



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"Júlio de Mesquita Filho"  
Câmpus de Ilha Solteira  
DPTO. DE FÍSICA E QUÍMICA  
GRUPO POLÍMEROS

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS  
POLÍMERO/CERÂMICA E SUA APLICAÇÃO COMO  
SENSOR DE PRESSÃO E TEMPERATURA**

**WALTER KATSUMI SAKAMOTO**

Tese apresentada à Faculdade  
de Engenharia – **UNESP** –  
Câmpus de Ilha Solteira, para  
obtenção do título de Livre  
Docente

**ILHA SOLTEIRA (SP)**  
Abril de 1999



# ÍNDICE

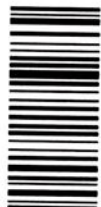
• Dedicatória	i
• Agradecimentos	ii
• Contribuições Originais	iii
• Lista de Figuras	iv
• Resumo	1
• Abstract	2
• Introdução	3
• Conceitos Básicos	6
• Procedimento Experimental	18
• Resultados e Discussão	32
• Resposta dos Sensores	49
• Conclusões	58
• Sugestões para Trabalhos Futuros	60
• Referências Bibliográficas	61

## AGRADECIMENTOS

*Ao terminar este trabalho, sinto-me devedor de muitos, os quais sempre estiveram prontos a estender suas mãos para me apoiar. Nestes momentos saio em busca de seus nomes e, mu- todos os meu*

Proc. 054/99 - PRO 100

<b>UNESP - CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA</b> Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação	
Data da chegada <i>10/09/99</i>	Data do tomo <i>30/09/99</i>
Registrado por	Tomo <i>T2. 1090</i>
Aquisição <i>desaj ant R\$ 10,00</i>	Classificação <i>S158p</i>



1210001090

*mp 135604*

À

**MÉRCIA,**

**FABIANA,**

**KATSUMI,**

**MITSUO**

**por existirem e darem uma razão para a minha existência**

- Na pessoa do meu Amigo professor Dr. Keizo Yuki, a todos que trabalham, com seriedade e competência, para o crescimento sadio da nossa Instituição;
- Na pessoa de minha Amiga Nancy de Fátima Villela Torres, a todos os funcionários competentes e comprometidos com a
- Aos Amigos do Departamento de Física e Química e da Faculdade de Engenharia, pelo ambiente de trabalho, pelo incentivo, pela amizade;
- À Fundação Banco do Brasil;
- À FAPESP;
- À FUNDUNESP

*A todos, cujas almas não são pequenas minha amizade e eterna gratidão.*



## AGRADECIMENTOS

*Ao terminar este trabalho, sinto-me devedor de muitos, os quais sempre estiveram prontos a estender suas mãos para me apoiar. Nestes momentos sempre se corre o risco de esquecer nomes e, muitas vezes, os mais importantes. Entretanto, acredito, todos os meus credores sabem o quanto lhes sou grato.*

### AGRADEÇO

- Aos meus pais e irmãos, por tudo que fizeram, fazem e farão;
- À minha esposa Mércia e meus filhos Fabiana, Katsumi e Mitsuo, pela harmonia, pelo apoio irrestrito e pelas renúncias;
- Aos Amigos do Grupo de Polímeros, pelo espírito Bandeirante, pela confiança e pelo muito que ainda vamos realizar;
- Aos Amigos e orientadores: Bob Zimmerman e Ernesto, pelos ensinamentos e por me prepararem para a vida acadêmica;
- Aos Amigos Elson, Adhemar, Gilberto e Yashiro, pelo apoio constante e pela consideração;
- Aos mestres Silvia T. S. Kagesawa e Sérgio H. Fernandes, sem os quais este trabalho não estaria neste estágio.

