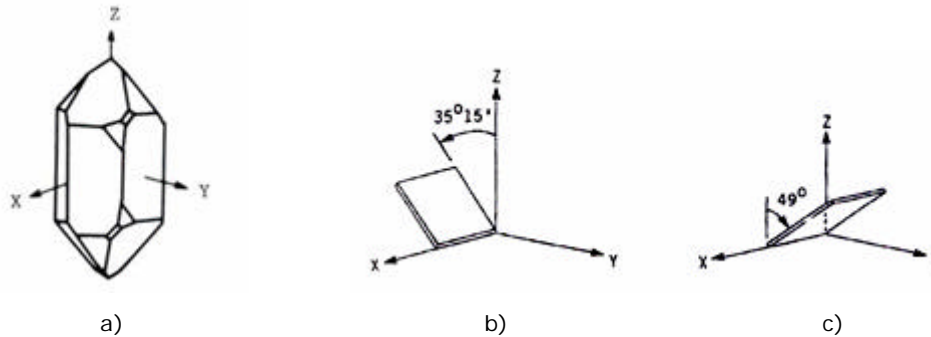


**Figura 1.4** Efeito piezoelétrico no quartzo.

Apercebemo-nos da importância da não-simetria do cristal se pensarmos que a aplicação de uma pressão homogênea num cristal com centro de simetria iria originar uma distribuição simétrica de cargas, não havendo produção de um dipolo elétrico, como exigido pelo efeito piezoelétrico.

A estrutura cristalográfica do quartzo pode ser representada por um sistema de coordenadas, como se mostra na figura 1.5a. A anisotropia do cristal único de quartzo permite o corte do cristal em determinados ângulos. A escolha do eixo e do ângulo de corte determina as propriedades físicas e elétricas do quartzo como oscilador. Geralmente são utilizados dois ângulos específicos que apresentam coeficientes de temperatura zero, nomeadamente o corte AT e o corte BT, em relação ao eixo dos z. O corte AT apresenta um coeficiente de temperatura superior ao corte BT assim como uma maior sensibilidade à massa. Neste trabalho será apenas referenciado o uso de cristais de quartzo de corte AT, figura 1.5b, que apresentam um ângulo de corte de  $35^\circ 15'$  em relação ao eixo dos z [11] e que tem um coeficiente de temperatura zero para a temperatura igual a  $25^\circ\text{C}$ , o que permite trabalhar com frequências muito estáveis à temperatura ambiente [12]. A orientação do corte dos cristais é controlada

por difracção de raios-x, sendo necessário para algumas aplicações obter uma precisão de vários segundos de ângulo.



**Figura 1.5** a) Estrutura cristalina do quartzo com representação dos eixos coordenados [2], b) orientação do corte AT e c) orientação do corte BT [9].

### 1.2.2.1 Aplicações dos cristais de quartzo

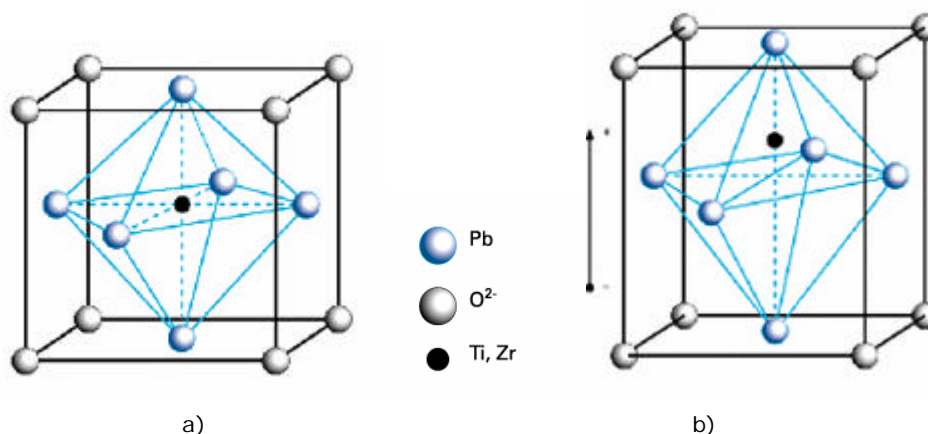
A excelente estabilidade da frequência de vibração dos cristais de quartzo tem levado à sua intensa aplicação no controlo e filtragem de frequências. Todos os sistemas modernos de comunicação (telefones, rádios, estações de TV, controlo de tráfego aéreo, etc.) são regulados por estes pequenos cristais, sendo também frequente a sua utilização em relógios, gravadores de vídeo, leitores de CD, computadores, modems, brinquedos, jogos e pacemakers, entre muitos outros [13].

### 1.2.3 Cerâmicas: titanato zirconato de chumbo (PZT)

As cerâmicas englobam um grande conjunto de materiais policristalinos, sendo aqui salientada a cerâmica piezoelétrica de PZT.

A abordagem à piezoelétricidade nas cerâmicas não pode ser igual à dos cristais únicos, uma vez que as cerâmicas são um agregado de pequenas cristalites, aleatoriamente orientadas, que no seu conjunto, tornam a cerâmica inactiva, sem actividade piezoelétrica. Estas cristalites podem sofrer um alinhamento forçado, através da aplicação de um campo eléctrico, processo designado por polarização, de modo que a maioria das cristalites fica orientada na mesma direcção e a cerâmica torna-se polarizada.

Para entender-se o conceito de piezoelectricidade é necessário recorrer-se à estrutura interna da cerâmica piezoelétrica. Os compostos da família  $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$ , onde  $\text{B}'$  representa um catião de pequena valência e  $\text{B}''$  representa um catião de elevada valência, e de fórmula química geral  $\text{ABO}_3$ , cristalizam com estruturas do tipo perovskite. A figura 1.6a apresenta a célula unitária de uma perovskite, ou seja, representa a unidade mais pequena da rede cristalina que é representativa de toda a estrutura.



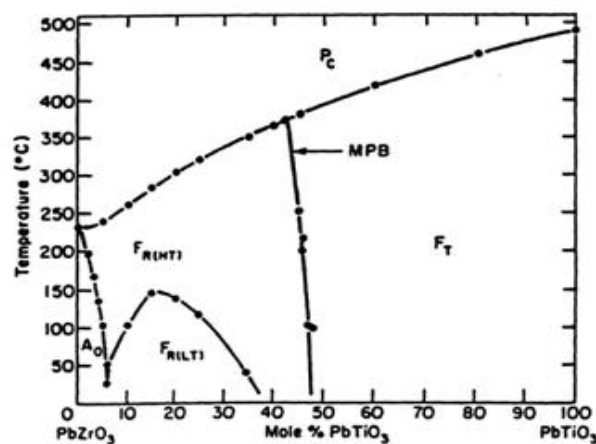
**Figura 1.6** Célula unitária de uma perovskite: a) cúbica centro-simétrica e b) tetragonal.

As cristalites de PZT são cúbicas centro-simétricas, como mostra a figura 1.6a. Esta estrutura é caracterizada por um empacotamento compacto cúbico de faces centradas dos aniões  $\text{O}^{2-}$  em conjunto com os catiões A (Pb), no qual os catiões B (Ti ou Zr), de menor raio iónico, ocupam os interstícios octaédricos. A rede tridimensional de octaedros  $\text{BO}_6$  partilha todos os seus vértices entre si, aparecendo os catiões B nos centros dos octaedros. Trata-se de uma estrutura isotrópica, que passa a tetragonal abaixo de  $T_c$ , como mostra a figura 1.6b, que é anisotrópica, o que se traduz na existência de piezoelectricidade.

O efeito piezoelétrico, neste caso, tem origem a nível microscópico, através da deslocação das cargas iónicas dentro da estrutura tetragonal da rede cristalina. Na ausência de pressão mecânica externa, a distribuição de cargas dentro da rede cristalina é simétrica e o momento dipolar eléctrico da rede é zero. Através da aplicação de um campo eléctrico forte, o PZT pode ser deformado até um máximo de 0,17%.

### 1.2.3.1 Região de transição morfotrópica

A figura 1.7 apresenta o diagrama de fases do composto cerâmico PZT. Para elevadas temperaturas, o PZT apresenta a estrutura cúbica da perovskite, que é paraelétrica. Ao arrefecer abaixo de  $T_c$ , a estrutura sofre uma transição de fase, originando uma fase tetragonal ou uma fase romboédrica, ambas ferroelétricas. Jaffe *et al.* [6] descobriram que para uma determinada composição de PZT, aproximadamente de  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.465}\text{Zr}_{0.535})\text{O}_3$ , era possível obter uma região em que as duas fases, tetragonal e romboédrica, se encontravam em igual quantidade. A esta região deu-se o nome de *região de transição morfotrópica* (Morphotropic Phase Boundary, MPB), devido à abrupta alteração estrutural na solução sólida, com a variação da composição, e encontra-se assinalada na figura 1.7. Jaffe observou igualmente que para esta região as constantes dielétricas e piezoelétricas do PZT apresentavam um comportamento anómalo, no qual a permitividade relativa e o factor de acoplamento electromecânico,  $k$ , apresentavam valores máximos.



**Figura 1.7** Diagrama de fases da solução sólida de  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  [6].

A linha de transição entre a forma tetragonal e a forma romboédrica, numa certa região de concentração, é quase independente da temperatura, como se pode observar pela figura 1.7. Segundo Jaffe, a existência destas duas fases ferroelétricas, que não é afectada grandemente pela temperatura, favorece as elevadas propriedades piezoelétricas obtidas, uma vez que aumenta a facilidade de reorientação dos domínios durante a polarização.



### 1.2.3.2 Aplicação das cerâmicas piezoeléctricas

Actualmente existe uma grande variedade de cerâmicas disponíveis no mercado, sendo possível adquirir estas cerâmicas a baixos custos e com as mais diversas propriedades e formas geométricas. Empresas como a Morgan Matroc, Sensor Technology Limited (BM Hi-Tech Division), PCB, Piezomechanik GmbH entre muitas outras, dedicam-se exclusivamente a desenvolver este tipo de materiais e a estudar as suas mais diversas aplicações, na procura de satisfazer um mercado cada vez mais exigente, não só a nível industrial e militar, como também a nível comercial. Na tabela 1.1 são referenciados exemplos das aplicações piezoeléctricas [14] mais comuns para estes materiais cerâmicos.

**Tabela 1.1** Aplicações das cerâmicas e/ou compostos piezoeléctricos.

<b>Aplicações militares</b>	Hidrofones, comunicações, detectores de profundidade, alvos.
<b>Automóveis</b>	Filtros de rádio, sensores de airbags, sensores de pressão dos pneus, alarmes, sensores de embate.
<b>Computadores</b>	Transformadores para notebooks, microactuadores para discos rígidos.
<b>Comercial</b>	Limpeza ultra-sónica, sensores sísmicos, osciladores de TV e rádio, sistemas de impressão, sistemas de alarme, sistemas de ignição, indicadores de nível, detectores piroeléctricos.
<b>Medicina</b>	Terapia ultra-sónica, bombas de insulina, vaporizadores, reguladores de fluxo, transdutores ultra-sónicos, detectores de batimento cardíaco.
<b>Diversos</b>	Telefones, detectores de fumo, fornos micro-ondas, alti-falantes, instrumentos musicais, luzes de segurança, isqueiros.

A procura de materiais piezoelctricos, cada vez mais especficos para determinado tipo de aplicaes, tem vindo a evoluir ao longo dos anos. O sucesso desta evoluo deve-se a facilidade com que os materiais piezoelctricos se adaptam a cada caso.

## **1.3 Sensores de massa**

### **1.3.1 Introduo**

De acordo com o *International Electrotechnical Committee* (IEC), "O sensor *o componente principal de uma cadeia de mediao que converte a varivel de entrada num sinal apropriado a mediao*" [15]. Esta definio revela-nos um conceito de sensor muito abrangente com que lidamos diariamente sem darmos conta. Um exemplo disso so os nossos cinco sentidos, os quais podemos comparar as capacidades de um sensor:

- ? Sensores pticos – **Viso**
- ? Sensores de gs – **Olfacto**
- ? Sensores de presso, temperatura, caudal, etc. – **Tacto**
- ? Sensores acsticos – **Audio**
- ? Sensores qumicos – **Paladar**

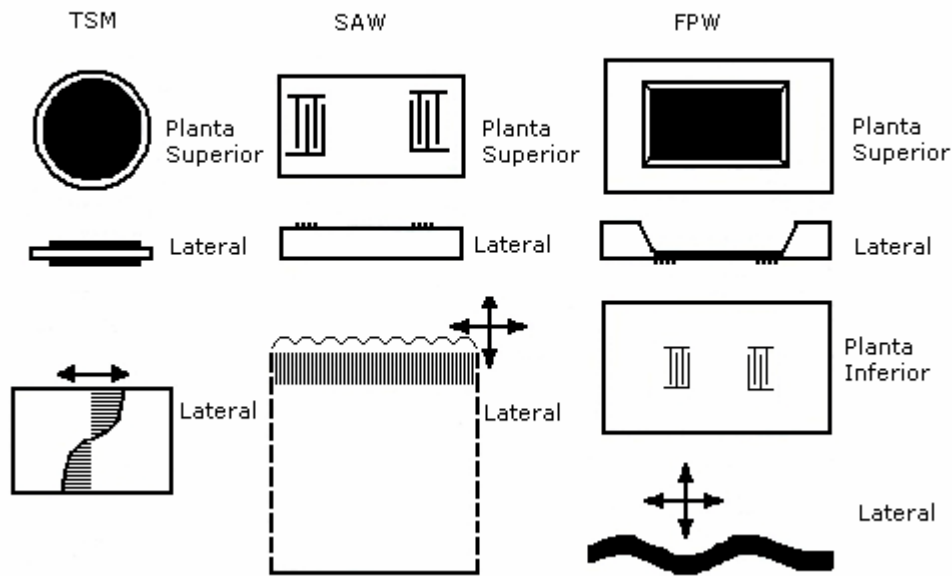
As capacidades funcionais do Homem so muito eficazes e mesmo superiores aos sensores modernos. Contudo, h sensores que conseguem em certos casos superar alguns dos sentidos do Homem, como por exemplo, na deteco de radiao ultravioleta ou infravermelha, na deteco de campos electromagnticos, de gases sem cheiro, entre outros. Os sensores so vistos como um importante e necessrio complemento as capacidades funcionais do Homem, permitindo-lhe um conhecimento do que o rodeia que de outro modo seria impossvel.

Os sensores podem ser classificados de acordo com diversos parmetros, tais como em relao ao princpio de converso, ao tamanho do sensor (macro, mini, micro, etc.), ao tipo de sinal de sada, quanto a tecnologia de produo e ainda em relao a sua aplicao. A tabela 1.2 apresenta a classificao dos sensores de acordo com o seu modo de transduo, ou seja, quanto ao seu princpio de converso.

**Tabela 1.2** Classificação dos sensores de acordo com o seu modo de transdução [16].

<b>Tipo de sensor</b>	<b>Processo químico envolvido</b>	<b>Parâmetro</b>
Potenciométrico	Processos espontâneos, ex: actividade de iões à superfície de membranas	Potencial da célula (E)
Amperométrico	Reacções electroquímicas: resultantes da aplicação de um potencial externo	Corrente limite (It)
Piezoeléctrico	Movimento do material para dentro ou fora da camada superficial	Variações de massa ( $\Delta m$ )
Térmico	Qualquer processo que envolva variações de entalpia	Variações de temperatura
Óptico	Qualquer processo que dê origem a variações das propriedades ópticas	Absorvância Luminescência

Neste trabalho serão apenas abordados os transdutores piezoeléctricos, uma vez que pretendemos lidar com variações de massa. Esta classe de sensores ainda se pode subdividir de acordo com o modo como a onda é propagada entre os dois eléctrodos, podendo ser classificados em *Bulk Acoustic Wave (BAW)*, *Surface Acoustic Wave (SAW)* e *Flexural Plate Wave (FPW)*, sendo neste trabalho apenas estudados os transdutores em *Bulk Acoustic Wave*, mais precisamente os que operam no modo de cisalhamento, ou seja, em *Thickness Shear Mode (TSM)*. A figura 1.8 mostra o comportamento da propagação da onda acústica de acordo com cada uma das designações utilizadas.



**Figura 1.8** Caracterização do modo de propagação de uma onda acústica num material piezoelétrico [17].  
A figura inferior de cada coluna representa o movimento da onda.

Os osciladores de quartzo em BAW operam tipicamente no intervalo de frequência entre 5 MHz a 10 MHz, embora possam ir até algumas dezenas de MHz, enquanto os SAW operam para maiores frequências, entre 30 e 300 MHz, podendo em alguns casos atingir GHz. Quanto aos FPW operam entre 2 e 7 MHz [17]. De modo a cobrir este grande intervalo de frequências, diferentes cortes e diferentes modos de vibração podem ser utilizados.

Basicamente um sensor de massa é constituído por um transdutor que transforma uma variação de massa numa variação de uma propriedade eléctrica, neste caso, numa variação de frequência. Usualmente o conceito de sensor de massa vem associado aos cristais piezoelétricos de quartzo, mas cada vez mais a utilização de cerâmicas piezoelétricas tem vindo a ganhar terreno nesta área e o conceito começa a ser necessariamente mais abrangente. De seguida serão abordados os métodos de caracterização comuns destes sensores, sendo depois apresentados os sensores de massa baseados nos cristais de quartzo piezoelétricos e por fim os sensores baseados nas cerâmicas piezoelétricas de PZT.

### 1.3.2 Método activo e método passivo

O método tradicionalmente utilizado para caracterizar os sensores piezoelétricos é o método activo ou do oscilador [18,19,20,21]. Este método baseia-se na aquisição da variação da frequência de oscilação em série,  $f_s$ , tendo o cristal um papel activo no circuito oscilador. De modo a gerar oscilações não amortecidas, o circuito oscilador deve excitar o quartzo à sua frequência natural [21]. As condições de oscilação são de que a magnitude do ganho seja 1 e a fase seja zero. O cristal tem um papel activo no sentido em que está continuamente a oscilar a uma frequência controlada por si mesmo. A frequência de ressonância neste caso é monitorizada por um controlador de frequências padrão designado por frequencímetro. Este método apresenta algumas limitações tais como a caracterização do sensor ser apenas baseada num único parâmetro e a frequência de oscilação ser controlada pelo próprio sensor e ser dependente dos componentes do circuito oscilador. Mas a principal limitação é causada pela utilização dos sensores na presença de uma massa elevada que pode levar ao total amortecimento da oscilação da frequência, ou seja, à inactividade do sensor. Esta limitação do método não provém do circuito utilizado, mas sim de uma limitação da frequência estudada,  $f_s$ , uma vez que esta pode deixar de existir para líquidos de viscosidade elevada. O método activo tem a seu favor um baixo custo da instrumentação necessária, sendo este um dos motivos principais para a sua enorme utilização nesta área.

Kipling e Thompson [22] apresentaram em 1990, o método passivo, ou de análise de redes, para tentar contornar as limitações anteriormente mencionadas no método activo. No novo método o cristal é ligado a um aparelho que aplica aos dois terminais do sensor uma voltagem sinusoidal a várias frequências, gerando uma corrente. Por computação interna o instrumento fornece os dados de admitância ou impedância. Este método, apesar de exigir aparelhos de elevado custo permite uma caracterização completa do sensor e permite operar em condições de elevada viscosidade, através do controlo de outros parâmetros além da frequência em série do oscilador [11,20,23,24]. Na tabela 1.3 encontram-se referenciadas as características fornecidas por cada método.

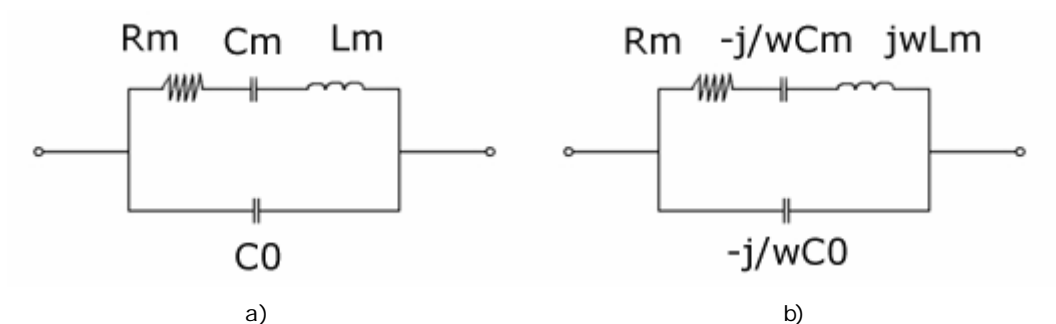
**Tabela 1.3** Métodos de monitorização de um sensor de massa piezoelétrico.

<b>Método activo</b>	<b>Método passivo</b>
Freq. de ressonância em série, $f_s$	Freq. de ressonância em série, $f_s$ Freq. de ressonância em paralelo, $f_p$ Freq. à impedância mínima, $f_n$ Freq. à impedância máxima, $f_m$ Parâmetros do circuito equivalente Factor de qualidade, $Q$ Outros...

Contudo, a utilização do método passivo quando um dos lados do sensor se encontra em contacto com um líquido de elevada viscosidade, tal como o glicerol, também está sujeita às propriedades físicas da solução. A elevada viscosidade pode igualmente causar o amortecimento da propagação da onda e levar ao alargamento do pico de ressonância. À medida que a viscosidade do líquido aumenta, a curva da impedância vai diminuindo de intensidade, tornando-se mais larga à medida que se desloca para frequências mais baixas [11]. Para líquidos muito viscosos, o máximo da fase da impedância pode tornar-se negativo, deixando de existir as frequências à fase zero. A grande vantagem deste método, nestas condições extremas de utilização, é a de permitir adquirir outras informações, tais como os parâmetros do circuito eléctrico e as frequências à impedância máxima e mínima, entre outras, tornado-se assim num método mais completo de caracterizar o sensor.

### 1.3.2.1 Circuito eléctrico equivalente

Os corpos piezoelétricos, utilizados como sensores de massa, podem ser modelados por um circuito eléctrico equivalente que responde a uma tensão eléctrica da mesma maneira que o corpo piezoelétrico. A figura 1.9a apresenta o circuito equivalente baseado no modelo de Butterworth-Van Dyke (BVD) [11], onde o condensador em paralelo ( $C$ ) representa a capacidade entre os eléctrodos do cristal e os fios que fazem as ligações, o condensador em série ( $C_m$ ) representa a energia elástica armazenada no cristal, a indutância ( $L_m$ ) da bobine representa a medida de inércia relacionada com a massa em vibração e, por fim, a resistência ( $R_m$ ) que corresponde à perda da energia mecânica dissipada através do meio.



**Figura 1.9** Modelo do circuito eléctrico equivalente segundo Butterworth-Van Dyke: a)  $R_m$  – resistência,  $C_m$  e  $C_0$  – condensadores,  $L_m$  – bobine, b) impedância dos elementos do circuito.

O circuito eléctrico de BVD é tipicamente utilizado para descrever osciladores de quartzo sem perdas (sem amortecimento causado pela presença de um líquido). De acordo com o trabalho de Yang e Thompson [11], este circuito pode igualmente ser utilizado para descrever as características eléctricas da impedância de um sensor no modo de cisalhamento quando uma das faces está em contacto com um líquido, desde que não se observem condições de elevada viscosidade.

Os elementos do circuito representados por  $R_m$ ,  $L_m$  e  $C_m$  são designados por elementos de movimento, visto que estão associados à grande amplitude do movimento vibracional causado pelo efeito piezoeléctrico na região de ressonância.

### 1.3.2.2 Parâmetros do circuito equivalente

Os parâmetros do circuito equivalente podem, por sua vez, ser descritos através das propriedades do material, exemplificando para o quartzo, segundo a notação de Bottom [22]:

$$C_m = 8Ae^2 / tc^2 \quad \text{Equação 1.3}$$

$$R_m = re^3 / 8A^2 \quad \text{Equação 1.4}$$

$$L_m = t^3 \gamma / 8Ae^2 \quad \text{Equação 1.5}$$

$$C = Ke_0 A / e \quad \text{Equação 1.6}$$

onde  $A$  é a área do eléctrodo,  $K$  a constante dielétrica do quartzo,  $r$  o coeficiente de dissipação do quartzo,  $\rho$  a densidade do quartzo,  $t$  a espessura do quartzo,  $e$  a constante de stress piezoelétrico,  $\epsilon_0$  a permissividade do vázio e  $c$  a constante elástica. Os valores dos parâmetros do circuito equivalente podem ser calculados através das equações descritas anteriormente ou calculados internamente por um analisador de impedâncias como será descrito de seguida.

### 1.3.2.3 Análise de impedância e da fase da impedância vs. frequência

A impedância do circuito equivalente pode ser descrita como resultante da série RLC, em paralelo com  $C_0$ . Matematicamente, a impedância é representada por um número complexo em que a resistência representa a parte real e a reactância a parte imaginária. Dum ponto de vista físico, que é o aspecto mais relevante, a impedância é a razão entre a tensão aplicada ao cristal e a corrente que o atravessa.

Os quatro parâmetros do circuito equivalente ( $C_0$ ,  $R_m$ ,  $L_m$ ,  $C_m$ ) podem igualmente ser extraídos a partir das medições de impedância através de uma análise de circuito, e vice-versa, ou seja, a impedância além de ser calculada internamente através do analisador de impedâncias, também pode ser obtida através dos parâmetros do circuito eléctrico equivalente que caracterizam o sensor. A impedância do circuito eléctrico equivalente,  $Z$ , é dada pela combinação da impedância em série de  $R_m$ ,  $L_m$  e  $C_m$ , designada por  $Z_m$ , com a impedância em paralelo de  $C_0$ , designada por  $Z_0$ , como apresenta a equação 1.7:

$$Z = Z_m \cdot Z_0 / (Z_m + Z_0) \quad \text{Equação 1.7}$$

onde a impedância  $Z_m$  e  $Z_0$ , em termos da reactância  $X_m$ , e da reactância  $X_0$ , é dada por:

$$Z_m = R + jX_m \quad \text{Equação 1.8}$$

$$Z_0 = jX_0 \quad \text{Equação 1.9}$$

com  $X_m = \omega L_m - 1/(\omega C_m)$  e  $X_0 = -1/(\omega C_0)$ .



Da equação 1.7 vem que

$$Z = R + jX \quad \text{Equação 1.10}$$

onde tanto R como X são expressões em função dos quatro parâmetros,  $R_m$ ,  $L_m$ ,  $C_m$  e  $C_0$ , e da frequência angular  $\omega$ . A intensidade de Z ( $|Z|$ ), vem então dada por

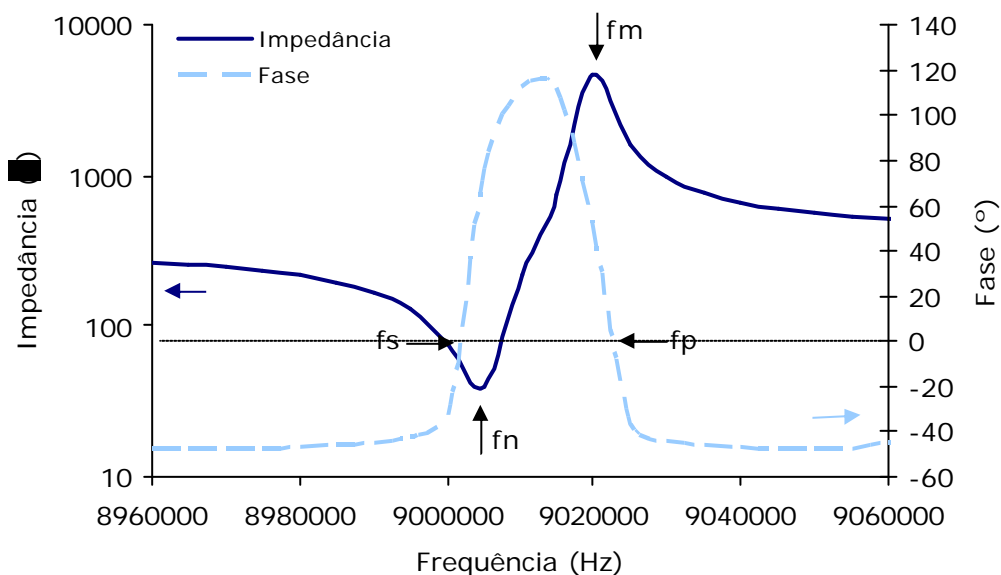
$$|Z| = (R^2 + X^2)^{1/2} \quad \text{Equação 1.11}$$

e o ângulo de fase,  $\theta$  é dado por

$$\theta = \text{arctg}(X/R) \quad \text{Equação 1.12}$$

O ângulo de fase é normalmente designado apenas por fase.

A figura 1.10 apresenta um gráfico típico da impedância (módulo e fase) em função da frequência, para um cristal de quartzo de 9 MHz, de corte AT, que oscila no modo de cisalhamento.



**Figura 1.10** Impedância e fase, em função da frequência, para um cristal de quartzo de 9 MHz.

As características proeminentes obtidas a partir da medição da impedância estão representadas na figura 1.10 e são elas as frequências à impedância mínima ( $f_n$ ) e a frequência à impedância máxima ( $f_m$ ) e as frequências à fase zero, designadas por frequência de ressonância em série ( $f_s$ ) e frequência de ressonância em paralelo ( $f_p$ ).

Para além da informação extraída das curvas de impedância-frequência já mencionadas, é possível utilizar o mesmo aparelho de análise de impedâncias para fornecer diferentes informações. Outras frequências, tais como as frequências de ressonância,  $f_r$ , quando a parte imaginária da impedância é zero, e de anti-ressonância,  $f_a$ , quando a parte imaginária da impedância é infinita, assim como diferentes parâmetros eléctricos, como a admitância  $Y$  (inverso da impedância), a conductância  $G$  (inverso da resistência) ou a susceptância  $B$  (inverso da reactância) entre outros, podem ainda ser utilizados para caracterizar o sensor de massa, sendo a escolha dos parâmetros a monitorizar dependente do tipo de utilização que vai dar-se ao sensor em questão.

A derivação matemática das frequências características do circuito equivalente foi desenvolvida por Cady, mas foi Bottom que as apresentou de uma maneira mais simples e acessível à compreensão geral [22,25]:

$$f_n = (1/2\pi) (1/ L_m C_m)^{1/2} \quad \text{Equação 1.13}$$

$$f_m = (1/2\pi) (1/ L_m C_m + 1/L_m C_0)^{1/2} \quad \text{Equação 1.14}$$

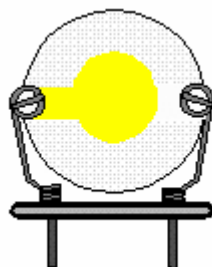
$$f_s = f_r ( 1 + r/2Q^2) \quad \text{Equação 1.15}$$

$$f_p = f_r ( 1 + 1/2r - r/2Q^2) \quad \text{Equação 1.16}$$

onde  $r = C_0/C_m$  e  $Q = \omega(L_m/C_m)$ , sendo  $\omega$  a frequência angular (rad/s), igual a  $2\pi f$ .

### 1.3.3 Microbalanças de cristais de quartzo

O *efeito directo* da piezoelectricidade serviu de base para o aparecimento das microbalanças de cristais piezoelétricos, através do trabalho de Cady nos anos 20, com a primeira utilização do quartzo num circuito eléctrico como controlador de frequência. A microbalança de cristal de quartzo, usualmente designada por *QCM* (*Quartz Crystal Microbalance*), consiste num fino disco de quartzo, no qual o diâmetro é muito maior que a espessura do disco. Na figura 1.11 encontra-se esquematizado um cristal de quartzo piezoelétrico com eléctrodos.



**Figura 1.11** Cristal piezoelétrico de quartzo com eléctrodos.

No disco de quartzo são aplicados eléctrodos em ambas as faces, de modo a que possa ser induzido um campo eléctrico oscilante perpendicular à superfície. Apenas a região entre os eléctrodos é piezoelectricamente activa [26].

Para cristais de quartzo de corte AT, as condições de ressonância correspondem a uma oscilação mecânica no modo de espessura, também designado por TSM (*Thickness Shear Mode*), no qual a onda acústica se propaga através do interior do material, na direcção de cisalhamento, perpendicular às faces do cristal, como mostra a figura 1.12. Um cristal que vibre no modo de cisalhamento deve apresentar os dois fios condutores o mais afastado possível do centro do cristal, de modo a evitar interferências na vibração.



**Figura 1.12** Modo de cisalhamento para um cristal de quartzo de corte AT.

O conceito de microbalana baseia-se na variao de massa que ocorre a superfície do cristal piezoelctrico, o que provoca por sua vez uma variao na frequência de vibrao. Esta relao foi descrita pela primeira vez em 1959 por Sauerbrey [27], que derivou uma expresso que relaciona a variao de frequência com a massa de material depositada, válida para cristais de corte AT vibrando no modo de cisalhamento em espessura. Sauerbrey, partindo do pressuposto de que a frequência do cristal  $F$  (MHz) pode ser expressa pela equao 1.17:

$$F = V_{tr} / 2t = N/t \quad \text{Equao 1.17}$$

onde  $V_{tr}$  é a velocidade de propagao de uma onda transversal ao plano do cristal (rad/s),  $N$  a constante de frequência do cristal de quartzo (MHz cm) e  $t$  a espessura do cristal (cm), derivou a equao 1.18 para uma variao de frequência,  $\Delta F$ , quando a espessura do cristal varia de uma quantidade  $\Delta t$ , tendo obtido

$$\Delta F/F = - \Delta t/t \quad \text{Equao 1.18}$$

Sabendo que

$$t = M/A\rho \quad \text{Equao 1.19}$$

onde  $M$   a massa do cristal de quartzo,  $A$  a área do cristal e  $\rho$  a densidade do quartzo, vem

$$\Delta F/F = - \Delta M / tA\rho \quad \text{Equao 1.20}$$

Para o caso de vibrao em modo puramente de cisalhamento, as superfícies do cristal são antinodais em deslocamento. Assumindo que a placa está dividida num número infinito de planos paralelos ao longo do plano x-z, Sauerbrey considerou que só os planos próximos da superfície afectariam a frequência através da sua massa e não do seu carácter elástico. A variao de frequência resultante da deposio de um filme fino e uniforme de qualquer substância seria igual  variao resultante de uma camada de quartzo com a mesma massa, ou seja,  $\Delta M_s$  seria a variao de massa depositada na superfície do cristal. Tendo  $t=N/F$ , vem que

$$\frac{\Delta F}{F} = - \frac{\Delta M_s}{A} \frac{1}{N} \quad \text{Equação 1.21}$$

Para cristais de corte AT, N é igual 0,1670 MHz cm e d igual a 2,649 Kg/m<sup>3</sup> pelo que:

$$\Delta F = - 2,3 \times 10^{-6} F^2 \frac{\Delta M_f}{A} \quad \text{Equação 1.22}$$

que é a expressão conhecida como a expressão de Sauerbrey. Desta equação podemos prever uma sensibilidade à massa de 10<sup>-9</sup>g/Hz para um cristal de quartzo de 10 MHz [28].

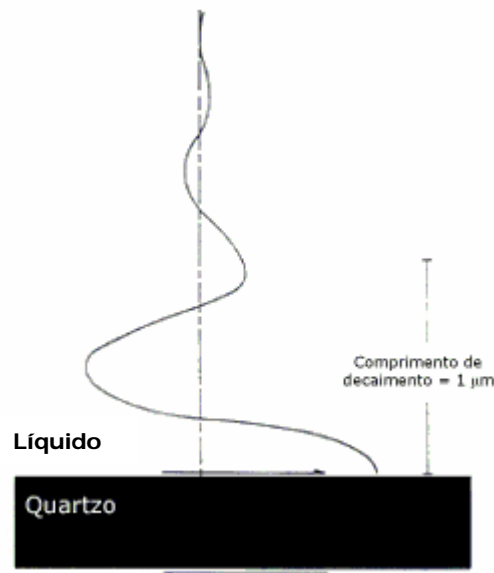
Segundo a teoria de Sauerbrey, a onda acústica gerada no quartzo é completamente reflectida na interface sólido-gás, e toda a energia acústica permanece no sólido [29]. A frequência de ressonância em série diminui à medida que se adiciona massa à superfície do sensor, porque a distância que a onda acústica percorre, desde uma face do sensor até à outra face, aumenta devido ao aumento da espessura da massa adicionada. Nesta teoria Sauerbrey considerava que o filme adicionado possuía as mesmas propriedades acústicas que o quartzo e que era um filme rígido uniformemente distribuído.

### 1.3.3.1 Evolução das microbalanças de cristais de quartzo piezoeléctricos

Em 1964, King [9] apresentou a primeira aplicação analítica de um cristal de quartzo piezoeléctrico, desenvolvendo um detector piezoeléctrico, implantado num sistema de cromatografia gasosa, que conseguia detectar humidade até 0,1ppm e hidrocarbonetos, tais como o xileno, até 1ppm. Em 1972, Lu *et al.* [30] determinaram a espessura dos filmes depositados sobre um dos eléctrodos do cristal, através das oscilações do cristal de quartzo. Em 1983, Guibault foi o primeiro a usar um revestimento biológico para análises directas em meios gasosos. Através de um cristal revestido com uma enzima, Guibault conseguiu monitorizar a presença de formaldeído em meio gasoso [26].

Por volta de 1980 surgem as primeiras tentativas de utilização de um cristal piezoeléctrico em líquidos através dos trabalhos de Konash e Bastiaans [31] e de Nomura e Minenura. Segundo estes investigadores, a utilização de uma das faces do cristal em contacto com o líquido representava uma sobrecarga de massa adicional

sobre o cristal, havendo dissipação da energia do cristal para o líquido através da propagação de uma onda perpendicular ao cristal. Anteriormente a estes investigadores, a equação de Sauerbrey regulava o comportamento dos QCM e acreditava-se que não seria possível o funcionamento dos cristais piezoelétricos em meio líquido por causa do amortecimento causado pela viscosidade do líquido. Após os trabalhos de investigação destes dois grupos concluiu-se que um QCM pode funcionar em meio líquido, mas que nem sempre se comporta como previsto pela equação de Sauerbrey, uma vez que vários factores podem influenciar o comportamento do oscilador. A frequência do QCM provém do movimento da superfície do cristal, que gera uma onda de cisalhamento que penetra no líquido, como mostra na figura 1.13.



**Figura 1.13** Modo de cisalhamento em espessura (TSM) para um cristal de quartzo de corte AT, em meio líquido [32].

Esta onda de cisalhamento é amortecida pela energia dissipada associada às propriedades do líquido, sendo o deslocamento máximo à superfície, variando sinusoidalmente com a espessura. O comprimento característico de decaimento da onda, ou seja, o comprimento necessário para que a onda seja toda amortecida ao penetrar no líquido, é de cerca de  $1 \mu\text{m}$  [31]. A onda acústica de cisalhamento é drasticamente amortecida no líquido e isto leva a que o TSM seja apenas sensível às propriedades mecânicas de uma fina camada de líquido, e não às propriedades do interior do líquido.

Nomura e Okuhara [33], ao estudarem as variações de frequência obtidas pela imersão de uma das faces do cristal em 17 líquidos orgânicos, sugeriram a relação da variação da frequência com a densidade ( $\rho$ ) e viscosidade ( $\eta$ ) do líquido como mostra a equação 1.23

$$\Delta f = a\rho^{1/2} + b\eta^{1/2} \quad \text{Equação 1.23}$$

tendo em conta que os parâmetros  $a$  e  $b$  são constantes que dependem do cristal utilizado. Estes investigadores concluíram que o cristal não oscilava na presença de líquidos de elevada densidade e/ou viscosidade.

Em 1985, Bruckenstein e Shay [34] apresentaram uma teoria semelhante à apresentada na mesma altura por Kanazawa e Gordon [35,36]. Baseando-se num modelo físico simples, ambos os grupos de investigação consideravam o cristal de quartzo como um sólido elástico sem perdas e o líquido como um fluido puramente viscoso. Segundo eles, a variação de frequência era provocada pelo acoplamento da oscilação do cristal com a propagação de uma onda de cisalhamento amortecida no líquido, onde o comprimento de decaimento da onda era uma função da densidade e da viscosidade do interior do líquido. Através desta teoria, Bruckenstein derivou uma expressão que relaciona a variação de frequência com as propriedades da solução, como mostra a equação 1.24, onde  $\Delta f$  é a variação de frequência,  $n$  o número de faces em contacto com o líquido,  $f$  a frequência de ressonância em série (Hz) e  $\eta_L$  e  $\rho_L$  a viscosidade e densidade do líquido, respectivamente:

$$\Delta f = - 2.26 \times 10^{-6} n f^{3/2} (\eta_L \rho_L)^{1/2} \quad \text{Equação 1.24}$$

Utilizando o cristal de quartzo no estudo de electrólitos, em electrogravimetria, Bruckenstein e Shay concluíram por sua vez que a frequência de um cristal de corte AT é insensível ao volume de solução e à altura da coluna de líquido acima do cristal e que a frequência do cristal era sensível à temperatura, como resultado da alteração da viscosidade do líquido. Yao *et al.* [37], em 1988, verificaram igualmente o efeito da temperatura na frequência de oscilação, demonstrando a existência de uma temperatura crítica acima da qual o cristal deixava de oscilar, além de concluírem que para misturas de água/solventes orgânicos, a frequência de oscilação dependia também da constante dielétrica do líquido em contacto com o sensor.

Kanazawa *et al.* [36] verificaram que os valores teóricos obtidos pela equação 1.24 quando confrontados com os valores experimentais, obtidos para soluções aquosas de etanol e soluções aquosas de glucose, apresentavam uma notável concordância entre si. Alguns anos mais tarde, Martin *et al.* [38] obtiveram resultados semelhantes a partir da equação da velocidade do fluido na superfície do cristal considerando as perdas de energia devidas à viscosidade.

Em 1988, Muramatsu *et al.* [39], através da análise dos parâmetros do circuito eléctrico equivalente para vários álcoois em solução, demonstraram que a resistência do sensor era proporcional a  $(\rho\eta)^{1/2}$ , ou seja, à raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade da solução analisada. Os mesmos resultados foram obtidos por Tien *et al.* [40]. Por seu lado, Yang *et al.* [11], verificaram que o modelo de BVD era satisfatório em simular as características da impedância em líquidos, em quase todas as condições, exceptuando para a imersão do cristal em líquidos de elevada viscosidade ou elevada condutividade. Zimmermann *et al.* [41], baseando-se num circuito de BVD modificado e tendo em conta que o factor de qualidade é dado por

$$Q = \omega L_m / R_m = 1/(\omega R_m C_m) \quad \text{Equação 1.25}$$

demonstraram que a aplicação de um oscilador de quartzo em meio líquido causava perdas adicionais que levavam ao aumento de R, traduzindo-se este amortecimento numa drástica diminuição do factor de qualidade. Tendo em conta que o factor de qualidade é inversamente proporcional à frequência, Zimmermann aconselhava a utilização de cristais com baixas frequências de oscilação em meios líquidos. Mas não só o amortecimento causado pelo líquido leva à diminuição do factor de qualidade. Outros mecanismos de perda também podem levar à diminuição deste factor tais como o acabamento da superfície do cristal de quartzo, impurezas e defeitos no quartzo, tensão causada pelo suporte do cristal, perdas acústicas nas bordas do disco de quartzo e perda de energia devida a modos de vibração indesejados.

Tal como visto anteriormente as diferentes frequências apresentam diferentes dependências dos parâmetros do circuito equivalente e espera-se por isso que variem de maneira diferente com as propriedades das soluções [20,22,32]. Vários modelos de circuitos equivalentes foram desenvolvidos [42,43,44], uma vez que o modelo de BVD é correctamente indicado para meios gasosos, mas não se considerava uma representação adequada para determinado tipo de líquidos, dado que quando o cristal



é imerso num líquido, há transferência de energia do quartzo para o líquido, na forma de ondas acústicas, e esta transferência é dependente das propriedades da interface sensor-líquido, que não estão incluídas no modelo de BVD. Contudo, uma vez que este modelo representa as principais características do quartzo, é geralmente aceite a sua utilização quando se operam com líquidos de baixa viscosidade [32], sendo muito vasta a sua aplicação em meio líquido.

Recentemente Eichelbaum *et al.* [21] elaboraram e publicaram uma revisão sobre os princípios fundamentais da medição de oscilações em meio líquidos, tendo concluído que os circuitos eléctricos equivalentes deveriam ser desenvolvidos com configurações específicas para cada caso particular, contribuindo então com dois novos circuitos osciladores. Por seu lado, Shroder *et al.* [45] apresentaram duas novas interfaces electrónicas, uma baseada no conceito do oscilador e a outra no conceito do analisador de redes, adequadas tanto à utilização industrial como laboratorial, que permitiam medir  $\Delta f$  e  $\Delta R$ , apresentando-se como circuitos especialmente adequados à medição do produto da densidade pela viscosidade e, por isso, muito promissores na área dos sensores bioquímicos.

Thompson *et al.* [46] investigaram o comportamento de um sensor convencional com mono e bi-camadas de ácido esteárico em diferentes condições, incluindo a detecção de água em modo estacionário e contínuo, variações da química interfacial e variações de viscosidades em meio aquoso, concluindo que era possível obter oscilações de frequência em água com um grau de reprodutibilidade elevado, utilizando preferencialmente cristais com frequências de oscilação baixas (5 MHz). Por sua vez, Shana *et al.* [47], em 1990, elaboraram uma revisão dos trabalhos publicados sobre o comportamento dos cristais oscilando em meio líquido, recomendando a utilização de cristais de elevada frequência. O contrário tinha sido anteriormente recomendado por Thompson *et al.* [46], que aconselhavam cristais de baixa frequência para análises em líquidos, uma vez que estes apresentariam um Q mais elevado.

### **1.3.3.2 Espessura do cristal de quartzo**

Verifica-se através da equação de Sauerbrey, equação 1.22, que a frequência de oscilação do cristal é governada pela espessura da lâmina de quartzo. Espessuras finas oscilam a frequências elevadas, o que implica uma maior fragilidade mecânica do sensor. Por exemplo, um cristal de quartzo para oscilar a 9 MHz tem que apresentar

uma espessura de 0,15mm [10], mas cristais com frequências elevadas dão respostas menos reprodutíveis e têm tendência a cessar a oscilação para variações de massa mais pequenas. Por outro lado, o Q do quartzo à temperatura ambiente aumenta à medida que a frequência de oscilação diminui [41]. Deste modo tem de haver um compromisso entre as espessuras utilizadas e a sensibilidade pretendida para o cristal, sendo de notar que, tal como previsto por Sauerbrey, a sensibilidade do cristal é proporcional ao quadrado da frequência fundamental de oscilação do cristal.

### **1.3.3.3 Modos de vibração indesejados**

É possível que um cristal vibre a uma frequência que não esteja relacionada com a sua frequência fundamental ou oscilações harmónicas. Tais vibrações de frequências indesejáveis são referidas como espúrias. O planeamento do circuito deve ser feito de modo a proteger o circuito destas vibrações indesejáveis, assegurando que a realimentação do circuito oscilador atinge o seu ganho mais elevado à frequência desejada. Mas não só a construção do circuito é responsável pelo aparecimento destas vibrações: as imperfeições da estrutura do cristal também podem causar o mesmo efeito [48].

### **1.3.3.4 Diâmetro do cristal de quartzo**

O diâmetro do cristal revela-se igualmente um factor relevante no desempenho do sensor com uma contribuição importante para a sensibilidade do cristal. A redução do diâmetro dos eléctrodos do cristal aumenta a separação entre as oscilações do modo fundamental e as oscilações harmónicas [41]. Regra geral, os cristais mais frequentemente utilizados, com frequência de ressonância de 9 MHz, têm diâmetros circulares entre 10 e 16mm e os eléctrodos metálicos têm uma espessura entre 0,3 e os 1,0  $\mu$ m, podendo ser de ouro, níquel, alumínio ou prata. Os eléctrodos colocados de ambos os lados do quartzo são considerados como tendo espessura infinitesimal quando comparados com o seu diâmetro. A distribuição da sensibilidade do cristal à variação de massa, em meio líquido e em meio gasoso, é máxima no centro do eléctrodo circular e baixa nas bordas do eléctrodo [40].

### 1.3.3.5 Rugosidade da superfície

Em 1990, Schumacher [49], após um detalhado estudo sobre a interface sólido-líquido nos cristais de quartzo, demonstrou que a rugosidade da superfície pode influenciar grandemente a resposta deste tipo de sensores. Segundo ele, um líquido, quando em contacto com a superfície do sensor, pode ficar preso nas cavidades da superfície do eléctrodo, actuando como um efeito de massa adicional, resultando numa variação de frequência extra. O mesmo efeito foi estudado por Yang e Thompson [50] comparando a morfologia das superfícies dos eléctrodos de ouro, para cristais polidos e rugosos, com as respostas obtidas pelos vários cristais em diferentes condições, utilizando para tal um analisador de redes. Por seu lado, Martin *et al.* [51], estudaram igualmente os efeitos da rugosidade da superfície na resposta do sensor em líquidos, concluindo que para superfícies homogéneas, a resposta de um oscilador de quartzo depende apenas da densidade e da viscosidade à superfície, enquanto que para superfícies consideradas rugosas, ou seja, para superfícies em que as cavidades existentes são muito maiores que o comprimento necessário para o amortecimento da onda, verificaram que a resposta do oscilador era mais complexa.

Em 1998 Zhang *et al.* [52] apresentam uma equação para quantificar os parâmetros que influenciam a resposta de um cristal piezoeléctrico de quartzo, designado este valor por *factor de aprisionamento*. Este factor tinha como objectivo representar todas as influências causadas pela rugosidade da superfície, considerando o efeito da tensão superficial e da dinâmica dos fluidos na interface sólido-líquido. Com o seu trabalho mostraram que o líquido em contacto com o cristal, com uma superfície de rugosidade aleatória, tem um efeito de massa, efeito este que varia com a rugosidade da superfície, concluindo que uma superfície de rugosidade aleatória tem um efeito de massa mais pequeno que uma superfície de rugosidade estruturada em linhas. Posteriormente, em 2000 [53], utilizando dois cristais de quartzo, um polido e outro não polido, desenvolveram um sensor de densidade-viscosidade através da utilização das diferentes rugosidades dos cristais, que influenciavam de maneira diferente a resposta dos mesmos.

### **1.3.3.6 Aplicaço de microbalanças de cristais piezoelctricos de quartzo**

Actualmente as microbalanças de cristais piezoelctricos de quartzo encontram-se largamente difundidas pelas mais diversas reas. Desde a sua utilizao como sensores bioqumicos [26,54,55], na detecao de poluentes gasosos e solventes orgnicos em guas [56,57,58], na detecao de metais em electroqumica [59,60], entre outros, existe j alguma indstria e comercio a volta destes sensores, onde se destacam marcas como a Q-Sense e a International Crystal Microbalance.

### **1.3.4 Sensores de massa baseados na cerâmica de PZT**

Os sensores cerâmicos so fabricados h mais de 40 anos. As cerâmicas tm sido utilizadas na produo de sensores devido a um conjunto de vantagens: matria prima relativamente barata e de fcil acesso, utilizao de equipamento tecnolgico no muito sofisticado, fabricao baseada em processos fceis e de fcil controlo, processos de fabrico aconselhados tanto para grandes produes como para produes em pequena escala, manifestao de efeitos nas cerâmicas que no ocorrem em cristais nicos, tais como o efeito de varistor e o efeito de termistor de coeficiente de temperatura positivo (PTC), existncia de tecnologia que permite a produo de cerâmicas porosas, com poros de tamanho e localizao especficos, entre outras [15]. Os sensores cerâmicos podem ser classificados de acordo com as propriedades do material. A tabela 1.4 apresenta um resumo dessa classificao.

**Tabela 1.4** Propriedades dos materiais cerâmicos.

<b>Atributo explorado</b>	<b>Aplicação geral</b>	<b>Propriedade funcional</b>
Propriedades do interior da cerâmica ( <i>bulk</i> )	Sensor de temperatura	Termistor de coeficiente de temperatura negativo (NTC)
	Sensor de oxigénio	Electrólito sólido
	Sensor de oxigénio	Semicondutores
	Sensor de pressão	Piezoelectricidade
	Sensor de infravermelhos	Piroelectricidade
	Sensor ultra-sónico	Piezoelectricidade
	Sensor capacitivo de temperatura	Ferroelectricidade
Propriedades da fronteira de grão	Sensor magnético de temperatura	Ferro magnetismo
	Sensor crítico de temperatura	Semicondutor
	Sensor de temperatura	Termistor de coeficiente de temperatura positivo (PTC)
Propriedades da superfície	Sensor de gás	Semicondutor
	Sensor de pressão	Semicondutor
Propriedades da superfície	Sensor de humidade	

As características eléctricas apresentadas pelas cerâmicas piezoeléctricas têm sido largamente investigadas ao longo destas últimas décadas, principalmente nas áreas em que pode competir ou até mesmo substituir os cristais de quartzo, ou eventualmente outros materiais.

A primeira publicação que se tenha tido conhecimento da aplicação de uma cerâmica de PZT como sensor de massa refere-se ao trabalho de Mecea [61], no qual uma das faces do sensor cerâmico era sucessivamente revestida com filmes de cobre, observando-se uma diminuição da frequência, proporcional à massa depositada. Em 1996, Ferrari *et al.* [62], partindo de uma cerâmica baseada em PZT, estudaram as condições ideais de fabrico de um sensor de massa em *filmes espessos*, num substrato de alumina, apresentando no ano seguinte um sensor com sensibilidade de 114 kHz/mg [63]. Em 2000, Ferrari *et al.* [64] desenvolveram um novo sensor de massa baseado numa série de quatro sensores de PZT, utilizando novamente a tecnologia de

*filmes espessos*. Conseguiram deste modo uma série de sensores actuando no mesmo substrato, com uma sensibilidade de 500 Hz/?g. Este tipo de sensores tem a vantagem de serem depositados no mesmo substrato, condição esta que não pode ser utilizada tão facilmente com o quartzo. Mas estas cerâmicas não são só usadas em BAW, também têm sido utilizadas em sensores de SAW, com desempenhos comparáveis aos dos cristais [65]. Estas aplicações são contudo ainda em número muito limitado.

Este interesse pelas cerâmicas ferroelétricas regista-se também noutros campos, cuja evolução deverá ser seguida atentamente, uma vez que pode fornecer informações de interesse. Durante os últimos anos, tem vindo a registar-se uma grande evolução no desenvolvimento de compósitos de cerâmicas-polímeros [66,67,68], nas quais a cerâmica de PZT é embebida numa matriz de polímero, obtendo-se assim um material com elevada actividade piezoelétrica mas com uma impedância acústica baixa, que permite a sua utilização em transdutores para diagnósticos médicos.

Em 1998, Tressler [69] publicou uma revisão da evolução dos sensores piezoelétricos e dos materiais piezoelétricos, dando especial realce às cerâmicas de PZT e às diversas formas em que estas podem ser fabricadas. Este material cerâmico permite a fabricação de sensores nas mais variadas formas, tais como *unimorph* [70], *bimorph*, *RAINBOW* (Reduced And Internally Biased Oxide Wafer) [71,72], *THUNDER* (Thin-Layer Composite Unimorph Ferroelectric Driver And Sensor) [73], *hollow-sphere* [74,75], entre outros, mostrando a grande versatilidade de adaptação destes materiais a qualquer caso, o que os torna únicos. Recentemente também se tem investigado o uso de PZT em filmes finos para aplicações em *MEMS* (MicroElectroMechanical Systems) [76]. Trolier-McKinstry [77] debruçou-se sobre os factores que afectam as medições das respostas do filme piezoelétrico e, mais uma vez, os excelentes coeficientes piezoelétricos destes materiais se destacam, e os tornam muito atractivos no campo das aplicações piezoelétricas.

## 1.4 Futuro dos materiais piezoelétricos

### 1.4.1 Quartzo e cerâmicas piezoelétricas: que futuro?

Ambos os materiais, as cerâmicas e o quartzo, partilham entre si 90% das aplicações piezoelétricas actuais [78], estando as cerâmicas a conquistar protagonismo, pouco a pouco, face ao quartzo. A tabela 1.5 apresenta a comparação das características mais importantes de ambos os materiais piezoelétricos

**Tabela 1.5** Comparação dos materiais piezoelétricos: quartzo e cerâmicas.

<b><i>Cristais de quartzo</i></b>	<b><i>Cerâmicas</i></b>
Material piezoelétrico de ocorrência natural	Material sintético, com polarização artificial
Elevada sensibilidade à voltagem	Elevada sensibilidade à carga
Dureza comparável à do aço	Disponibilidade ilimitada de formas e feitios
Excelente estabilidade ao longo do tempo	Estabilidade que pode ser controlada com a adição de dopantes
Material que opera até 579°C	Material que opera até 540°C e que dopado pode suportar temperaturas mais elevadas
Não piroelétrico	Piroelétrico
Coefficiente de temperatura baixo	Características variam com a temperatura

A preferência pelo quartzo tem-se baseado na elevada estabilidade de ressonância mecânica e no baixo amortecimento mecânico ( $Q_m$  elevado) combinado com um efeito piezoelétrico moderado e boas propriedades mecânicas.

As cerâmicas piezoelétricas são mais fracas em termos de estabilidade da frequência de ressonância. Contudo, tornam-se atractivas em algumas áreas devido ao seu elevado factor de acoplamento e à flexibilidade do seu desempenho, que permitem a sua utilização preferencial em certos intervalos de frequências, tais como os utilizados

em filtros de banda para receptores de rádio e transmissores, que operam na região dos kHz. Espera-se que este sucesso das cerâmicas se estenda ao campo dos sensores de massa.

A exigência de materiais baratos e de fácil acesso, cada vez mais específicos às aplicações pretendidas, continua a impulsionar a investigação, na procura do material "ideal" a cada caso, tal como materiais piezoelétricos que suportem as temperaturas criogénicas no espaço [79] ou que operem a baixas temperaturas sob elevadas pressões hidroestáticas nos oceanos.

## 1.5 Referências

- [1] Buchanan, R.C. *Ceramic Materials for Electronics – Processing, properties and applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker Inc.: New York, Basel, Hong Kong, **1983**.
- [2] Taylor, G.W.; Gagnepain, J.J.; Meeker, T.R.; Nakamura, T.; Shuvalov, L.A. *Piezelectricity – Ferroelectricity and related phenomena*, Gordon and Breach Science Publishers: **1985**; vol4.
- [3] Bottom, V.E. *Proc. of the 35<sup>th</sup> Annual Frequency Control Symposium* **1981**, 3-12.
- [4] Haertling, G.H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 797-818.
- [5] Lowell, M.C.; Avery, A.J.; Vernon, M.W. *Dielectrics in Physical Properties of Materials*, Williams Clowes & Sons Limited: London, Colchester, Beccles, **1977**; pp.167.
- [6] Jaffe, B.; Cook, W.R. Jr.; Jaffe, H. *Piezelectric Ceramics*; ed. Roberts, J.P.; Popper, P.; Academic Press: London, New York, **1971**.
- [7] Unsworth, J. *Piezelectricity and Piezelectric Materials in Electronic Ceramic Materials*; ed. Nowotny, J.; Trans Tech Publications: Suisse, Germany, United Kingdom, USA, **1992**.
- [8] <http://www.keramverband.de> (Consultado em **2002**).
- [9] O´Sullivan, C.K.; Guilbault, G.G. *Biosens. Bioelectron.* **1999**, *14*, 663-670.
- [10] Hlavay, J.; Guilbault, G.G. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1890-1898.
- [11] Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *282*, 505-515.
- [12] Schmitt, R.; Allen, J.W.; Vetelino, J.F.; Parks, J.; Zhang, C. *Sens. Actuators, B* **2001**, *76*, 95-102.



- [13] Benes, E.; Groschl, M.; Seifert, F. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Frequency Control* **1998**, *45*, 1314-1330.
- [14] Abraham, T. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **2000**, 45-47.
- [15] Nenov, G.T.; Yordanov, S.P. *Definitions and Classifications of Sensors in Ceramic Sensors – Technology and applications*; Technomic Publishing Co. Inc.: Lancaster, Basel, **1996**; pp.1.
- [16] *Encyclopedia of Analytical Science*; Ed. Trownshend, Academic Press Limited: **1995**.
- [17] Grate, J.W.; Martin, S.J.; White, R.M. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 940A-948A.
- [18] Shou-Zhou, Y.; Zhi-Hong, M. *Anal. Chim. Acta* **1987**, *193*, 97-105.
- [19] Rajakovic, L.V.; Cavic-Vlasak, B.A.; Ghaemmaghani, V.; Kallury, M.R.; Kipling, A.L.; Thompson, M. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 615-621.
- [20] Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1158-1168.
- [21] Eichelbaum, F.; Borngaber, R.; Shroder, J.; Lucklum, R.; Hauptmann, P. *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 2537-2545.
- [22] Kipling, A.; Thompson, M. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1514-1519.
- [23] Martin, S.J.; Grandstaff, V.E.; Frye, G.C. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2272-2281.
- [24] Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chim. Acta*, **1992**, *269*, 167-175.
- [25] Cavic, B.A.; Thompson, M. *Analyst*, **1998**, *123*, 2191-2196.
- [26] Bunde, R.L.; Jarvi, E.J.; Rosentreter, J.J. *Talanta*, **1998**, *46*, 1223-1236.
- [27] Sauerbrey, G. *Z. Physik* **1959**, *155*, 206-222.
- [28] Aldre, J.F.; McCallum, J.J. *Analyst*, **1983**, *108*, 1169-1187.
- [29] Ferrante, F.; Kipling, A.L.; Thompson, M. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 3448-3462.
- [30] Lu, C.; Lewis, O. *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 4385-4390.
- [31] Konash, P.L.; Bastiaans, G.J. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1929-1931.
- [32] Thompson, M.; Kipling, A.; Duncan-Hewitt, W.; Rajakovic, L.; Cavic-Vlasak, B. *Analyst* **1991**, *116*, 881-890.
- [33] Nomura, T.; Okuhara, M. *Anal. Chim. Acta* **1982**, *142*, 281-284.

- [34] Bruckenstein, S.; Shay, M. *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 1295-1300.
- [35] Kanazawa, K.K.; GordonII, J.G. *Anal. Chim. Acta* **1985**, *175*, 99-105.
- [36] Kanazawa, K.K.; GordonII, J.G. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1770-1771.
- [37] Yao, S.Z.; Zhou, T.A. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *212*, 61-72.
- [38] Martin, B.A.; Hager, H.E. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 2630-2635.
- [39] Muramatsu, H.; Tamiya, E.; Karube, I. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2141-2146.
- [40] Tien, Z.; Lieva, N.; Shouzhou, Y. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *293*, 1-18.
- [41] Zimmermann, B.; Lucklum, R.; Hauptmann, P.; Rabe, J.; Buttgenbach, S. *Sens. Actuators, B* **2001**, *76*, 47-57.
- [42] Auge, J.; Hauptmann, P.; Hartmann, J.; Rosler, S.; Lucklum, R. *Sens. Actuators, B* **1995**, *24-25*, 43-48.
- [43] Rodahl, M.; Hook, F.; Kasemo, B. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2219-2227.
- [44] Martin, S.J.; Spates, J.J.; Wessendorf, K.O.; Schneider, T.W. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2050-2054.
- [45] Schroder, J.; Borngaber, R.; Eichelbaum, F.; Hauptmann, P. *Sens. Actuators, A* **2002**, *97-98*, 543-547.
- [46] Thompson, M.; Arthur, C.L.; Dhaliwal, G.K. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1206-1209.
- [47] Shana, Z.A.; Radtke, D.E.; Kelkar, U.R.; Josse, F.; Haworth, D.T. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *231*, 317-320.
- [48] Nwankwo, E.; Durning, C.J. *Sens. Actuators, A* **1999**, *72*, 99-109.
- [49] Schumacher, R. *Angew. Chem.* **1990**, *29*, 329-438.
- [50] Yang, M.; Thompson, M. *Langmuir*, **1991**, *9*, 1990-1994.
- [51] Martin, S.J.; Frye, G.C.; Ricco, A.J.; Senturia, S.D. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2910-2922.
- [52] Zhang, C.; Schranz, S.; Lucklum, R.; Hauptmann, P. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Frequency Control* **1998**, *45*, 1204-1209.
- [53] Zhang, C.; Schranz, S.; Hauptmann, P. *Sens. Actuators, B* **2000**, *65*, 296-298.
- [54] Cavic, B.A.; Hayward, G.L.; Thompson, M. *Analyst* **1999**, *124*, 1405-1420.

- [55] Fredriksson, C.; Kihlman, S.; Rodahl, M.; Kasemo, B. *Langmuir* **1998**, *14*, 248-251.
- [56] Lucklum, R.; Rosler, S.; Hartmann, J.; Hauptmann, P. *Sens. Actuators, B* **1996**, *35-36*, 103-111.
- [57] Menon, A.; Zhou, R.; Josse, F. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Frequency Control* **1998**, *45*, 1416-1426.
- [58] Zhou, R.; Haimbodi, M.; Everhart, D.; Josse, F. *Sens. Actuators, B* **1996**, *35-36*, 176-182.
- [59] Zhu, W.; Wei, W.; Mo, Z.; Yao, S. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2568-2571.
- [60] Nomura, T.; Yanagihara, T.; Mitsui, T. *Anal. Chim. Acta* **1991**, *248*, 329-335.
- [61] Mecea, V.M. *Sens. Actuators, A* **1994**, *40*, 1-27.
- [62] Ferrari, V.; Marioli, D.; Taroni, A.; Ranucci, E. *Electron. Lett.* **1996**, *32*, 855-856.
- [63] Ferrari, V.; Marioli, D.; Taroni, A.; Ranucci, E. *Meas. Sci. Technol.* **1997**, *8*, 42-48.
- [64] Ferrari, V.; Marioli, D.; Taroni, A.; Ranucci, E. *Sens. Actuators, B* **2000**, *68*, 81-87.
- [65] Feuillard, G.; Lethiecq, M.; Janin, Y.; Tessier, L.; Pourcelot, L. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Frequency Control* **1997**, *44*, 194-200.
- [66] Taunaumang, H.; Guy, I.L.; Chan, H.L.W. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 484-489.
- [67] Dias, C.; Das-Gupta, D.K.; Hinton, Y.; Shuford, R.J. *Sens. Actuators, A* **1993**, *37-38*, 343-347.
- [68] Hirata, Y.; Numazawa, T.; Takada, H. *Jap. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 6062-6064.
- [69] Tressler, J.F.; Alkoy, S.; Newnham, R.E. *J. Electroceram.* **1998**, *2/4*, 257-272.
- [70] Isogai, Y.; Miyayama, M.; Yanagida, H. *Sens. Actuators, B* **1996**, *30*, 7-53.
- [71] Wang, Q.M.; Cross, L.E. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 103-110.
- [72] Dausch, D.E. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 2355-2360.
- [73] Mossi, K.M.; Selby, G.V.; Bryant, R.G. *Mat. Lett.* **1998**, *35*, 39-49.
- [74] Fernandez, J.F.; Dogan, A.; Zhang, Q.M.; Tressler, J.F.; Newnham, R.E. *Sens. Actuators, A* **1996**, *51*, 183-192.
- [75] Meyer, R.Jr.; Weitzing, H.; Xu, Q.; Zhang, Q.; Newnham, R.E. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 1669-1672.

[76] Bahr, D.F.; Robach, J.S.; Wright, J.S.; Francis, L.F.; Gerberich, W.W. *Mat. Sci. Eng.* **1999**, *A259*, 126-131.

[77] Troler-McKinstry, S. *J. Ceram. Soc. Jap.* **2001**, *109*, S76-S79

[78] Berlincourt, D. *J. Acous. Soc. Am.* **1992**, *91*, 3034-3040.

[79] Paik, D.S.; Park, S.E.; Shrout, T.S.; Hackenberger, W. J. *Mat. Sci.* **1999**, *34*, 469-473.



## **2. Processo de fabrico de cerâmicas ferroelétricas de titanato zirconato de chumbo (PZT)**



## **2.1 Introdução**

O processo de fabrico de cerâmicas utilizado neste trabalho de investigação foi o método de reacção no estado sólido. Trata-se do método de fabrico convencional [1,2,3], no qual, através da mistura de óxidos/carbonatos metálicos disponíveis comercialmente, se obtêm compostos cerâmicos com a estequiometria pretendida.

O método de síntese no estado sólido tem como grande vantagem a utilização de materiais comuns e de fácil acesso, permitindo obter cerâmicas com excelentes propriedades piezoelétricas. Sendo um método já bem estabelecido e de baixo custo, constitui um método atractivo para as indústrias de materiais piezoelétricos, permitindo colocar no mercado cerâmicas a preços acessíveis. Apesar da existência de outros processos de fabrico de cerâmicas (tanto a nível laboratorial como industrial), tais como processos de síntese hidrotérmicos [4,5], sol-gel [5,6] e co-precipitação [5] entre outros, o método convencional continua a ser largamente utilizado porque permite facilmente controlar as propriedades dielétricas e electromecânicas através de alterações no método e nos materiais de partida e tem a vantagem de possibilitar a fabricação de cerâmicas nas mais variadas formas geométricas. A desvantagem mais relevante deste processo de fabrico consiste na flutuação da composição química. Variações indesejáveis da composição podem surgir em resultado de diversos factores tais como a reactividade e pureza dos materiais de partida, que podem levar à heterogeneidade da composição que por sua vez podem levar à alteração da microestrutura e à volatilização do óxido de chumbo (PbO) [7]. Estas flutuações na estequiometria podem traduzir-se em alterações nas propriedades finais das cerâmicas, podendo mesmo levar à degradação das propriedades piezoelétricas. Para evitar esta degradação, é necessário um controlo rigoroso de cada etapa durante o processo de fabrico das cerâmicas.

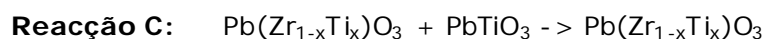
### **2.1.1 Reacções no estado sólido**

Neste método, os pós de PZT são preparados por síntese térmica dos óxidos individuais a elevada temperatura, que se inicia com uma calcinação, seguida de um processo de sinterização. A calcinação torna o processo de fabrico das cerâmicas demorado, dado que implica um aquecimento prévio dos compostos a uma temperatura mais baixa que a temperatura de sinterização. A calcinação tem como



objectivo remover água, o CO<sub>2</sub> proveniente dos carbonatos e impurezas voláteis, além de favorecer termodinamicamente a reacção entre os constituintes, havendo formação de fases intermédias que ajudam na obtenção da fase final pretendida da perovesquite. Segundo Bu Su [5] a calcinação deve ser efectuada a aproximadamente 75% da temperatura de sinterização. Como se trata de um processo de difusão em estado sólido é inerentemente lento, devendo por isso assegurar-se que a mistura de pós é homogénea, garantindo uma reacção completa, química e estruturalmente uniforme. Em alguns casos pode mesmo optar-se por várias calcinações, intercaladas com etapas de mistura e de moagem, para assegurar a homogeneidade final da mistura.

Têm sido publicadas várias propostas para as reacções que ocorrem durante este processo de síntese [9] e, apesar de não haver concordância entre os passos intermédios, todas levam à formação do Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> como produto final. A discrepância entre os resultados obtidos no que diz respeito à sequência de reacções e aos produtos intermédios formados, resulta do grande número de factores que intervêm nos mecanismos de reacção de formação da solução sólida de PZT. Segundo Jaffe *et al.* [10] ocorrem as seguintes reacções:



A reacção em estado sólido inicia-se pela formação de uma solução sólida de titanato de chumbo PT (reacção A) com a qual o óxido de chumbo e o óxido de zircónio vão reagir formando a solução de PZT (reacção B). A volatilização do óxido de chumbo pode provocar o aparecimento de óxido de zircónio livre [11], levando à reacção incompleta dos reagentes. A reacção C dá-se continuamente entre o PZT formado e o titanato de chumbo existente, enquanto a temperatura permanecer elevada. Após a síntese, o processamento dos cerâmicos PZT prossegue com a etapa de redução granulométrica dos pós, através de processos de moagem prolongada, de modo a obter pós de elevada sinterabilidade.

A sinterização é uma das etapas mais importantes da síntese em estado sólido. Trata-se basicamente de uma difusão controlada, a elevada temperatura, que pretende produzir um corpo cerâmico com uma estrutura na fase da perovesquite. Estas cerâmicas estão sujeitas à perda de PbO por volatilização durante a sinterização, traduzindo-se numa deficiência de óxido de chumbo, que pode levar ao aparecimento das fases do tipo do pirocloro [10]. Estes compostos intermédios com estruturas do tipo pirocloro ( $A_2B_2O_7$ ) são difíceis de eliminar e a sua existência pode levar à degradação das propriedades finais do material. As fases de pirocloro podem ser reduzidas com a adição de 2 a 8% de excesso de PbO [12], que aumenta a percentagem da fase de perovesquite e melhora o grau de densificação do material, através da densificação em fase líquida [10]. O aparecimento da fase líquida de PbO favorece o transporte de materiais na cerâmica através de processos de dissolução e deposição. Tendo em conta que geralmente o transporte de material ocorre mais depressa através de um líquido do que de um sólido, a densificação ocorre mais depressa na presença de uma fase líquida, quando comparada com a sinterização em estado sólido. A presença de uma fase líquida durante a sinterização pode igualmente levar à diminuição da temperatura necessária para a densificação [13].

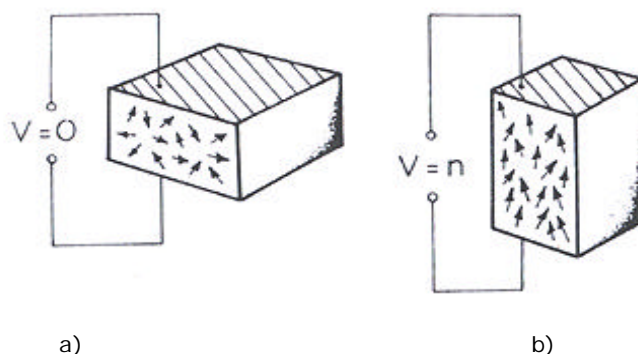
Apesar da presença da fase líquida ser uma vantagem na fase inicial da sinterização, torna-se indesejável na fase final. É necessário otimizar a quantidade de PbO em excesso adicionada ao composto de modo a utilizar a quantidade suficiente para a existência da fase líquida no início da sinterização, mas em quantidade tal que a mesma deixe de existir no fim da sinterização [14,15]. O ideal é que o excesso de PbO sirva apenas para compensar as eventuais perdas por volatilização deste composto, evitando o afastamento da zona de transição morfotrópica da solução sólida de PZT formado. Na sinterização em fase líquida pode acontecer que gases presos nos poros do material impeçam ou limitem a densificação. A presença de líquido residual nas fronteiras de grão pode igualmente degradar as propriedades do produto final.

Segundo alguns investigadores [10,14] a densificação completa do PZT dá-se entre 1100° e 1300°C. Segundo Bu Su [5], a sinterização à temperatura de 1200°C é a mais favorável à obtenção de propriedades piezoelétricas elevadas. Sob a influência de temperaturas ou pressões elevadas, os átomos tendem a mover-se para um estado de menor energia, passando a ocupar posições termodinamicamente mais estáveis no sistema o que resulta num decréscimo da energia livre do sistema.

Uma vez que a densidade do material influencia as suas propriedades piezoeléctricas, a sinterização deve ser efectuada numa atmosfera de oxigénio que facilite a eliminação de poros [16], além de evitar a redução dos metais de transição [13]. O sistema  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  apresenta componentes voláteis às temperaturas convencionais de sinterização ( $1150^\circ\text{C}$ - $1300^\circ\text{C}$ ). Para estabelecer e manter a estequiometria pretendida, os tratamentos térmicos dos cerâmicos pertencentes a este sistema têm que ser feitos em atmosferas com pressões parciais de  $\text{PbO}$  e  $\text{O}_2$  determinadas. Aumentando a pressão parcial de oxigénio na sinterização da cerâmica é possível diminuir o crescimento do grão, o que se traduz no aumento da densidade da cerâmica e no melhoramento das propriedades piezoeléctricas do material. O tempo de sinterização também deve ser optimizado. Sinterizações prolongadas podem resultar num elevado crescimento do grão, aumentando a possibilidade de ocorrência de microfracturas [17].

### 2.1.2 Activação das propriedades piezoeléctricas

A activação das propriedades piezoeléctricas da cerâmica após a sinterização obtém-se através da aplicação de eléctrodos em ambas as faces dos discos cerâmicos, seguida do processo de polarização. A figura 2.1 mostra a alteração dimensional que ocorre durante o processo de polarização.



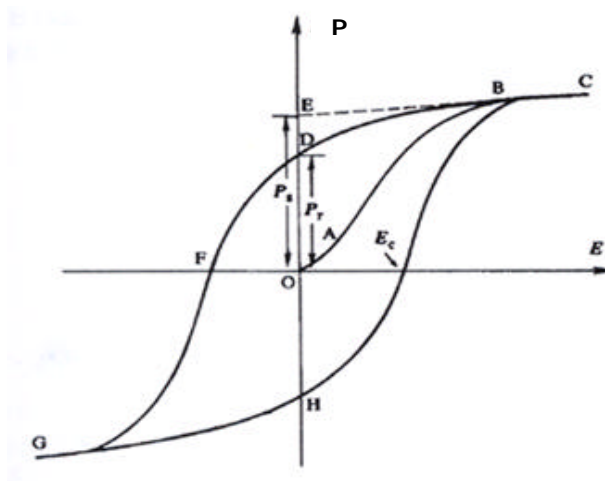
**Figura 2.1** Alteração dimensional da cerâmica, exagerada para melhor visualização, como resultado da polarização: a) antes da polarização, b) após polarização [18].

Durante a polarização é aplicado na cerâmica um campo eléctrico de corrente contínua, entre 2 e  $5 \text{ MVm}^{-1}$  [10], forçando os domínios que estavam aleatoriamente orientados a orientarem-se na direcção do campo aplicado. Este processo efectua-se a

temperaturas entre 80 e 150°C [19]. O aumento de temperatura faz aumentar a vibração dos iões e, por sua vez, a vibração dos dipolos, diminuindo a energia necessária para a orientação dos domínios ferroelétricos, permitindo que estes se orientem mais facilmente com o campo eléctrico aplicado.

### 2.1.2.1 Curva de histerese

A polarização dos materiais ferroelétricos como no caso de PZT não é proporcional ao campo eléctrico aplicado, sendo característica destes materiais exibirem histerese. A histerese da função  $P = f(E)$  descreve o comportamento não linear da susceptibilidade dieléctrica em certos cristais e cerâmicos devido à presença de domínios ferroelétricos. A figura 2.2 representa a curva de histerese típica de um ferroelétrico.



**Figura 2.2** Curva de histerese de um ferroelétrico: polarização em função do campo eléctrico [5]. P – polarização, E – campo eléctrico aplicado,  $P_s$  – polarização espontânea,  $P_r$  – polarização remanescente,  $E_c$  – campo coercivo.

A existência de um ciclo de histerese P-E, como o representado na figura 2.3, é uma evidência de ferroelectricidade no material. Quando o campo eléctrico é aplicado na direcção positiva (OE), observa-se uma relação linear entre a polarização (P) e o campo eléctrico aplicado (E). À medida que o campo aumenta, mais domínios negativos mudam para a direcção positiva, e a polarização aumenta rapidamente até atingir o valor de saturação (B), apresentando-se a cerâmica então como um domínio único. Ao remover o campo eléctrico, a polarização não diminui para zero. Alguns dos

domínios permanecem alinhados na direcção positiva e a cerâmica apresenta uma *polarização remanescente* ( $P_r$ ). De modo a destruir completamente a polarização, é necessário aplicar um campo no sentido negativo equivalente a OF. A este campo necessário para despolarizar completamente a cerâmica dá-se o nome de *campo coercivo* ( $E_c$ ). Se o campo for aumentando para um valor ainda mais negativo dá-se a mudança da direcção da polarização dos domínios para o sentido negativo, atinge-se a saturação e obtém-se uma curva de histerese. Durante este processo há uma pequena expansão do material ao longo do eixo de polarização e uma contracção em ambas as direcções perpendiculares a ele.

Após a polarização, a cerâmica assemelha-se a um cristal único, uma vez que ficará com uma rede de momentos dipolares orientados e responderá linearmente ao campo eléctrico aplicado ou à pressão mecânica exercida. As alterações mais relevantes durante este processo têm lugar ao nível das constantes piezoeléctricas, que aumentam de zero até ao seu valor de saturação. Devido à possibilidade de rotura dieléctrica [20] sob a aplicação de um campo eléctrico demasiado elevado, a indução da orientação do máximo de domínios deve ser efectuada com o menor campo aplicado possível e durante o tempo mínimo [21]. A aplicação de um campo eléctrico muito elevado pode também levar à ocorrência de microfracturas que irão provocar a diminuição do factor de acoplamento electromecânico  $k$ .

### **2.1.3 Adição de dopantes**

Para obter uma cerâmica estável a longo termo é necessário ter em consideração o envelhecimento da cerâmica [22], que se dá através da ocorrência natural do realinhamento dos dipolos. O envelhecimento, que é logarítmico no tempo, dá-se no material permitindo aos domínios adoptarem uma configuração de menor energia livre elástica e dieléctrica. O efeito do envelhecimento pode traduzir-se na degradação das propriedades piezoeléctricas iniciais, podendo ser controlado através da adição de pequenas quantidades de iões substituintes à rede cristalina. Esta adição de iões dopantes pode igualmente levar à alteração de outras características do material, sendo utilizados como auxiliares de densificação, controladores de crescimento de grão e modificadores das propriedades piezoeléctricas, tornando a cerâmica mais adaptada à aplicação pretendida.

Os dopantes podem entrar na rede do PZT por mecanismos de substituição dependendo da sua carga e do seu raio iónico, induzindo o aparecimento de lacunas de oxigénio ou de chumbo e levando à formação de defeitos de cargas, que por sua vez irão influenciar as propriedades do material. As concentrações típicas de iões dopantes são sempre muito pequenas, situando-se entre 0,05 e 5 % (em massa) [1]. A tabela 2.1 mostra os iões substituintes mais comuns na dopagem de cerâmicas de PZT.

**Tabela 2.1** Iões substituintes comuns nas cerâmicas de PZT [10,23].

<b><i>Iões substituintes</i></b>	<b><i>Característica</i></b>
Substituintes dadores: Nb, La, W, Th, Bi, Sb	Elevada permitividade Perdas dieléctricas elevadas Factor de qualidade mecânico pequeno Factor de acoplamento piezoelétrico elevado Pequeno efeito de envelhecimento Campo coercivo baixo
Substituintes aceitadores: Se, Mg, K, Fe	Baixa permitividade Factor de acoplamento piezoelétrico baixo Perdas dieléctricas baixas Factor de qualidade mecânico e eléctrico elevado Campo coercivo elevado Maior dificuldade em polarizar e despolarizar
Estabilizantes: Cr, U, Mn	Permitividade baixa Factor de qualidade mecânico elevado Factor de acoplamento piezoelétrico baixo Pequeno efeito de envelhecimento
Isovalentes: Sr, Ca, Ba, Sn	Diminui a temperatura de Curie Constante dieléctrica elevada Factor de acoplamento piezoelétrico elevado

Os dopantes dadores, com carga eléctrica mais elevada que a dos iões que vão substituir, são compensados pela criação de lacunas de catiões. Os dopantes aceitadores, com carga eléctrica mais baixa que a dos iões que vão substituir, são compensados pela criação de lacunas de oxigénio. As cerâmicas de PZT dopadas com iões dadores apresentam permitividades e coeficientes piezoeléctricos mais elevados que as cerâmicas de PZT dopadas com iões aceitadores, o que as torna mais adequadas para aplicações que convertam vibrações eléctricas em vibrações mecânicas, e vice-versa. Contudo, os iões dadores reduzem o campo coercivo, tornando a cerâmica mais fácil de despolarizar. A utilização de dopantes isovalentes promove principalmente a diminuição da temperatura de Curie. A adição de dopantes estabilizantes reduz a taxa de envelhecimento e estabiliza as propriedades piezoeléctricas do PZT (daí a designação de estabilizantes) face aos efeitos externos, tais como, tensões mecânicas, campos eléctricos elevados ou temperaturas elevadas.