### *Externo meus agradecimentos*

- Na pessoa do meu Amigo professor Dr. Keizo Yukimitu, a todos que trabalham, com seriedade e competência, para o crescimento sadio da nossa Instituição;
- Na pessoa de minha Amiga Nancy de Fátima Villela Torres, a todos os funcionários competentes e comprometidos com a Universidade;
- Aos Amigos do Departamento de Física e Química e da Faculdade de Engenharia, pelo ambiente de trabalho, pelo incentivo, pela amizade;
- À Fundação Banco do Brasil;
- À FAPESP;
- À FUNDUNESP

*A todos, cujas almas não são pequenas, minha amizade e eterna gratidão.*

## Contribuições Originais da Presente Tese

- Preparo de um novo compósito piezo e piroelétrico, com conectividade

Fig 0 – 3, utilizando uma matriz polimérica de origem vegetal; 17

- Projeto e construção de um alarme contra incêndio, utilizando este novo

material como sensor; 23

- Projeto e construção de um sensor para medir umidade de solo. 25

Figura 6 – Circuito do alarme contra incêndio 27

Figura 7 – Diagrama de bloco do sistema de medida do  
sensor de pressão 28

Figura 8a – Célula especial para o sensor 30

Figura 8b – Sistema que simula o tensiômetro 31

Figura 9 – Constante dielétrica em função da temperatura 34

Figura 10 – Constante dielétrica em função da frequência 35

Figura 11 – Perda dielétrica em função da temperatura 35

Figura 12 – Perda dielétrica em função da frequência 36

Figura 13 – Frequência em função do inverso da temperatura 37

Figura 14 – Corrente piezoelétrica em função da temperatura 38

Figura 15 – Coef. piezoelétrico em função do conteúdo de PZT 39

Figura 16 – Coef. piroelétrico em função do campo elétrico 40

Figura 17 – Comparação dos coef. teórico e experimental 41

Figura 18 – Coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  x tempo polarização 44

Figura 19 – Coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  x campo elétrico 45

Figura 20 – Coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  x campo elétrico 45

Figura 21 – Coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  x porcentagem PZT 46

## LISTA DE FIGURAS

Figura 22 – Coeficiente piezoelétrico $d_{33}$ x temperatura polarização	47
Figura 23 – Coef. piezoelétrico $d_{31}$ x temperatura polarização	47
Figura 1 – Histerese da curva de retenção	15
Figura 2 – Tensiômetro	17
Figura 3 – Diagrama de bloco do Eletrômetro Diferencial	21
Figura 4 – Foto do medidor $d_{33}$	23
Figura 5 – Sistema de medida de TSC	25
Figura 6 – Circuito do alarme contra incêndio	27
Figura 7 – Diagrama de bloco do sistema de medida do	28
Figura 8a – sensor de pressão	28
Figura 8a – Célula especial para o sensor	30
Figura 8b – Sistema que simula o tensiômetro	31
Figura 9 – Constante dielétrica em função da temperatura	34
Figura 10 – Constante dielétrica em função da frequência	35
Figura 11 – Perda dielétrica em função da temperatura	35
Figura 12 – Perda dielétrica em função da frequência	36
Figura 13 – Frequência em função do inverso da temperatura	37
Figura 14 – Corrente piroelétrica em função da temperatura	38
Figura 15 – Coef. piroelétrico em função do conteúdo de PZT	39
Figura 16 - Coef. piroelétrico em função do campo elétrico	40
Figura 17 – Comparação dos coef. teórico e experimental.	41
Figura 18 – Coeficiente piezoelétrico $d_{33}$ x tempo polarização	44
Figura 19 – Coeficiente piezoelétrico $d_{33}$ x campo elétrico	45
Figura 20 – Coeficiente piezoelétrico $d_{31}$ x campo elétrico	45
Figura 21 – Coeficiente piezoelétrico $d_{33}$ x porcentagem PZT	46