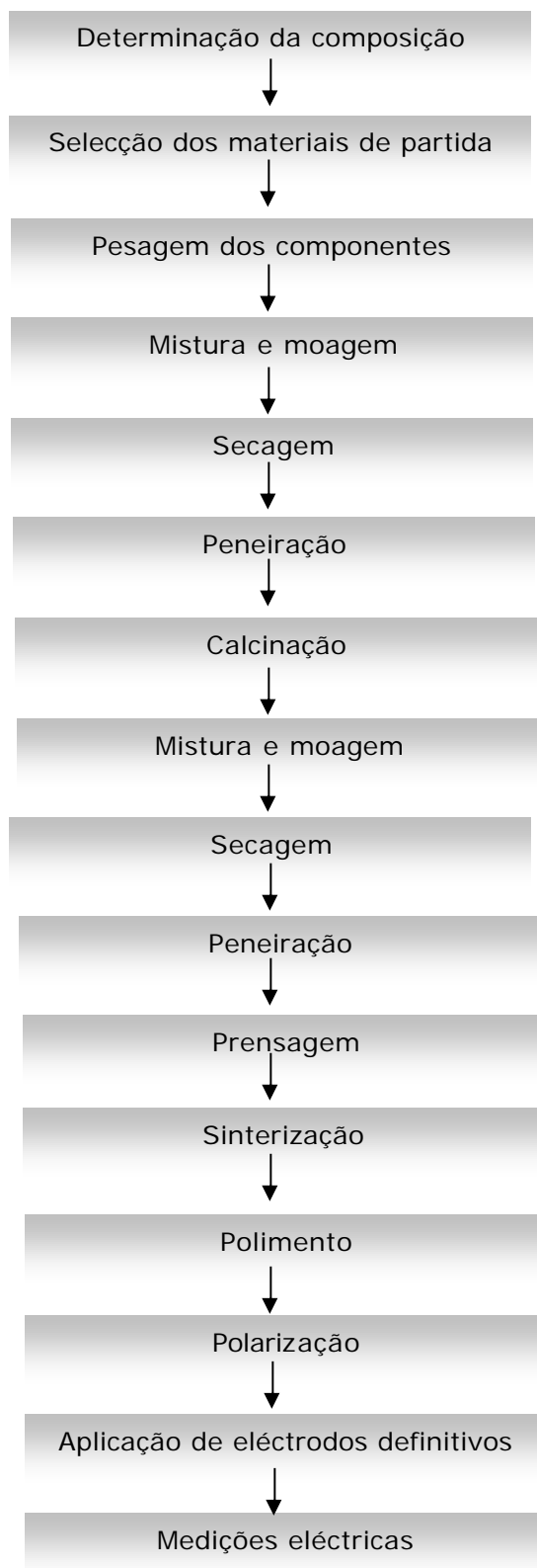
Contudo, não só o envelhecimento leva à degradação das propriedades piezoeléctricas. A degradação do comportamento piezoeléctrico pode igualmente depender do nível de pressão mecânica ou de tensão eléctrica sofrida pela cerâmica. Uma pressão mecânica elevada pode levar à despolarização da cerâmica ou provocar o aparecimento de microfracturas que por sua vez levam à quebra da cerâmica. A aplicação de um campo eléctrico elevado, ou a utilização da cerâmica a temperaturas elevadas, próximas da temperatura de Curie, podem levar à despolarização, acelerando o processo de envelhecimento da cerâmica. No entanto, para retomar o estado inicial de polarização, basta a aplicação de um novo campo eléctrico para alinhar novamente os dipolos do material.

## **2.2 Processo de Fabrico**

### **2.2.1 Introdução**

As cerâmicas são regra geral materiais intolerantes, ou seja, os defeitos químicos e/ou físicos podem degradar severamente as propriedades do material. No processamento das cerâmicas os erros são cumulativos, não podendo ser corrigidos durante a sinterização ou mesmo após a sinterização. Pode afirmar-se que a qualidade do produto final será dependente da qualidade dos materiais de partida, assim como do controlo exercido em cada etapa.

A figura 2.3 mostra esquematicamente o processo de fabrico das cerâmicas pela via convencional de reacções no estado sólido [2].



**Figura 2.3** Esquema do processo de fabrico das cerâmicas.



O fabrico das cerâmicas propriamente dito acaba com o processo de sinterização, mas uma vez que quase todas as cerâmicas foram preparadas para serem utilizadas como sensores, optou-se por juntar as etapas posteriores à sinterização no mesmo esquema. Trata-se de um processo por etapas, algumas delas repetidas, que serão de seguida apresentadas e discutidas de acordo com as condições experimentais utilizadas.

### 2.2.2 Determinação da composição

As composições foram escolhidas de acordo com a aplicação final que se pretendia dar às cerâmicas. Uma vez que se pretendiam cerâmicas para serem utilizadas em sensores piezoelétricos, era necessário que estas apresentassem um factor de acoplamento electromecânico elevado. Foram escolhidas composições de PZT na região de transição morfotrópica entre a fase ferroelétrica romboédrica e a fase ferroelétrica tetragonal (MPB). Segundo Tressler *et al.* [24], nesta região de composições a polarização dá-se mais facilmente devido à co-existência de ambas as fases. A existência de duas fases traduz-se no aparecimento de 14 direcções de polarização possíveis, levando a que as propriedades piezoelétricas nesta região apresentem valores anómalos, tal como descoberto por Jaffe *et al.* [10]. A tabela 2.2 apresenta as composições escolhidas, assim como a designação utilizada ao longo do trabalho.

**Tabela 2.2** Composição química das cerâmicas fabricadas.

<b>Composição química</b>	<b>Designação</b>
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$	PZT
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5247}\text{Ti}_{0.4653}\text{Mn}_{0.010})\text{O}_3$	Mn-PZT
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.530}\text{Ti}_{0.455}\text{Nb}_{0.015})\text{O}_3 + 0.1\% \text{MnO}_2$	Nb-Mn-PZT
$(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 + 0.1\% \text{MnO}_2$	Sr-PZT
-	P841?

A primeira composição consistiu somente em PZT na razão de Zr/Ti de 53/47, sem nenhum ião dopante.

A composição designada por Mn-PZT foi dopada com óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), um dopante muito comum nas cerâmicas piezoelétricas para minimizar as perdas dielétricas e prevenir o crescimento do tamanho do grão favorecendo densidades elevadas [20]. Pretendia-se igualmente com a adição deste dopante aumentar o factor de qualidade  $Q_m$  [25,26], graças à existência dos iões  $\text{Mn}^{2+}$  que restringem o movimento dos domínios ferroelétricos resultando numa baixa perda mecânica vibracional.

Uma terceira composição, designada por Nb-Mn-PZT, foi dopada não só com óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) com o intuito de aumentar o coeficiente de acoplamento electromecânico e diminuir o envelhecimento [27], mas também dopada com 0,1% de  $\text{MnO}_2$  [5]. A introdução de Nb na estrutura da perovskite afecta a microestrutura, levando ao aparecimento de lacunas de Pb de modo a compensar a valência elevada do  $\text{Nb}^{5+}$ , facilitando a reorientação dos domínios e restringindo o tamanho do grão [29]. Com a adição conjunta dos dois dopantes, neste caso Nb e Mn, pretendia-se o aumento de  $Q_m$  e uma alteração mínima de  $k_p$  [25]. Segundo o trabalho de Bo Su [5] a co-dopagem, isto é, a adição de dois ou mais elementos metálicos, é frequentemente usada para obter ainda melhores propriedades piezoelétricas, sendo esperado que a cerâmica de PZT dopada com  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresente melhores propriedades que a cerâmica de PZT dopada apenas com  $\text{MnO}_2$  ou com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

A quarta composição consistiu numa cerâmica de PZT dopada com estrôncio [29]. Pretendia-se que o  $\text{Sr}^{2+}$  substituísse os iões de  $\text{Pb}^{2+}$ , diminuindo a temperatura de Curie e aumentando o  $d_{33}$  [10,30]. Por fim a composição designada por P841 foi adquirida comercialmente através da APC International. Esta composição apresentava como características um  $d_{33}$  e um  $Q_m$  elevados, de  $323 \times 10^{-12}$  C/N e 1400, respectivamente [31,32].

Para evitar as perdas de chumbo por volatilização foi adicionado entre 1 a 5% de PbO a cada composição. Pretendia-se evitar alterações da estequiometria da composição e facilitar a densificação da cerâmica [26,32]. No caso da piezocerâmica 841 e de acordo com o trabalho de Ferrari *et al.* [31,32], foi adicionado um excesso de 20% PbO, dado que estes investigadores obtiveram para esta quantidade de chumbo o máximo das propriedades piezoelétricas.

### 2.2.3 Selecção dos materiais de partida

A composição química é apenas um dos vários factores da especificação de uma matéria-prima. Outros factores tais como o tamanho da partícula e o grau de agregação são neste caso de grande importância, sendo porém especificações mais difíceis de conhecer. Os materiais de partida devem ser o mais puros possíveis, uma vez que as impurezas influenciam e degradam as propriedades finais da cerâmica.

Os reagentes de partida são geralmente óxidos, mas em alguns casos são também utilizados carbonatos. Tanto os óxidos como os carbonatos são matérias primas de baixo custo. Foram utilizados PbO (Aldrich 1317-36-8) e SrCO<sub>3</sub> (Aldrich 1633-105-2), a 99.9% de pureza, TiO<sub>2</sub> (Merck 335K948608), PbCO<sub>3</sub> (Merck 1.07381) e ZrO<sub>2</sub> (Fluka 96594), com uma pureza de 99%, e MnO<sub>2</sub> (Aldrich 1313-96-8), com 99,99% de pureza.

### 2.2.4 Cálculos e pesagem dos componentes

Foram efectuados os cálculos da quantidade de cada reagente a pesar, para cada composição. A pesagem dos reagentes foi efectuada numa balança analítica com quatro casas decimais.

### 2.2.5 Mistura e moagem

O objectivo da moagem foi o de obter uma mistura fina e homogénea dos reagentes de partida. A moagem foi efectuada num moinho centrífugo, Restch S1000, com uma velocidade de 30 rpm, durante 3 horas, com bolas de zircónia estabilizada. Optou-se por bolas de zircónia estabilizada já que este material de dureza elevada não causava problemas de contaminação, uma vez que se tratava de um dos componentes da mistura. A moagem foi efectuada em meio húmido, pela adição de água destilada à mistura de reagentes, com o intuito de facilitar o processo de dispersão dos pós. Trata-se de uma moagem mais eficiente que uma moagem a seco, produzindo uma partícula de tamanho médio de 1,0 µm [13]. O volume do líquido foi o suficiente para formar uma suspensão cremosa, adicionando-se usualmente entre 100% a 200% do volume do pó [1]. Neste caso, foram preparadas composições de PZT de aproximadamente 20 ou 30g e foi adicionado um volume de água destilada de 40 ou

60 mL, respectivamente. O líquido usado para facilitar a moagem foi água destilada. Trata-se de um líquido facilmente disponível, com uma pureza adequada e de baixo custo, além de ser um produto não inflamável e não tóxico.

### **2.2.6 Secagem**

A secagem dos pós foi efectuada numa estufa a 110°C para eliminar a água adicionada durante a moagem. A mistura de pós foi colocada na estufa, aproximadamente 24 horas, para garantir a secagem completa. Uma secagem incompleta dos pós poderia posteriormente afectar a etapa de peneiração, tornando o processo mais demorado.

### **2.2.7 Peneiração**

Antes de proceder à peneiração, o pó foi desagregado num almofariz de ágata para facilitar a sua passagem pelo peneiro. A peneiração permitiu a obtenção de um pó com grão inferior à malha utilizada no peneiro, homogeneizando o tamanho do grão. Neste caso utilizou-se um peneiro de malha de nylon de abertura 44  $\mu$ m. Nesta etapa foram tomados alguns cuidados extra de segurança, dado que se trabalhou na presença de chumbo finamente dividido, que poderia ser facilmente inalado. Esta etapa foi efectuada num nicho, com máscara de poeiras e com óculos de segurança.

### **2.2.8 Calcinação**

Nas cerâmicas de PZT é difícil manter a estequiometria do material durante os processos térmicos devido à volatilidade do chumbo. Qualquer alteração da composição, causada pela volatilização deste componente, afecta a densificação e pode resultar na degradação das propriedades piezoelétricas [27]. Daí que a calcinação tenha sido realizada a uma temperatura o mais baixa possível para evitar a perda dos óxidos voláteis. A temperatura utilizada para a calcinação foi de 900°C durante 1 hora [5] e foi efectuada num cadinho de alumina fechado.

### **2.2.9 Mistura e moagem**

Antes da nova etapa de mistura/moagem, o pó foi novamente desagregado num almofariz para quebrar os aglomerados formados na calcinação. O segundo processo de mistura e moagem foi realizado durante 5 horas, em meio húmido, com a adição de água destilada. Esta moagem foi mais prolongada, com o objectivo de homogeneizar química e granulometricamente o pó, modificar a morfologia da partícula, modificar a distribuição do tamanho da partícula e aumentar a reactividade do composto. É necessário que a moagem seja suficientemente vigorosa para desfazer os agregados de material formados na calcinação e que não tenham sido quebrados previamente no almofariz.

### **2.2.10 Secagem**

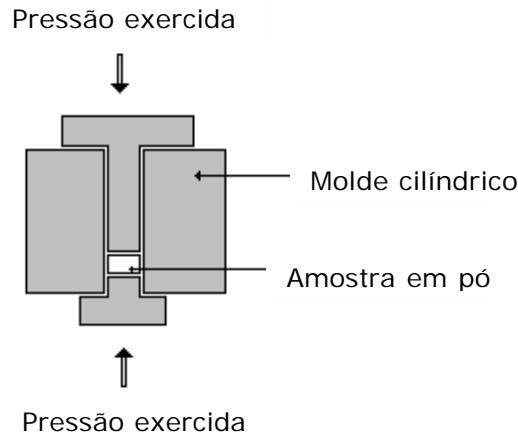
Novamente secagem do composto durante 24 horas a 110°C, repetindo-se o processo anterior, para a eliminação da água do composto.

### **2.2.11 Peneiração**

Esta etapa foi igual à descrita anteriormente.

### **2.2.12 Prensagem**

Esta etapa resume-se à compactação da mistura de pós, através de um molde onde foram colocados os pós e ao qual se aplicou uma pressão mecânica elevada. Foram pesados aproximadamente 2g de pó para cada disco, que se introduziu num molde circular de aço. O pó foi prensado unidireccionalmente em discos circulares com 2cm de diâmetro e 2-3mm de espessura, a 187,2 MPa durante 30 segundos. Este tipo de prensagem permitiu consolidar e moldar os pós da cerâmica na forma e tamanho desejado, através da aplicação de uma pressão ao longo de um único eixo, como se esquematiza na figura 2.4. Foi utilizada uma prensa hidráulica Carver Laboratory Press e não se utilizaram aditivos de prensagem durante o processo.



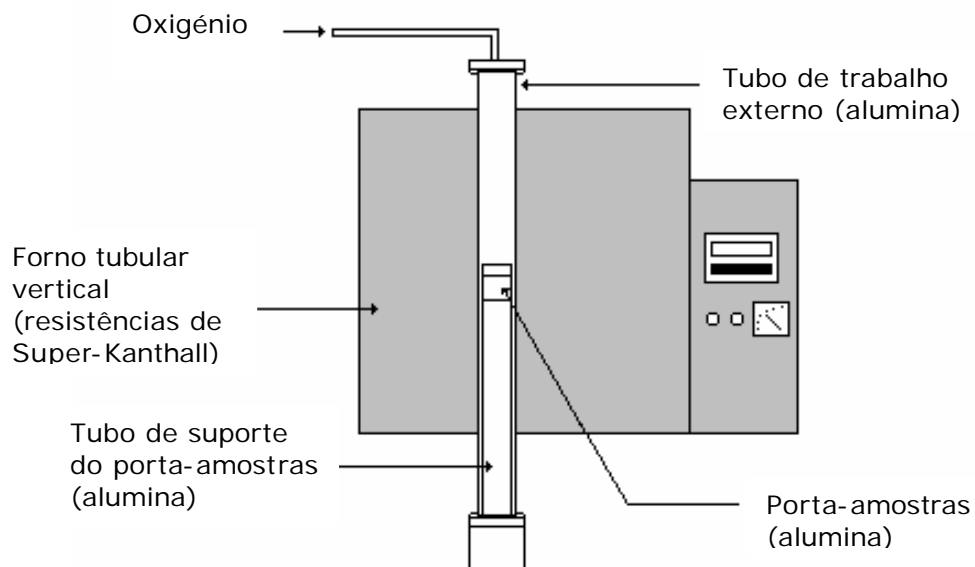
**Figura 2.4** Esquema da prensagem uniaxial, com molde cilíndrico.

### 2.2.13 Sinterização

Após a consolidação das amostras, estas foram colocadas em cadinhos de alumina fechados. Para obter materiais homogêneos não deficientes em PbO, a sinterização do PZT tem que ser levada a cabo em cadinhos com adição de  $\text{PbZrO}_3$  saturado com  $\text{ZrO}_2$ , que mantém uma pressão parcial de PbO superior à pressão de dissociação do material PZT [7,14,34]. O  $\text{PbZrO}_3$  foi obtido através da mistura de PbO e de  $\text{ZrO}_2$ , calcinada durante 5 minutos a  $1150^\circ\text{C}$ , de modo a obter apenas uma fase de PZ.

A sinterização das amostras foi realizada num forno tubular *Termolab* vertical, com resistências *Super-Khantal* e com um controlador *Eurotherm*. O forno foi adaptado para permitir a utilização de um fluxo de  $\text{O}_2$  na sinterização e a protecção do forno de contaminações por volatilização de PbO. A figura 2.5 esquematiza o forno de sinterização utilizado.

A sinterização das cerâmicas foi efectuada em diferentes condições de modo a estudar-se o comportamento das cerâmicas com a temperatura e o tempo de sinterização. Foram sinterizadas cerâmicas a  $1150$  e a  $1200^\circ\text{C}$ , durante 2 ou 8 horas.



**Figura 2.5** Esquema do forno de sinterização.

A velocidade de aquecimento e arrefecimento do forno foi, em todos os casos, de 10°C por minuto e este processo foi efectuado em atmosfera de O<sub>2</sub> para facilitar a eliminação de poros [33].

### 2.2.14 Polimento

Esta etapa consistiu no desbaste da cerâmica, utilizando para tal uma série de filmes diamantados, com um tamanho de grão de 30 µm até 0,5 µm.

Sabe-se que a frequência de oscilação é influenciada pela espessura da cerâmica, como mostra a equação 2.1, que representa o modo de vibração de uma cerâmica em forma de disco, no modo de espessura:

$$N = fn^2t \quad (\text{Hz m}) \quad \text{Equação 2.1}$$

onde  $N$  é a constante da frequência,  $f_n$  a frequência à impedância mínima e  $t$  a espessura da cerâmica. Para as cerâmicas comerciais  $N$  encontra-se tabelado [35]. Deste modo, é possível ter a noção de qual a espessura que uma cerâmica necessita ter para oscilar na gama de frequências pretendida. Cerâmicas com espessuras na ordem das dezenas de micrón oscilam para frequências elevadas e serão mais sensíveis à massa depositada. Contudo, as cerâmicas que oscilam acima de 10 MHz tendem a ser mais frágeis mecanicamente, tornando-se difíceis de manusear.

Todas as cerâmicas foram desbastadas e polidas de modo a oscilarem entre 1 MHz e 10 MHz, com espessuras entre 400 e 500  $\mu\text{m}$ . Trata-se de uma etapa que exige algum cuidado no manuseamento dos discos cerâmicos, dado a sua fina espessura.

### **2.2.15 Polarização**

Antes da polarização da cerâmica, as duas faces do disco foram pintadas com tinta de prata, dotando-o de eléctrodos provisórios para a polarização. Estes eléctrodos não poderiam estar em contacto entre si, uma vez que poderiam originar um curto-circuito que levaria à ruptura do sistema de polarização, não ocorrendo polarização da cerâmica.

Durante a polarização, a cerâmica foi aquecida num banho de silicone à temperatura de 150°C, abaixo de  $T_c$ , e na presença de um campo eléctrico externo de corrente contínua de 40 kV/cm, durante 30 minutos [27]. O banho de silicone foi utilizado para obter um aquecimento uniforme das cerâmicas e para evitar descargas eléctricas na superfície do material. O aumento da temperatura levou ao aumento da vibração dos iões permitindo que os domínios ferroelétricos se movessem mais facilmente com campo eléctrico aplicado. Após a polarização, as cerâmicas permaneceram em repouso cerca de 24 horas para que o alinhamento dos dipolos estabilizasse.

### **2.2.16 Aplicação de eléctrodos definitivos**

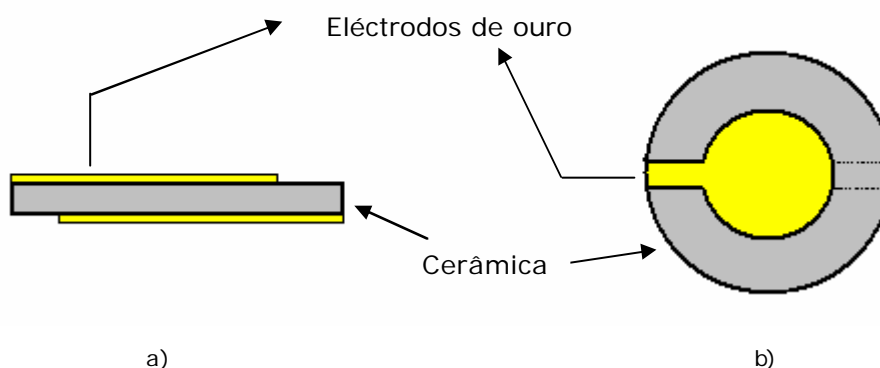
Após a polarização foram retirados os eléctrodos provisórios com acetona. Sobre cada face dos discos foram depositados eléctrodos de ouro por *sputtering*, com a ajuda de máscaras plásticas com orifícios de diâmetro igual ao dos eléctrodos pretendidos (1cm).



Foi utilizado um electrodepositador Polaron Equipment Limited, S.E.M. Coating Unit, E5000. A electrodeposição foi efectuada nas seguintes condições:

- ✍ Tensão de 1.2 kV
- ✍ Vazio primário de 0.08 torr
- ✍ Árgon introduzido para uma intensidade de corrente de 12 mA
- ✍ Tempo de deposição de 4 minutos para cada face.

Após a deposição dos eléctrodos de ouro as cerâmicas permaneciam numa estufa a 110°C durante 24 horas. A figura 2.6 apresenta a esquematização da cerâmica, de perfil e de frente, com os eléctrodos de ouro.



**Figura 2.6** Representação da cerâmica com eléctrodos: a) perfil em espessura, b) face da cerâmica.

## 2.3 Conclusões

Através do método convencional de reacção em estado sólido foi possível fabricar cerâmicas de diversas composições baseadas em PZT, em forma de disco e com eléctrodos de ouro. Foram testados vários iões dopantes assim como diferentes condições de sinterização esperando-se deste modo aumentar as propriedades piezoeléctricas das cerâmicas, aumentando a eficácia da conversão de energia eléctrica em energia mecânica, que possibilita-se a utilização destas cerâmicas como sensores de massa piezoeléctricos.

## 2.4 Referências

- [1] Moulson, A.J.; Herbert, J.M. *Electroceramics – Materials, Properties, Applications*, ed. Chapman & Hall: **1990**.
- [2] Yamamoto, T. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1992**, *71*, 978-985.
- [3] Kong, L.B.; Ma, J. *Mat. Lett.* **2001**, *51*, 95-100.
- [4] Traianidis, M.; Courtois, C.; Leriche, A.; Thierry, B. *J. European Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 1023-1026.
- [5] Su, B. *Novel fabrication processing for improved lead zirconate titanate (PZT) ferroelectric ceramic materials*: tese de doutoramento, Universidade de Birmingham: Birmingham, **1998**.
- [6] Pierre, A.C. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1991**, *70*, 1281-1288.
- [7] Saha, S.K.; Agrawal, D.C. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1992**, *71*, 1424-1428.
- [8] Hiremath, B.V.; Kingon, A.I.; Biggers, J.V. *J. Am. Ceram Soc.* **1983**, *66*, 790-793.
- [9] Corker, D.L.; Whatmore, R.W.; Ringgaard, E.; Wolny, W.W. *J. European Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 2039.
- [10] Jaffe, B.; Cook, W.R. Jr.; Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics*, ed. Roberts, J.P.; Popper, P.; Academic Press: London, New York, **1971**.
- [11] Fernandez, J.F.; Moure, C.; Villegas, M.; Durán, P.; Kosec, M.; Drazic, G. *J. European Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 1695-1705.
- [12] *The Preparation of Ferroelectrics in Ferroelectric Transducers and Sensors*, ed. Herbert, J.M.; Gordon & Breach Science Publishers: London, **1982**; vol.3, pp.112.
- [13] Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology* 4ª edição, Wiley-Interscience Publication: **1993**; vol.5.
- [14] Hammer, M.; Hoffmann, M.J. *J. Ceram. Soc.* **1998**, *82*, 3277-3284.
- [15] Kakegawa, K.; Matsunaga, O.; Kato, T.; Sasaki, Y. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 1071-1075.
- [16] Ogawa, T. *Am. Ceram. Soc. Bul.* **1991**, *70*, 1042-1049.
- [17] Ota, T.; Takahashi, J.; Yamai, I. *Effect of Microstructure on the Dielectric Property of Ceramics in Electronic Ceramic Materials*, ed. Nowotny, J.; Trans Tech Publications: **1992**, pp.211.

- [18] Haertling, G.H. *Piezoelectric and Electrooptic Ceramics* in *Ceramic Materials for Electronics – Processing, Properties and Applications 2<sup>a</sup> Edição*, ed. Buchanan, R.C.; Marcel Dekker Inc.: Nova York, **1983**, pp.138.
- [19] Takahiro, Y.; Masako, K.; Norikazu, S. *J. Mat. Sci.: Materials in Electronics*, **2000**, *11*, 425-428.
- [20] Cho, J.L.S.; Saiki, A.; Mizutani, N. *J. Ceram. Soc. Jpn* **1997**, *105*, 214-217.
- [21] Sayer, M.; Judd, B.A.; El-Assad, K.; Prasad, E. *J. Can. Ceram. Soc.* **1981**, *50*.
- [22] Bryant, P.; Kidson, L. *J. Austral. Ceram. Soc.* **1998**, *34*, 142-147.
- [23] Berlincourt, D. *J. Acous. Soc. Am.* **1992**, *91*, 3034-3040.
- [24] Tressler, J.F.; Alkoy, S.; Newnham, R.E. *J. Electroceram.* **1998**, *2/4*, 257-272.
- [25] Park, J.; Kim, B.; Song, K.; Park, S.J. *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **1995**, *6*, 97-101.
- [26] Xu, C.N.; Akiyama, M.; Nonaka, K.; Watanabe, T. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Frequency Control*, **1998**, *45*, 1065-1069.
- [27] Villegas, M.; Moure, C.; Jurado, J.R.; Duran, P. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 4975-4983.
- [28] Lucuta, P.G.R.; Constantinescu, F.L.; Barb, D. *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, *68*, 533-537.
- [29] Kyohara, M.; Katoh, K.; Nagata, K. *J. Ceram. Soc. - Int. Edition* **1996**, *104*, 201-206.
- [30] Zheng, H.; Reaney, I.M.; Lee, W.E.; Jones, N.; Thomas, H. *J. European Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 1371-1375.
- [31] Ferrari, V.; Marioli, D.; Taroni, A.; Ranucci, E. *Electron. Lett.* **1996**, *32*, 855-856.
- [32] Ferrari, V.; Marioli, D.; Taroni, A.; Ranucci, E. *Meas. Sci. Technol.* **1997**, *8*, 42-48.
- [33] Kingon, A.I.; Clark, J.B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, 256-260.
- [34] Kingon, A.I.; Clark, J.B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, 253-256.
- [35] *Piezoelectric Ceramics – Data book for designers*; Morgan Matroc Limited: Flintshire.

### **3. Caracterização das cerâmicas ferroelétricas de titanato zirconato de chumbo (PZT)**



## 3.1 Introdução

### 3.1.1 Caracterização física

A tabela 3.1 apresenta as condições experimentais usadas no fabrico das cerâmicas, assim como as suas características físicas mais importantes.

#### 3.1.1.1 Densidade

A densidade tabelada é a densidade geométrica, calculada através dos valores da massa de cada cerâmica e do volume que foi calculado considerando a cerâmica como um disco ideal, para o qual se mediram o diâmetro e a espessura. A espessura das cerâmicas foi determinada com uma craveira (precisão de 0,05mm) e a massa foi determinada numa balança com precisão analítica (0,0001g).

#### 3.1.1.2 Densidade relativa

Tendo em conta a pequena quantidade de dopantes adicionados e que o excesso de PbO adicionado tem tendência a desaparecer por volatilização assumiu-se que o valor da densidade teórica do PZT é  $\rho_t = 7,87 \text{ gcm}^{-3}$ . A densidade relativa foi obtida tendo em conta a densidade calculada e a densidade teórica do PZT, através da equação 3.1:

$$\text{Densidade relativa } (\rho_r) = [\rho \text{ calculada} / \rho \text{ teórica}] * 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

#### 3.1.1.3 Perda de peso

As perdas de peso das cerâmicas foram calculadas através da diferença do peso antes e depois da sinterização, sobre o peso da cerâmica obtido antes da sinterização.

**Tabela 3.1** Condições de fabrico dos discos cerâmicos e características físicas.

<b>Composição</b>	<b>Cerâmica</b>	<b>Excesso de PbO (%)</b>	<b>Condições de sinterização (tempo/temp.)</b>	<b>Perda de peso (%)</b>	<b>Espessura (µm)</b>	<b>Densidade (gcm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Densidade relativa <math>\rho_r</math> ??</b>
Pb(Zr <sub>0.53</sub> Ti <sub>0.47</sub> )O <sub>3</sub>	PZT 1	1	2h/1150°C	1,7	400	7,45	95
	PZT 2	1	2h/1200°C	1,6	450	7,69	98
	PZT 3	1	2h/1200°C	1,6	450	7,64	97
	PZT 4	1	2h/1200°C	- <sup>3</sup>	-	-	-
Pb(Zr <sub>0.5247</sub> Ti <sub>0.4653</sub> Mn <sub>0.010</sub> )O <sub>3</sub>	Mn-PZT 1	1	2h/1150°C	0,8	450	7,24	92
	Mn-PZT 2	1	8h/1150°C	1,4	500	7,32	93
	Mn-PZT 3	1	2h/1200°C	1,3	400	7,36	93
	Mn-PZT 4	5	2h/1150°C	5,2	450	7,15	85
	Mn-PZT 5	5	8h/1150°C	3,9	450	7,66	96
	Mn-PZT 6	5	2h/1200°C	4,2	450	7,40	94
	Mn-PZT 7	5	1h/1150°C	5,2	500	6,63	84

<sup>3</sup> Algumas das cerâmicas não se encontram completamente caracterizadas uma vez que apresentavam fracturas após a sinterização. Estes discos cerâmicos foram contudo utilizados para análises por microscopia de electrónica de varrimento (SEM), referenciado mais à frente neste trabalho. Dado que outros discos cerâmicos foram fabricados nas mesmas condições e com as mesmas composições que as cerâmicas fracturadas caracterizadas, considera-se que são elementos representativos da mesma composição e que as propriedades serão semelhantes.

(continuação da Tabela 3.1)

<b>Composição</b>	<b>Cerâmica</b>	<b>Excesso de PbO (%)</b>	<b>Condições de sinterização (tempo/temp.)</b>	<b>Perda de peso (%)</b>	<b>Espessura (?m)</b>	<b>Densidade (<math>gcm^{-3}</math>)</b>	<b>Densidade relativa ?r?? ?</b>
Pb(Zr <sub>0.530</sub> Ti <sub>0.455</sub> Nb <sub>0.015</sub> )O <sub>3</sub> + 0.1% MnO <sub>2</sub>	Nb-Mn-PZT 1	1	2h/1200°C	1,0	450	7,32	93
	Nb-Mn-PZT 2	1	2h/1200°C		450	7,29	93
	Nb-Mn-PZT 3	1	2h/1200°C		400		
	Nb-Mn-PZT 4	5	2h/1200°C	-	450	-	-
	Nb-Mn-PZT 5	5	2h/1200°C	3,8	450	7,57	96
	Nb-Mn-PZT 6	5	2h/1200°C	4,0	450	7,66	97
	Nb-Mn-PZT 7	5	2h/1200°C	3,9	400	7,59	96
(Pb <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> )(Zr <sub>0.54</sub> Ti <sub>0.46</sub> )O <sub>3</sub> + 0.1% MnO <sub>2</sub>	Sr-PZT 1	1	2h/1200°C	1,7	450	7,06	90
	Sr-PZT 2	1	2h/1200°C	3,4	450	6,90	88
	Sr-PZT 3	1	2h/1200°C	-	-	-	-
P841	P841 1	20	2h/930°C	-	425	7,42	94,28
	P841 2	20	2h/930°C	-	400	7,12	90,47
	P841 3	20	2h/930°C	-	-	-	-



### 3.1.2 Discussão das características das cerâmicas

Na tabela 3.1 podemos observar que os valores de perda de peso durante a sinterização estão relacionados com o excesso de PbO utilizado. Verificaram-se variações de 0,8 a 3,4% para cerâmicas com 1% de PbO em excesso e de 3,8 a 5,2% para cerâmicas com 5% de PbO em excesso. Contudo, estas variações na estequiometria dos compostos não são muito grandes, e mesmo nos casos em que a perda de peso é maior que o excesso de PbO adicionado levando a uma deficiência neste elemento, a composição permanece na região da fase da perovesquite do PZT, não sendo esperada a ocorrência de precipitação de  $ZrO_2$  [1,2,3].

A temperatura usual de sinterização para densificar amostras de PZT preparadas pelo processo convencional é à volta de 1200°C [1,4,5] e neste trabalho foram escolhidas duas temperaturas, 1150 e 1200°C. Os resultados da tabela 3.1 mostram que a densidade relativa para o PZT não dopado aumenta de 95 a 98% com o aumento da temperatura de 1150 para 1200°C, para um tempo constante de patamar de 2h e usando 1% de PbO em excesso. O mesmo comportamento é observado para o PZT dopado com Mn (com 1% de PbO em excesso), mas neste caso foram obtidas densidades mais baixas (92-93%). Aumentando o excesso de PbO para 5% nas amostras dopadas com Mn, verificou-se um ligeiro aumento na densidade para temperaturas de sinterização de 1200°C, durante 2 horas, ou para tempos maiores, como 8h a 1150°C.

As cerâmicas dopadas com Nb e Mn apresentam um comportamento semelhante às cerâmicas dopadas com Mn. Para composições com apenas 1 % de PbO em excesso apresentam uma baixa densificação em relação ao PZT não dopado, com um máximo de densidade relativa de 93% (1200°C, 2 horas). Com a adição de 5% de PbO em excesso a densidade relativa aumenta. O melhoramento da densificação com a adição de PbO é atribuído à formação da fase líquida rica em PbO, levando ao rearranjo das partículas e ao aumento do transporte da matéria [4].

Em relação às cerâmicas dopadas com Sr, verificaram-se densidades relativas muito baixas para composições com 1 % de PbO em excesso. Não foram efectuadas cerâmicas com esta composição com 5 % de PbO em excesso.

As cerâmicas com a composição P841 foram sinterizadas de acordo com o trabalho de Ferrari *et al.* [6,7], obtendo-se densidades relativas inferiores às da cerâmica de PZT. Esperavam-se densidades maiores por parte desta cerâmica devido à elevada percentagem de excesso de PbO adicionado e à baixa temperatura de sinterização.

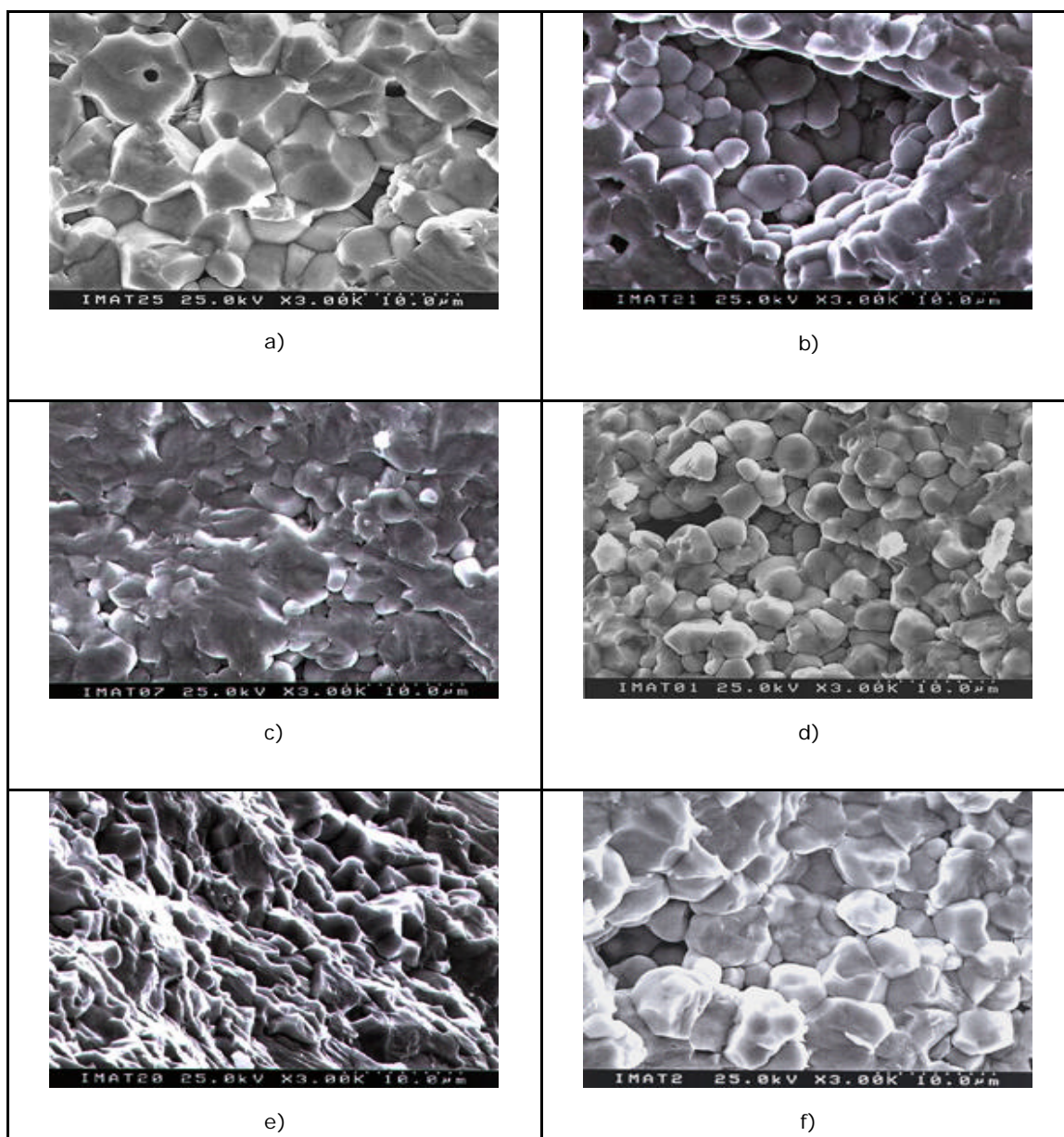
### **3.1.3 Análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM)**

A microestrutura das cerâmicas sinterizadas foi analisada por microscopia electrónica de varrimento (SEM), em modo de detecção de electrões secundários e retrodispersados. Utilizou-se um microscópio electrónico do tipo emissão de campo (Hitachi S4100). As amostras de cerâmica fracturadas foram coladas num suporte de alumínio com cola de grafite. Sobre as mesmas foi depositada *por sputtering* uma camada de carbono imediatamente antes da observação.

A figura 3.1 apresenta as imagens de SEM para as composições estudadas. As microfotografias encontram-se todas à mesma escala. Tal como verificado por Ramji *et. al* [8], que estudaram os diferentes processos de fabrico de cerâmicas, o processo de reacção em estado sólido utilizado origina aglomerados de grãos de forma irregular, como se observa em quaisquer das imagens de SEM.

Apesar de não se terem efectuado os cálculos do tamanho de grão, pode-se concluir pela comparação das imagens de SEM que, tal como esperado [9], a adição de Mn parece ter inibido o crescimento do grão, verificando-se que a cerâmica PZT (a) apresenta um tamanho de grão maior que a cerâmica de Mn-PZT (d) ou que a de Nb-Mn-PZT (f) para o mesmo tempo e temperatura de sinterização. A inibição do crescimento do grão pode ser explicada pelo aumento da velocidade de densificação da cerâmica.

Comparando as cerâmicas com a mesma composição (imagens c e d ou e e f), verifica-se que a utilização de 1% de excesso de PbO para uma temperatura de 1150°C não é suficiente para a formação completa dos grãos, como se pode observar para o Mn-PZT e para o Nb-Mn-PZT, imagens c e e, respectivamente. Para as composições com 5% de excesso de PbO e temperaturas de 1200°C, ambas as cerâmicas apresentam os grãos mais bem definidos (imagem d e f).



**Figura 3.1** SEM por fractura de superfície das cerâmicas sinterizadas com o respectivo tempo e temperatura de sinterização:  
 a) PZT, 1% excesso de PbO, 2h/1200°C, b) Sr-PZT, 1% excesso PbO, 2h/1200°C  
 c) Mn-PZT, 1% excesso de PbO, 2h/1150°C, d) Mn-PZT, 5% excesso PbO, 2h/1200°C,  
 e) Nb-Mn-PZT, 1% excesso de PbO, 2h/1150°C, f) Nb-Mn-PZT, 5% excesso PbO, 2h/1200°C.