<b>Figura 22 – Coeficiente piezoelétrico <math>d_{31}</math> x porcentagem PZT</b>	<b>47</b>
<b>Figura 23 – Coef. piezoelétrico <math>d_{33}</math> x temperatura polarização</b>	<b>47</b>
<b>Figura 24 – Coef. piezoelétrico <math>d_{31}</math> x temperatura polarização</b>	<b>48</b>
<b>Figura 25 – Resposta da simulação de incêndio</b>	<b>49</b>
<b>Figura 26 – Sensibilidade do Sensor em função da espessura</b>	<b>51</b>
<b>Figura 27 – Sensibilidade do Sensor em função da frequência</b>	<b>52</b>
<b>Figura 28 – Sensibilidade do Sensor piroelétrico</b>	<b>53</b>
<b>Figura 29 – Resposta do sensor de pressão</b>	<b>54</b>
<b>Figura 30 – Implementação do sensor no tensiômetro</b>	<b>55</b>
<b>Figura 31 – Curva característica com sensor convencional</b>	<b>56</b>
<b>Figura 32 – Curva característica com sensor piezoelétrico</b>	<b>57</b>

# PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLÍMERO/CERÂMICA E SUA APLICAÇÃO COMO SENSOR DE PRESSÃO E TEMPERATURA

## RESUMO

Foram preparados compósitos, na forma de filmes, a partir do poliuretano derivado do óleo de mamona (PU) e da cerâmica ferroelétrica titanato zirconato de chumbo (PZT). Os filmes foram obtidos pela técnica de "spin-coating" em várias proporções polímero/cerâmica.

O material foi caracterizado através de medidas dos coeficientes piezoelétrico  $d_{31}$  e  $d_{33}$ , coeficiente piroelétrico  $p(T)$  e medidas da permissividade e perda dielétrica. Variando-se parâmetros como: conteúdo de cerâmica; campo de polarização; temperatura de polarização e tempo de polarização, foi possível obter uma amostra flexível e com resistência mecânica, que apresentou atividades piezo e piroelétrica comparáveis com outros compósitos existentes, mesmo com menor quantidade de cerâmica. Este compósito foi proposto para ser usado como sensor piezo e piroelétrico e foram desenvolvidos um alarme contra incêndio e um medidor de umidade de solo, como alternativa ao manômetro utilizado comercialmente. Este sensor possibilita o desenvolvimento de um sistema automático para o controle da umidade do solo, ao mesmo tempo que aparece como mais uma alternativa aos materiais convencionais, utilizados como sensores piezo e piroelétricos.



## ABSTRACT

Composites in the film form were prepared from castor oil based polyurethane (PU) and Lead zirconate titanate (PZT) ferroelectric ceramic. The films were obtained by spin coating technique in several polymer/ceramic rate.

The material was characterised by  $d_{31}$  and  $d_{33}$  piezoelectric coefficients measurements; pyroelectric coefficient ( $p(T)$ ); permittivity and dielectric loss. Changing parameters like; ceramic contents, poling electric field; poling temperature and time of polarisation was possible to obtain, a flexible sample with mechanical resistance, wich shown piezo and pyroelectric activities in the same order of other composites described in literature although with small ceramic content.

This composite was proposed to use as piezo and pyroelectric sensor. A fire alarm sensor and a soil humidity measurement sensor had been developed as an alternative to usual manometer. With this sensor is possible to develop an automatic system to control the soil humidity and appear as an alternative to conventional materials used as piezo and pyroelectric sensors.



## I- INTRODUÇÃO

A existência da piezoelectricidade em certos polímeros sintéticos e biológicos é conhecido a muito tempo, conforme descrito por Wada [1]. A atividade piezoelétrica desses polímeros é baixa., limitando seus estudos ao interesse científico. Entretanto, em 1969 o interesse neste campo de pesquisa mudou com o trabalho de Kawai [2], que demonstrou a existência de significativa atividades piezo e piroelétrica em polímeros sintéticos, quando submetidos a um alto campo elétrico.

Devido a sua flexibilidade e facilidade de obtenção em variadas formas os polímeros abriram uma grande possibilidade de aplicações até então limitadas para as cerâmicas piezoelétricas convencionais. Dessa forma, inúmeros trabalhos foram desenvolvidas, principalmente com objetivo de se utilizar o material como sensor [3,4,5,6,7,8,9].

Se a flexibilidade e a resistência a choques mecânicos fizeram dos polímeros piezoelétricos um material mais apropriado que as cerâmicas, apesar da menor atividade piezo e piroelétrica, sua alta perda dielétrica e a baixa figura de mérito comprometem sua performance nas várias aplicações como sensores. Neste contexto surgiram os estudos em compósitos polímero/cerâmica, os quais procuram combinar as melhores qualidades dos dois materiais.

Vários compósitos piro e piezoelétricos foram preparados e caracterizados. Alguns utilizaram resina epoxídica como matriz, outros o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) [10-12]. Uma revisão sobre as propriedades piezo e piroelétricas de polímeros e compósitos pode ser encontrada nos trabalhos de Furukawa [13] e Das-Gupta [14].

Embora os compósitos piezo e piroelétricos têm sido estudados desde longo tempo, o grande "range" de aplicações e o crescente interesse



tecnológico para o desenvolvimento de sensores e atuadores, deixaram este campo de pesquisa aberto à procura de novos materiais, com melhores qualidades. Através da mudança da matriz polimérica ou da cerâmica ferroelétrica, muitos trabalhos têm sido publicados [15,16,17,18,19,20], mostrando que os compósitos polímero/cerâmica se apresentam como uma boa alternativa para aplicações em sensores e atuadores.

Outro parâmetro importante para a obtenção de amostras com significativa atividade piezo e piroelétrica, é a efetiva polarização do compósito. Devido à diferença da constante dielétrica da cerâmica e do polímero, o campo elétrico efetivo para a polarização do ferroelétrico é muito menor que o campo aplicado, dificultando a polarização do compósito. SA-Gong e colaboradores [21] propuseram a adição de cerâmica semicondutora para criar um caminho contínuo para o fluxo elétrico, entre as partículas de PZT. Resultados interessantes foram obtidos por estes pesquisadores.

Como previsto a algumas décadas, por vários pesquisadores, o desenvolvimento da indústria eletrônica ampliou muito o campo de aplicação dos compósitos piezo e piroelétricos. Circuitos amplificadores têm permitido a utilização de compósitos com relativamente baixas atividades piezo e piroelétrica como sensores. A indústria automotiva tem usado sensores piezoelétricos para determinar a aceleração [22] e para medir a força de amortecimento em suspensões semi-ativas [23]. Na área médica alguns trabalhos relatam o uso de compósitos piezoelétricos em transdutores ultrasônicos [24,25]. A gama de aplicações dos materiais piezoelétricos vai de microfones e hidrofones até sistemas de comunicação telefônico [26,27]. Enquanto os piroelétricos são usados como detectores de radiação infravermelho, em máquinas copiadoras e alarme contra incêndio [28].

Este trabalho mostra um novo compósito piezo e piroelétrico preparado e caracterizado para ser utilizado como sensor de pressão e sensor térmico. O compósito é resultado da dispersão de titanato zirconato



de chumbo (PZT), na forma de pó, no polímero poliuretano de origem vegetal (PU) (óleo de mamona). O compósito foi obtido, pela técnica de spin coating, na forma de filmes com conectividade O-3.

A caracterização do material foi feita através de medidas da constante dielétrica e perda dielétrica; coeficientes piezoelétricos transversal ( $d_{31}$ ) e longitudinal ( $d_{33}$ ) e coeficiente piroelétrico. Os parâmetros envolvidos foram: campo de polarização; temperatura de polarização; tempo de polarização e conteúdo de cerâmica. Após caracterização foram desenvolvidos dois sensores. Um utilizando a propriedade piroelétrica do compósito, constitui um alarme contra incêndio, que responde muito bem na faixa de 40° C a 80° C. Outro, através da atividade piezoelétrica, constitui um sensor de pressão e foi proposto como um medidor de umidade de solo, que acoplado ao tensiômetro indica a variação da pressão hidrostática, durante o processo de transferência de água do tensiômetro para a terra.