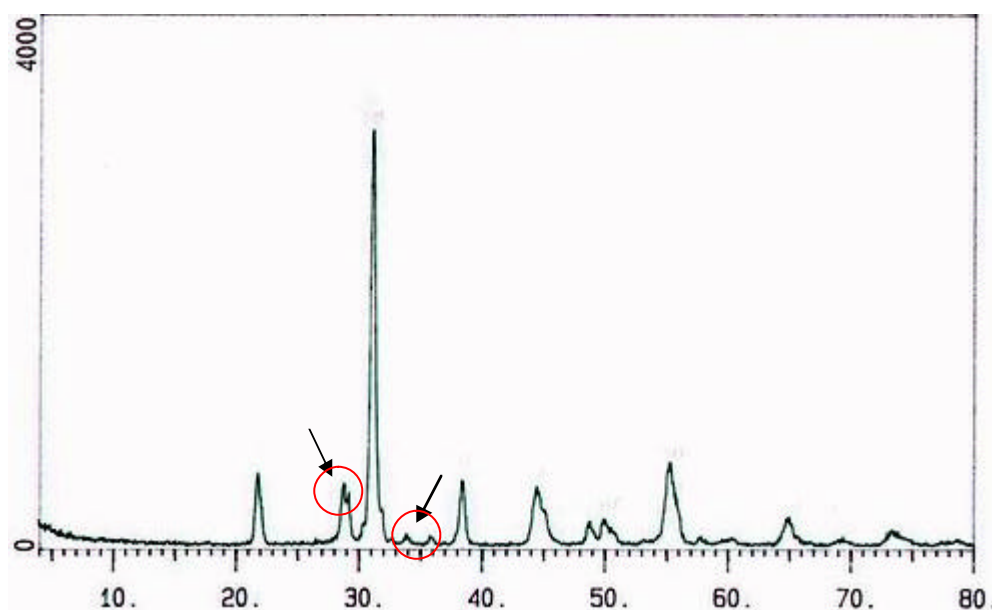
A composição referente à cerâmica dopada com estrôncio (imagem *b*) apresenta muitos poros abertos em toda a sua microestrutura tal como confirmado pelos baixos valores de densidade relativa calculados anteriormente, o que se traduz numa fragilidade mecânica muito elevada, que levou ao abandono desta composição.

### 3.1.4 Difracção de raios-X

A técnica de difracção de raios-X foi utilizada para a identificação de fases cristalinas, confirmando assim que a temperatura de calcinação utilizada levava à cristalização do composto na fase da perovskite. As amostras foram desagregadas num almofariz de ágata até à passagem completa por uma tela de nylon de abertura de malha de 44 $\mu$ m e analisadas.

A identificação das fases cristalinas presentes nos pós das cerâmicas, à temperatura ambiente, foi efectuada por comparação com as fichas indexadas ao ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

A figura 3.2 apresenta o espectro de raios-X da amostra P841.

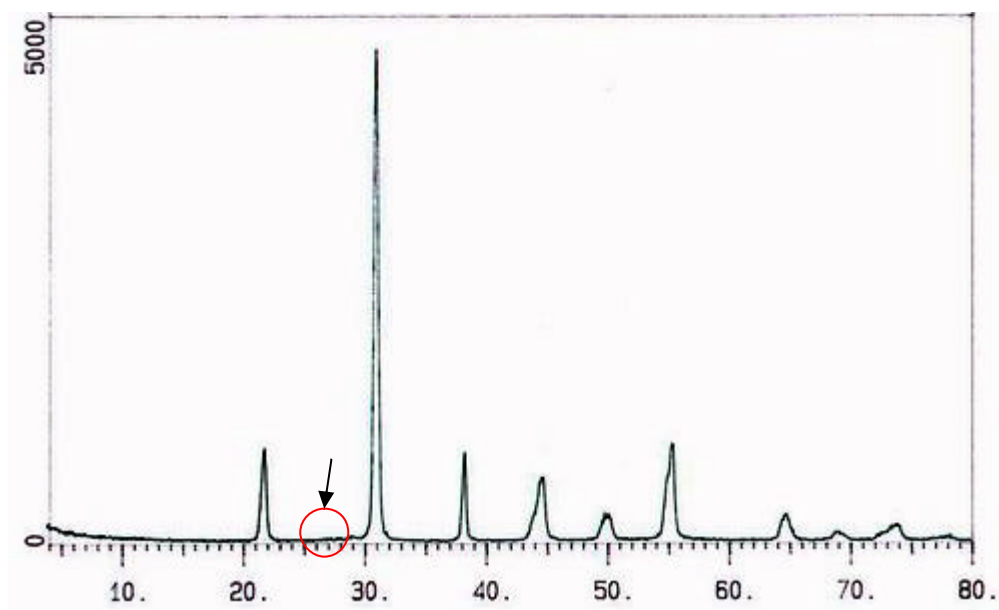


**Figura 3.2** Espectro de raios-X dos pós da piezocerâmica 841 preparados por reacção no estado sólido.

Foi possível confirmar que o composto cristalizou na fase perovskite, o que confirma que a temperatura de 900°C a que a cerâmica foi calcinada foi suficiente para a composição em questão. A presença do elevado excesso de chumbo adicionado para esta composição, e dos dopantes que esta continha, e que não são conhecidos nem em termos quantitativos nem qualitativos, revela-se através das difracções

assinaladas no espectro da figura 3.2. O primeiro pico assinalado revela igualmente a existência de fases do tipo pirocloro.

A figura 3.3 mostra o espectro de raios-X dos pós da cerâmica de PZT após calcinação a 900°C durante uma hora.



**Figura 3.3** Espectro de raios-X dos pós da cerâmica de PZT preparada por reacção no estado sólido.

O espectro de raios-X da cerâmica de PZT confirmou igualmente a cristalização do composto na fase da perovesquite para uma temperatura de 900°C, não se observando no sistema a presença de fases do tipo pirocloro (assinalado no espectro), que se observaram no espectro anterior.

A importância da cristalização do composto na forma cristalina está directamente relacionada com a existência do efeito piezoelétrico após polarização. Se o composto cristalizar numa forma amorfa não haverá possibilidade de ocorrer a polarização do material e, conseqüentemente, não haverá efeito piezoelétrico.

### **3.1.5 Caracterização eléctrica**

Algumas das cerâmicas apresentadas na tabela 3.1 foram selecionadas para serem testadas como sensores e as suas características eléctricas foram monitorizadas. O critério de selecção teve como base amostras de diferentes composições, assim como amostras com a mesma composição mas diferentes condições de sinterização.

Os métodos de medição das propriedades eléctricas e piezoeléctricas dos cristais de quartzo são aplicáveis aos cerâmicos ferroelétricos polarizados. Os parâmetros eléctricos mais importantes na caracterização destes materiais são de seguida apresentados e definidos. A relação entre a força aplicada e a resposta resultante depende das propriedades piezoeléctricas da cerâmica, do tamanho e da forma da cerâmica e da direcção da excitação mecânica ou eléctrica. Outras propriedades importantes dos PZT, tais como as propriedades dieléctricas, nomeadamente a constante dieléctrica e  $(F/m)$  e o factor de dissipação ou a tangente de perda,  $\tan \delta$ , não foram estudados, sendo dado maior importância ao factor de acoplamento electromecânico e à constante piezoeléctrica.

#### **3.1.5.1 Constantes piezoeléctricas**

Uma das medidas mais relevantes da piezoelectricidade de uma cerâmica é dada pela constante piezoeléctrica de carga  $d$ , que relaciona a quantidade de carga nos eléctrodos com a pressão mecânica aplicada ou a deformação mecânica produzida pelo campo eléctrico. A equação 3.2 traduz a definição tal como foi aplicada neste trabalho.

$$d_{ij} = (\text{deformação/campo eléctrico aplicado}) \quad \text{Equação 3.2}$$

O índice  $i$  diz respeito à direcção do campo eléctrico associado ao potencial aplicado ou à carga produzida e o índice  $j$  dá-nos a direcção da força mecânica aplicada ou da deformação produzida. A constante piezoeléctrica foi medida com um aparelho Berlincourt Piezo d-Meter, a 120 Hz, calibrado previamente.

É de referir igualmente a constante piezoelétrica de voltagem  $g$ , equação 3.3, que relaciona o campo eléctrico produzido devido a uma deformação mecânica.

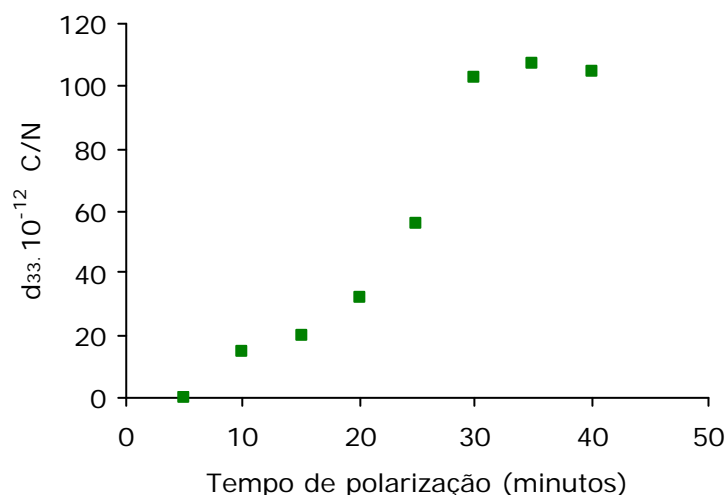
$$g_{ij} = (\text{campo eléctrico}/\text{força mecânica aplicada}) \quad \text{Equação 3.3}$$

Estas duas constantes piezoelétricas estão relacionadas entre si através da constante dielétrica,  $K$ , através da equação 3.4:

$$g_{ij} = d_{ij}/(Ke_0) \quad \text{Equação 3.4}$$

onde  $e_0$  é a permissividade do vazio.

Para comprovar que o tempo de polarização escolhido para as cerâmicas era o mais adequado, fez-se um estudo do  $d_{33}$  em função do tempo de polarização, para a cerâmica Nb-Mn-PZT 6. A cerâmica foi polarizada sucessivamente, 5 minutos de cada vez, nas condições descritas anteriormente, até perfazer um máximo de 40 minutos, sendo o valor de  $d_{33}$  determinado entre cada polarização. A figura 3.4 apresenta o registo gráfico dos valores de  $d_{33}$  em função do tempo de polarização.



**Figura 3.4**  $d_{33}$  para a cerâmica Nb-Mn-PZT 6 em função do tempo de polarização.

Verificou-se experimentalmente que o valor de 30 minutos era o suficiente para a polarização completa da cerâmica, dado que após esse tempo o valor de  $d_{33}$  apresentava tendência a estabilizar, devido à saturação dos domínios ferroelétricos.

### 3.1.5.2 Factor de acoplamento electromecânico $k$

O factor de acoplamento electromecânico  $k_p$ ,  $k_{33}$  ou  $k_{31}$  é igualmente uma das características importantes atribuídas aos materiais piezoelétricos. Este factor, representado na equação 3.5, é uma medida directa da habilidade do transdutor cerâmico em converter uma forma de energia noutra. Devido à conversão da energia mecânica em energia eléctrica (ou vice-versa) ser sempre incompleta,  $k$  é sempre inferior a um, com

$$k^2 = (\text{energia mecânica armazenada} / \text{energia eléctrica aplicada}) \quad \text{Equação 3.5}$$

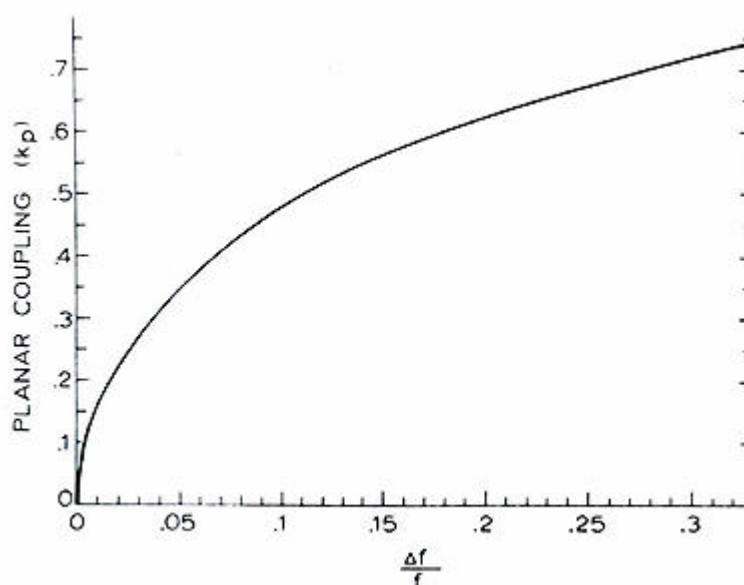
Regra geral, o factor e acoplamento electromecânico radial ou planar  $k_p$  é um dos parâmetros decisivos para a escolha do material cerâmico em forma de disco. Para as cerâmicas, o  $k_p$  é usado como medida de comparação, desde 0,35 para o BT até valores mais elevados de 0,72, obtidos para o PLZT (PZT dopado com Lantânio) [10].

Devido à complexidade da equação 3.6 que nos dá o factor de acoplamento electromecânico planar [11], o valor é geralmente obtido a partir de um gráfico, figura 3.5, através dos valores de  $f_s$  e  $f_p$ , dum disco fino com as faces perpendiculares ao eixo de polarização.

$$\frac{k_p^2}{1-k_p^2} = \frac{(1-\sigma^E) J_1 \left[ \eta_1 (1 + (f_p - f_s) / f_s) \right] - \eta_1 (1 + (f_p - f_s) / f_s) J_0 \left[ \eta_1 (1 + (f_p - f_s) / f_s) \right]}{(1+\sigma^E) J_1 \left[ \eta_1 (1 + (f_p - f_s) / f_s) \right]}$$

Equação 3.6





**Figura 3.5** Representação gráfica do factor de acoplamento piezoelétrico em função de  $(f_p - f_s)/f_s$  [10].

### 3.1.5.3 Factor de qualidade Q

O método mais comum de determinar as propriedades de ressonância de um material piezoelétrico envolve a medição da impedância do material em função da frequência. A impedância do material passa por um mínimo na frequência à impedância mínima ( $f_n$ ) e por um máximo, na frequência à impedância máxima ( $f_m$ ). Entre estas frequências o material comporta-se indutivamente, enquanto que antes de  $f_n$  e depois de  $f_m$  se comporta capacitivamente. O afunilamento do pico da impedância, na zona de oscilação de frequência, é controlado pelas perdas do material, que estão relacionadas com Q. Estas perdas são tanto mecânicas como eléctricas, embora, nesta zona de oscilação, as perdas mecânicas sejam dominantes.  $Q_m$  pode ser determinado a partir de

$$Q_m = f_n / (f_m - f_n) \quad \text{Equação 3.7}$$

O factor de qualidade Q eléctrico define-se como a razão entre a reactância e a resistência em série do circuito equivalente que representa o oscilador piezoelétrico.

O valor de  $Q$  pode ser calculado através dos parâmetros do circuito equivalente, utilizando a equação 3.8.

$$Q = 2\pi f(L_m/R_m) \quad \text{Equação 3.8}$$

Ambos os  $Q$ , eléctrico e mecânico, estão relacionados entre si pelo factor de acoplamento electromecânico, como se mostra na equação 3.9:

$$Q/Q_m = k^2 / (2k)^2 \quad \text{Equação 3.9}$$

#### **3.1.5.4 Parâmetros do circuito eléctrico equivalente**

Os parâmetros do circuito equivalente de cada cerâmica foram calculados directamente pelo analisador de impedâncias HP4395A, considerando a cerâmica piezoeléctrica como um circuito oscilador RLC.

#### **3.1.5.5 Discussão das características eléctricas das cerâmicas**

A tabela 3.2 apresenta as características eléctricas das cerâmicas seleccionadas. Foram escolhidas maioritariamente cerâmicas com densidades superiores a 95%. Os poros de cerâmicos com mais de 95% de densificação são geralmente fechados, enquanto que abaixo de 95% de densificação observam-se porosidades abertas. A existência de poros abertos deve ser evitada uma vez que permite a absorção de humidade, levando ao aumento das perdas dieléctricas [12].

As cerâmicas referentes à composição do PZT dopado com estrôncio não foram estudadas por apresentarem percentagens de densificação iguais ou inferiores a 90%. A baixa densidade apresentada por estas cerâmicas traduzir-se-ia numa elevada concentração de poros abertos que iriam afectar a polarização da cerâmica, além de causar um aumento significativo das perdas dieléctricas, como referido anteriormente.

**Tabela 3.2** Características eléctricas das cerâmicas.

<b>Composição e número da cerâmica</b>	<b><math>R_m</math> (<math>\Omega</math>)</b>	<b><math>L_m</math> (mH)</b>	<b><math>C_m</math> (pF)</b>	<b><math>C_o</math> (nF)</b>	<b><math>k_p</math></b>	<b><math>Q</math></b>	<b><math>d_{33}</math> (<math>10^{-12}C/N</math>)</b>
PZT 1	13,406	0.6776	1706,3	12,976	0,40	63	110
Mn-PZT 2	23,925	2,4701	478,94	7,7686	0,34	47	101
Mn-PZT 3	34,655	2,8632	620,11	8,9810	0,36	90	132
Nb-Mn-PZT 1	31,569	2,1716	560,40	8,5071	0,39	121	132
Nb-Mn-PZT 7	20,083	1,5409	792,44	13,437	0,43	135	105
P841 1	112,02	0,4769	3658,3	9,2967	0,41	7	90

Os valores dos parâmetros do circuito eléctrico equivalente, apresentados na tabela 3.2, foram utilizados para calcular o factor de qualidade de cada cerâmica, através da equação descrita anteriormente.

Podemos observar, comparando as tabelas 3.1 e 3.2 que os valores de  $k_p$  para a mesma composição apresentam uma relação com a densidade das cerâmicas. É o caso da Mn-PZT 2 e da Mn-PZT 3, com densidades de 7,32 e 7,36 e valores de  $k_p$  de 0,34 e 0,36, respectivamente. O mesmo comportamento observa-se para as cerâmicas de Nb-Mn-PZT 1 e Nb-MN-PZT 7, com densidades de 7,32 e 7,59 e com valores de  $k_p$  de 0,39 e 0,43, respectivamente. Pode concluir-se que quanto maior a densidade da cerâmica para uma determinada composição, maior a eficácia da conversão de energia eléctrica em energia mecânica. Comparando estas duas composições verifica-se que o  $k_p$  apresenta valores mais elevados para as cerâmicas co-dopadas do que para as cerâmicas dopadas apenas com Mn. A cerâmica de PZT e a cerâmica baseada na composição de P841, apesar de terem composições diferentes, apresentam valores de  $k_p$  muito semelhantes.

Em relação ao factor de qualidade, tal como previsto, a adição conjunta de dois dopantes, Nb e Mn traduziu-se num aumento deste factor, quando comparado com as cerâmicas apenas dopadas com Mn. Pela tabela 3.2 verifica-se que este factor apresenta valores de 47 e 90 para as cerâmicas de Mn-PZT 1 e Mn-PZT 2, respectivamente, enquanto que para as cerâmicas co-dopadas apresenta valores mais elevados, de 121 e 135 para a Nb-Mn-PZT 1 e Nb-Mn-PZT 7, respectivamente. A cerâmica de PZT, não contendo nenhum dopante que favorecesse o aumento de  $Q$ ,

apresentou um valor de 63, enquanto que a P841, que segundo as suas especificações continha vários dopantes, apresentou um valor extremamente baixo de 7.

Quanto à constante piezoelétrica, não foi possível encontrar nenhuma relação entre as propriedades físicas das cerâmicas ou entre os dopantes adicionados, verificando-se o valor mais baixo de  $90 \cdot 10^{-12}$  C/N para a P841 (inferior ao indicado nas especificações da composição) e o mais elevado de  $132 \cdot 10^{-12}$  C/N para a Mn-PZT 3 e para a Nb-Mn-PZT 1.

### **3.2 Conclusões**

Neste capítulo apresentaram-se os resultados obtidos na caracterização das cerâmicas ferroelétricas fabricadas anteriormente de acordo com as suas propriedades eléctricas, podendo concluir-se que:

- ✍ A sinterização de 2h/1200°C foi a mais favorável à obtenção da cerâmica de PZT na fase cristalina da perovskite.
- ✍ A adição de 5% de excesso de chumbo provou favorecer o aumento da densidade das cerâmicas.
- ✍ As cerâmicas co-dopadas com Nb e Mn apresentam maiores valores para o factor de qualidade que qualquer uma das outras composições estudadas.
- ✍ Verificou-se a existência de uma relação, para a mesma composição, entre a densidade das cerâmicas e o valor do factor de acoplamento electromecânico, sendo a cerâmica Nb-Mn-PZT 7 a de maior densidade e a que apresentava maior  $k$ , realçando-se mais uma vez a importância da co-dopagem

É de salientar que com este trabalho pretendeu-se essencialmente fabricar algumas cerâmicas em disco que pudessem ser testadas como sensores de massa, de modo a competir com os cristais de quartzo, e não fazer um estudo intensivo acerca das propriedades das cerâmicas em causa.

### 3.3 Referências

- [1] Kingon, A.I.; Clark, J. B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, 253.
- [2] Ikeda, T. *J. Phys. Soc. Jap.* **1959**, *14*, 168.
- [3] Fushimi, S.; Ikeda, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **1967**, *50*, 129.
- [4] Kingon, A.I.; Clark, J.B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, 256.
- [5] Snow, G.S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1973**, *56*, 91.
- [6] Ferrari, V.; Marioli, D.; Taroni, A.; Ranucci, E. *Electron. Lett.* **1996**, *32*, 855-856.
- [7] Ferrari, V.; Marioli, D.; Taroni, A.; Ranucci, E. *Meas. Sci. Technol.* **1997**, *8*, 42-48.
- [8] Ramji, Lal; Ramakrishan, P. *Sintering – Theory and Practice*, ed. Kolar, D.; Pejovnik, S.; Ristic, M.M.; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, Oxford, New York, **1982**, pp.425.
- [9] Cho, J.L.S.; Saiki, A.; Mizutani, N. *J. Ceram. Soc. Jap.* **1997**, *105*, 214-217.
- [10] Haertling, G.H. *Piezoelectric and Electrooptic Ceramics in Ceramic Materials for Electronics – Processing, Properties and Applications*, 2<sup>a</sup> Edição ; ed. Buchanan, R.C.; Marcel Dekker Inc.: New York, **1983**, pp.138.
- [11] Moulson, A.J.; Herbert, J.M. *Piezoelectric Ceramics in Electroceramics – Materials, Properties, Applications*, Chapman and Hall: United Kingdom, **1990**, pp.276.
- [12] Jaffe, B.; Cook, W.R. Jr.; Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics*, ed. Roberts, J.P.; Popper, P.; Academic Press: London, New York, **1971**.

## **4. Metodologias experimentais e instrumentação**



## **4.1 Introdução**

Neste capítulo serão apresentadas as várias metodologias utilizadas no teste dos sensores piezoelétricos e na detecção analítica de compostos químicos. Uma vez que estas metodologias são comuns tanto à utilização dos sensores de cristais de quartzo como aos sensores baseados nas cerâmicas piezoelétricas, optou-se por reuni-las num capítulo só.

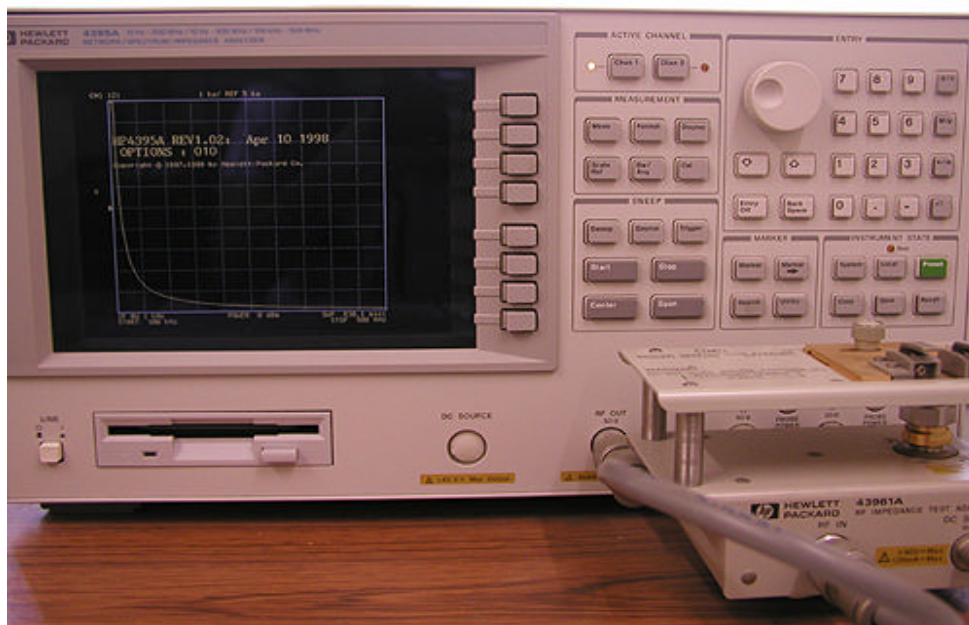
Inicialmente será descrito o método passivo de monitorização de um sensor, utilizado tanto na detecção analítica em gases como em líquidos e posteriormente o método activo, utilizado durante este trabalho apenas na detecção em gases. Por fim será apresentada a metodologia utilizada para a quantificação de etanol em vinhos através do método areométrico, que servirá de comparação com o método passivo na análise de etanol em vinhos.

## **4.2 Metodologias baseadas no método passivo de monitorização de frequências**

### **4.2.1 Instrumentação**

O método passivo de monitorização de frequências consiste na utilização de um sensor piezoelétrico ligado a um analisador de redes, que aplica aos terminais do sensor uma voltagem sinusoidal a várias frequências. Neste caso, foi utilizado um analisador de redes/impedâncias HP4395A, para medir a impedância e a fase da impedância a várias frequências, com um kit de teste de impedâncias HP4361A acoplado, apresentado na figura 4.1. Este método foi utilizado ao longo de todo o trabalho de investigação, tanto na detecção em gases como em líquidos. A utilização do HP4395A exigia uma calibração prévia eléctrica que era efectuada diariamente.





**Figura 4.1** Analisador de redes/impedância HP4395A com um adaptador de teste de impedâncias HP4361A.

Os cristais piezoelétricos de quartzo eram de 9 MHz, polidos e não polidos, de corte AT, HC-6/U, com eléctrodos de ouro (ICM). As cerâmicas utilizadas foram já apresentadas previamente nos capítulos 2 e 3, tendo igualmente eléctrodos de ouro.

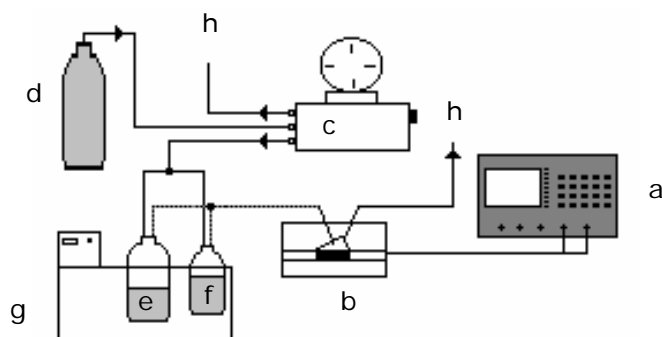
## 4.2.2 Montagem e procedimento experimental para análises em meio líquido

### 4.2.2.1 Reagentes

O etanol absoluto (Merck 1.00983), o metanol (Riedel-de-Haen 32213) e o 2-propanol (Merck 1.009634) eram de qualidade p.a. e o 1-propanol (Fluka 82090), o glicerol (Merck 104093), a frutose (Panreac 14728) e a glucose (Fluka 49138) de grau puríssimo. Todos os reagentes foram usados sem nenhuma purificação prévia e todas as soluções foram preparadas pesando os compostos puros e a água Milli-Q. O azoto utilizado foi o Alphagaz da "Arlíquido".

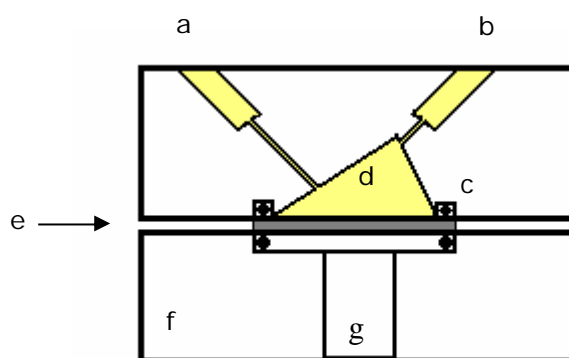
#### 4.2.2.2 Montagem experimental

A figura 4.2 mostra a montagem experimental utilizada para a detecção analítica em meio líquido. O sensor foi colocado dentro de uma célula de perspex (ICM, International Crystal Manufacturing Co, Inc.), representada na figura 4.3, entre dois o-rings, ficando apenas uma das faces do sensor em contacto com a solução. A cavidade por onde passa o líquido foi especialmente desenhada de modo a reduzir a permanência de bolhas de ar que poderiam levar à alteração da frequência de oscilação do sensor.



**Figura 4.2** Montagem experimental utilizada na análise de líquidos: a) analisador de redes/impedância HP4395A, b) célula de perspex contendo o sensor, c) manómetro, d) azoto, e) garrafa contendo água milli-Q, f) garrafa contendo a solução, g) banho termostatizado, h) saída do líquido.

A outra face do sensor permaneceu em contacto com o ar. Alguns autores aconselham a passagem de um fluxo de azoto pela segunda face do sensor para evitar interferências da atmosfera [1]. Testada a estabilidade da frequência em contacto com o ar não se verificou necessário utilizar o fluxo de azoto.



**Figura 4.3** Célula usada na detecção analítica em meio líquido: a) entrada do líquido, b) saída do líquido, c) o-rings, d) líquido, e) sensor piezoelétrico (a cinzento), f) corpo da célula em perspex, g) abertura para o exterior.

Foi mantida uma pressão constante de azoto dentro das duas garrafas, contendo a solução a analisar e a água Milli-Q, controlada por um regulador de pressão (OMNIFIT 3101). O líquido das garrafas deslocava-se até à célula contendo o sensor, sob efeito da pressão, contendo uma das garrafas água Milli-Q e a outra a solução a analisar. A selecção do líquido que passava através da célula foi efectuada por uma válvula de três vias. Antes de proceder a qualquer determinação verificava-se a inexistência de bolhas de ar, tanto nos tubos de teflon, como no reservatório de líquidos da célula. O caudal utilizado foi de 4 mL/min que permitiu obter um fluxo favorável a uma mais rápida estabilidade da frequência de oscilação.

As garrafas e os tubos (0,8mm i.d. de Teflon) foram imersos num banho termostaticado a 20,0°C. Embora a célula não estivesse termostaticada, não eram esperadas variações de temperatura significativas devido ao curto tempo de residência da solução e pelo facto da temperatura da sala ser de aproximadamente 20°C. Este facto foi confirmado através da medição da temperatura do líquido à saída da célula, que permanecia a aproximadamente a 20°C.

As medições dos parâmetros eléctricos foram inicialmente efectuadas num intervalo de frequência que abrangia toda a região de interesse do sensor. No caso do quartzo foi entre 8995000 Hz e 9025000 Hz, e no caso das cerâmicas entre os 100 kHz e 1 MHz. De seguida o intervalo de frequência ia sendo apertado até se obter um intervalo com amplitude de 100 Hz em volta da frequência pretendida. Para cada intervalo era

efectuado um varrimento de oitocentos e um pontos, com uma média de oito varrimentos para cada valor de frequência registado.

#### **4.2.2.3 Procedimento**

Após proceder à limpeza da superfície do sensor com acetona e deixá-lo secar à temperatura ambiente, este foi colocado dentro da célula de perspex, sendo preso entre dois O-rings, que serviam não só como vedantes ao líquido, como evitam o contacto da superfície do sensor com a superfície rígida da célula. Um caudal de água Milli-Q, que servia de linha de base, era transportado desde a garrafa até à célula de líquidos. Após a estabilidade das leituras da impedância/frequência os valores eram registados e usados como valores de referência. De seguida fazia-se passar pela célula a solução a estudar, sendo registada a diferença de frequência obtida. Após cada experiência passava-se de novo água Milli-Q pela célula contendo o sensor, até que fosse recuperada a frequência inicial. A análise de uma segunda solução só deveria ser efectuada quando o valor inicial da frequência da água Milli-Q fosse recuperado e estivesse estável. O tempo de recuperação da frequência era determinado pela concentração da solução a ser analisada, sendo de poucos minutos para as soluções menos concentradas de álcoois e até 1 hora para as soluções mais concentradas e mais viscosas de glicerol.

#### **4.2.3 Montagem e procedimento experimental para análises em meio gasoso**

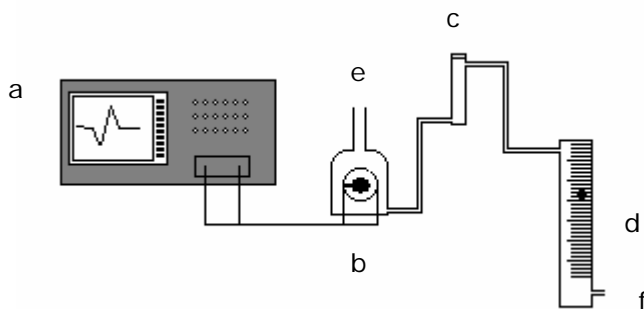
##### **4.2.3.1 Reagentes**

A s-butilamina (Merck 801540) foi utilizada sem nenhum tratamento prévio. O azoto foi Alphagaz da "ArLíquido".

##### **4.2.3.2 Montagem experimental**

A figura 4.4 mostra a montagem experimental utilizada na detecção analítica em meio gasoso [2]. O caudal constante de 50 cm<sup>3</sup>/min de azoto era regulado com um rotâmetro (Cole Parmer). O fluxo de azoto transportava a amina injectada desde a porta de injeção até ao sensor. O sensor encontrava-se numa célula de vidro

fabricada para o efeito, com a entrada do fluxo de azoto na parte inferior e a saída do fluxo de azoto na parte superior. O sensor encontra-se ligado ao analisador de redes/impedância. Para injectar a amina no sistema foi utilizado uma seringa de vidro de 100  $\mu$ L (SGE).



**Figura 4.4** Montagem experimental utilizada na análise de gases: a) analisador de redes/impedâncias HP4395A, b) célula de vidro contendo o sensor, c) porta de injeção, d) rotâmetro, e) saída do fluxo de gás, f) entrada de azoto.

As medições dos parâmetros eléctricos foram inicialmente efectuadas com um intervalo de frequência que abrangia toda a região de interesse do sensor. No caso do quartzo foi entre 8995000 Hz e 9025000 Hz e no caso das cerâmicas entre 100 kHz e 1 MHz. De seguida o intervalo de frequência foi sendo apertado, até se obter um intervalo com amplitude de 100 Hz em volta da frequência pretendida. Para cada intervalo era efectuado um varrimento de oitocentos e um pontos. No caso dos gases, uma vez que as análises são realizadas em contínuo apenas era registado um valor de frequência.

#### 4.2.3.3 Procedimento

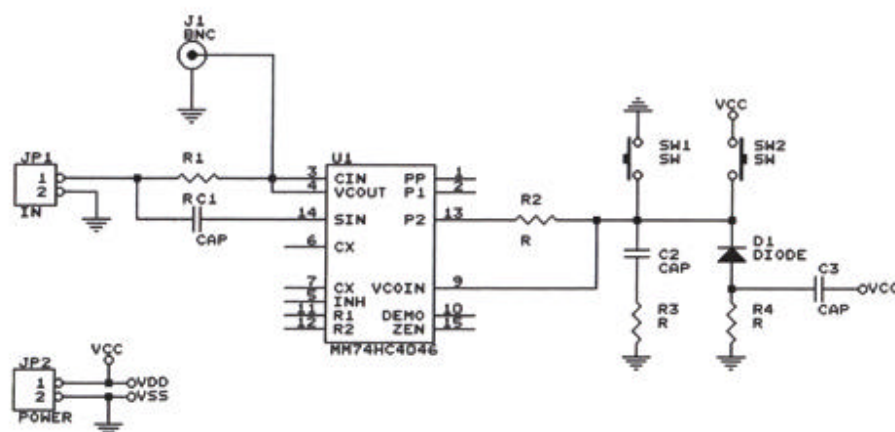
O substrato piezoeléctrico (cristal ou cerâmica) era colocado dentro da célula de vidro e ligado ao analisador de impedâncias. Como linha de base era utilizado o valor da frequência referente à passagem de uma corrente de 50  $\text{cm}^3/\text{min}$  de azoto que atravessava a célula contendo o sensor. Uma vez estabilizada a frequência, o que demorava poucos minutos em meio gasoso, era injectado, pela porta de injeção, um volume conhecido de amina. Esta amina era rapidamente transportada pelo azoto até ao sensor, causando a diminuição da frequência. O valor da variação de frequência era registado e passava-se novamente azoto até se verificar a recuperação da frequência

original. A recuperação da frequência inicial era estabelecida rapidamente em poucos minutos, demorando um máximo de cinco minutos para os volumes mais elevados.

### 4.3 Metodologias baseadas no método activo de monitorização de frequências

#### 4.3.1 Instrumentação

O método activo de monitorização de frequências consiste na utilização do sensor piezoeléctrico como componente activo do circuito. Neste caso foi desenvolvido um circuito oscilador baseado num circuito apresentado por Ferrari *et al.* [3]. A figura 4.5 apresenta o esquema do circuito oscilador.



**Figura 4.5** Esquema do circuito oscilador utilizado: R1, R2, R6, R8, R9, R10 – resistências; R3, R7 – potenciômetro 9640 64W 10k-k; R4 - potenciômetro 9714 64W 10k-k; R5 - potenciômetro 9723 64W 10k-k; C1 – condensador de placas paralelas 506, C2 – condensador de placas paralelas 331; C3 – condensador electrolítico; D1 – Diodo; U1 – PLL; JP1, JP2, SW1, SW2 – fichas do tipo molex; C4046 – chip PLL 4046.

O circuito é baseado num PLL (*Phase Locked Loop*), ao qual é aplicada uma tensão alterna de frequência variável. Quando a frequência de tensão à saída do VCO (*Voltage Controlled Oscillator*) coincide com a frequência de ressonância do cristal, dá-se o chamado *Lock*, que é a estabilização do circuito nessa mesma frequência. Este

método, como já foi referido, apenas permite adquirir a frequência de ressonância em série.

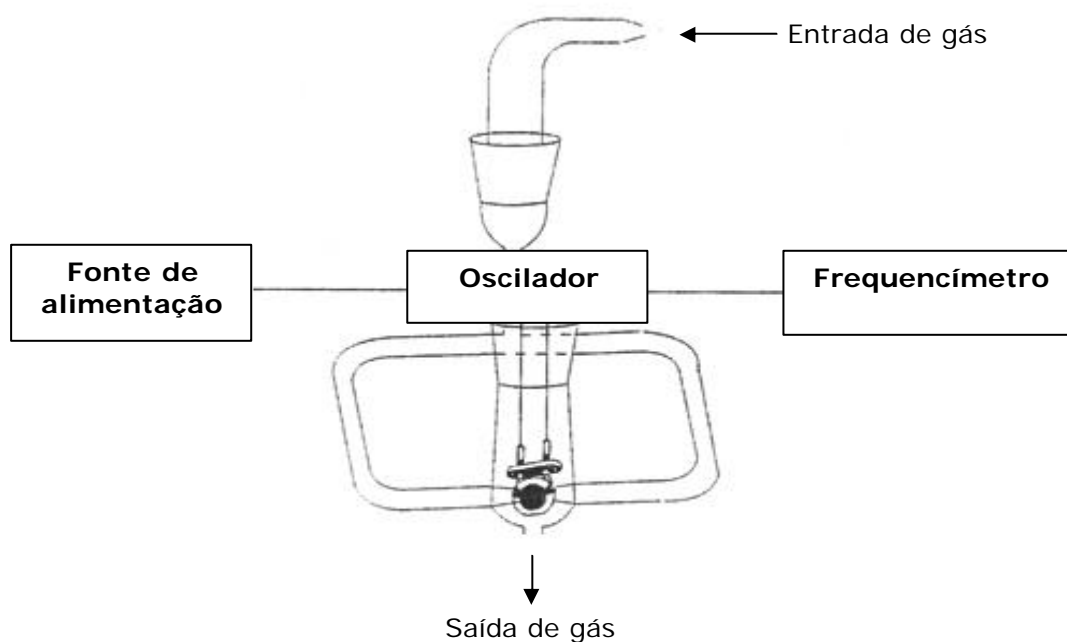
### 4.3.2 Montagem e procedimento experimental para análises em meio gasoso

#### 4.3.2.1 Reagentes

A s-butilamina (Merck 801540) foi utilizada sem nenhum tratamento prévio. O azoto foi Alphagaz da "ArLíquido".

#### 4.3.2.2 Montagem experimental

A figura 4.6 apresenta a montagem experimental utilizada na detecção de aminas com o método do oscilador [4]. A pressão constante de azoto era regulada através de um rotâmetro (Cole Parmer). O sensor encontrava-se ligado ao circuito oscilador que por sua vez estava ligado a uma fonte de alimentação de 5 V, montada no laboratório, e a um frequencímetro (Leader Frequency Counter LF827). Para injectar a amina no sistema foi utilizada uma seringa de vidro de 100 µl (SGE).



**Figura 4.6** Esquema de montagem para a detecção da s-butilamina pelo método do oscilador [5].

#### 4.3.2.3 Procedimento

Após o sensor ser colocado na célula de gases, fez-se passar um caudal constante de 50 cm<sup>3</sup>/min de azoto até que a frequência do sensor estabilizasse, demorando poucos minutos para tal. O valor da frequência foi registado e tomado como frequência de referência, uma vez que seria o valor da linha de base. De seguida foi injectado, através da porta de injeção, um volume de s-butilamina conhecido que era transportado até à célula. A variação de frequência observada foi registada e esperou-se pela recuperação da linha de base até se proceder a uma nova injeção. A recuperação da frequência inicial em gases, mesmo para elevados volumes de amina, nunca demorava mais do que 5 minutos.

### 4.4 Método areométrico para a determinação da percentagem volúmica em etanol de um vinho

#### 4.4.1 Introdução

O método areométrico é um dos métodos usuais de quantificação de etanol em vinhos [6]. Este método foi utilizado como método de comparação com a metodologia desenvolvida para os cristais de quartzo, na quantificação de etanol em vinhos [7]. Trata-se de um processo acessível e simples, que exige apenas a destilação prévia do vinho e a utilização de alcoómetros calibrados. O alcoómetro deve responder às especificações para aparelhos de classe I ou II definidas na recomendação internacional nº 44 "*Alcoómetros e areómetros para álcool*" da OIML (Organização Internacional de Metrologia Legal).

O símbolo representativo do título alcoométrico é %vol. O título alcoométrico volúmico é igual ao número de litros de etanol contido em 100 litros de vinho, sendo ambos os volumes medidos à temperatura de 20,0°C. Para exprimir o título alcoométrico utilizam-se tabelas calculadas a partir da tabela alcoométrica internacional publicada em 1972 pela OIML, na sua recomendação nº22 e adoptada pela OIV (Assembleia Geral de 1974). Os homólogos<sup>4</sup> do etanol, tais como os ésteres etílicos, estão igualmente incluídos no título alcoométrico, dado que se encontram presentes no destilado.

---

<sup>4</sup> Designativo das substâncias orgânicas que pertencem à mesma série da mesma função química



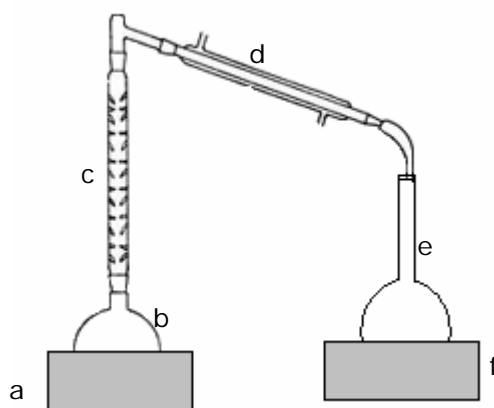
Antes da destilação é indispensável proceder à neutralização da acidez do vinho, para evitar a passagem dos ácidos voláteis para o destilado, tais como o anidrido carbónico, o anidrido sulfuroso e o ácido acético. A presença dos ácidos no destilado pode traduzir-se num aumento da densidade e, conseqüentemente, na diminuição do grau alcoólico [8].

#### 4.4.2 Reagentes

O óxido de cálcio (BDH 27614) foi utilizado sem nenhum tratamento prévio. Os vinhos estudados foram adquiridos em garrações de quatro ou cinco litros, de modo a que todas as réplicas analisadas pudessem ser referentes à mesma amostra de vinho.

#### 4.4.3 Montagem experimental

A figura 4.7 apresenta o esquema de montagem utilizado para a destilação fraccionada. O balão de destilação continha reguladores de ebulição para evitar turbulência durante a destilação do vinho. O balão de recolha do destilado continha 10 mL de água Milli-Q e estava rodeado de gelo para diminuir as perdas de vapor do destilado.



**Figura 4.7** Esquema de montagem da destilação fraccionada utilizada no método areométrico [9]: a) manta de aquecimento, b) balão de 500 mL com reguladores de ebulição, c) coluna de fraccionamento, d) condensador em contra-corrente, e) balão de recolha de 200 mL, f) banho de gelo.

Nas análises areométricas foi utilizado um alcoómetro de classe II (Denis). O termómetro era graduado em graus, com intervalos de 1/10 e escala de grau de 0 a 40°C.

#### **4.4.4 Procedimento**

A eliminação do gás carbónico foi feita por agitação de 250 mL de vinho num balão de 1 L. Para a determinação do etanol, 200 mL de vinho, juntamente com 20 mL de água de lavagem da proveta e 10 mL de  $\text{Ca(OH)}_2$  2M, foram destilados. A adição do hidróxido de cálcio, torna a matéria corante do vinho alcalina. No caso de vinhos muito ácidos, este passo era comprovado pela adição de algumas gotas de uma solução de fenolftaleína.

Durante a destilação era recolhido 75% do volume inicial num balão volumétrico de 200 mL, que era preenchido com água à temperatura inicial. A solução era de seguida colocada numa proveta de 36 cm de altura e de 250 mL de volume, na qual era colocado o alcoómetro e o termómetro. A leitura do termómetro era efectuada um minuto após se ter agitado a solução, para obter a estabilidade e homogeneidade da temperatura da proveta, do termómetro, do alcoómetro e do destilado. Retirava-se o termómetro e após estabilizar o movimento do destilado media-se o valor indicado pelo alcoómetro. De seguida o destilado era guardado. O valor do etanol obtido pelo alcoómetro era corrigido para 20,0°C através das tabelas apropriadas [6]. Os vinhos foram todos analisados a menos de 24 horas da abertura dos garrações, para que não houvesse alteração das propriedades do vinho com a oxidação provocada pelo ar.

#### **4.5 Referências**

- [1] Tessier, L.; Patat, F.; Schmitt, N.; Lethiecq, M., Frangin, Y.; Guilloteau, D. *Sens. Actuators, B* **1994**, 18-19, 698-703.
- [2] Gomes, M.T.S.R.; Verissimo, M.I.S.; Oliveira, J.A.B.P. *Sens. Actuators, B* **2001**, 78, 331-336.
- [3] Ferrari, V.; Marioli, D.; Taroni, A.; Ranucci, E.; Ferruti, P. *Conference Proc. SAA'96*, **1997**, 54.
- [4] Gomes, M.T.S.R.; Verissimo, M.I.S.; Oliveira, J.A.B.P. *Sens. Actuators, B* **1999**, 57, 261-267.

[5] Gomes, M.T.S.R. *Desenvolvimento de sensores baseados em microbalanças de cristais piezoelétricos para a determinação de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>*; tese de doutoramento, Universidade de Aveiro: Aveiro, **1996**.

[6] *Recueils des Méthodes Internationales d'analyse des Vins et des Moûts*; Office International de la Vigne et du Vin: Paris, **1990**.

[7] Gomes, M.T.S.R.; Verissimo, M.I.S; Oliveira, J.A.B.P. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *369*, 613-615.

[8] Ribereau-Gayon, J.; Peynaud, E.; Sudraud, P.; Ribereau-Gayon, P.; *Analyse et contrôle des vins in Traité d'oenologie – Sciences et Techniques*; ed. Dunod: Paris, **1976**; pp.55.

[9] Pombeiro, A.J.L.O.; *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*; ed. Fundação Caloust Gulbenkian: Lisboa, **1991**.

## **5. Aplicações analíticas dos cristais de quartzo**



## **5.1 Introdução**

As aplicações envolvendo sensores de massa, baseados em cristais piezoelétricos de quartzo, consistem em registar variações de frequência que estão relacionadas com variações gravimétricas, através da equação de Sauerbrey [1], já descrita anteriormente. A utilização dos cristais de quartzo como microbalanças piezoelétricas pressupõe a presença de um oscilador e a monitorização da sua frequência de vibração através de um frequencímetro. A frequência de ressonância monitorizada é a frequência em série do cristal. Uma vez que este método apresenta algumas limitações ao nível da caracterização do sensor, optou-se neste trabalho pela utilização do método passivo, no qual a monitorização da frequência se faz através de um analisador de redes/impedâncias. Com este método podemos controlar várias das frequências distintas de oscilação do cristal e, de acordo com alguns dos trabalhos já publicados por vários investigadores [2,3,4], permite-nos trabalhar em meios líquidos, independentemente da viscosidade da solução.

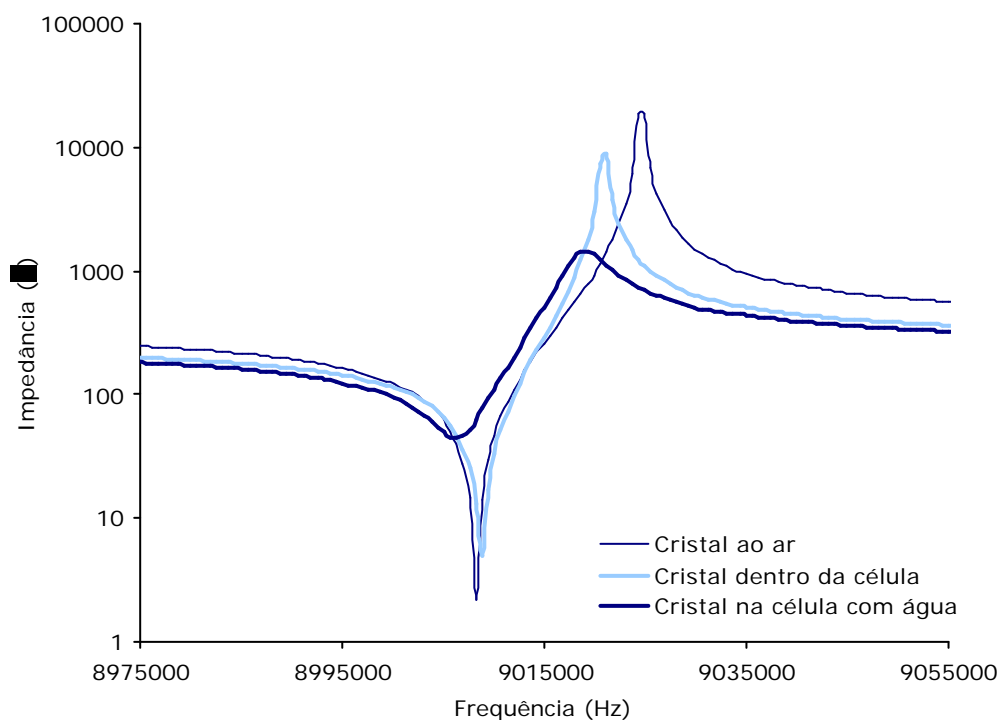
Inicialmente foi monitorizado o comportamento de um cristal fora e dentro da célula de líquidos, para estudar o efeito da introdução do sensor na célula e consequente passagem do líquido. Os factores em estudo foram a impedância, a fase da impedância e os parâmetros do circuito eléctrico equivalente. De seguida foi monitorizada a frequência do cristal de quartzo com vista à detecção de vários compostos em solução e para avaliar o desempenho do sensor perante um líquido. O motivo que levou à utilização preferencial de soluções de álcoois foi pensando na possível utilização destes sensores em casos reais tais como na detecção e quantificação do etanol em vinhos. De seguida fez-se um estudo de várias frequências de modo a determinar qual o melhor parâmetro a monitorizar para o sensor de massa piezoelétrico. Por fim, utilizou-se a metodologia que provou dar origem ao melhor desempenho do sensor de massa na aplicação a um caso real, a detecção de etanol em vinhos, através da monitorização de uma frequência particular. Os resultados obtidos com este novo método foram comparados com o método usual de determinação da percentagem volúmica de etanol em vinhos. Posteriormente, utilizou-se a mesma metodologia para a análise de misturas de etanol/glicerol na gama de concentrações encontradas em vinhos, com o objectivo de quantificar independentemente estes dois álcoois.

## 5.2 Comportamento do sensor de ondas acústicas em meio líquido

### 5.2.1 Optimização das condições experimentais em meio líquido

Para estudar o efeito do amortecimento causado pela introdução de um cristal de quartzo de 9 MHz, polido, dentro da célula de líquidos, fizeram-se medições de impedância em função da frequência em três casos distintos: o cristal em contacto com o ar, o cristal dentro da célula de líquidos vazia e por fim o cristal de quartzo dentro da célula de líquidos com passagem de um líquido, neste caso água Milli-Q. A figura 5.1 apresenta a impedância em função da frequência, na zona de oscilação, para o cristal de quartzo, nas condições descritas.

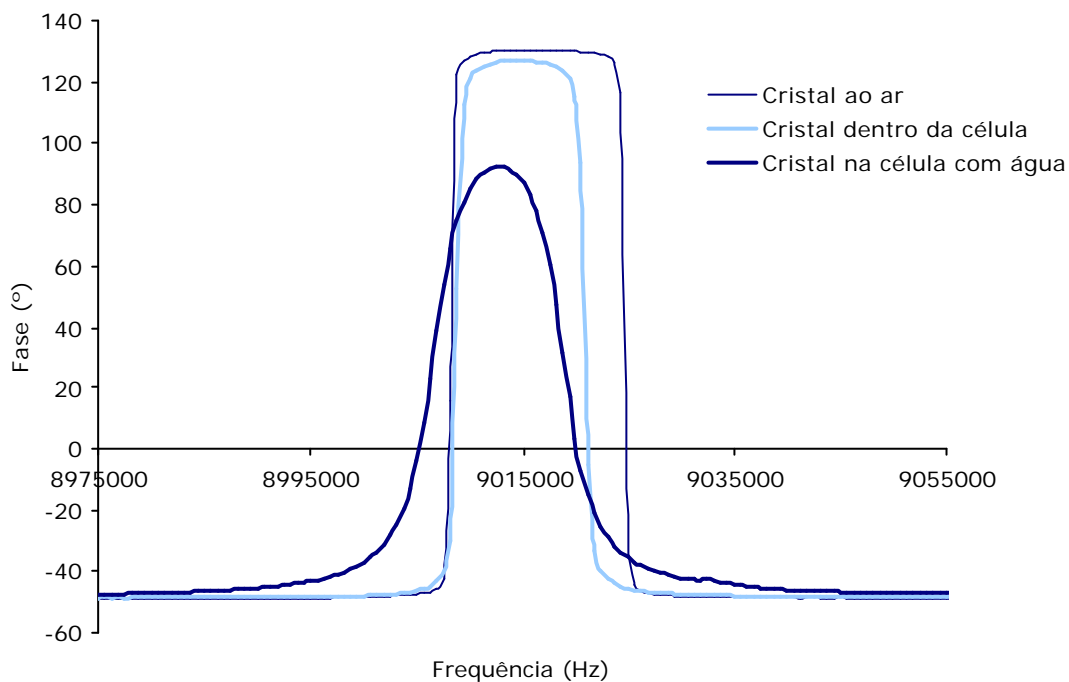
É de salientar que neste tipo de representações gráficas convencionou-se que o eixo que representa a impedância, eixo dos yy, é usado com escala logarítmica. Deste modo, é possível obter uma percepção visual mais eficaz da variação da impedância, e obter a curva típica de impedância dos materiais piezoeléctricos que nos permite obter  $f_n$  e  $f_m$ .



**Figura 5.1** Impedância de um cristal de quartzo polido em função da frequência, fora da célula de líquidos, dentro da célula de líquidos vazia e dentro da célula de líquidos com passagem de água Milli-Q.

Na figura 5.1 observa-se que a curva referente ao cristal dentro da célula revela um pequeno decréscimo de intensidade da impedância, quando comparada com a curva do cristal ao ar, devido ao amortecimento causado pela presença dos o-rings que seguram o cristal. Verifica-se igualmente o deslocamento de  $f_m$  para frequências mais baixas, enquanto que  $f_n$  se desloca ligeiramente para frequências mais altas, o que se traduz na aproximação entre  $f_n$  e  $f_m$ . A passagem de água Milli-Q pela célula revela um decréscimo da impedância mais significativo, com deslocamento de  $f_n$  e  $f_m$  para frequências mais baixas. A mudança de ar para líquido leva a uma operação menos estável do oscilador e a um aumento do ruído no sinal da frequência [5].

A figura 5.2 mostra a fase em função da frequência para as mesmas condições descritas anteriormente, o cristal fora da célula em contacto com a atmosfera, o cristal dentro da célula vazia e o cristal dentro da célula com passagem de água Milli-Q.



**Figura 5.2** Fase da impedância de um cristal de quartzo polido em função da frequência, fora da célula de líquidos, dentro da célula de líquidos vazia e dentro da célula de líquidos com passagem de água Milli-Q.

Na figura 5.2 podemos observar que a colocação do cristal dentro da célula provoca um amortecimento da fase e causa o deslocamento de  $f_p$  para frequências mais baixas, com  $f_s$  mantendo-se aproximadamente constante. A passagem de água



provoca um amortecimento ainda maior na curva da fase, com deslocamento de  $f_s$  e  $f_p$  para frequências mais baixas.

A tabela 5.1 apresenta os parâmetros do circuito equivalente (apresentados na figura 1.9, capítulo 1) para o cristal polido de quartzo em contacto com o ar, dentro da célula vazia e dentro da célula de líquidos com passagem de água Milli-Q.

**Tabela 5.1** Parâmetros do circuito equivalente para um cristal de quartzo polido fora da célula, dentro da célula vazia e dentro da célula de líquidos com passagem de água Milli-Q.

	$R_m(\Omega)$	$L_m(mH)$	$C_m(fF)$	$C(pF)$
Fora da célula (contacto directo com a atmosfera)	1,681	3,057	102,1	8,449
Dentro da célula vazia	4,688	3,262	95,69	8,364
Dentro da célula com passagem de água	40,73	1,777	175,8	14,95

Através da tabela 5.1 verifica-se que a introdução do cristal de quartzo dentro da célula leva ao aumento de  $R_m$ , passando de 1,681  $\Omega$  para 4,688  $\Omega$ , e registando-se um aumento superior com a passagem de água para 40,73  $\Omega$ . Em relação a  $L_m$ , verifica-se um pequeno aumento devido à introdução do cristal na célula, observando-se depois a diminuição de  $L_m$  com a passagem de água pelo eléctrodo do sensor. Segundo Lin *et al.* [6], esta diminuição de  $L_m$  é causada pelo aumento da área efectiva do campo eléctrico. As capacidades tabeladas,  $C_m$  e  $C$ , diminuem ligeiramente com a colocação do cristal na célula e, tal como observado por Lin *et al.* [6], aumentam com a passagem de água Milli-Q.

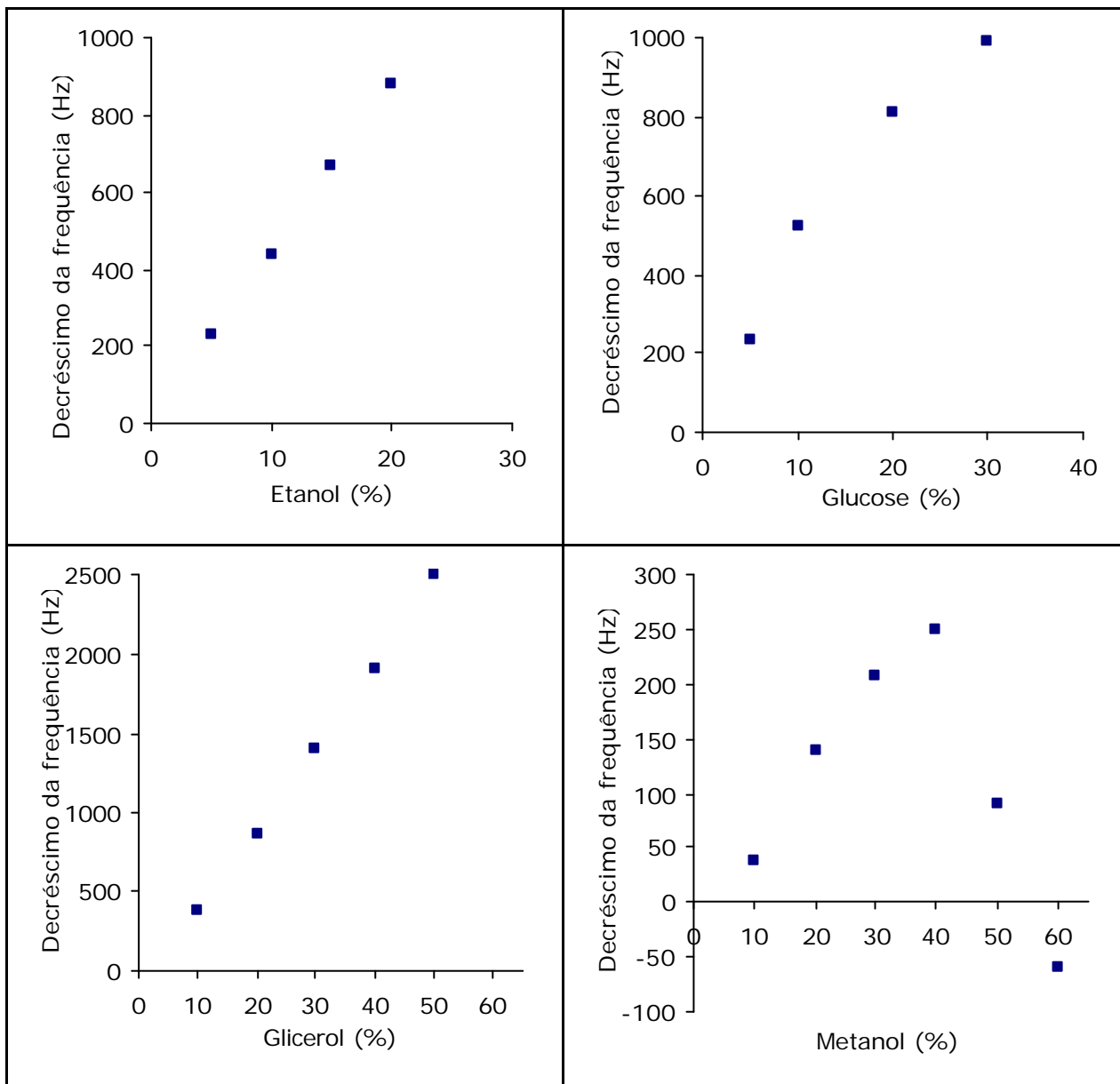
A frequência registada com a passagem de água Milli-Q pelo sensor serviu como linha de base para todos os trabalhos efectuados em meio líquido, uma vez que todas as soluções foram preparadas com água Milli-Q. Optou-se pela água Milli-Q e não pela água destilada (que é menos dispendiosa), dado que esta última poderia trazer impurezas que poderiam interferir nos resultados obtidos.

Durante os primeiros ensaios dos cristais de quartzo em meio líquido foram testadas diversas condições experimentais de modo a melhorar o desempenho e a estabilidade do sensor. Tendo em conta os possíveis factores que influenciavam o comportamento do sensor, optimizou-se o caudal da solução que passava pelo sensor e a temperatura das soluções. Verificou-se que em meio líquido a estabilidade da frequência do sensor era alcançada com um caudal 4 mL/min (pressão relativa no manómetro de 0,1 bar) e com controlo da temperatura utilizando um banho termostático. O caudal de 4 mL/min era dos caudais mais baixos com que se podia trabalhar, obtendo-se deste modo uma rápida estabilidade da frequência do sensor, devido à diminuta turbulência do caudal. A temperatura foi controlada para 20,0°C uma vez que os valores de densidade e viscosidade das soluções, incluindo o vinho, se encontravam tabelados para esta temperatura e esta era também, com pequenas oscilações, a temperatura ambiente.

Em relação aos parâmetros de leitura do analisador de impedâncias em meio líquido, utilizaram-se sempre as mesmas condições de leitura de frequências, ou seja, uma média de 8 varrimentos de frequência por cada valor adquirido (AVG), com a medição de 801 pontos (NOP) no intervalo escolhido de 100 Hz (SPAN). Estes parâmetros foram escolhidos de acordo com as especificações do aparelho HP4395A, que aconselham estas condições de operação para medições de impedâncias [8].

### **5.2.2 Análises quantitativas de diversos compostos em solução**

Optimizadas as condições experimentais para a detecção analítica em meio líquido, foram analisados vários compostos em solução. A figura 5.3 mostra o decréscimo da frequência de ressonância em série de um cristal de quartzo polido de corte AT, de 9 MHz com eléctrodos de ouro, em contacto com soluções de etanol, glicerol, metanol e glucose de diferentes concentrações. Todos estes valores correspondem à variação de frequência em relação à frequência observada para a passagem de água (linha de base).



**Figura 5.3** Decréscimo da frequência de ressonância em série em função da concentração das soluções, para um cristal de quartzo, polido, de 9 MHz.

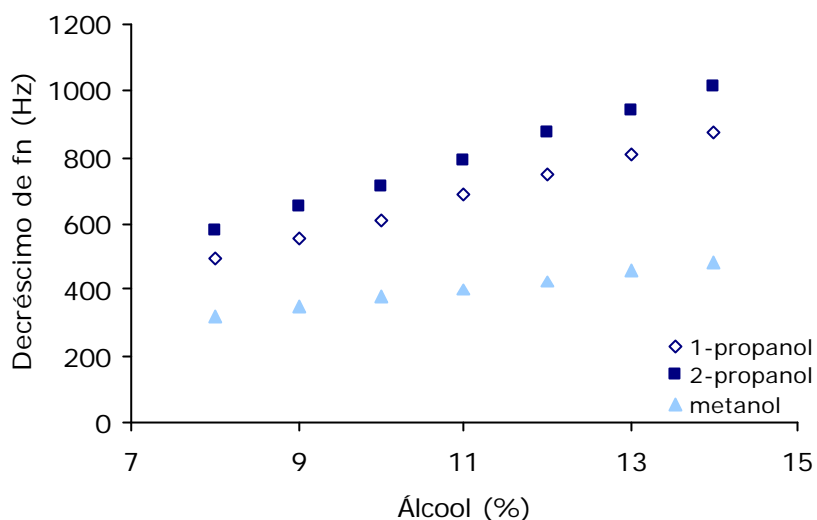
Como pode observar-se pela figura 5.3, os compostos testados apresentam comportamentos diferentes referentes ao decréscimo de frequência em função da concentração. De acordo com Kanazawa e Gordon [9], esta variação de frequência ( $\Delta f_s$ ) está relacionada com a densidade e com a viscosidade de cada solução. No caso do etanol e do metanol, a viscosidade relativa das soluções aumenta com o aumento da percentagem de álcool em solução, atingindo um máximo para aproximadamente 40% (massa/massa) do álcool [10]. Verifica-se na figura 5.3 que o metanol apresenta

o comportamento esperado, aumentando o  $\Delta f_s$  até 40% de metanol, diminuindo de seguida. Este decréscimo de frequência é regulado pela viscosidade relativa da solução de metanol, que aumenta de 1,022 (solução a 0,5%) até 1,837 (solução a 40%) para diminuir de seguida atingindo o valor de 1,597 para a solução a 60% em metanol [11]. O mesmo comportamento foi verificado por Shana *et al.* [12]. No caso do etanol, dado que não se fizeram medições para concentrações elevadas, apenas se pode concluir que no intervalo de concentrações analisado, o  $\Delta f_s$  aumenta com o aumento da concentração, tal como observado por Kanazawa *et al.* [10], devido ao aumento da densidade e da viscosidade das soluções.

As soluções de glucose apresentaram um aumento de  $\Delta f_s$  com o aumento de concentração, também observado por Kanazawa *et al.* [10], dado existir um aumento da viscosidade de 1,143 a 2,992 e da densidade de 1,0175 a 1,1246, entre as soluções de 5% e 30% (massa/massa), respectivamente.

Quanto às soluções de glicerol, mais uma vez a relação existente entre  $\Delta f_s$  e a concentração se pode justificar pelo aumento da viscosidade das soluções, que aumenta de 1,288 (10%) até 5,364 (50%), assim como, em menor escala, pelo aumento da densidade de 1,0215 (10%) até 1,1250 (50%). Hayward [13] já tinha observado idêntico comportamento por parte destas soluções.

Sendo utilizado o método passivo na monitorização das variações de frequência do cristal, pretendeu-se ir explorando o comportamento das outras frequências além do da  $f_s$ . Foram analisadas novas soluções de diferentes álcoois, monitorizando a frequência à impedância mínima,  $f_n$ . A figura 5.4 apresenta o decréscimo de  $f_n$  em função da concentração de diversos álcoois em solução.



**Figura 5.4** Decréscimo de  $f_n$  em função da concentração de álcool em solução.

Observando a figura 5.4, verifica-se que, na gama de concentrações escolhidas, para qualquer dos álcoois analisados existe uma relação entre a percentagem de álcool e o decréscimo de  $f_n$ , ou seja, quanto maior a percentagem de álcool maior a variação de frequência. Ajustando um modelo linear de primeira ordem, utilizando o método dos mínimos quadrados a cada conjunto de valores, obtêm-se os valores dos coeficientes de correlação apresentados na tabela 5.2.

**Tabela 5.2** Coeficientes de correlação para os dados referentes aos três álcoois.

<i>Álcoois</i>	<i>r</i>
1-propanol	0,9996
2-propanol	0,9990
Metanol	0,9993

Podemos concluir da análise da tabela 5.2 que, na gama de concentrações estudada, as soluções apresentam um comportamento linear do decréscimo da frequência com o aumento da concentração. É de salientar que esta linearidade se verifica porque se está a trabalhar num pequeno intervalo de concentrações.

### **5.2.3 Conclusões**

Através dos resultados apresentados anteriormente na análise quantitativa de diversos compostos em solução podemos concluir que:

- ✍ A introdução de um cristal dentro de uma célula e conseqüente passagem de um líquido leva ao amortecimento do valor da impedância e da fase da impedância, além de causar o deslocamento de  $f_n$ ,  $f_m$ ,  $f_s$  e  $f_p$  para frequências mais baixas.
- ✍ As microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo podem ser utilizadas em meio líquido para a quantificação de soluções.

## **5.3 Vantagens analíticas da monitorização de uma frequência particular**

### **5.3.1 Introdução**

Na procura da frequência característica mais adequada a cada experiência, foram monitorizadas diversas frequências do cristal obtidas pelo método passivo, em contacto com diferentes analitos.

### **5.3.2 Estudo da variação de frequências para três compostos diferentes**

Utilizando a metodologia descrita no capítulo 4 para a análise de soluções através do método passivo de monitorização de frequências, foram preparadas e testadas soluções de etanol, frutose e glicerol, com concentrações de 8 e 14 % (massa/massa). A tabela 5.3 apresenta os decréscimos obtidos para as três frequências monitorizadas, assim como o produto da viscosidade pela densidade de cada solução [11]. Foram calculadas as médias referentes a três réplicas para cada valor de variação de frequência obtido, assim como o desvio-padrão referente ao valor médio.

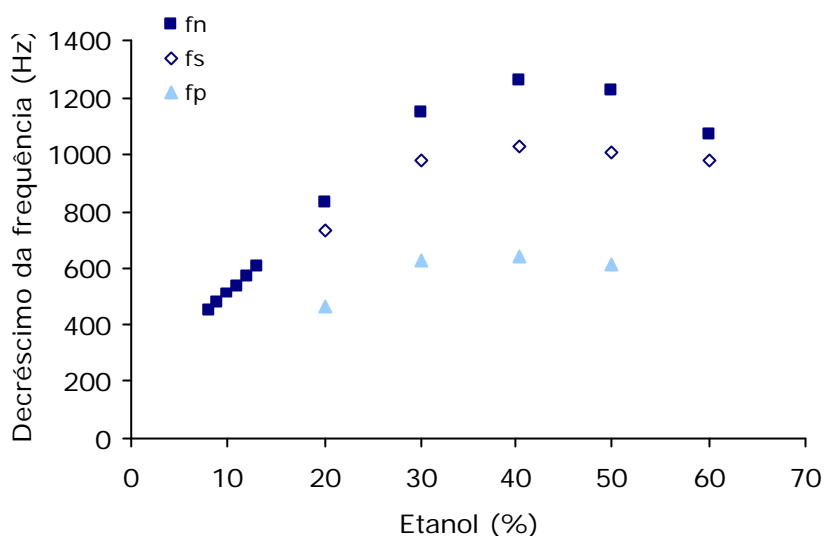
**Tabela 5.3** Decréscimo de frequências para soluções de etanol, frutose e glicerol, com a correspondente raiz quadrada do produto da densidade ( $\rho$ ) pela viscosidade relativa ( $\eta$ ).

<b>Concentração (m/m)</b>	<b><math>\eta f_n</math> (Hz)</b>	<b><math>\eta f_s</math> (Hz)</b>	<b><math>\eta f_p</math> (Hz)</b>	<b><math>(\rho\eta)^{1/2}</math></b>
<b>Glicerol 8%</b>	321,710	278,78	157,711	1,1138
<b>Frutose 8%</b>	351,77	315,712	184,75	1,1267
<b>Etanol 8%</b>	495,76	403,76	251,75	1,1676
<b>Glicerol 14%</b>	576,76	468,79	254,77	1,2204
<b>Frutose 14%</b>	688,77	574,77	360,79	1,2509
<b>Etanol 14%</b>	840,78	678,76	427,78	1,3110

Podemos observar na tabela 5.3 que para cada composto a variação de frequência aumenta com o produto da densidade pela viscosidade da solução. Verifica-se também que a variação da frequência à impedância mínima,  $f_n$ , é a que apresenta o maior sinal analítico quando comparada com as variações das outras frequências.

### 5.3.2.1 Estudo da variação da frequência na presença de soluções de etanol

Soluções de etanol foram preparadas e analisadas pelo método passivo. Foi utilizado um novo cristal de quartzo, polido, de 9 MHz, corte AT. Dado que a rugosidade de cada cristal influencia a frequência obtida, os resultados não são necessariamente comparáveis com os apresentados na tabela anterior. A figura 5.5 apresenta os decréscimos das várias frequências obtidas na análise das soluções de etanol.



**Figura 5.5** Decréscimo da frequência em função da concentração de etanol em solução.

A figura 5.5 mostra que o decréscimo de fs se comporta como esperado, aumentando até 40% de etanol e diminuindo de seguida [10]. Verifica-se que as outras variações de frequência monitorizadas (fn e fp) apresentam a mesma tendência. A mudança de comportamento da variação da frequência para cerca de 40 % de etanol deve-se à variação da viscosidade do etanol que atinge um máximo para esse valor (aumenta de 1,021 para 2,846) e diminui a partir dos 40% até alcançar 60% (diminuindo de 2,846 até 2,542) [11], como já foi mencionado. Verificou-se igualmente que o sinal analítico mais elevado é obtido através da monitorização de fn.

Na figura 5.5, tal como se tinha observado na figura 5.3, o decréscimo da frequência está relacionado com o aumento de concentração do etanol até valores de concentração aproximadamente de 30%. Para verificar esta linearidade no intervalo de concentrações normais de etanol para um vinho de mesa, foram analisadas diversas soluções de etanol, entre 8 a 14%. Novamente o processo experimental utilizado foi o método passivo, em meio líquido. A figura 5.6, apresenta a variação das várias frequências, para soluções de etanol entre 8 e 14 %.



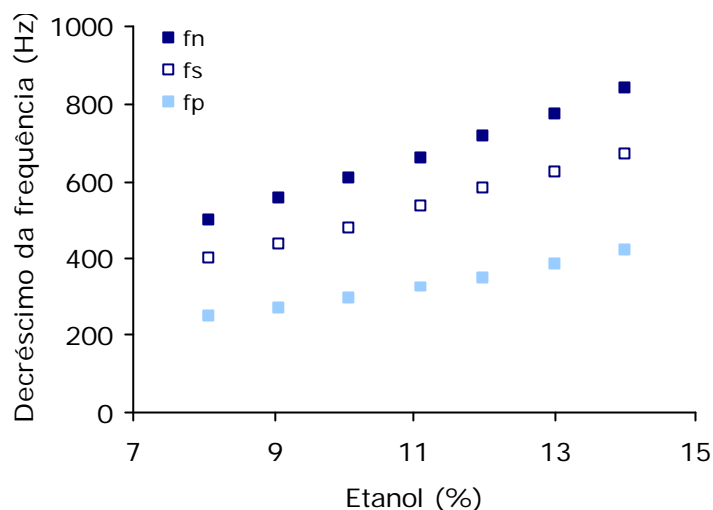


Figura 5.6 Decréscimo de frequência em função da concentração de etanol em solução.

Observa-se na figura 5.6 que no intervalo de concentrações estudado existe uma relação linear entre a variação de frequência e a concentração do etanol em solução. A variação de frequência que deu origem aos resultados mais elevados e a maior sensibilidade foi a correspondente à monitorização de fn. Para confirmar estas observações foram calculados os coeficientes de correlação e os declives para cada um dos conjuntos de valores, apresentados na tabela 5.4.

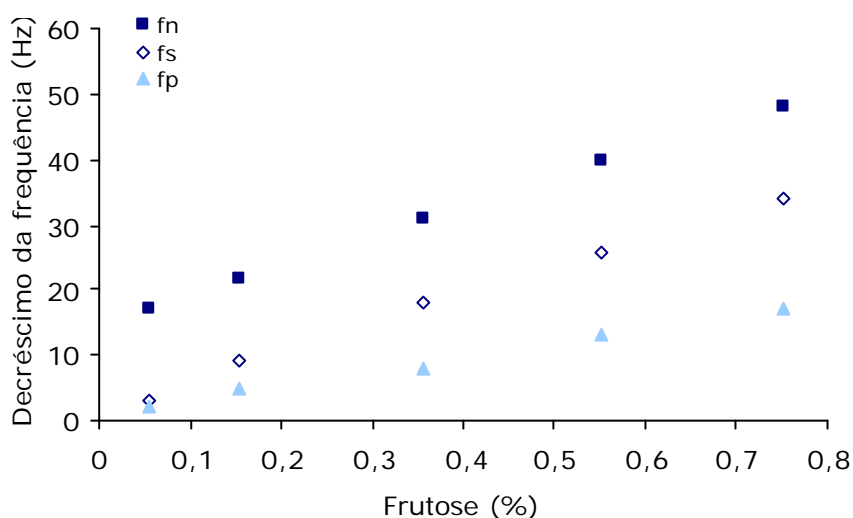
Tabela 5.4 Declives e coeficientes de correlação referentes ao etanol.

	<b>Declive</b> <i>Hz/% etanol</i>	<b>r</b>
<b>fn</b>	56,7±2,4	0,999
<b>fs</b>	46,8±3,0	0,998
<b>fp</b>	29,7±2,5	0,997

Como se pode observar na tabela 5.4, o etanol na gama de concentrações do vinho, pode ser determinado através da medição de qualquer uma das frequências estudadas, sendo o sinal analítico mais elevado o obtido através da monitorização de fn. A frequência à impedância mínima, fn, quando confrontada com as outras frequências monitorizadas, apresentou igualmente a sensibilidade mais elevada, com um declive de 56 Hz/% de etanol.

### 5.3.2.2 Estudo da variação da frequência na presença de soluções de frutose

Procedeu-se ao mesmo estudo de frequências para soluções de frutose, também neste caso na gama de concentrações existentes em vinhos, tendo como referência os valores dos vinhos brancos produzidos a partir de castas portuguesas da variedade *Maria Gomes* e *Bical*. A figura 5.7 apresenta os decréscimos de frequências para as soluções de frutose analisadas.



**Figura 5.7** Decréscimo da frequência em função da concentração de frutose em solução.

A figura 5.7 mostra que mesmo para baixas concentrações (de 0,05 a 0,75%), o sensor consegue detectar e quantificar a frutose, apresentando todas as frequências monitorizadas uma resposta linear com aumento de concentração. Foram calculados os declives e coeficientes de correlação referentes aos dados da figura 5.7, sendo apresentados na tabela 5.5.

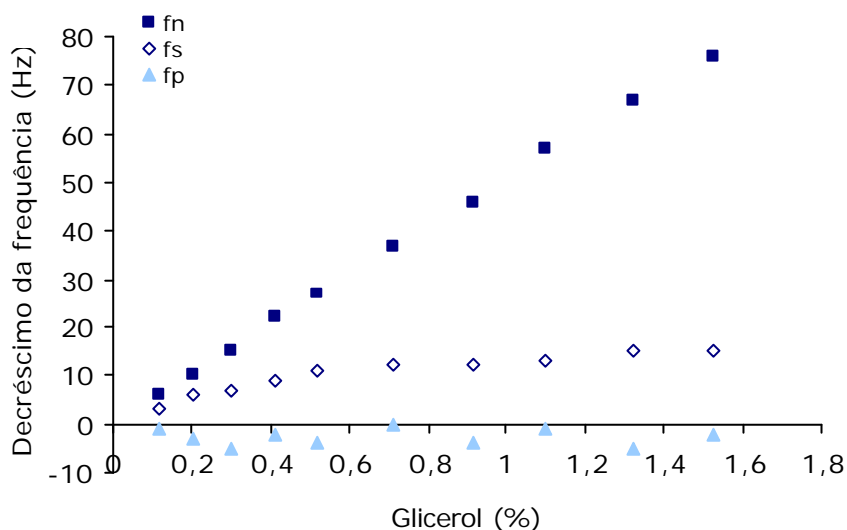
**Tabela 5.5** Declives e coeficientes de correlação referentes à frutose.

	<b>Declive</b> <i>Hz/% frutose</i>	<b>r</b>
<b>fn</b>	44,5?2,6	0,999
<b>fs</b>	43,7?3,7	0,998
<b>fp</b>	21,1?3,0	0,997

Confirmando o que tinha sido observado anteriormente na figura 5.7, todas as variações de frequência apresentam uma relação com a concentração de frutose, apresentando-se  $f_n$  como o parâmetro analítico preferencial a monitorizar, dando origem ao sinal analítico mais elevado e à maior sensibilidade por parte do sensor, com um declive de 44,5 Hz/% de frutose.

### 5.3.2.3 Estudo da variação da frequência na presença de soluções de glicerol

O mesmo estudo de frequências foi efectuado para soluções de glicerol, considerando os valores de glicerol dentro dos conteúdos normais encontrados em vinhos [14]. A figura 5.8 apresenta o decréscimo de frequências para as soluções de glicerol analisadas.



**Figura 5.8** Decréscimo da frequência em função da concentração de glicerol em solução.

Como pode observar-se pela figura 5.8, a quantificação do glicerol não é possível através da monitorização de  $f_s$  ou  $f_p$ , uma vez que estas frequências apresentam variações muito baixas. Das três frequências analisadas  $f_n$  apresenta-se como o único parâmetro analítico que permite monitorizar a concentração do glicerol em solução.

#### **5.3.2.4 Conclusões**

Com o estudo efectuado às diversas frequências monitorizadas, pretendeu-se salientar a importância da selecção de uma frequência particular para a análise analítica. Podemos concluir deste estudo que:

- ✍ A frequência à impedância mínima revelou-se como o parâmetro a monitorizar mais indicado para análises químicas quantitativas, para compostos de etanol, frutose e glicerol em solução.

Esta frequência apresentou o melhor sinal analítico e a maior sensibilidade na detecção dos compostos em solução.

#### **5.3.3 Estudo da influência das propriedades das soluções nas frequências de oscilação**

De acordo com Thompson [2], apesar da densidade e da viscosidade serem os parâmetros mais relevantes no desempenho dos cristais piezoeléctricos em fase líquida, outros factores não podem ser menosprezados. Entre eles contam-se as propriedades de interface, a energia livre à superfície, a viscosidade interfacial e a constante dielétrica [15]. Contudo, estas propriedades interfaciais são difíceis de quantificar e apenas as propriedades do interior do líquido podem ser facilmente conhecidas através da literatura ou por medição directa.