Este trabalho que teve início há alguns anos atrás, é parte do projeto de implantação do Grupo de Polímeros do DFQ da UNESP/Ilha Solteira e resultou em 02 artigos em periódico nacional; 03 artigos em periódico internacional; 02 dissertações de mestrado; 01 dissertação em andamento e uma dezenas de trabalhos em Congresso.

Por questão didática o trabalho é dividido em capítulos. No capítulo 2 é apresentado um tratamento resumido dos conceitos teóricos de piezo e piroeletricidade, bem como, alguns comentários sobre sensor térmico e potencial de água no solo.

O procedimento experimental (capítulo 3) apresenta o preparo da amostra, as técnicas utilizadas, sua caracterização e a proposta dos sensores utilizando este novo material. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas diversas medidas de caracterização do material.



As relações básicas são dadas por:

A resposta <sup>s</sup> dos sensores desenvolvidos são apresentados <sup>a</sup> e discutidos <sup>a</sup> ←  
no capítulo 5. No capítulo 6 descreve-se as conclusões que este longo e  
envolvente trabalho permitiu estabelecer. Finalmente no capítulo 7 toma-se a  
liberdade de sugerir alguns trabalhos que podem dar continuidade ao  
desenvolvimento e melhoria deste novo material, ampliando seu range de  
aplicações.

## II – CONCEITOS BÁSICOS

### 2.1 – Sobre a Piezo e Piroeletricidade

Piezoelasticidade e piroeletricidade referem <sup>se</sup> a mudanças na ←  
polarização elétrica  $P$  com a tensão mecânica  $X$  e temperatura  $T$ ;  
respectivamente [29]. Enquanto a piezoelasticidade relaciona as  
propriedades dielétricas e elásticas do material, a piroeletricidade relaciona  
as propriedades dielétricas e térmicas.

Todos os cristais num estado ferroelétrico (exibem momento de dipolo  
elétrico, mesmo na ausência de um campo elétrico aplicado) são também  
piezoelétricos. Uma tensão mecânica  $X$  aplicada ao cristal produzirá uma  
variação elétrica; analogamente um campo elétrico  $E$  aplicado ao cristal  
produzirá uma deformação  $S$  no mesmo. Embora todo ferroelétrico seja  
piezoelétrico, um piezoelétrico pode não ser ferroelétrico.

Com relação à piroeletricidade pode-se dizer que todo material  
piroelétrico é também ferroelétrico e piezoelétrico, enquanto nem todo  
piezoelétrico é piroelétrico [30].



A relação básica é dada por:

$$P - P_r = \chi^x E_0 E + dx + p(T - T_0) \quad (1)$$

*parece derivada*

Onde:

P é a polarização elétrica

$P_r$  a polarização residual

$\chi^x$  susceptibilidade elétrica a tensão constante

$E_0$  permissividade do vácuo

E campo elétrico

D constante piezoelétrica de deformação

X tensão mecânica

p constante piroelétrica

T = temperatura

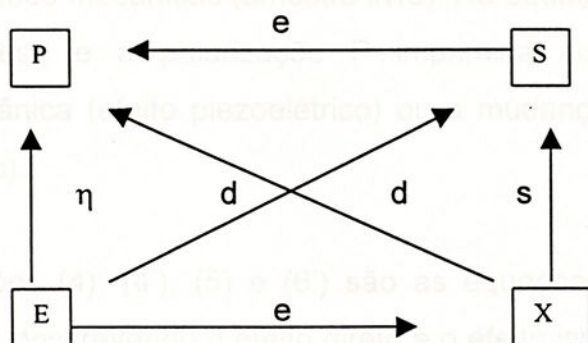
### 2.1.1 – Condições de contorno elétrico e mecânico

Em piezoeletricidade as condições de contorno elásticas são importantes quando um campo elétrico é aplicado. Da mesma forma, as condições de contorno elétrica são importantes quando se aplica uma tensão mecânica.