##### **5.3.3.1 Soluções de igual densidade**

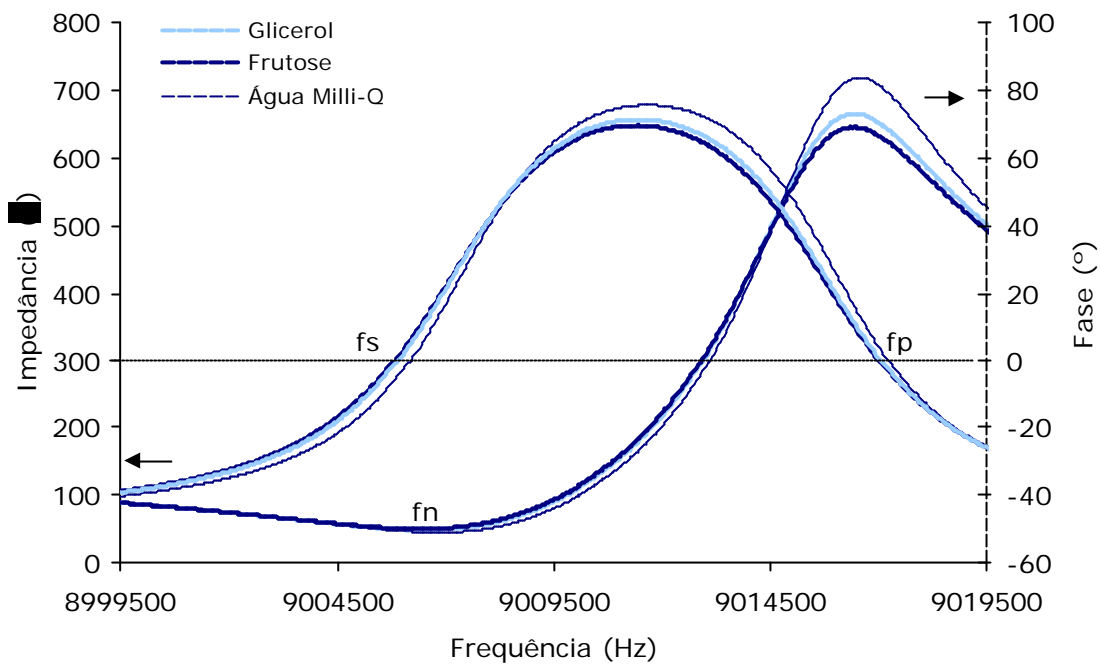
Com o objectivo de estudar a influência da viscosidade das soluções (mantendo a densidade constante), foram preparadas soluções de frutose e glicerol de modo a obter soluções de densidade igual a 1,03. A tabela 5.6 apresenta os valores do decréscimo de frequência para as soluções de glicerol e frutose.

**Tabela 5.6** Decréscimo de frequências (Hz) observado para soluções de igual densidade (1,03) de frutose e glicerol: três réplicas.

	<b>Frutose</b>			<b>Glicerol</b>		
	<b>? fn</b>	<b>? fs</b>	<b>? fp</b>	<b>? fn</b>	<b>? fs</b>	<b>? fp</b>
	313	285	168	242	210	128
	313	286	163	242	209	131
	315	286	164	239	212	128
Média	314	286	165	241	210	129
Desvio padrão	1	1	3	2	2	2

Da análise da tabela 5.6 podemos concluir que para cada solução, fn apresenta a variação de frequência mais elevada quando comparado com as outras duas frequências. Neste caso a frutose apresenta as variações de frequência mais elevadas das várias frequências monitorizadas para os dois compostos em solução. O maior ?f da frutose, quando comparado com o obtido para o glicerol, é explicado pela maior viscosidade apresentada pela solução de frutose. A solução de frutose apresenta uma viscosidade relativa de 1,213 em relação à água a 20,0°C, enquanto que a solução de glicerol apresenta uma viscosidade relativa de apenas 1,089. Pode-se então afirmar que, para soluções de igual densidade, a viscosidade será um dos factores dominantes na resposta do oscilador.

Este resultado também pode ser visualmente observado através da figura 5.9, que apresenta os valores de impedância e da fase da impedância em função da frequência para a solução de frutose e de glicerol, com a mesma densidade, e para a água Milli-Q. Na figura encontram-se marcadas as diversas frequências monitorizadas, fn, fs e fp.



**Figura 5.9** Impedância e fase da impedância em função da frequência para a água Milli-Q e para as soluções de frutose e de glicerol com a mesma densidade (1,03).

Na figura 5.9 observa-se o alargamento da curva da fase e a diminuição da intensidade dos picos de ressonância e o deslocamento para frequências mais baixas, para as duas soluções testadas comparativamente à linha de base da água Milli-Q. O alargamento dos picos e a diminuição da intensidade são segundo Yang e Thompson [15] causados pela dissipação de energia eléctrica no cristal de quartzo, devido ao aumento da resistência  $R_m$  do sistema oscilante. Este aumento da resistência do sistema é causado pelo aumento da viscosidade da solução, que é maior para a solução de frutose que para a solução de glicerol.

A tabela 5.7 apresenta as variações relativas entre os dois compostos, para cada frequência monitorizada.

**Tabela 5.7** Deslocamentos de  $f_n$ ,  $f_s$  e  $f_p$  com o aumento da viscosidade da solução.

	<b>Glicerol -&gt; Frutose</b>
Varição em $\Delta f_n$	73,5
Varição em $\Delta f_s$	76,4
Varição em $\Delta f_p$	36,8

Verifica-se na tabela 5.7 que as variações relativas de  $f_n$  e de  $f_s$  são muito semelhantes, apresentando valores de 73 e 76, respectivamente. Podemos concluir da análise da tabela que o aumento da viscosidade da solução se traduz numa maior variação de  $f_n$  e  $f_s$ , do que de  $f_p$ .

### 5.3.3.2 Soluções de igual viscosidade

Para estudar o efeito da densidade, foram preparadas soluções de etanol, frutose e glicerol, com a mesma viscosidade relativa de 1,25. Estas soluções foram também analisadas pelo método passivo. A tabela 5.8 apresenta os decréscimos de frequência obtidos para as três soluções, com três réplicas para cada, com as respectivas médias e desvio-padrão.

**Tabela 5.8** Decréscimo de frequências (Hz) observado para as soluções de etanol, frutose e glicerol de igual viscosidade (1,25): três réplicas.

	<i>Etanol</i>			<i>Frutose</i>			<i>Glicerol</i>		
	? $f_n$	? $f_s$	? $f_p$	? $f_n$	? $f_s$	? $f_p$	? $f_n$	? $f_s$	? $f_p$
	351	281	177	375	324	195	368	306	171
	355	283	178	381	326	202	360	310	176
	355	280	175	381	332	197	362	305	176
Média	354	281	177	379	327	198	363	307	174
Desvio padrão	2	2	2	3	4	4	4	3	3

Na tabela 5.8 verifica-se que, para as três soluções estudadas,  $f_n$  dá sempre origem à variação de frequência mais elevada, seguida de  $f_s$  e de  $f_p$ . Estas variações de frequências estão de acordo com as densidades das soluções dado que a solução de frutose apresenta uma densidade 1,0342 e tem a variação de frequência mais elevada, seguida da solução de glicerol com uma densidade de 1,0209 e por fim a solução de etanol com uma densidade 0,9903, que é a que apresenta a variação de frequência mais baixa.

A tabela 5.9 apresenta os deslocamentos das diversas frequências, entre a solução de maior densidade (etanol) e as soluções de menor densidade (frutose e glicerol).

**Tabela 5.9** Deslocamentos de  $f_s$ ,  $f_p$  e  $f_n$  com o aumento da densidade da solução.

	<i>Etanol -&gt; Frutose</i>	<i>Etanol -&gt; Glicerol</i>
Varição em $\Delta f_s$	46 $\Delta$ 9	26 $\Delta$ 8
Varição em $\Delta f_p$	21 $\Delta$ 10	3 $\Delta$ 8
Varição em $\Delta f_n$	25 $\Delta$ 10	10 $\Delta$ 12

O resultado do aumento da densidade, quando se passa do etanol para a frutose (0,9903 para 1,0342) ou do etanol para o glicerol (0,9903 para 1,0209) reflecte-se no alargamento da curva da fase uma vez que o deslocamento de  $\Delta f_s$  é maior em qualquer um dos casos que qualquer outro deslocamento apresentado na tabela 5.9. Ou seja, verifica-se que à medida que a densidade aumenta, passando do etanol para a frutose, ou para o glicerol, observam-se maiores variações de  $\Delta f_s$  que de  $\Delta f_n$  ou  $\Delta f_p$ .

### 5.3.3.3 Conclusões

Do estudo da influência das propriedades das soluções nas respostas analíticas do sensor piezoelétrico podemos concluir que:

- ✍ Mantendo a densidade constante,  $f_n$ ,  $f_s$  e  $f_p$  reflectem a variação da viscosidade; contudo, a variação da viscosidade pode ser mais facilmente detectada através da medição de  $f_n$  e  $f_s$ .
- ✍ Para soluções de igual viscosidade, a alteração da densidade produziu uma maior variação em  $f_s$  que em  $f_p$  ou  $f_n$  e, apesar das respostas analíticas terem sido mais elevadas para  $f_n$ , a sensibilidade ao composto é maior se  $f_s$  for a frequência medida.

Podemos igualmente verificar que neste estudo  $f_n$  apresentou sempre a variação de frequência mais elevada para todos os compostos em solução analisados.



## 5.4 Determinação do etanol em vinhos: caso real da aplicação da metodologia dum sensor de ondas acústicas

### 5.4.1 Introdução

Hoje em dia são várias as técnicas utilizadas para determinação do conteúdo de etanol em bebidas alcoólicas, nomeadamente em vinhos. Todos os métodos na indústria do vinho são classificados pela AOAC (*Association of Official Analytical Chemists*) ou pela OIV (*Office International de la Vigne et du Vin*), desde o ebuliómetro, que mede a quantidade de etanol através do ponto de ebulição, passando pelo picnómetro, pelo areómetro, até às técnicas mais modernas, como o GC-MS. A escolha do método analítico é influenciada pelo grau de precisão e exactidão requerido, pela disponibilidade do equipamento, assim como pelo volume de análises a ser efectuado.

Sabendo que as soluções de etanol, para concentrações na gama dos vinhos, apresentam variações de frequência lineares com a concentração, e que  $f_n$  se revela como o melhor parâmetro para monitorizar o sensor de massa desenvolveu-se uma metodologia para a determinação do etanol em vinho através da monitorização da frequência à impedância mínima  $f_n$  [16]. O etanol de cinco vinhos portugueses foi determinado pela metodologia desenvolvida com o cristal de quartzo e os resultados foram comparados com os valores obtidos pelo método areométrico usual [17,18]. Os vinhos analisados são apresentados na tabela 5.10.

**Tabela 5.10** Vinhos analisados.

	<b>Marca do vinho</b> <i>Informação do rótulo</i>
Vinho A	Vinho verde, cooperativa agrícola de Felgueiras, 9%vol.
Vinho B	Vinho de mesa branco Malhão, Gondomar, 11%vol.
Vinho C	Vinho de mesa branco Cepa Nova, Oliveira de Azeméis, 11%vol.
Vinho D	Vinho de mesa branco UCB, União Comercial da Beira, Ltd, 11.5%vol.
Vinho E	Vinho de mesa branco Afonso III, 12% vol.

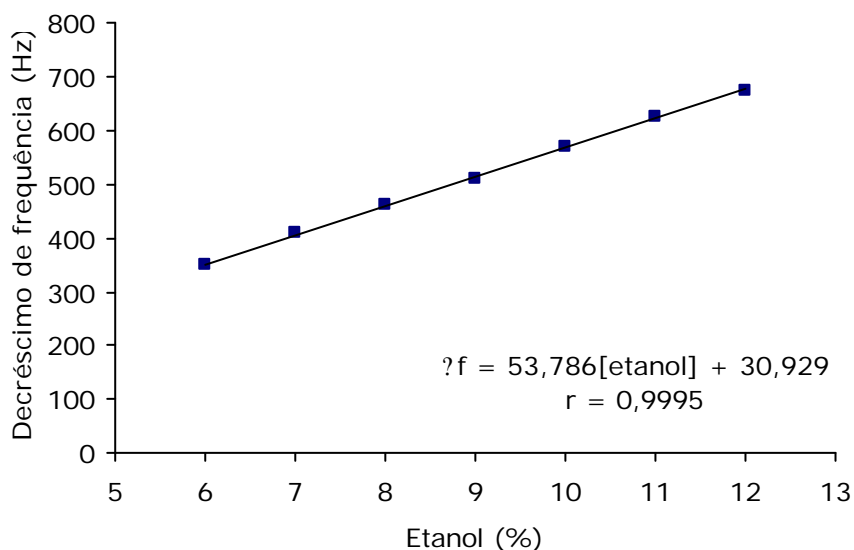
#### 5.4.1.1 Método areométrico

A quantidade de etanol de vários vinhos foi determinada pelo método usual, o método areométrico. O método areométrico envolve um passo de destilação, onde o etanol é separado dos outros compostos, seguido da posterior quantificação do etanol pelo areómetro. A metodologia utilizada foi apresentada no capítulo 4.

#### 5.4.1.2 Método do sensor de ondas acústicas

A quantidade de etanol dos diversos vinhos foi igualmente determinada pela metodologia do sensor de ondas acústicas, através da determinação do decréscimo da frequência à impedância mínima,  $f_n$ . O procedimento da destilação utilizado no método areométrico foi mantido neste processo e a metodologia utilizada foi referida no capítulo 4.

A seguir à destilação dos vinhos o procedimento é simples e rápido, apesar do método aqui desenvolvido exigir uma curva de calibração. Soluções de etanol de concentração conhecida, na gama de etanol encontrada em vinhos, foram preparadas e analisadas pelo método passivo. A figura 5.10 apresenta a recta de calibração obtida para um cristal de quartzo de 9 MHz, polido, corte AT, para as diferentes concentrações de etanol.



**Figura 5.10** Decréscimo da frequência à impedância mínima em função da concentração de etanol.

Como se pode observar na figura 5.10, a recta de calibração obtida apresentou uma correlação muito boa ( $r=0,9995$ ). Determinou-se a variação de frequência correspondente a cada destilado com o sensor de ondas acústicas e, com o  $\rho_f$  obtido, calculou-se o teor alcoólico através da equação da recta de calibração.

#### 5.4.1.3 Comparação dos métodos

A tabela 5.11 apresenta os resultados da análise dos cinco vinhos brancos, com cinco réplicas para cada, obtidos pelas duas metodologias.

**Tabela 5.11** Valores de etanol obtidos pelos dois métodos.

<b>Vinho</b>	<b>Método areométrico</b>	<b>Método do sensor de</b>
	<i>Etanol (%vol)</i>	<b>ondas acústicas</b> <i>Etanol (%vol)</i>
A	8,46	8,49
	8,50	8,61
	8,40	8,42
	8,45	8,54
	8,50	8,61
B	10,48	10,44
	10,58	10,62
	10,58	10,55
	10,63	10,62
	10,66	10,64
C	10,74	10,80
	10,84	10,83
	10,70	10,71
	10,62	10,71
	10,86	10,87
D	11,49	11,31
	11,44	11,45
	11,52	11,49
	11,45	11,33
	11,39	11,51
E	11,64	11,79
	11,65	11,65
	11,75	11,72
	11,85	11,70
	11,80	11,70

Calcularam-se as médias referentes a cada vinho, apresentado na tabela 5.11, assim como o desvio-padrão associado a cada média. A tabela 5.12 mostra o teor de etanol encontrado para cada vinho, através da análise pelos dois métodos.

**Tabela 5.12** Resultados da quantificação do etanol para os cinco vinhos.

	<b>Método areométrico</b> (% vol.)	<b>Método de ondas acústicas</b> (% vol.)
Vinho A	8,46 ± 0,04	8,53 ± 0,08
Vinho B	10,57 ± 0,06	10,57 ± 0,08
Vinho C	10,75 ± 0,10	10,78 ± 0,07
Vinho D	11,46 ± 0,05	11,42 ± 0,09
Vinho E	11,73 ± 0,10	11,71 ± 0,05

Para comparar as médias entre cada vinho aplicou-se um teste *t*-student. A diferença nos valores médios de cada vinho obtidos pelas duas metodologias não foi suficiente para rejeitar a hipótese das variações serem causadas pela variabilidade aleatória na amostragem, para  $\alpha = 0,05$ .

Os resultados obtidos com os dois métodos analíticos (proposto e areométrico) foram submetidos a uma análise de variâncias (ANOVA). Esta técnica estatística é utilizada para separar e estimar o grau de contribuição da variância de cada uma das fontes de variação para a variância total dos resultados. Antes de se aplicar este teste estatístico, dois pressupostos devem ser verificados: que os resultados sigam uma distribuição normal e que haja homocedasticidade de variâncias, ou seja, que estas sejam homogêneas. Tendo-se concluído que os dados seguiam uma distribuição normal e que existia homocedasticidade de variâncias, ambas num intervalo de confiança de 95%, os resultados obtidos pelas duas metodologias foram comparados, e passaram o teste estatístico de análise de variâncias ( $\alpha = 0,05$ ), concluindo-se então que não existe nenhuma diferença sistemática entre os métodos na determinação do etanol em vinhos.

### 5.4.2 Conclusões

Podemos concluir que a monitorização da frequência à impedância mínima pode ser usada para quantificar o conteúdo de etanol em vinhos.

- ✍ Aplicando a metodologia da microbalança de cristais piezoeléctricos de quartzo em meio líquido, é possível medir o conteúdo do etanol em vinhos, com precisão e exactidão comparável às do método areométrico usual.

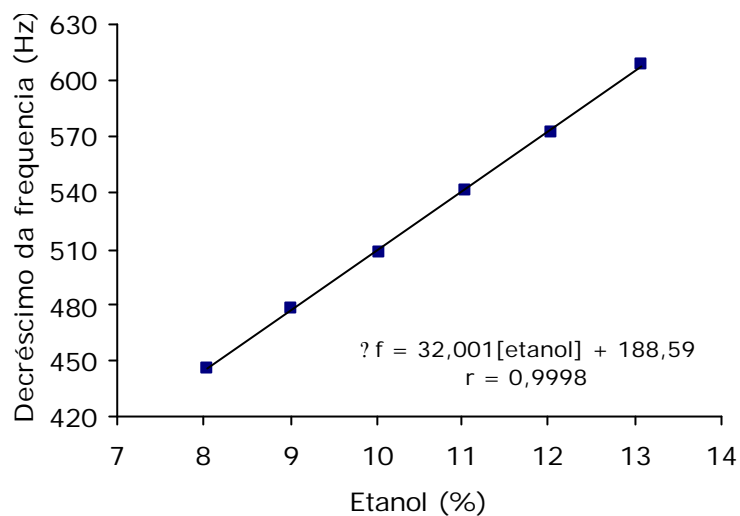
## 5.5 Análise quantitativa de uma mistura de etanol-glicerol em solução

### 5.5.1 Introdução

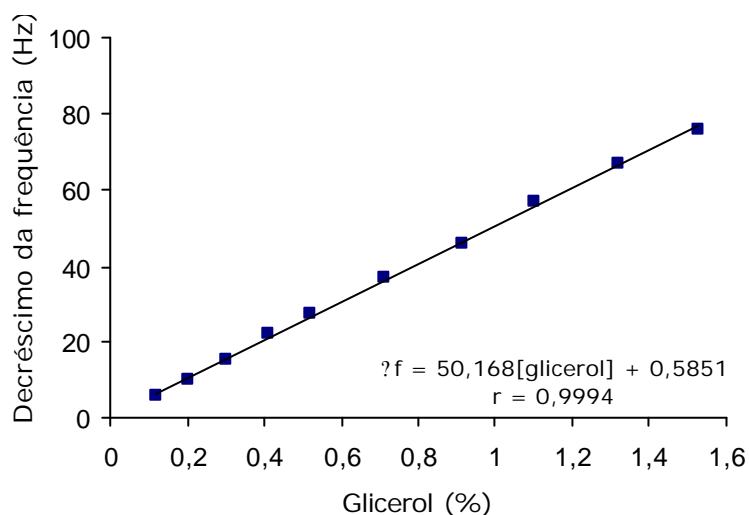
O álcool etílico é o constituinte mais importante do vinho, após a água, apresentando-se em quantidades de cerca de 10 a 15%. A seguir ao álcool etílico, o glicerol é quantitativamente o constituinte mais importante, existindo em quantidades de cerca de 5 a 10 gL<sup>-1</sup> [19]. A presença de grandes quantidades de glicerol pode servir como indicativo da utilização de uvas parasitadas por *Botrytis cinérea* [17], além de que a relação glicerol/etanol pode ser utilizada para fornecer indicação sobre a possível adição de álcool aos vinhos. Com este estudo pretendeu-se utilizar a metodologia já desenvolvida para a determinação de etanol em vinhos e aplicá-la na quantificação de misturas de etanol/glicerol na gama de concentrações existentes em vinhos.

### 5.5.2 Quantificação de misturas de etanol-glicerol através da monitorização da frequência à impedância mínima

Antes de se proceder ao estudo das misturas de etanol-glicerol analisaram-se ambos os compostos em solução individualmente nas concentrações em que se iriam trabalhar posteriormente como misturas. A figura 5.12 e a figura 5.13 apresentam o decréscimo de frequência observado para as soluções aquosas de etanol e glicerol, respectivamente.



**Figura 5.12** Decréscimo da frequência à impedância mínima em função da concentração de etanol.

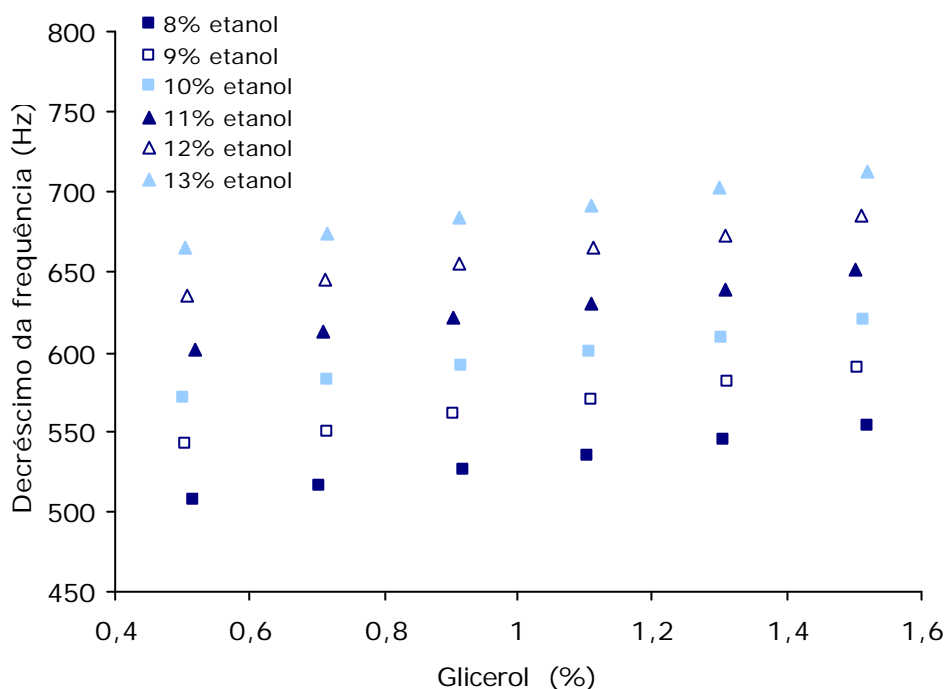


**Figura 5.13** Decréscimo da frequência à impedância mínima em função da concentração de glicerol.

As figuras 5.12 e 5.13 mostram que embora os sinais analíticos sejam mais elevados para as soluções de etanol, a sensibilidade por unidade de massa é maior para o glicerol que para o etanol.

Para estudar o comportamento dos sensores de cristais piezoelétricos em análises de misturas de etanol/glicerol, foram analisadas várias soluções de etanol, de 8% a 13% (massa/massa), com pequenas quantidades de glicerol, desde 0,5% a 1,5% (massa/massa). As concentrações foram escolhidas pelo intervalo prático que tem na análise do vinho.

Foi utilizado o método passivo em meio líquido, com determinação da frequência à impedância mínima,  $f_n$ . Optou-se por monitorizar  $f_n$  dado esta frequência ter dado provas de ser o melhor parâmetro a monitorizar. A figura 5.14 apresenta os decréscimos de frequência para as diversas soluções de etanol (de 8 a 13%) contendo diferentes concentrações de glicerol.



**Figura 5.14** Decréscimo da frequência à impedância mínima em função da concentração de glicerol, para seis concentrações de etanol.

Observa-se na figura 5.14 que para uma dada concentração de etanol, a variação de frequência parece estar relacionada com o aumento da concentração de glicerol, que por sua vez, se traduz num aumento da densidade e viscosidade da solução. A tabela 5.13 apresenta o coeficiente de correlação para cada uma das concentrações de etanol com diferentes quantidades de glicerol.

**Tabela 5.13** Coeficientes de correlação dos dados referentes às diferentes soluções de etanol com glicerol.

<b>Concentração de etanol</b> %(massa/massa)	<b>r</b>
8	0,9998
9	0,9987
10	0,9976
11	0,9987
12	0,9991
13	0,9992

Pela análise da tabela 5.13 podemos concluir que existe uma boa correlação entre a concentração de glicerol e a variação de frequência, para uma determinada concentração de etanol. Aplicou-se então uma regressão linear múltipla aos resultados obtidos, verificando-se que estes seguiam um modelo de primeira ordem, não sendo estatisticamente significativo (para um  $\alpha = 0,05$ ) o factor de interacção etanol/glicerol:

$$f = 227 + (32 \cdot \text{etanol}) + (48 \cdot \text{glicerol})$$

$$n = 36, \text{ dando } r = 0,9995$$

Podemos então concluir que a variável dependente  $f$  pode ser prevista através da combinação linear das duas variáveis independentes, a concentração de etanol e a concentração de glicerol, permitindo deste modo quantificar soluções de etanol/glicerol dentro da gama de concentrações usuais em vinhos.

A mesma experiência foi repetida com outros cristais piezoeléctricos de quartzo. A tabela 5.14 apresenta a sensibilidade de três cristais de quartzo polidos para várias soluções contendo tanto etanol como glicerol nas mesmas quantidades utilizadas anteriormente.



**Tabela 5.14** Sensibilidade ao etanol e ao glicerol para três cristais de quartzo polidos.

<b><i>Cristal</i></b>	<b><i>Coefficiente do etanol (Hz)</i></b>	<b><i>Coefficiente do glicerol (Hz)</i></b>
1	32	48
2	58	165
3	58	83

Como se pode observar na tabela 5.14 embora em todas as experiências tenham sido usados cristais de quartzo polidos que apresentam rugosidades de superfície baixas, foram encontradas diferenças significativas na sensibilidade dos vários cristais.

### 5.5.3 Conclusões

Através da monitorização da frequência à impedância mínima foi possível quantificar o etanol e o glicerol em misturas, para intervalos de concentração semelhantes aos encontrados nos vinhos.

- ✎ Verificou-se que estatisticamente, entre os dois álcoois não foi encontrado nenhum termo de interacção que contribuisse para a diminuição de frequência observada.
- ✎ Para cristais de quartzo polido, em que a rugosidade da superfície é muito pequena, é possível encontrar diferentes sensibilidades aos compostos em estudo. A sensibilidade é dependente do cristal de quartzo utilizado.

## 5.6 Referências

[1] Sauerbrey, G. *Z. Physik* **1959**, *155*, 206-222.

[2] Thompson, M.; Kipling, A.L.; Duncan-Hewitt, W.C.; Rajakovic, L.; Cavic-Vlasak, B.A. *Analyst* **1991**, *116*, 881-890.

[3] Martin, S.J.; Grandstaff, V.E.; Frye, G.C. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2272-2281.

- [4] Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chim. Acta*, **1992**, 269, 167-175.
- [5] Rickert, J.; Brencht, A.; Gopel, W. *Anal. Chem.* **1997**, 69, 1441-1448.
- [6] Lin, Z.; Yip, C.M.; Joseph, S.; Ward, M.D. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1546-1551.
- [7] Martin, B.A.; Hager, H.E. *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 2630-2635.
- [8] *HP5395A Network/Spectrum/Impedance Analyzer – Operation Manual*
- [9] Kanazawa, K.K.; Gordon, J.G. II *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1770-1771.
- [10] Kanazawa, K.K.; Gordon, J.G. II *Anal. Chim. Acta* **1985**, 175, 99-105.
- [11] *Handbook of Chemistry and Physics* 79<sup>a</sup> edição, David R. Lide, CRC Press: **1998-1999**.
- [12] Shana, Z.A.; Radtke, D.E.; Kelkar, U.R.; Josse, F.; Haworth, D.T. *Anal. Chim. Acta* **1990**, 231, 317-320.
- [13] Hayward, G.L.; Chu, G.Z. *Anal. Chim. Acta* **1994**, 288, 179-185.
- [14] Canizares, P.; Castro, M.D.L. *Analyst* **1995**, 120, 2837-2839.
- [15] Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1158-1168.
- [16] Gomes, M.T.S.R.; Veríssimo, M.I.S; Oliveira, J.A.B.P. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 369, 613-615.
- [17] *Controlo de Qualidade dos Vinhos, Química Enológica – Métodos Analíticos*, Curvelo-Garcia, A.S; Instituto da Vinha e do Vinho, Lisboa: **1988**.
- [18] *Recueils des Méthodes Internationales d'analyse des Vins et des Moûts*, Office International de la Vigne et du Vin O.I.V., Paris: **1990**.
- [19] Hashizume, T. *Fundamentos de Tecnologia do Vinho* in *Alimentos e Bebidas Produzidas por Fermentação*, Aquarone, E.; Lima, U.A.; Borzani, W.; Editora Edgard Blucher Ltda, Brasil: **1983**; vol5, pp.15.



## **6. Cerâmicas piezoelétricas de PZT vs. cristais piezoelétricos de quartzo**



## **6.1 Introdução**

Este capítulo incidirá sobre o desempenho dos sensores de massa baseados em cristais piezoelétricos de quartzo polido e não polido e na cerâmica ferroelétrica de Nb-Mn-PZT. A rugosidade das superfícies e o seu efeito na sensibilidade do sensor serão discutidos. Os três sensores de massa serão testados na detecção da frutose em solução e da s-butilamina em meio gasoso. Os desempenhos dos sensores serão analisados tendo em conta os parâmetros do circuito equivalente, o factor de qualidade, a rugosidade das superfícies e a sensibilidade na detecção quantitativa. Para uma mais rápida percepção dos resultados apresentados nas representações gráficas, o cristal de quartzo polido será sempre associado à cor azul, o cristal de quartzo não polido à cor verde e a cerâmica à cor laranja.

## **6.2 Rugosidade das superfícies**

### **6.2.1 Introdução**

Um dos parâmetros relevantes na comparação do desempenho entre sensores de massa de materiais diferentes é a rugosidade da superfície do material. Antes de se comparar o desempenho analítico dos diferentes materiais piezoelétricos como sensores de massa, procedeu-se à análise da rugosidade da superfície de cada um.

Na maioria dos trabalhos de investigação efectuados na área dos sensores piezoelétricos trabalha-se em meio gasoso e as variações de frequência são interpretadas pela equação de Sauerbrey [1]. Contudo, operando em meio líquido, a resposta do sensor é regulada por outros parâmetros, tais como as propriedades interfaciais do líquido, morfologia da superfície do filme, entre outros, o que leva a que os resultados nem sempre sejam concordantes com Sauerbrey [2,3]. A influência da microestrutura da superfície na resposta do sensor de massa em contacto com um líquido só recentemente começou a ser investigada. Segundo Schumacker [4] a rugosidade da superfície pode afectar drasticamente a frequência de ressonância, podendo determinar até 80% da variação da frequência. Num cristal polido, operando em meio líquido, a diminuição da frequência de ressonância é proporcional à raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade da solução [5]. Quando a superfície do cristal é rugosa, o movimento do líquido gerado pela oscilação da

superfície torna-se mais complicado que para a superfície polida [4]. Martin *et al.* [6] chegaram às mesmas conclusões que Schumacker, considerando que quando as cavidades das superfícies são pequenas comparadas com o comprimento de decaimento da onda acústica no líquido ( $\lambda = 0,15$  a  $0,18 \mu\text{m}$ ), a superfície se comporta como um plano de cisalhamento ideal. De outro modo, quando as cavidades são maiores que o comprimento de decaimento no líquido, ocorrem mecanismos alternativos de acoplamento de energia do cristal para o líquido. Ainda segundo Martin, a rugosidade da superfície do cristal leva ao aumento da massa (devido ao líquido preso nas cavidades) e ao aumento da dissipação de energia, ou seja, leva ao aumento de L e de R do circuito equivalente. Yang e Thompson [7] sugerem uma variedade de mecanismos de interação onde há que contar com as tensões superficiais e os acoplamentos de cisalhamento que levam ao aparecimento de um fluxo turbulento de ondas compressivas, causadas pelas protuberâncias na superfície e pelo líquido preso nas cavidades. Segundo estes investigadores, o efeito de massa causado pelo líquido preso nas cavidades da superfície pode contribuir entre 50 a 60% para a variação de frequência do sensor.

Gomes *et al.* [8] verificaram que o aumento da rugosidade da superfície de um eléctrodo, quando usado na detecção de amins, se traduzia no aumento da variação de frequências, sendo possível aumentar a sensibilidade da microbalança de cristais piezoeléctricos de quartzo através do aumento da rugosidade da sua superfície, riscando o eléctrodo com alumina de  $3 \mu\text{m}$ .

O parâmetro mais importante no estudo do perfil de rugosidade de uma superfície é o desvio médio aritmético do perfil da rugosidade  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ). Segundo Martin *et al.* [6], para cristais de quartzo comerciais, este valor pode variar entre 0,01 e  $0,35 \mu\text{m}$ . Segundo Zhang *et al.* [9] uma superfície de linhas estruturada contribui significativamente para o aumento da variação de frequência. Para duas superfícies com o mesmo valor de rugosidade  $R_a$ , o efeito de massa no sensor com uma superfície de rugosidade aleatória será menor que no caso de uma superfície de rugosidade estruturada em linhas.

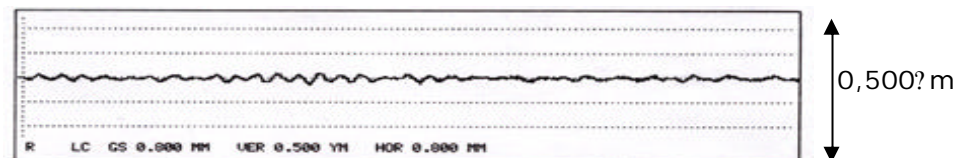
Neste trabalho os perfis da rugosidade das superfícies foram medidos através do método de agulha com um rugosímetro. Este método implica que a superfície seja percorrida por uma agulha de diamante, traçando uma secção do perfil a duas dimensões, seguindo as irregularidades da superfície. Estas medições são convertidas por um conversor electromecânico em sinais eléctricos, que serão convertidos e

avaliados por um computador através de software apropriado. A rugosidade das superfícies dos substratos, assim como dos eléctrodos de ouro, foram medidas com um aparelho Perthometer S4P, usando uma ponta RFHTB 50.

Devido ao polimento a que as cerâmicas piezoelétricas de PZT foram sujeitas durante o seu processo de fabrico, foi possível observar a existência de linhas paralelas à superfície, que atravessavam totalmente a superfície da cerâmica. Foram efectuadas medições da rugosidade na superfície ao longo dessas linhas (longitudinalmente) e perpendicularmente às linhas (transversalmente). Em relação aos cristais piezoelétricos de quartzo, polido e não polido, foram medidas as rugosidades no quartzo e nos eléctrodos de ouro. Ambas as faces de todos os sensores foram analisadas, sendo aqui designadas como face A e face B. Para cada superfície analisada foram efectuadas três réplicas para cada medição de  $R_a$ .

#### 6.2.1.1 Rugosidade da superfície do cristal piezoelétrico de quartzo polido

A figura 6.1 mostra o perfil de rugosidade do cristal piezoelétrico de quartzo polido. Todos os perfis que serão apresentados foram obtidos para a mesma escala.



**Figura 6.1** Perfil da rugosidade da superfície do cristal piezoelétrico de quartzo polido.

A figura 6.1 apresenta uma rugosidade muito pequena, tendo em conta a escala utilizada, sugerindo que o cristal de quartzo polido apresenta uma superfície muito lisa. A tabela 6.1 apresenta os valores obtidos para o cristal piezoelétrico de quartzo polido, assim como o valor médio de  $R_a$  referente a cada superfície.



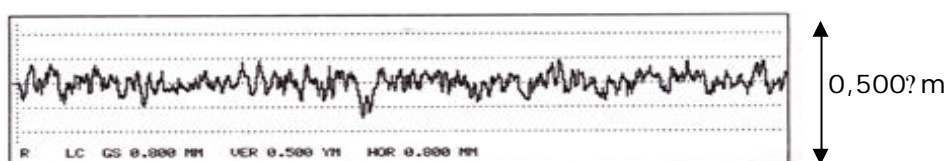
**Tabela 6.1** Valores de  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ) para o cristal piezoelétrico de quartzo polido: três réplicas e média.

<b>Lado A</b>		<b>Lado B</b>	
Quartzo	Ouro	Quartzo	Ouro
0,023	0,043	0,023	0,034
0,032	0,029	0,029	0,035
0,037	0,031	0,032	0,024
<b>0,031</b>	<b>0,034</b>	<b>0,028</b>	<b>0,031</b>

A tabela 6.1 mostra que o valor de  $R_a$  referente ao quartzo polido é muito pequeno, situando-se no limite inferior do intervalo mencionado por Martin *et al.* [6], referido anteriormente para os cristais de quartzo comerciais. As rugosidades da superfície do quartzo e a do eléctrodo de ouro são muito semelhantes. Neste caso, a rugosidade do quartzo é tão baixa que o ouro depositado acaba por apresentar uma rugosidade ligeiramente superior. Esta maior rugosidade apresentada pelo ouro pode ser originada pelo processo de deposição do eléctrodo, que acaba por induzir irregularidades na superfície.

**6.2.1.2 Rugosidade da superfície do cristal piezoelétrico de quartzo não polido**

A figura 6.2 mostra o perfil de rugosidade para o cristal piezoelétrico de quartzo não polido.



**Figura 6.2** Perfil da rugosidade da superfície do cristal piezoelétrico de quartzo não polido.

A figura 6.2 mostra que o cristal de quartzo não polido apresenta uma rugosidade maior quando comparado com o perfil do cristal de quartzo polido da figura 6.1. A tabela 6.2 apresenta os valores do desvio médio aritmético do perfil da rugosidade obtidos para o cristal piezoelétrico de quartzo não polido assim como o valor médio de  $R_a$  referente a cada superfície.

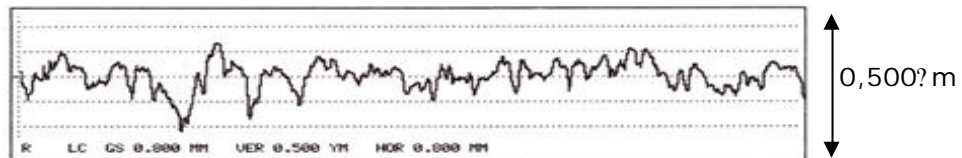
**Tabela 6.2** Valores de  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ) para o cristal piezoelétrico de quartzo não polido: três réplicas e média.

<b>Lado A</b>		<b>Lado B</b>	
Quartzo	Ouro	Quartzo	Ouro
0,160	0,148	0,151	0,146
0,163	0,145	0,137	0,137
0,142	0,139	0,137	0,137
<b>0,155</b>	<b>0,144</b>	<b>0,142</b>	<b>0,141</b>

A tabela 6.2 mostra que os valores obtidos para a rugosidade do cristal piezoelétrico de quartzo não polido apresentam um comportamento diferente dos valores registados para o cristal de quartzo polido. Neste caso, o  $R_a$  do quartzo é maior que o  $R_a$  apresentado pelo eléctrodo de ouro, levando a crer que, para este cristal, a rugosidade da superfície do quartzo comanda a rugosidade do eléctrodo.

### 6.2.1.3 Rugosidade da superfície da cerâmica piezoelétrica Nb-Mn-PZT 7

A figura 6.3 mostra o perfil de rugosidade para a superfície da cerâmica piezoelétrica Nb-Mn-PZT 7.



**Figura 6.3** Perfil da rugosidade da superfície da cerâmica piezoelétrica Nb-Mn-PZT 7.

A figura 6.3 mostra o perfil da rugosidade da superfície da cerâmica, que aparenta uma rugosidade mais elevada que a rugosidade observada para ambos os cristais de quartzo, nas figuras 6.1 e 6.2. A tabela 6.3 mostra os valores de  $R_a$  obtidos para a cerâmica piezoelétrica Nb-Mn-PZT 7, assim como o valor médio de  $R_a$  referente a cada superfície.

**Tabela 6.3** Valores de  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ) para a cerâmica piezoelétrica Nb-Mn-PZT 7: três réplicas e média.

<b>Lado A</b>				<b>Lado B</b>			
Longitudinal		Transversal		Longitudinal		Transversal	
Cerâmica	Ouro	Cerâmica	Ouro	Cerâmica	Ouro	Cerâmica	Ouro
0,214	0,206	0,189	0,200	0,209	0,174	0,194	0,206
0,223	0,192	0,226	0,229	0,194	0,163	0,212	0,221
0,192	0,211	0,244	0,188	0,209	0,179	0,217	0,159
<b>0,210</b>	<b>0,203</b>	<b>0,220</b>	<b>0,206</b>	<b>0,204</b>	<b>0,172</b>	<b>0,208</b>	<b>0,195</b>

A tabela 6.3 mostra que a rugosidade da superfície da cerâmica é sempre superior à rugosidade do eléctrodo de ouro. Neste caso, a rugosidade da superfície da cerâmica determina a rugosidade do eléctrodo, tal como observado para o cristal de quartzo não polido. O processo de polimento da cerâmica revela-se então muito importante para a utilização da cerâmica como sensor de massa, uma vez que quanto maior a rugosidade da superfície da cerâmica, maior será a rugosidade do eléctrodo.

### 6.2.3 Conclusões

Comparando as rugosidades das superfícies e dos eléctrodos de ouro podemos concluir que :

- ✍ Excepto para o cristal de quartzo polido, a rugosidade da superfície é sempre superior à rugosidade do eléctrodo de ouro, sendo aquela a que determina a rugosidade do ouro depositado.

No caso do cristal polido, a superfície do quartzo é tão polida e sem irregularidades, que a deposição do ouro torna a rugosidade do eléctrodo superior à rugosidade da superfície.

Comparando a rugosidade dos diferentes materiais utilizados verificou-se que:

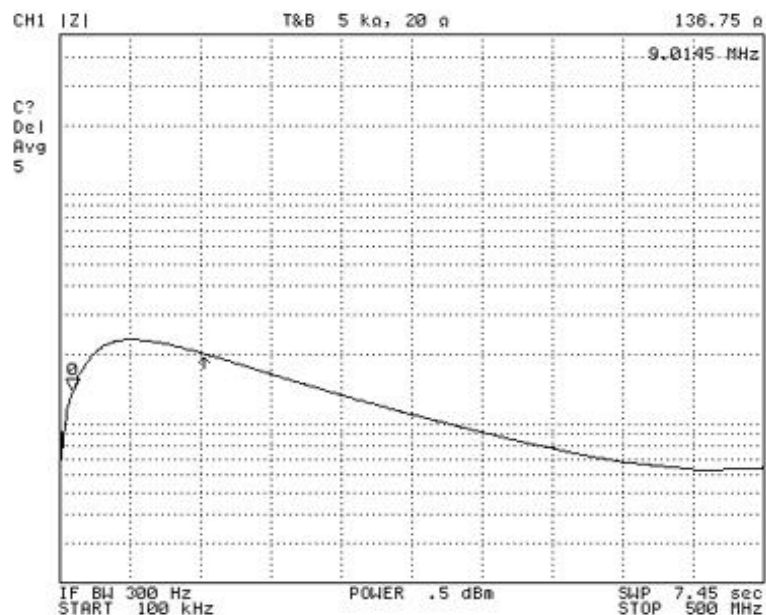
- ✍ O sensor baseado na cerâmica piezoelétrica de PZT apresenta a superfície mais rugosa, que poderá traduzir-se em certos casos numa maior sensibilidade à massa.

## 6.3 Sensores de massa baseados em cerâmicas piezoelétricas de PZT

### 6.3.1 Introdução

Os sensores de massa baseados nas cerâmicas piezoelétricas caracterizadas anteriormente na tabela 3.2 foram testados, tanto em meio líquido como em meio gasoso, a fim de se escolher o que apresentava melhores resultados em termos de sinal analítico, para posteriormente servir de comparação com as microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo, polido e não polido.

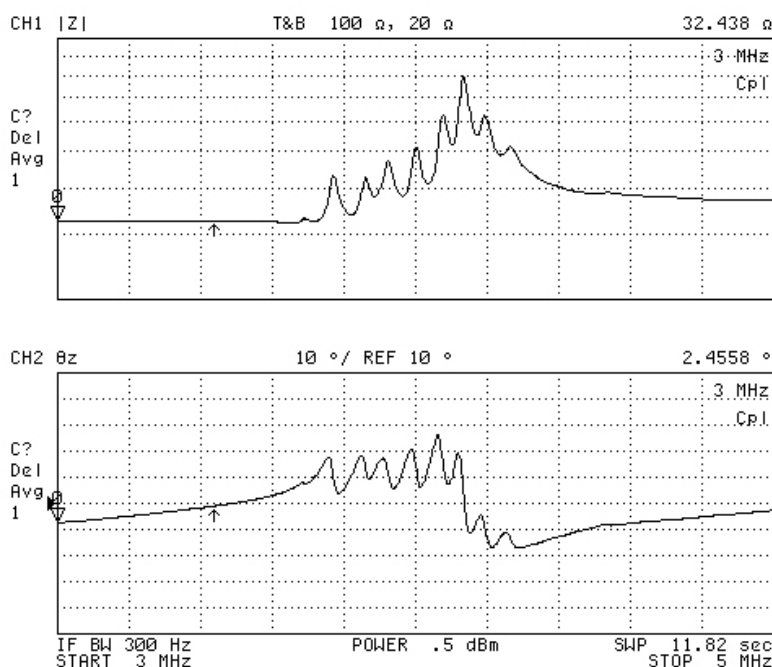
Cada um dos sensores cerâmicos foi ligado ao analisador de impedâncias, referenciado no capítulo 4, e monitorizou-se a impedância em função da frequência. De acordo com as especificações do HP4395A, o aparelho permitia um varrimento de frequências desde 100 kHz até 500 MHz. A figura 6.4 apresenta um gráfico da impedância em função da frequência para um disco cerâmico de PZT, no intervalo máximo de frequências permitido pelo HP4395A.



**Figura 6.4** Impedância em função da frequência para um disco cerâmico de PZT, desde 100 kHz a 500 MHz.

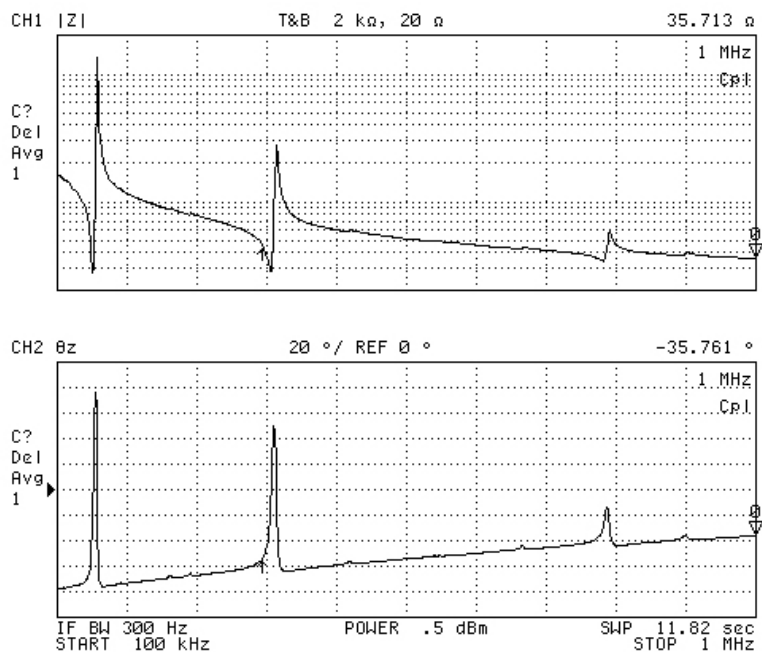
A figura 6.4 mostra que o intervalo escolhido para a análise da impedância em função da frequência se revelou muito grande, sendo necessário apertar o intervalo de frequências para se poder estudar o comportamento da impedância. Fazendo varrimentos de impedância em função da frequência para intervalos de 10 MHz, foi possível detectar variações na impedância.

Em todos os casos só se observaram variações na impedância abaixo de 10 MHz. Verificou-se ainda experimentalmente que todas as cerâmicas apresentavam variações na região de 100 kHz a 1 MHz, e entre 3 MHz e 8 MHz. A figura 6.5 mostra uma série de sinais provocados pela variação da impedância observados em todas as cerâmicas na zona de MHz. O gráfico superior dá-nos a impedância em função da frequência, enquanto o gráfico inferior dá a variação da fase em função da frequência, sendo a escala do eixo dos xx (frequências) comum a ambos os gráficos. O gráfico superior (impedância) apresenta uma escala logarítmica enquanto que o gráfico inferior (fase) apresenta uma escala normal.



**Figura 6.5** Impedância e fase em função da frequência para um disco cerâmico de PZT, desde 3 MHz a 5 MHz.

Os múltiplos modos de vibração observados a figura 6.5 são indesejados, traduzindo-se na dificuldade em seguir as alterações de um sinal principal individualizado. Como todos os discos cerâmicos apresentavam comportamento semelhante no intervalo de frequências em que se pretendia trabalhar, independentemente da composição de cada cerâmica, optou-se por monitorizar a primeira variação de impedância, na zona de kHz. Nesta região de frequências os picos de impedância são bem definidos, como se observa na figura 6.6.



**Figura 6.6** Impedância e fase em função da frequência para um disco cerâmico de PZT, desde 1 kHz a 1 MHz.

Na figura 6.6 observa-se que após o pico de impedância principal (fundamental), existem um conjunto de picos mais fracos, correspondentes a outras oscilações do sensor. Estas vibrações são por vezes desejadas, uma vez que permitem a utilização do sensor piezoelétrico para frequências mais elevadas, sem ser necessário reduzir a espessura. Neste trabalho, apenas foi utilizado o primeiro pico de variação de impedância, uma vez que se trata do pico mais intenso e melhor definido.

### 6.3.2 Detecção da frutose em solução

Os sensores de massa baseados nas cerâmicas piezoelétricas de PZT foram testados na análise da frutose em solução, utilizando para tal o método passivo de monitorização de frequências em meio líquido, descrito no capítulo 4. Na tabela 6.4 são apresentados os valores da variação de frequência à impedância mínima, obtida para duas soluções de frutose, de 5% e 30% (massa/massa). Escolheu-se monitorizar a frequência à impedância mínima uma vez que se tinha concluído, nos estudos efectuados com os cristais piezoelétricos de quartzo no capítulo 5, que esta frequência dava origem ao sinal analítico mais elevado, sendo por isso a mais adequada para medições quantitativas.

**Tabela 6.4** Análise da frutose em solução com sensores de massa baseados nas cerâmicas de PZT.

<b>Discos de cerâmica</b>	<b>5% frutose ? fn (Hz)</b>	<b>30% frutose ? fn (Hz)</b>
<b>PZT 1</b>	142	599
<b>Mn-PZT 2</b>	56	205
<b>Mn-PZT 3</b>	78	369
<b>Nb-Mn-PZT 1</b>	82	361
<b>Nb-Mn-PZT 7</b>	196	692
<b>P841 1</b>	139	590

A tabela 6.4 mostra que o sensor baseado na cerâmica Nb-Mn-PZT 7 deu origem ao sinal analítico mais elevado, dando um ?fn máximo de 196 e de 692 Hz, para uma solução de frutose a 5% e 30% (massa/massa), respectivamente. Todos os sensores testados reagiram à variação da concentração da frutose em solução, com maior ou menor sensibilidade, como se verifica pela variação de frequências monitorizadas.

Relacionando as respostas de todos os sensores apresentados na tabela 6.4, com as características de cada cerâmica, apresentadas na tabela 3.1, capítulo 3, verifica-se que, ordenando-as pela sensibilidade ou pela densidade se obtém a mesma ordenação, ou seja, quanto maior a densidade da cerâmica, maior o sinal analítico que ela apresenta na detecção da frutose, aparecendo a Nb-Mn-PZT 7 como a cerâmica com maior densidade e com a maior sensibilidade.

### 6.3.3 Detecção da s-butilamina em meio gasoso

Para testar os sensores baseados nas cerâmicas piezoelétricas de PZT em meio gasoso, optou-se pela s-butilamina. Esta escolha teve como base o trabalho de investigação realizado anteriormente por Gomes *et al.* [8], no qual foi possível a detecção deste composto, através da adsorção da amina pelo eléctrodo de ouro, sem ser necessário revestir a superfície do sensor com um composto específico à amina. A interacção entre a amina e o ouro é reversível, dando-se rapidamente a recuperação da frequência inicial do sensor após a dessorção da amina, através da passagem de um fluxo contínuo de azoto que limpa a superfície do sensor.

Seguindo o procedimento descrito no capítulo 4 foram injectadas quantidades de 30 e 80  $\mu$ L de s-butilamina e monitorizou-se a variação da frequência em série. O trabalho de Gomes *et al.* [8] foi realizado utilizando o método do oscilador, apenas permitindo a medição de  $f_s$ . Neste caso optou-se também pela monitorização de  $f_s$ , mas utilizando o método passivo. A tabela 6.5 apresenta os valores do decréscimo da frequência de ressonância em série,  $f_s$ , obtidos na detecção da s-butilamina, para os sensores cerâmicos testados anteriormente na análise da frutose em solução.

**Tabela 6.5** Análise de s-butilamina em meio gasoso com sensores de massa baseados em cerâmicas de PZT.

<b>Discos de cerâmica</b>	<b>30 <math>\mu</math>L s-butilamina <math>\Delta f_s</math> (Hz)</b>	<b>80 <math>\mu</math>L s-butilamina <math>\Delta f_s</math> (Hz)</b>
<b>PZT 1</b>	62	104
<b>Mn-PZT 2</b>	16	48
<b>Mn-PZT 3</b>	30	97
<b>Nb-Mn-PZT 1</b>	29	95
<b>Nb-Mn-PZT 7</b>	56	119
<b>P841 1</b>	56	99

Na tabela 6.5 verifica-se que o sensor de massa baseado na cerâmica Nb-Mn-PZT 7 apresentou o maior sinal analítico com um  $\Delta f_s$  de 119 Hz para um volume de 80  $\mu$ L de s-butilamina. Todos os sensores testados reagiram ao volume de s-butilamina



injectado, com maior ou menor sensibilidade, como se verifica pela variação de frequências monitorizadas.

Relacionando as respostas de todos os sensores de massa, com as características de cada cerâmica, apresentadas na tabela 3.1, capítulo 3, podemos verificar novamente que se observa uma relação entre a sensibilidade de cada sensor de massa e a correspondente densidade, sendo a cerâmica mais densa a que apresenta a maior sensibilidade na detecção da amina e a menos densa a que apresenta a menor sensibilidade para a amina.

#### **6.3.4 Conclusões**

Deste estudo podemos concluir que a densidade da cerâmica utilizada como sensor de massa se revela como um dos parâmetros importantes para a obtenção de uma boa sensibilidade por parte do sensor de massa.

- ✍ A cerâmica Nb-Mn-PZT 7, que apresentou a maior densidade, deu origem ao sensor de massa com os sinais analíticos mais elevados, tanto na análise em meio gasoso, na detecção da s-butilamina, como na análise da frutose em solução.

Contudo, não podemos afirmar que é o único parâmetro a ter influência na resposta do sensor de massa, uma vez que estamos a considerar composições diferentes e condições de sinterização diferentes.

### **6.4 Comparação do desempenho analítico em meio líquido: cristais piezoelétricos de quartzo vs. cerâmicas piezoelétricas de PZT**

#### **6.4.1 Introdução**

Uma vez escolhido o sensor de massa cerâmico que apresentou o melhor desempenho analítico, a cerâmica Nb-Mn-PZT 7, procedeu-se à comparação deste sensor com as microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo. Neste estudo foram utilizados um

crystal de quartzo polido e um não polido, ambos de corte AT, de 9 MHz, assim como a cerâmica acima referida. Todos os sensores foram testados nas mesmas condições e seguindo os mesmos procedimentos, sendo os resultados discutidos em termos do sinal analítico, dos parâmetros do circuito equivalente e da rugosidade das superfícies. De salientar que sempre que se fizer referência ao sensor de massa cerâmico ou à cerâmica piezoelétrica de Nb-Mn-PZT, estar-se-á a designar sempre a cerâmica escolhida para comparação com os cristais de quartzo, ou seja, a cerâmica apresentada como Nb-Mn-PZT 7.

Inicialmente foram determinados os parâmetros do circuito equivalente para cada sensor na presença de diferentes soluções de frutose. Através dos parâmetros do circuito equivalente foi possível calcular o factor de qualidade eléctrico Q para cada sensor de massa. De seguida procedeu-se à análise das soluções de frutose com cada um dos sensores, monitorizando quatro das frequências características do oscilador. Os parâmetros do circuito eléctrico equivalente mais relevantes,  $R_m$  e  $L_m$ , serão aqui discutidos de acordo com as propriedades a que se encontram relacionados.

#### **6.4.2 Parâmetros do circuito equivalente para o cristal de quartzo polido**

A tabela 6.6 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do circuito eléctrico equivalente da microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo polido, em contacto com soluções de frutose de diferentes concentrações. De acordo com o trabalho de Yang e Thompson [7], é necessário corrigir o valor de  $L_m$ , quando se trabalha em meio líquido, através da equação

$$L_m = (L_m C_m)_{\text{experimental}} / (C_m)_{\text{ao ar}} \quad \text{Equação 6.1}$$

Esta correcção permite que o valor de  $L_m$  corrigido esteja directamente relacionado com as alterações de massa depositada na superfície do cristal. O valor de  $C_{m(\text{ao ar})}$  foi obtido através do analisador de impedância, colocando o sensor directamente ligado ao analisador de impedâncias e em contacto com o ar. Segundo Auge *et al.* [10] os parâmetros  $C_m$  e  $C_0$  para um oscilador com apenas uma das faces em contacto com o líquido são muito pequenos e aumentam na presença de um líquido devido ao

aumento da área efectiva do campo eléctrico [11]. Não se julgou necessária a apresentação destes parâmetros neste estudo visto que  $C_0$  e  $C_m$  representam, respectivamente, a capacidade entre os eléctrodos do cristal e os fios de ligação e a energia elástica armazenada no cristal, não sendo influenciados directamente pelos compostos em análise.

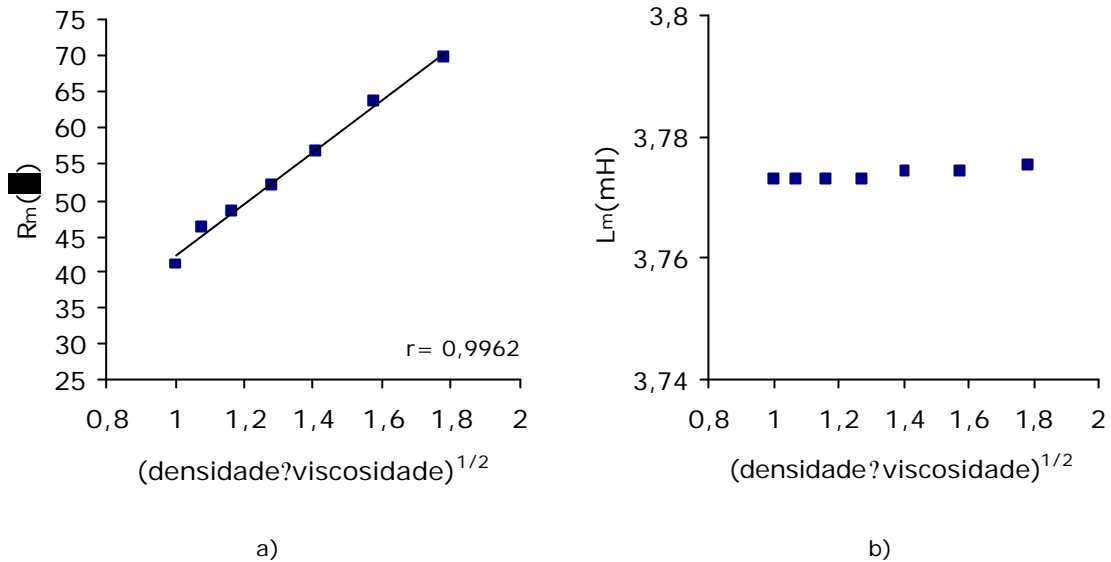
**Tabela 6.6** Parâmetros do circuito eléctrico equivalente, variações dos parâmetros e factor de qualidade, para o cristal de quartzo polido na presença soluções de frutose.

Frutose % (massa/massa)	$R_m$ ( $\Omega$ )	$L_{m\text{Corrigido}}$ (mH)	$Q R_m$ ( $\Omega$ )	$Q L_m$ (mH)	Q
0,0	41,064	3,773	0,000	0,000	5199
5,0	46,332	3,773	5,268	0,000	4608
10,0	48,459	3,773	7,395	0,000	4406
15,0	52,206	3,773	11,142	0,000	4089
20,0	56,632	3,774	15,568	0,001	3771
25,0	63,707	3,774	22,643	0,001	3352
30,0	69,713	3,775	28,649	0,002	3064

Dado que  $R_m$  e  $L_m$  estão directamente relacionados com o produto da densidade pela viscosidade e com a massa da solução, respectivamente, calculou-se a variação destes parâmetros em função do valor de base obtido para a água Milli-Q (solução de frutose de 0,0%), como mostra a tabela 6.6. Verifica-se que a microbalança com o cristal piezoeléctrico de quartzo polido apresenta um aumento de  $R_m$  com o aumento da concentração de frutose, não apresentando variação significativa de  $L_m$ .

Sabendo que  $R_m$  está relacionado com a energia dissipada pelo sistema e que a energia do sistema se propaga para o líquido na forma de uma onda acústica é de esperar que o aumento da densidade e da viscosidade da solução leve ao aumento da energia dissipada. Como se mostra na figura 6.7a, o  $R_m$  dum cristal com uma das faces imersa num líquido é directamente proporcional à raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade da solução [11]. O mesmo resultado foi observado por Martin *et al.* [12] mostrando também que a amplitude da oscilação (que é

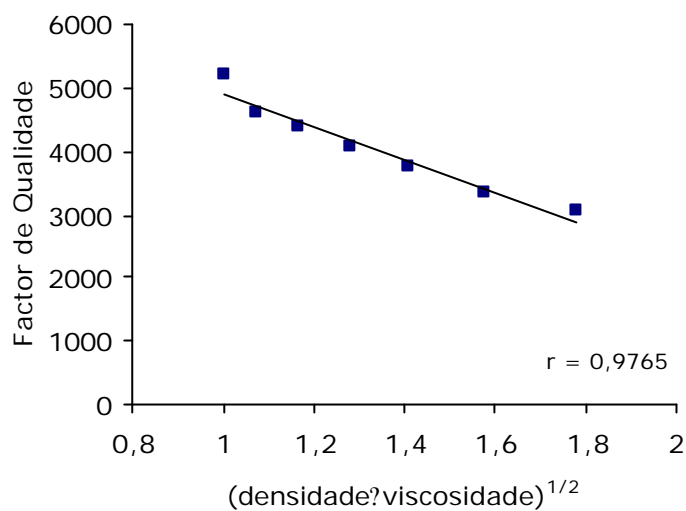
proporcional a  $R$  ) é inversamente proporcional à raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade.



**Figura 6.7** Resistência (a) e indutância corrigida (b) em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, para um cristal piezoelétrico de quartzo polido, na presença de soluções de frutose.

Tendo em conta que as soluções de frutose foram preparadas em percentagem mássica, num total de 100 g, e dado que  $L_m$  está directamente relacionado com a massa depositada em cima da superfície, não eram esperadas variações em  $L_m$ . Tal facto foi verificado experimentalmente, como se observa na tabela 6.6 e na figura 6.7b onde a indutância corrigida é apresentada em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade da solução e onde praticamente não se registam variações significativas.

O valor do factor de qualidade, apresentado na tabela 6.6 e calculado através dos parâmetros do circuito eléctrico equivalente, apresenta uma diminuição drástica com o aumento da concentração de frutose em solução, causado pelo amortecimento da onda acústica, por soluções cada vez mais densas e viscosas [13]. A figura 6.8 mostra o factor de qualidade em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade das soluções de frutose.



**Figura 6.8** Factor de qualidade em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, para um cristal piezoelétrico de quartzo polido, na presença de soluções de frutose.

Segundo Lin *et al.* [11] esta dependência linear do factor de qualidade  $Q$  pela a raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade seria de esperar, uma vez que o factor de qualidade é inversamente proporcional à resistência equivalente  $R_m$ .

#### 6.4.3 Parâmetros do circuito equivalente para o cristal de quartzo não polido

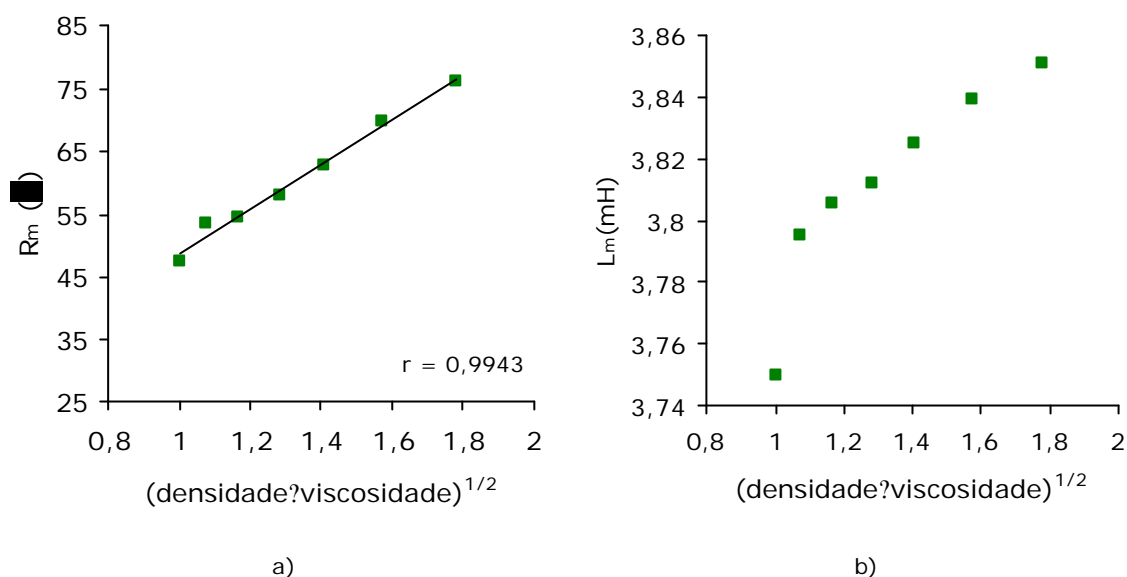
A tabela 6.7 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do circuito equivalente, com a microbalança com o cristal de quartzo não polido em contacto com soluções de frutose de diferentes concentrações. A variação de  $R_m$  e  $L_m$  foi calculada em função do valor de base obtido para a água Milli-Q (solução de frutose de 0.0%). A tabela 6.7 apresenta também o factor de qualidade calculado para cada solução de frutose.

**Tabela 6.7** Parâmetros do circuito eléctrico equivalente, variações dos parâmetros e factor de qualidade, para o cristal de quartzo não polido na presença soluções de frutose.

<b>Frutose</b> % (massa/massa)	<b>R<sub>m</sub></b> ( $\Omega$ )	<b>L<sub>m</sub>Corrigido</b> (mH)	<b>? R<sub>m</sub></b> ( $\Omega$ )	<b>? L<sub>m</sub></b> (mH)	<b>Q</b>
0,0	47,615	3,7496	0,000	0,0000	4444
5,0	53,445	3,7956	5,830	0,0460	4008
10,0	54,402	3,8056	6,787	0,0560	3948
15,0	58,072	3,9121	10,457	0,0625	3802
20,0	62,789	3,8251	15,174	0,0755	3438
25,0	69,908	3,8392	22,293	0,0896	3099
30,0	76,212	3,8507	28,597	0,1011	2851

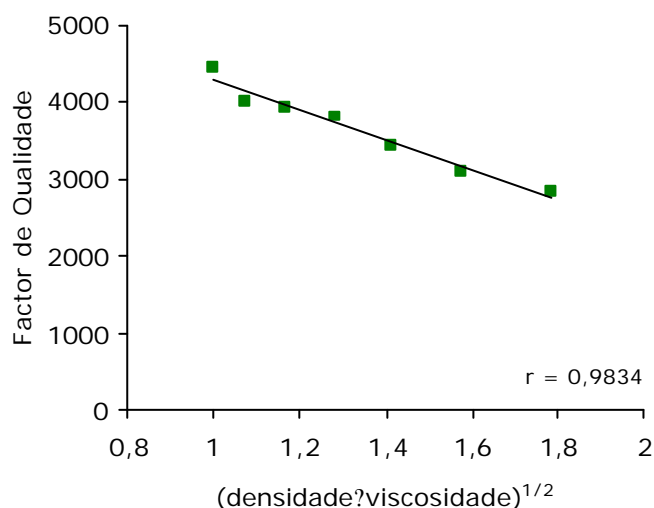
A tabela 6.7 mostra que para o cristal de quartzo não polido,  $?R_m$  aumenta com o aumento da concentração de frutose em solução, sendo os valores muito semelhantes aos registados para o cristal de quartzo polido. Isto significa que, apesar de ambos os cristais apresentarem rugosidades diferentes, como verificado anteriormente, a dissipação de energia para o meio que o rodeia, o líquido, não é afectada pela rugosidade da superfície do eléctrodo. No caso de  $?L_m$  observa-se um aumento com a concentração da solução, apresentando um comportamento diferente do observado para o cristal de quartzo polido. Neste caso, a rugosidade dos dois cristais influencia a inductância do sistema de modo diferente, levando a que o líquido preso nas cavidades da superfície do eléctrodo do cristal não polido actue como um efeito de massa adicional [14].

A figura 6.9a e a figura 6.9b apresentam, respectivamente, a relação de  $R_m$  e  $L_m$ , com a raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade das soluções de frutose. A figura 6.9a mostra que a variação de  $R_m$  é directamente proporcional à raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade da solução [11,14], tal como se tinha verificado para o cristal de quartzo polido. Contudo, como mostra a figura 6.9b, para esta microbalança o valor de  $L_m$  aumenta com o aumento da concentração da solução, caso que não se verificava para o cristal de quartzo polido. A diferença de comportamento observada para os dois cristais, em relação a  $L_m$ , é justificada pelas diferentes rugosidade dos seus eléctrodos.



**Figura 6.9** Resistência (a) e indutância corrigida (b) em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade para um cristal piezoelétrico de quartzo não polido na presença de soluções de frutose.

O factor de qualidade para o cristal de quartzo não polido apresentou uma diminuição drástica com o aumento do amortecimento da onda acústica, figura 6.10, causado pelo aumento da densidade e da viscosidade da solução, tal como observado para o cristal de quartzo polido.



**Figura 6.10** Factor de qualidade em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, para um cristal piezoelétrico de quartzo não polido, na presença de soluções de frutose.

É de notar que para o cristal não polido a diminuição de Q não é tão elevada, quando comparado com a diminuição obtida para o valor de Q do cristal polido, devido ao aumento da indutância do sistema para o cristal não polido.

#### 6.4.4 Parâmetros do circuito equivalente para a cerâmica de PZT

A tabela 6.8 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do circuito equivalente, para o sensor de massa cerâmico em contacto com soluções de frutose de diferentes concentrações, com  $L_m$  corrigido [7]. A variação de  $R_m$  e  $L_m$  foi calculada em função do valor de base obtido para a água Milli-Q (solução de frutose de 0.0%). A tabela 6.8 apresenta também o factor de qualidade calculado para cada solução de frutose.

**Tabela 6.8** Parâmetros do circuito eléctrico equivalente, variações dos parâmetros e factor de qualidade, para a cerâmica de PZT na presença soluções de frutose.

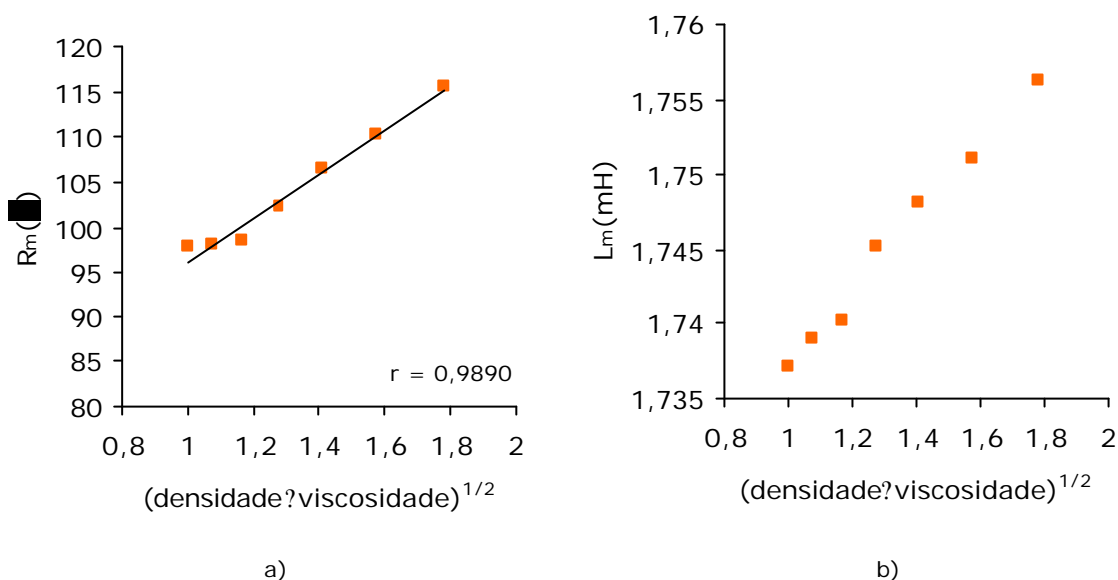
<b>Frutose</b> % (massa/massa)	<b><math>R_m</math></b> ( $\Omega$ )	<b><math>L_{mCorrigido}</math></b> (mH)	<b><math>Q</math></b> ( $\Omega$ )	<b><math>L_m</math></b> (mH)	<b>Q</b>
0,0	97,806	1,7371	0,000	0,0000	16
5,0	98,025	1,739	0,219	0,0019	16
10,0	98,533	1,7402	0,727	0,0031	16
15,0	102,23	1,7452	4,424	0,0081	15
20,0	106,44	1,7481	8,634	0,0110	14
25,0	110,32	1,7511	12,514	0,0140	14
30,0	115,52	1,7563	17,714	0,0193	13

A tabela 6.8 mostra que o sensor de massa cerâmico apresenta, tal como verificado nos casos anteriores, um aumento de  $R_m$  com o aumento da concentração de frutose. Contudo, este sensor apresenta valores de resistência iniciais superiores aos obtidos para ambos os cristais de quartzo, que podem ser explicados pela diferença dos materiais em comparação. Em relação a  $L_m$  observa-se que esta aumenta tal como observado para o cristal não polido.



O sensor cerâmico apresenta um  $R_m$  mais pequeno do que o obtido para ambos os cristais de quartzo e um  $L_m$  mais baixo que o obtido para o cristal de quartzo rugoso.

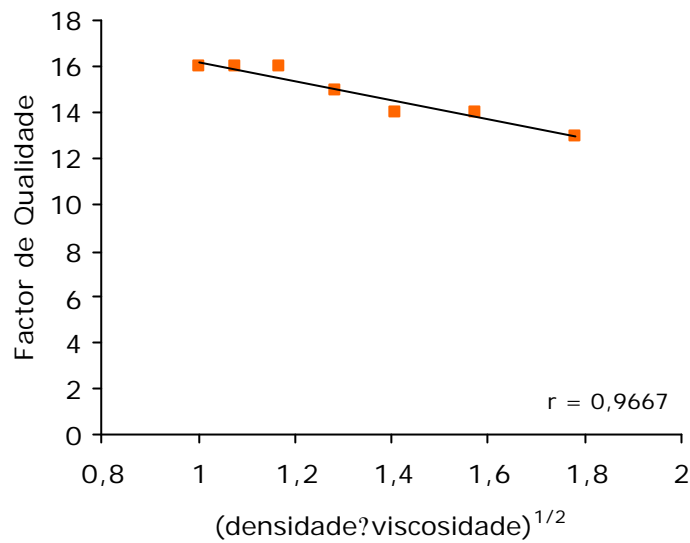
A figura 6.11a e 6.11b mostram, respectivamente, a relação de  $R_m$  e  $L_m$ , com a raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade das soluções de frutose.



**Figura 6.11** Resistência (a) e indutância corrigida (b) em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, para uma cerâmica piezoelétrica de Nb-Mn-PZT na presença de soluções de frutose.

A figura 6.11a mostra que a variação de  $R_m$  é directamente proporcional à raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade da solução [14], tal como se tinha verificado nos casos anteriores. O aumento de  $L_m$ , representado na figura 6.11b em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade é de novo explicado pela rugosidade elevada da superfície da cerâmica, o que se traduz num aumento de massa, causado pelo líquido preso nas cavidades da cerâmica. Verifica-se no entanto que os valores da indutância são mais baixos que os obtidos com os cristais de quartzo.

A figura 6.12 mostra a relação do factor de qualidade da cerâmica de Nb-Mn-PZT com a raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, para soluções de frutose.



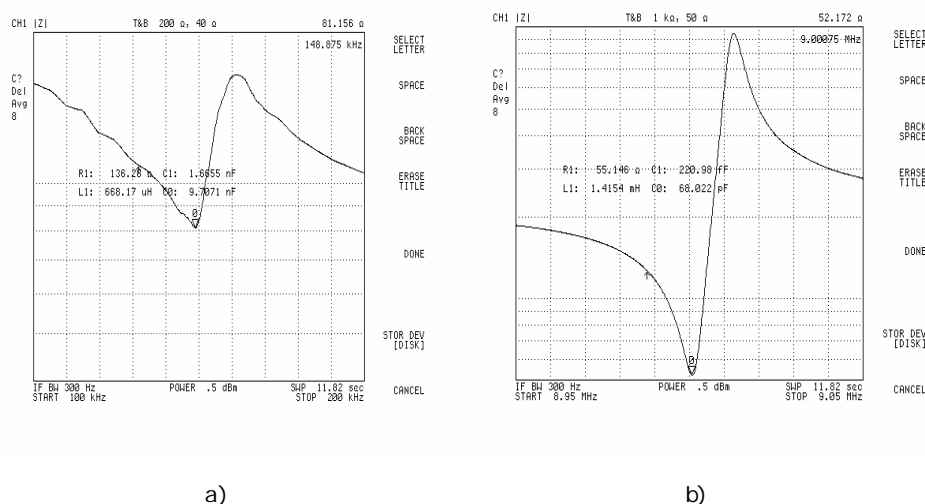
**Figura 6.12** Factor de qualidade em função da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade, para uma cerâmica piezoelétrica de Nb-Mn-PZT, na presença de soluções de frutose.

O factor de qualidade do sensor cerâmico, em contacto com as soluções de frutose, apresenta um valor inicial muito inferior ao observado para ambos os cristais de quartzo. Contudo este sensor regista uma diminuição do factor de qualidade muito pequena com o aumento da raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade.

### 6.5.5 Comparação e discussão dos factores de qualidade

O factor de qualidade  $Q$  é mais elevado para os cristais piezoelétricos de quartzo polidos do que para os não polidos, tendo sido calculados para os cristais em estudo, em contacto com o ar, factores de qualidade de 60805 e de 59247, para o cristal de quartzo polido e não polido, respectivamente. Por sua vez, a cerâmica piezoelétrica de PZT apresentou um factor de qualidade em contacto com o ar, de 192, muito inferior aos dos cristais de quartzo.

A figura 6.13 mostra as curvas de impedâncias para o sensor de massa cerâmico e para o cristal de quartzo polido, de 9 MHz, respectivamente. Ambas as figuras encontram-se à mesma escala, para um intervalo de frequências de 100 kHz.



**Figura 6.13** Impedância em função da frequência para a cerâmica piezoelétrica de Nb-Mn-PZT (a) e para o cristal piezoelétrico de quartzo polido (b).

O baixo valor de Q da cerâmica, pode ser facilmente inferido através da análise da figura 6.13a, uma vez que este se traduz numa pequena variação de impedância ( $\sim 70$  ?) e no alargamento da curva. O quartzo por sua vez apresenta uma curva de impedância bem definida e afunilada, com variação de impedância de aproximadamente 950 ? , como mostra a figura 6.13b.

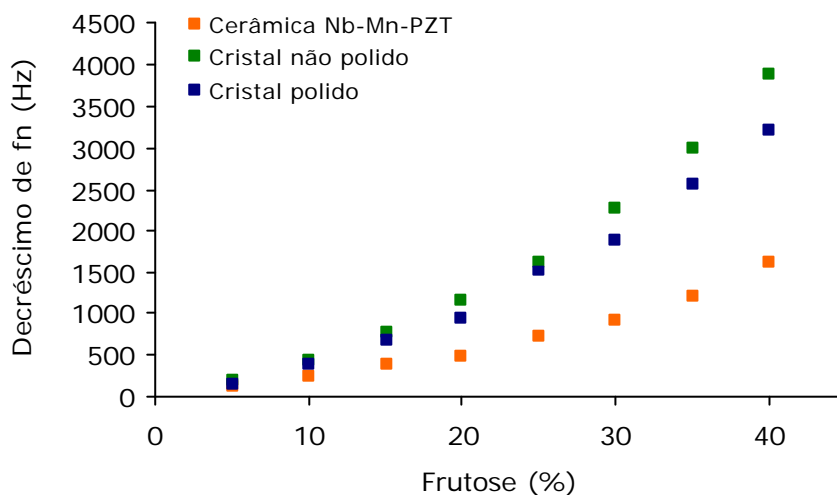
A aplicação de um sensor de massa em meio líquido causa perdas adicionais, que levam ao aumento da resistência do sistema, devido ao amortecimento da onda acústica pelo líquido, que por sua vez se traduz numa diminuição de Q, dado que Q é inversamente proporcional a  $R_m$ . Tal facto confirma-se quando comparados os factores de qualidade para todos os sensores de massa em estudo perante as soluções de frutose. Observa-se que o valor de Q para o sensor de massa cerâmico diminui de 16 até 13 enquanto que para o cristal de quartzo polido diminui de 5199 até 3064 e para o cristal de quartzo não polido de 4444 até 2851.

Podemos concluir desta comparação que os cristais de quartzo apresentam o Q mais elevado inicialmente, mas que na presença de um líquido, diminuem drasticamente o seu valor, enquanto que o valor de Q da cerâmica, de ordem de grandeza inferior, apresenta uma pequena diminuição, podendo ser este um factor a ter em conta na escolha do material do sensor quando se pretende operar em meio líquido.

#### 6.4.6 Análise da frutose através da monitorização de frequências

Os três sensores de massa em estudo foram utilizados na análise e quantificação da frutose em solução, através da monitorização de frequências pelo método passivo descrito no capítulo 4. Foram monitorizadas as quatro frequências apresentadas neste trabalho:  $f_n$ ,  $f_m$ ,  $f_s$  e  $f_p$ .

A figura 6.14 apresenta o decréscimo de  $f_n$  para os três sensores em contacto com soluções de frutose. De referir que se trata de uma variação de frequência uma vez que os valores de frequência apresentados estão corrigidos relativamente à frequência da linha de base, obtida pela passagem da água Milli-Q.