Com relação às condições elásticas são dois os estados considerados: amostra livre e amostra presa. Numa amostra presa, sempre que um campo elétrico é aplicado, um sistema de tensões mecânicas aparece para evitar alterações na deformação da amostra, como se todas as suas superfícies fossem presas a um meio de rigidez infinita. No estado livre o meio comporta-se como se tivesse uma capacidade infinita de se deformar, ficando livre de tensões mecânicas externas.

Por analogia, a amostra é dita presa eletricamente quando não há polarização ou quando a polarização é constante. Isto pode ser conseguido aplicando um campo contrário que neutralize a polarização causada pela tensão mecânica. No estado eletricamente livre o meio circunvizinho à amostra tem susceptibilidade dielétrica infinita. Esta condição é obtida tornando toda superfície da amostra uma equipotencial, curto-circuitando seus eletrodos.

Estas relações eletromecânicas podem ser simplificadas e obtidas através do diagrama proposto por Cady [29].



### Efeitos Mecânicos

$$S = s X \quad (2)$$

$$X = -cS \quad (3)$$

$$S = dE \quad (4)$$

### Efeitos Elétricos

$$P = \eta E \quad (2')$$

$$E = -\frac{4\pi}{k} P \quad (3')$$

$$P = -dX \quad (4')$$

s e c – constante elástica

$$X = -eE \quad (5)$$

$$E = \frac{4\pi d}{k} X \quad (5')$$

$$S = \frac{d}{\eta} P \quad (6)$$

$$P = eS \quad (6')$$

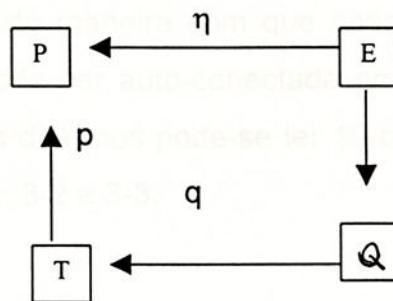
$$X = \frac{-e}{\eta} P \quad (7)$$

$$E = -\frac{4\pi e}{k} S \quad (7')$$

As equações (2) e (3), onde  $s$  e  $c$  são constante elástica, simboliza a relação tensão-deformação em campo elétrico constante (amostra em curto circuito). A equação (2') relaciona a polarização e o campo elétrico numa amostra sem tensões mecânicas (amostra livre). Na equação (3') a amostra é eletricamente presa e a polarização  $P$  imprimida pode ser devido a deformação mecânica (efeito piezoelétrico) ou a mudanças na temperatura (efeito piroelétrico).

As equações (4), (4'), (5) e (6') são as equações fundamentais da piezoeletricidade, descrevendo o efeito direto e o efeito inverso e possibilitam a determinação dos coeficientes piezoelétricos de tensão e deformação.

Um diagrama análogo permite escrever a equação da piroeletricidade.



onde: Modelo de Yamada para compósito 0-0 [31]

P é a polarização elétrica

E o campo elétrico

T a temperatura

$\Delta Q$  a variação da quantidade de calor

q coeficiente eletrocalórico [graus/stavolt.cm]

$$d = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_X \quad e \quad d = - \left( \frac{\partial P}{\partial X} \right)_E \quad (8)$$

$$e = - \left( \frac{\partial X}{\partial E} \right)_S \quad e \quad e = - \left( \frac{\partial P}{\partial X} \right)_E \quad (9)$$

onde os subíndices indicam que a grandeza é mantida constante ou nula.