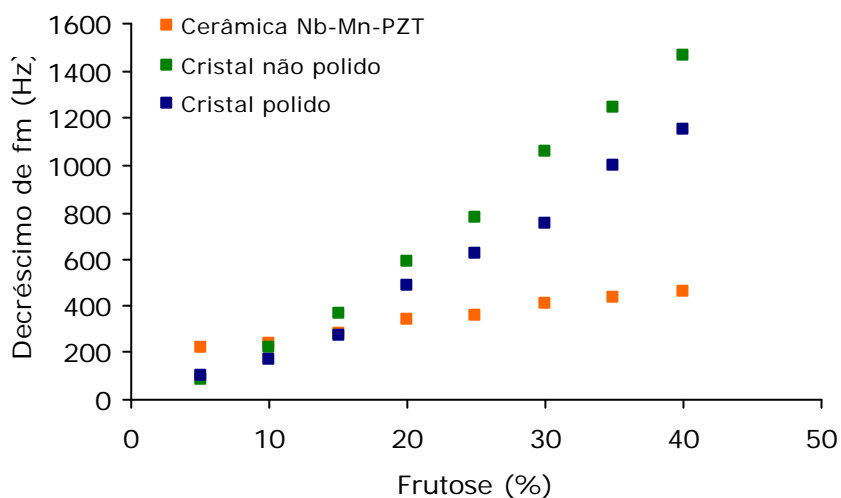
**Figura 6.14** Decréscimo de  $f_n$  em função da concentração de frutose em solução.

A figura 6.14 mostra que o cristal não polido apresenta a maior variação de  $f_n$  na análise da frutose em solução, seguido do cristal de quartzo polido. O sensor de massa cerâmico é o que dá origem ao sinal analítico mais baixo. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que devido à gama de frequências em que cada sensor opera, a maior sensibilidade foi obtida para os cristais de quartzo.

Comparando o desempenho dos dois cristais de quartzo, observa-se que o cristal não polido apresenta maior sensibilidade à detecção das soluções de frutose. No entanto, este cristal possui uma frequência fundamental inicial inferior à do cristal polido. Sabendo que segundo a equação de Sauerbrey a sensibilidade do sensor é

proporcional ao quadrado da frequência, esperava-se que o cristal polido apresentasse maior sensibilidade; contudo tal facto não se verificou. Para um cristal polido, a frequência varia essencialmente devido ao acoplamento de cisalhamento entre o líquido e o eléctrodo. Nos cristais não polidos, a frequência é influenciada por diversos parâmetros, tais como a massa que fica presa nas cavidades da superfície, o acoplamento de cisalhamento, a tensão superficial, entre outros, que leva ao aumento do efeito de massa destes cristais, logo ao aumento da variação de frequência. Estes diversos parâmetros aliados à elevada rugosidade apresentada pelo cristal de quartzo não polido são os responsáveis pelo aumento do efeito de massa, que se traduz numa maior variação de frequência. Deste modo, apesar do cristal de quartzo polido apresentar a frequência de ressonância mais elevada, é superado em termos de sinal analítico pelo cristal de quartzo não polido.

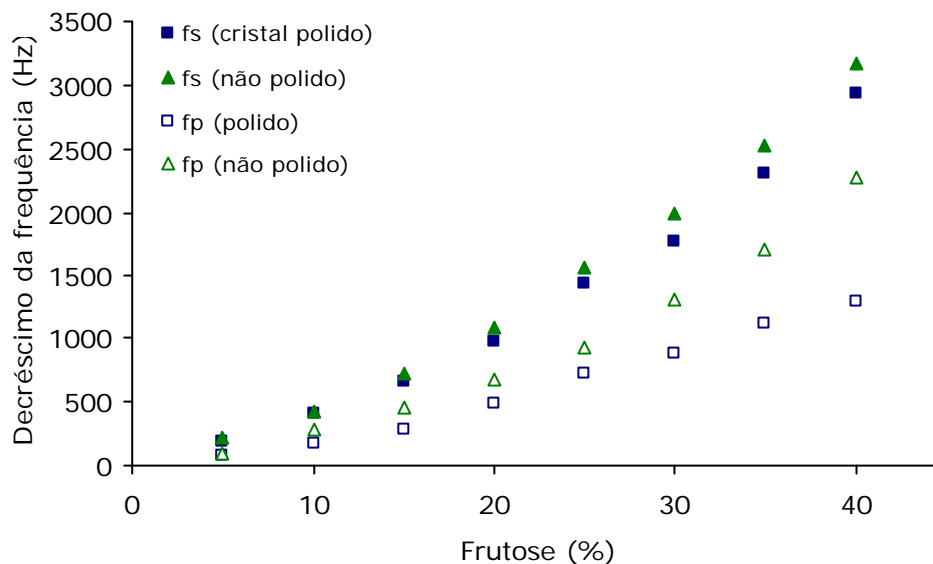
A figura 6.15 apresenta o decréscimo de fm para os três sensores de massa, na análise de soluções de frutose.



**Figura 6.15** Decréscimo de fm em função da concentração da frutose em solução.

A figura 6.15 mostra que o cristal não polido apresenta uma variação de fm maior que para qualquer outro sensor, sendo seguido pelo cristal de quartzo polido e por fim pela cerâmica piezoeléctrica de Nb-Mn-PZT. Entre ambos os cristais de quartzo, a rugosidade aparece de novo como a responsável pela maior sensibilidade apresentada pelo cristal de quartzo não polido. A variação de fm é, em todos os casos, inferior à variação de fn, apresentada na figura 6.14.

Para as microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo foi possível monitorizar  $f_s$  e  $f_p$ , enquanto que tal não foi possível para o sensor de massa cerâmico uma vez que não foi alcançada a fase zero na presença das soluções de frutose. A figura 6.16 apresenta o decréscimo de  $f_s$  e  $f_p$  para ambos os cristais de quartzo.



**Figura 6.16** Decréscimo de  $f_s$  e  $f_p$  em função da concentração da frutose em solução, para o cristal de quartzo polido e não polido.

A figura 6.16 mostra que para estas frequências também se confirma a superioridade do sinal analítico observado pelas duas frequências à fase zero do cristal não polido em relação às do cristal polido. Comparando estas variações de frequência com as variações de  $f_n$  e  $f_m$  apresentadas anteriormente, conclui-se que de todas as frequências monitorizadas, a monitorização de  $f_n$  permite obter as respostas mais elevadas.

#### 6.4.7 Conclusões

Do estudo realizado com os três sensores na análise da frutose em solução confirmou-se que a resistência ( $R_m$ ) do material piezoelétrico é proporcional à raiz quadrada do produto da densidade pela viscosidade da solução, assim como a indutância ( $L_m$ ) do sistema oscilador é influenciada pela massa que fica presa nas cavidades da superfície

dos sensores de massa mais rugosos, ou seja, do cristal de quartzo não polido e da cerâmica de Nb-Mn-PZT.

Entre os dois cristais de quartzo, polido e não polido, a variação de  $R_m$  é muito semelhante. Quanto à variação de  $L_m$ , conclui-se que a elevada rugosidade apresentada pelo cristal não polido leva a que este seja mais sensível à variação de massa, apresentando por isso um  $\Delta L_m$  mais elevado.

- ✍ O  $\Delta L_m$  da cerâmica é inferior ao do cristal de quartzo não polido, o que significa que mesmo apresentando uma maior rugosidade, a cerâmica é menos sensível à massa quando operando em meio líquido.

Quanto ao factor de qualidade dos sensores de massa, na detecção da frutose em solução, verificou-se que:

- ✍ O factor de qualidade é mais elevado para os cristais de quartzo do que para a cerâmica piezoelétrica de PZT, sendo, entre os dois cristais, mais elevado para o cristal piezoelétrico de quartzo polido.
- ✍ O factor de qualidade para a cerâmica varia muito pouco, na ordem das unidades, quando comparada com o factor de qualidade de ambos os cristais de quartzo, que decrescem drasticamente, na ordem dos milhares.

As microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo permitem a medição das quatro frequências através do método passivo, enquanto que o sensor de massa baseado na cerâmica piezoelétrica de quartzo apenas permite medir duas,  $f_n$  e  $f_m$ .

- ✍ A microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo não polido apresenta o melhor desempenho analítico na análise da frutose em solução.
- ✍ Das frequências estudadas na análise da frutose,  $f_n$  apresentou-se como o melhor parâmetro a monitorizar, originando o maior sinal analítico.

## **6.5 Comparação do desempenho analítico em meio gasoso: cristais piezoelétricos de quartzo vs. cerâmicas piezoelétricas de PZT**

### **6.5.1 Introdução**

A cerâmica de Nb-Mn-PZT, o cristal de quartzo polido e o cristal de quartzo não polido, foram testados na análise da s-butilamina, segundo o método passivo de monitorização de frequências, em meio gasoso. Inicialmente foram determinados os parâmetros do circuito equivalente para cada sensor de massa, na presença de diferentes volumes de s-butilamina. De seguida procedeu-se à análise da s-butilamina com cada um dos sensores de massa, monitorizando as quatro frequências características. De novo, é dada maior importância aos parâmetros  $R_m$  e  $L_m$ , não sendo neste caso necessário proceder à correcção do valor de  $L_m$ , uma vez que se opera em meio gasoso.

### **6.5.2 Parâmetros do circuito equivalente para o cristal de quartzo polido**

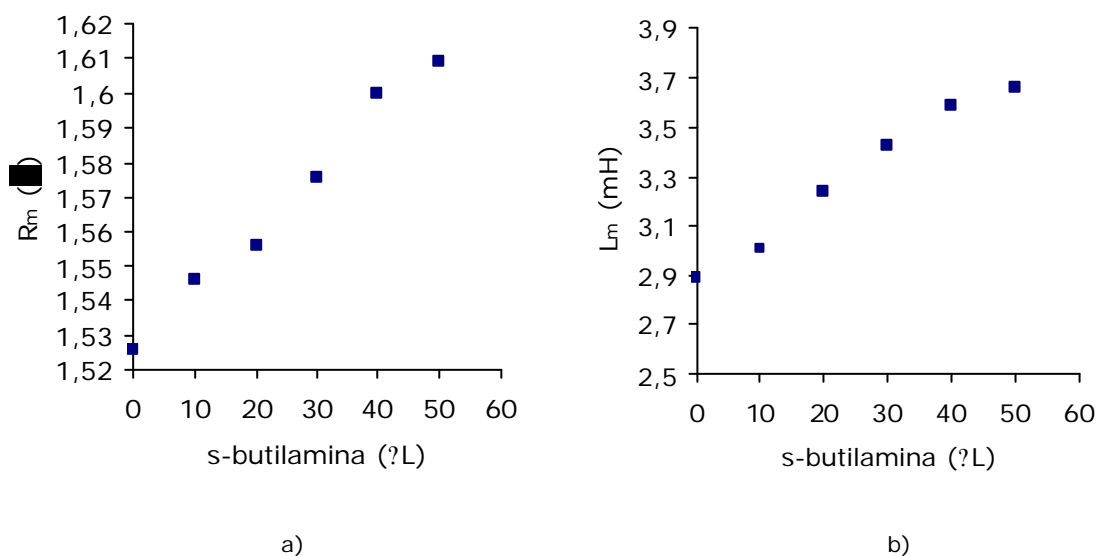
Seguindo o procedimento descrito no capítulo 4 para análises em meio gasoso, diversos volumes de s-butilamina foram injectados pela porta de injeção, representada na figura 4.4, e transportados pelo fluxo de azoto até ao sensor. A tabela 6.9 mostra os parâmetros do circuito eléctrico equivalente calculados com a microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo polido, na presença de diferentes volumes de s-butilamina. Os valores da variação dos parâmetros foram calculados em relação à linha de base, obtida pela passagem de um fluxo de azoto pela célula contendo o sensor de massa.



**Tabela 6.9** Parâmetros do circuito eléctrico equivalente, e variações dos parâmetros, para o cristal de quartzo polido na presença da s-butilamina em meio gasoso.

s-butimanina (?L)	$R_m$ (?)	$L_m$ (mH)	? $R_m$ (?)	? $L_m$ (mH)
0	1,5257	2,8922	0,0000	0,0000
10	1,5457	3,0112	0,0200	0,1190
20	1,5563	3,2314	0,0306	0,3392
30	1,5756	3,4201	0,0499	0,5279
40	1,6001	3,5878	0,0744	0,6956
50	1,6093	3,6556	0,0836	0,7634

Na tabela 6.9 podemos observar que  $R_m$  e  $L_m$  aumentam com o aumento do volume de amina injectado. Sabendo que a resistência está relacionada com a dissipação de energia para o meio que rodeia o eléctrodo e que o volume de amina aumenta era de esperar um aumento proporcional por parte de  $R_m$ , como se observa na figura 6.17a. A variação de  $L_m$  foi mais significativa, quando comparada com a variação de  $R_m$ . Tal como previsto, o aumento da massa que interage com a superfície do sensor levou a que o valor da inductância do sistema também aumentasse, como se observa na figura 6.17b.



**Figura 6.17** Resistência (a) e inductância (b) em função do volume de amina injectado, para um cristal de quartzo polido.

### 6.5.3 Parâmetros do circuito equivalente para o cristal de quartzo não polido

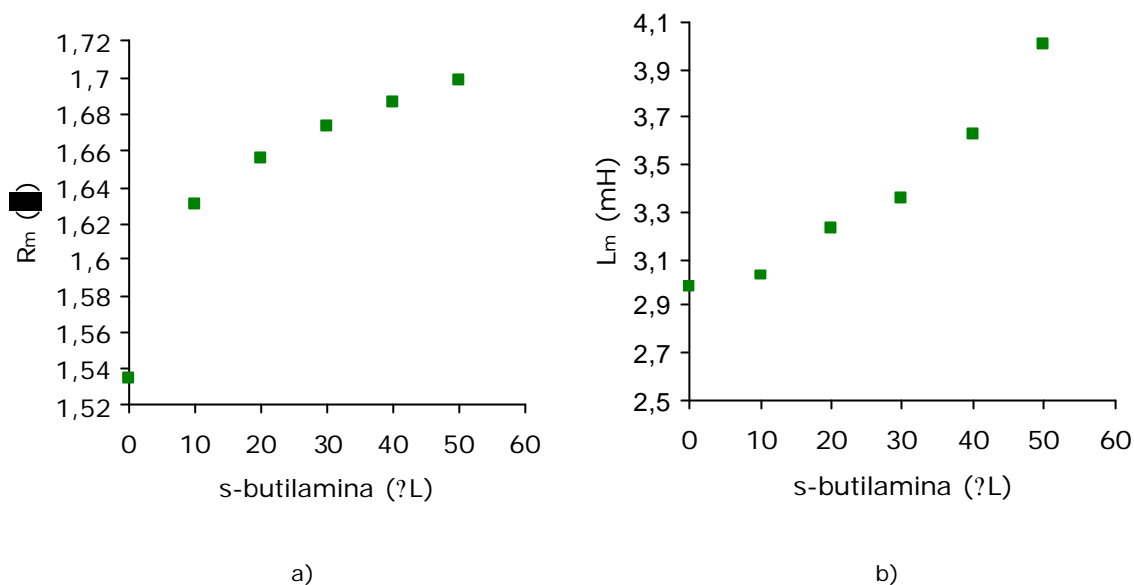
A tabela 6.10 mostra os parâmetros do circuito elétrico equivalente calculados com a microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo não polido, na presença de diferentes volumes de s-butilamina. A tabela 6.10 mostra também a variação dos parâmetros do circuito equivalente face aos valores registados para a linha de base.

**Tabela 6.10** Parâmetros do circuito elétrico equivalente e variações dos parâmetros, para o cristal de quartzo não polido na presença da s-butilamina em meio gasoso.

<b>s-butilamina</b> (?L)	<b>R<sub>m</sub></b> (? )	<b>L<sub>m</sub></b> (mH)	<b>? R<sub>m</sub></b> (? )	<b>? L<sub>m</sub></b> (mH)
0	1,5348	2,9825	0,0000	0,0000
10	1,6304	3,0295	0,0956	0,0470
20	1,6553	3,2333	0,1205	0,2508
30	1,6733	3,3554	0,1385	0,3729
40	1,6865	3,6290	0,1517	0,6465
50	1,6986	4,0106	0,1638	1,0281

Da tabela 6.10 podemos observar que se dá um aumento de  $R_m$ , sendo esta variação de  $R_m$ , maior que a observada anteriormente para o cristal polido. O maior  $? R_m$  obtido para o cristal de quartzo não polido pode ser explicado pelas diferentes rugosidades das superfícies, uma vez que maiores rugosidades implicam maior área para a dissipação da energia para o meio circundante.

Em relação à indutância, observa-se o aumento deste parâmetro com a quantidade de s-butilamina injectada, embora neste caso o valor inicial seja superior ao apresentado pelo cristal de quartzo polido. A variação de  $L_m$  observada para o cristal não polido é maior que a observada para o cristal polido. Este comportamento é explicado novamente pela rugosidade da superfície, que sendo mais elevada para o cristal não polido, leva ao aparecimento de um efeito de massa extra, causado pela amina presa nas cavidades do eléctrodo. As figuras 6.18a e a 6.18b mostram o aumento da resistência e da indutância com o volume de amina injectado no sistema.



**Figura 6.18** Resistência (a) e indutância (b) em função do volume de s-butilamina injectado, para um cristal piezoelétrico de quartzo não polido.

#### 6.5.4 Parâmetros do circuito equivalente para a cerâmica de PZT

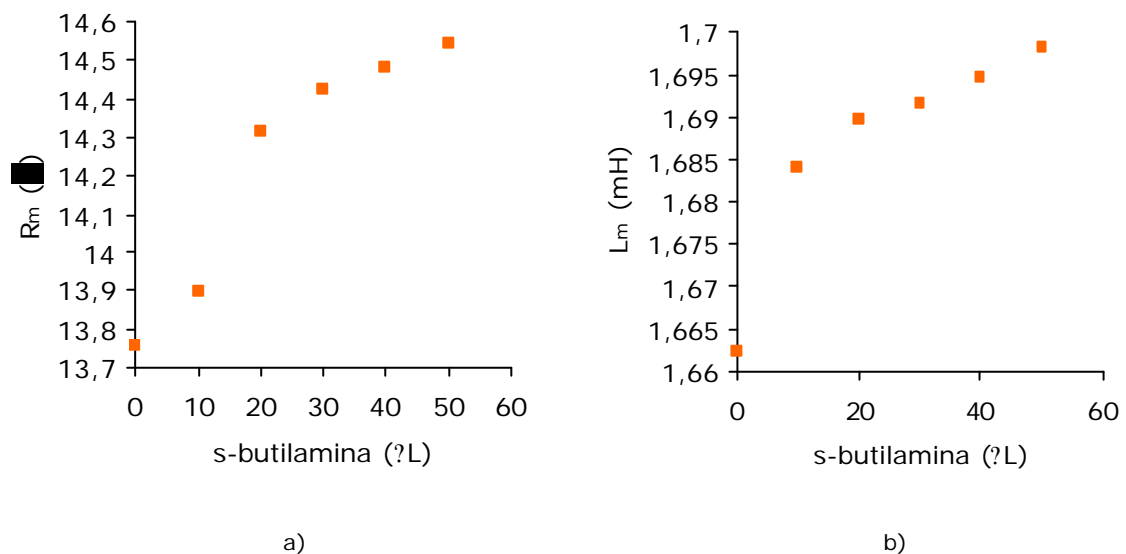
A tabela 6.11 mostra os parâmetros do circuito eléctrico equivalente calculados para o sensor de massa baseado na cerâmica piezoelétrica de PZT, na presença de diferentes volumes de s-butilamina. A tabela apresenta também a variação dos parâmetros registados em relação à linha de base.

**Tabela 6.11** Parâmetros do circuito eléctrico equivalente e variações dos parâmetros, para a cerâmica de PZT na presença da s-butilamina em meio gasoso.

s-butimamina (?L)	$R_m$ (?)	$L_m$ (mH)	? $R_m$ (?)	? $L_m$ (mH)
0	13,757	1,6622	0,000	0,0000
10	13,897	1,6839	0,140	0,0217
20	14,313	1,6898	0,556	0,0276
30	14,426	1,6915	0,669	0,0293
40	14,481	1,6947	0,724	0,0325
50	14,542	1,6981	0,785	0,0359

Podemos observar na tabela 6.11 que para o sensor de massa baseado na cerâmica também se verifica o aumento de  $R_m$  e de  $L_m$  com o volume de amina injectada, sendo estes comportamentos apresentados na figura 6.19a e figura 6.19b, respectivamente.

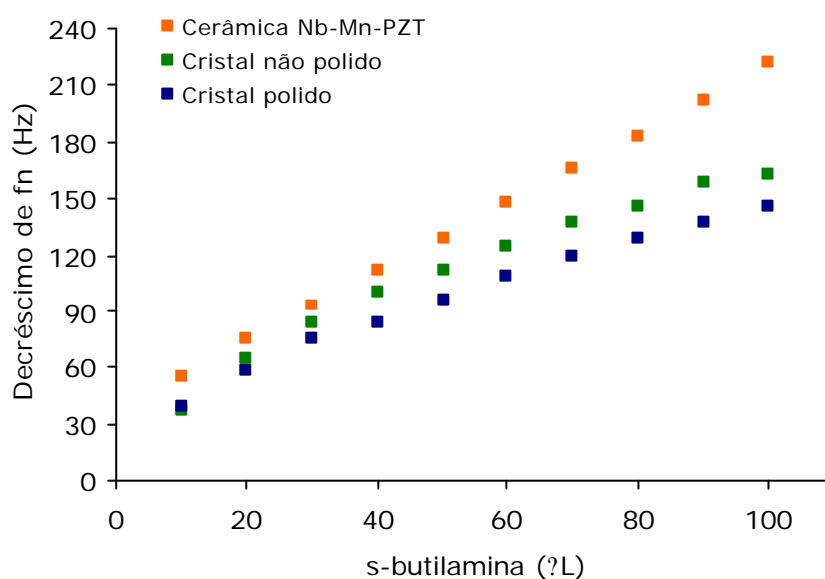
Na tabela 6.11 verifica-se que a resistência inicial é maior do que a resistência inicial para qualquer uma das microbalanças de cristais de quartzo. Este valor de resistência mais elevado pode ser explicado pela diferença de materiais usados. Verifica-se igualmente que a variação da resistência para a cerâmica é maior que a observada para qualquer um dos cristais de quartzo. Esta variação inicial de  $R_m$  mais elevada para a cerâmica pode ser explicada pela elevada rugosidade apresentada pela superfície da cerâmica, que se traduz numa maior dissipação de energia do sistema. Contudo, o  $\Delta L_m$  que também é usualmente influenciado pela rugosidade, não parece ter neste caso muita relevância, apresentando uma variação de  $L_m$  inferior à apresentada por ambos os cristais de quartzo.



**Figura 6.19** Resistência (a) e indutância (b) em função do volume de amina injectado, para uma cerâmica de PZT.

### 6.5.5 Análise da s-butilamina através da monitorização de frequências

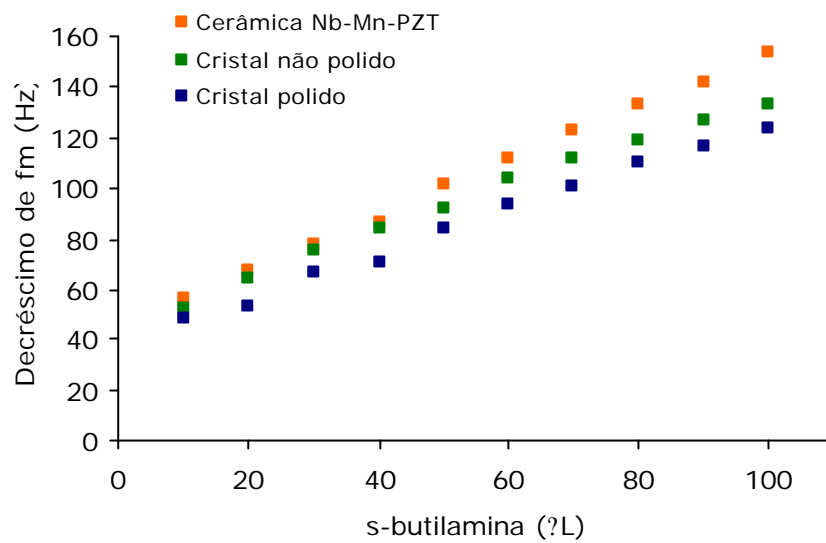
Diversos volumes de s-butilamina, desde 5 a 100  $\mu$ L, foram injectados no sistema, tendo sido monitorizadas quatro frequências características do sistema oscilador. A figura 6.20 apresenta o decréscimo da frequência à impedância mínima,  $f_n$ , para os três sensores de massa na presença da s-butilamina. O decréscimo de frequência apresentado é em relação à frequência da linha de base, ou seja, à frequência obtida pela passagem de um fluxo de azoto pelos eléctrodos do sensor.



**Figura 6.20** Decréscimo de  $f_n$  em função do volume de s-butilamina.

A figura 6.20 mostra que o sensor de massa cerâmico apresenta os sinais analíticos mais elevados na análise da s-butilamina, sendo seguido pelo cristal de quartzo não polido e, por fim, pelo cristal de quartzo polido.

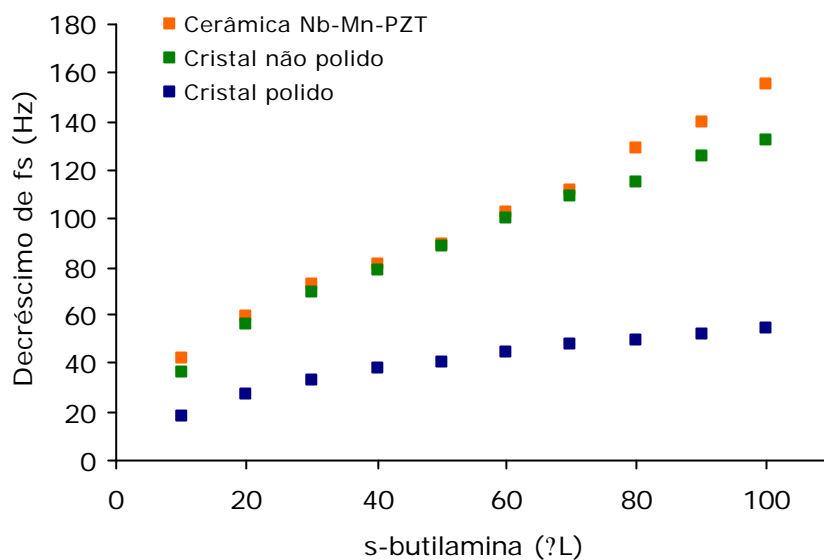
A figura 6.21 apresenta o decréscimo da frequência à impedância máxima,  $f_m$ , para os três sensores de massa na presença da s-butilamina.



**Figura 6.21** Decréscimo de  $f_m$  em função do volume de s-butilamina.

A figura 6.21 mostra que a resposta analítica mais elevada foi obtida através da monitorização da frequência com o sensor cerâmico, sendo seguido pela resposta do cristal de quartzo não polido e por fim pelo cristal de quartzo polido. Comparando as duas frequências à impedância mínima,  $f_n$ , e máxima,  $f_m$ , verifica-se que  $f_n$  dá origem ao sinal analítico mais elevado.

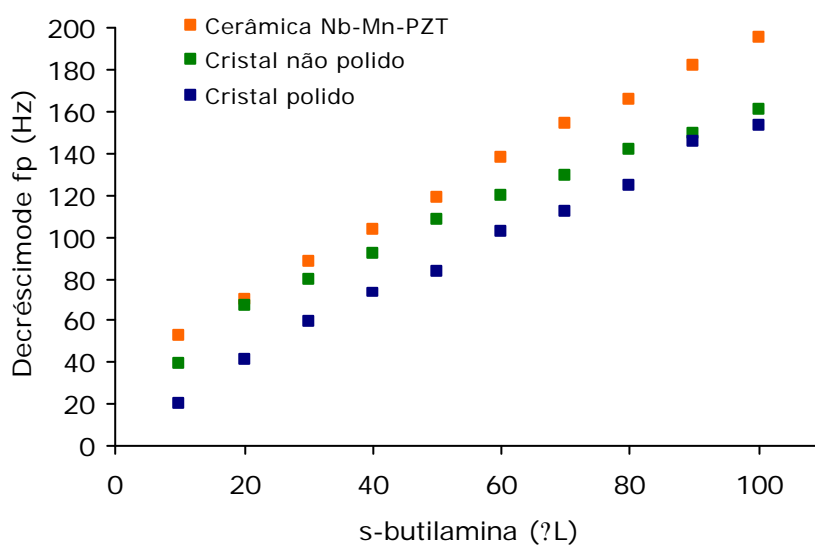
No caso da monitorização de frequências em meio gasoso, foi possível monitorizar  $f_s$  e  $f_p$ , uma vez que tanto o sensor de massa cerâmico como as microbalanças de cristais piezoelétrico de quartzo apresentaram fase igual a zero. A figura 6.22 apresenta o decréscimo da primeira frequência à fase zero,  $f_s$ , para os três sensores de massa, na análise da s-butilamina.



**Figura 6.22** Decréscimo de  $f_s$  em função do volume de s-butilamina.

Na figura 6.22 observa-se que o sensor de massa cerâmico apresenta o maior sinal analítico quando comparado com as microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo.

A figura 6.23 apresenta o decréscimo da segunda frequência à fase zero,  $f_p$ , para os três sensores de massa, na análise da s-butilamina.



**Figura 6.23** Decréscimo de  $f_p$  em função do volume de s-butilamina.

Na figura 6.23 verifica-se que para o decréscimo da segunda frequência à fase zero a resposta analítica mais elevada também é obtida através da monitorização da frequência com o sensor de massa baseado na cerâmica piezoelétrica. O cristal piezoelétrico de quartzo não polido apresentou de novo respostas mais elevadas que o cristal piezoelétrico de quartzo polido na detecção da amina.

Para comparar a sensibilidade de cada sensor com as variações de frequências observadas, aplicou-se o método dos mínimos quadrados aos dados apresentados nos gráficos anteriores. As tabelas 6.12 e 6.13 apresentam o declive e os coeficientes de correlação referentes aos dados das figuras 6.20, 6.21, 6.22 e 6.23.

**Tabela 6.12** Declive (Hz/?L) das rectas das figuras 6.20, 6.21, 6.22 e 6.23.

	<b>Declive</b> (fn)	<b>Declive</b> (fm)	<b>Declive</b> (fs)	<b>Declive</b> (fp)
Cerâmica Nb-Mn-PZT	1,8321	1,0867	1,1939	1,5909
Cristal não polido	1,3533	0,8933	1,0182	1,2812
Cristal polido	1,1558	0,8770	0,3715	1,4533

**Tabela 6.13** Coeficientes de correlação das rectas das figuras 6.20, 6.21, 6.22 e 6.23.

	<b>r</b> (fn)	<b>r</b> (fm)	<b>r</b> (fs)	<b>r</b> (fp)
Cerâmica Nb-Mn-PZT	0,9999	0,9992	0,9971	0,9988
Cristal não polido	0,9838	0,9962	0,9901	0,9895
Cristal polido	0,9926	0,9968	0,9716	0,9966

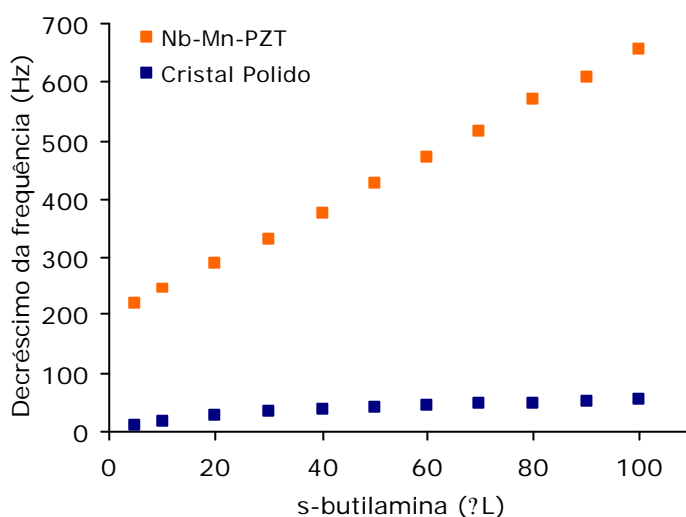
A tabela 6.12 e a tabela 6.13 mostram que o sensor cerâmico apresenta maior sensibilidade para a s-butilamina, qualquer que seja a frequência monitorizada. A frequência do sensor cerâmico à impedância mínima, fn, deu origem aos sinais analíticos mais elevados assim como à maior sensibilidade, sendo o declive de 1,8321 Hz/?L. O cristal não polido aparece em segundo lugar, como o cristal de quartzo mais sensível à amina com um declive de 1,3533 e por último o cristal polido de quartzo com um declive de 1,1558.



### 6.5.6 Método do oscilador

Tal como já foi mencionado, o método do oscilador apenas permite monitorizar uma frequência, a frequência de ressonância em série,  $f_s$ . Apesar de ser um método extremamente limitado, permite-nos a utilização de equipamento de custo acessível.

Para comprovar que os sensores apresentariam o mesmo comportamento utilizando o método do oscilador, foi testado o sensor de massa baseado na cerâmica piezoelétrica de Nb-Mn-PZT e a microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo polido, em meio gasoso. Foi seguido o procedimento descrito no capítulo 4 para a análise em meio gasoso utilizando o método activo (do oscilador). A figura 6.24 apresenta os resultados obtidos com este método na detecção da s-butilamina, com ambos os sensores de massa.



**Figura 6.24** Decréscimo da frequência de ressonância em série em função do volume de s-butilamina, usando o método do oscilador.

A figura 6.24 mostra que o sensor de massa cerâmico apresenta maior sensibilidade para a s-butilamina, assim como o maior sinal analítico, sendo a variação de frequência da microbalança de cristais de quartzo muito inferior à monitorizada com o sensor cerâmico. Este resultado está de acordo com o que tinha sido observado com o método passivo e, além disso, permite-nos concluir que com instrumentação mais acessível, em termos de custos e de tecnologia, é possível usar o sensor cerâmico onde não podemos utilizar o cristal de quartzo devido à baixa sensibilidade.

### **6.5.7 Conclusões**

Do estudo realizado com os três sensores de massa na análise de s-butilamina em meio gasoso verificou-se que:

- ✍ A resistência equivalente ( $R_m$ ) do sistema oscilador aumenta com o aumento da rugosidade da superfície do sensor, uma vez que maiores rugosidades se traduzem em maior dissipação de energia.
- ✍ A indutância ( $L_m$ ) do sistema oscilador é influenciada pela alteração de massa à superfície e pelo aumento da área disponível para a interação com a amina.

Entre os dois cristais de quartzo, polido e não polido, a variação de  $R_m$  é maior para o cristal não polido devido à maior dissipação de energia causada pela amina presa nas cavidades da superfície deste sensor. Quanto à variação de  $L_m$ , conclui-se também que a rugosidade apresentada pelo cristal não polido leva a que este seja mais sensível à variação de massa, apresentando por isso um  $\Delta L_m$  mais elevado.

A frequência à impedância mínima originou as variações de frequências mais elevadas na detecção da s-butilamina, com um  $\Delta f_n$  (100%L) de 222 para a cerâmica, contra um  $\Delta f_n$  (100%L) de 163 para o cristal não polido e um  $\Delta f_n$  (100%L) de 146 para o cristal polido.

- ✍ A frequência à impedância mínima,  $f_n$ , foi o melhor parâmetro a monitorizar a s-butilamina em meio gasoso para qualquer um dos sensores estudados.

Dado a interação da amina com o ouro ser um fenómeno de superfície, a rugosidade tem um papel muito importante, traduzindo-se no aumento da área superficial disponível para a interação com a amina. Em alguns casos pode acontecer mesmo que a amina fique presa nas cavidades mais profundas da superfície, não sendo levada pelo fluxo de azoto contribuindo assim para um aumento da variação da frequência do cristal. No caso da detecção da amina, os elevados valores de variação de frequência apresentados pela cerâmica podem ser justificados pela rugosidade da sua superfície.

- ✍ A variação da frequência observada para a mesma quantidade de amina depende da área do eléctrodo de ouro exposto, que para cristais com eléctrodos de igual diâmetro, como é o caso, aumenta com a rugosidade da superfície.

Considerando o método passivo de monitorização da frequência dos sensores de massa utilizados, verifica-se que:

- ✍ O sensor de massa baseado na cerâmica piezoeléctrica de PZT, apresenta o melhor desempenho analítico na análise da s-butilamina em meio gasoso.

Tal como se observou na utilização dos sensores de massa em meio líquido, seria de esperar uma elevada sensibilidade por parte das microbalanças de cristais piezoeléctricos de quartzo, devido à gama de frequências em que operam. No entanto, em meio gasoso os resultados obtidos estão em desacordo com o previsto pela equação de Sauerbrey. Este comportamento do sensor cerâmico face às microbalanças pode ser justificado pelo aumento da área disponível para a interacção com a amina, devido à elevada rugosidade da superfície do eléctrodo da cerâmica que se revela aqui como um factor de extrema importância:

- ✍ A rugosidade da superfície pode ser facilmente controlada ao longo do processo de fabrico das cerâmicas, permitindo controlar facilmente a sensibilidade do sensor de massa cerâmico construído.

Todos os sensores de massa testados permitiram a obtenção das quatro frequências em estudo, tendo a frequência à impedância mínima,  $f_n$ , dando origem ao maior sinal analítico em contacto com a s-butilamina em meio gasoso. É no entanto possível determinar quantitativamente a s-butilamina utilizando um oscilador através da monitorização de  $f_s$ .

## 6.6 Referências

- [1] Sauerbrey, G. Z. *Physik* **1959**, *155*, 206-222.
- [2] Yang, M.; Thompson, M.; Duncan-Hewitt W.C., *Langmuir* **1993**, *9*, 802-811.
- [3] Daikhin, L.; Urbakh, M. *Faraday Discuss.* **1997**, *107*, 27-38.
- [4] Schumacher, R. *Angew. Chem.* **1990**, *29*, 329-438.
- [5] Daikhin, L.; Urbakh, M. *Langmuir* **1996**, *12*, 6354-6360.
- [6] Martin, S.J.; Granstaff, V.E.; Frye G.C. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2272-2281.
- [7] Yang, M.; Thompson, M. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1158-1168.
- [8] Gomes, M.; Verissimo, M.; Oliveira, J. *Sens. Actuators B*, **1999**, *57*, 261-267.
- [9] Zhang, C.; Shranz, S.; Hauptmann, P. *Sens. Actuators B* **2000**, *65*, 296-298.
- [10] Auge, J.; Hauptmann, P.; Hartmann, J.; Rosler, S.; Lucklum, R. *Sens. Actuators B* **1995**, *24-25*, 43-48.
- [11] Lin, Z.; Yip, C.M.; Joseph, I.S.; Ward, M.D. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1546-1551.
- [12] Martin, B.A.; Hager, H.E. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 2630-2635.
- [13] Tiean, Z.; Liehua, N.; Shouzhuo, Y. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *293*, 1-18.
- [14] Noel, M.A.M.; Topart, P.A. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 484-491.



## **7. Conclusão geral**



A conclusão deste trabalho será apresentada como um breve resumo dos capítulos, sendo salientadas as conclusões mais importantes.

Após uma revisão bibliográfica sobre os materiais piezoelétricos mais comuns e sobre as suas aplicações conhecidas em sensores de massa, foi possível estabelecer uma linha de trabalho que possibilitou não só o desenvolvimento de novos sensores de massa, partindo de materiais cerâmicos piezoelétricos ainda pouco explorados a este nível, como possibilitou a aquisição de novos conhecimentos sobre a dependência entre o desempenho do sensor e a selecção de determinada frequência de vibração.

Foram fabricadas diversas cerâmicas de PZT, com diferentes iões dopantes e em diferentes condições de sinterização. As cerâmicas foram caracterizadas quanto às suas propriedades físicas, aos parâmetros eléctricos, e à sua microestrutura.

- ✍ Concluiu-se que a co-dopagem de um PZT com Nb e Mn, a sinterização a 2h durante 1200°C e um excesso de PbO de 5% favoreciam cerâmicas de elevada densidade e elevadas propriedades piezoeléctricas.

Para se conseguir uma caracterização completa do sensor, optou-se por utilizar o método passivo de monitorização de frequências. Com este método foi possível:

- ✍ Monitorizar a frequência à impedância mínima, que se revelou como o melhor parâmetro analítico a monitorizar.
- ✍ Desenvolver um método de quantificação de etanol em vinhos brancos, com precisão e exactidão comparáveis às do método areométrico usual.

Foi igualmente possível, através da utilização do método passivo e utilizando a metodologia desenvolvida para a determinação do etanol nos vinhos, determinar e quantificar também o glicerol em misturas de etanol-glicerol em solução.

Encontrado o melhor parâmetro a monitorizar em determinações quantitativas, partiu-se para o teste dos sensores de massa cerâmicos em meio líquido na detecção da fructose em solução e da s-butilamina em meio gasoso. Deste estudo concluiu-se que:



- ✍ O sinal analítico de cada sensor estava relacionado com a densidade da cerâmica, apresentando a cerâmica mais densa o sinal analítico mais elevado, em ambos os meios de detecção (gasoso e líquido).

Escolhido o sensor cerâmico que apresentava maior sensibilidade, procedeu-se à comparação deste com a microbalança de cristais de quartzo, utilizando um cristal de quartzo polido e um cristal de quartzo não polido. Na comparação do desempenho analítico dos sensores de massa baseados em ambos os materiais piezoelétricos estudados, concluiu-se que ambos são possíveis de usar, mesmo operando em gamas de frequência diferentes.

- ✍ A microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo demonstrou uma maior sensibilidade para a detecção em meio líquido que o sensor de massa baseado na cerâmica piezoelétrica de PZT.
- ✍ O sensor baseado na cerâmica piezoelétrica de PZT demonstrou maior sensibilidade e maior sinal analítico na detecção de uma amina em meio gasoso, sendo a elevada sensibilidade do sensor justificada pela elevada rugosidade da sua superfície.

A rugosidade da superfície do sensor cerâmico demonstrou ser mais importante quando o sensor opera em fase gasosa que em fase líquida.

- ✍ A rugosidade da superfície do sensor cerâmico é um parâmetro facilmente controlável durante o seu processo de fabrico, sendo assim possível controlar a sensibilidade deste sensor.

Relembrado o trabalho desenvolvido com esta investigação podemos concluir que os objectivos do trabalho foram alcançados. Ficou demonstrado que é possível construir no laboratório sensores de massa baseados em cerâmicas piezoelétricas de PZT, capazes de rivalizar com a microbalança de cristais piezoelétricos de quartzo em termos de sensibilidade, apesar de operarem em gamas de frequência diferentes.