## 2.2. – Conectividade

Conectividade é uma característica chave em sólidos multifásicos, uma vez que as propriedades físicas podem mudar muitas ordens de grandeza dependendo da maneira com que cada fase é conectada. Cada fase num compósito pode ser auto-conectada em 0, 1, 2 ou 3 dimensões. Assim, para compósitos difásicos pode-se ter 10 conectividades: 0-0; 1-0; 2-0; 3-0; 1-1; 2-1; 3-1; 2-2; 3-2 e 3-3.

### 2.2.1 – Modelo de Yamada para compósito 0-3 [31]

Este modelo considera um compósito difásico como sendo constituído de grãos cerâmicos, na forma elipsoidal, dispersos num meio contínuo (matriz polimérica).

Considerando  $\epsilon_1$  a constante dielétrica do meio contínuo e  $\epsilon_2$  a constante dielétrica da cerâmica, a constante dielétrica  $\epsilon$  do compósito é obtida por:

$$\epsilon = \epsilon_1 \left\{ 1 + \frac{nq(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{n\epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1)(1 - q)} \right\} \quad (10)$$

onde  $\eta = 4\pi/m$  é um parâmetro atribuído à forma da partícula;

$$m = \int_0^{\infty} \frac{du}{(a^2 + u)\beta} \quad (11)$$

está relacionado aos eixos a, b e c do elipsoide e q é a fração volumétrica de partícula dispersa.

O coeficiente piezoelétrico do compósito dado por:

$$D = q \alpha \cdot G d_2 \quad (12)$$

Onde  $\alpha$  é a razão de polarização;  $d_2$  a constante piezoelétrica para a partícula piezoelétrica e G o coeficiente do campo local, que é expresso por:

$$G = \frac{n\{\epsilon_2 / \epsilon_1 - 1 + n + (n-1)(\epsilon_2 / \epsilon_1 - 1)q\}}{(\epsilon_2 / \epsilon_1 - 1 + n)^2 + (\epsilon_2 / \epsilon_1 - 1)[(n-1)^2 - \epsilon_2 / \epsilon_1]q} \quad (13)$$

De maneira análoga, o coeficiente piroelétrico do compósito pode ser escrito:

$$P = q\alpha Gp_2 \quad (14)$$

Com  $p_2$  o coeficiente piroelétrico da cerâmica

### 2.3- Sobre o potencial de água no solo

A água do solo, como qualquer corpo na natureza, pode ser caracterizada por um estado de energia. O movimento da água, nas diferentes partes do sistema solo-planta-atmosfera, é lento e sua energia cinética é, geralmente, desprezível. Já a energia potencial, que é uma função da posição e condição interna, é de fundamental importância para a caracterização do estado de energia da água.

A termodinâmica descreve muito bem o estado de energia da água, mais precisamente, a energia livre de Gibbs [32], que no sistema solo-planta-atmosfera recebe o nome de potencial total da água ( $\Psi$ ). O movimento da água no solo se dá devido à diferença de potencial e, como toda matéria, tem a tendência de buscar um estado de energia mínima.

O primeiro princípio da Termodinâmica, associado ao conceito de entropia, pode ser escrito [33]:

$$dU = TdS - P_e dV + \sum_{i=1}^n x_i dy_i + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (15)$$



Onde  $dU$  é a variação da energia interna;

$T$  a temperatura;

$dS$  a variação da entropia;

$P_e$  a pressão externa;

$dV$  a variação de volume;

$\sum_{i=1}^n x_i dy_i$  representa qualquer outra forma de energia ou trabalho realizado pelo sistema;

$\sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$  é o trabalho químico devido a variação do número de moles

A função de estado energia livre de Gibbs  $G$  pode ser escrita [32]

$$G = H - TS = U + P_e V - TS \quad (16)$$

$$dG = dU + P_e dV + V dP_e - T dS - S dT$$

Onde  $H = U + P_e V$  é a entalpia. Na forma diferencial tem-se:

$$dG = T dS - P_e dV + V dP_e - T dS - S dT$$

$$dG = S dT - V dP_e + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^n x_i dy_i \quad (17)$$

$$dG = -S dT + V dP_e + \dots$$

Para a água no sistema solo-planta-atmosfera,  $G = \Psi$  e entre os trabalhos representados por  $\sum_{i=1}^n x_i dy_i$  os mais importantes são: trabalho gravitacional, que é uma função da altura  $z$  em relação a um referencial arbitrário e o trabalho resultante da interação entre partículas sólidas do sistema e a água, o qual determina o chamado potencial matricial, que é função do teor  $\theta$  de água no sistema. Assim,

$$d\Psi = S dT + V dP_e + g dz + \omega d\theta + \mu dn \quad (18)$$

onde  $\vartheta$  é o volume específico;  $g$  a aceleração da gravidade;  $\omega$  relaciona as interações água/ar/solo;  $\mu$  o potencial químico e  $n$  o número de moles de água.

O potencial total da água, num dado estado, é obtido relativamente a um estado considerado padrão, onde está livre de sais minerais e outros solutos e se encontra em condições normais de temperatura e pressão.

O potencial total da água é resultado da soma de quatro potenciais e pode ser escrito:

$$\Psi = \Psi_p + \Psi_g + \Psi_o + \Psi_m \quad (19)$$

onde  $\Psi_p$  é a componente de pressão;

$\Psi_g$  é a componente gravitacional;

$\Psi_o$  a componente osmótica e

$\Psi_m$  a componente matricial

O potencial matricial engloba o trabalho capilar, trabalho contra forças de adsorção, etc. A relação entre o potencial matricial e o teor de água no solo é dado pela expressão:

$$\theta = \theta_r + \frac{(\theta_s - \theta_r)}{[1 + (\alpha \Psi_m)^n]^b} \quad (20)$$

onde  $\theta_r$  é umidade volumétrica residual;

$\theta_s$  umidade volumétrica de saturação;

$\alpha$ ,  $n$  e  $b$  parâmetros do solo.

A expressão acima é resultado do modelo proposto por Genuchten [34] e foi obtida através de levantamentos experimentais da curva  $\Psi_m(\theta)$ , que

mostra a relação potencial matricial e umidade do solo levando em conta as características do solo [35,36,37].

A figura abaixo mostra uma curva de  $\psi_m$  em função de  $\theta$ , obtida por dois processos distintos:

- **Secamento**: Toma-se uma amostra de solo saturada de água e aplica-se sucessivas sucções.
- **Molhamento**: Toma-se uma amostra de solo seca e aplica-se o molhamento de forma gradual.

Cada método fornece uma curva distinta, ilustrando o fenômeno de histerese.

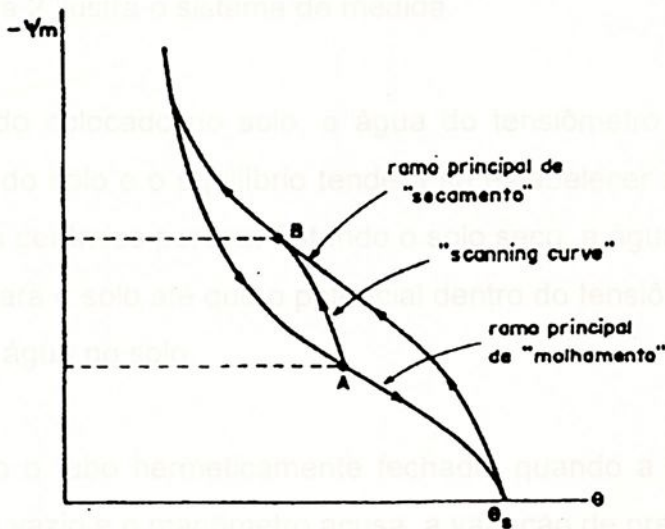


Fig. 1- histerese da curva de retenção



### 2.3.1- Medida do Potencial da Água no Solo

altura do manômetro em relação à superfície do solo

O potencial osmótico é estimado através da concentração da solução do solo. Entretanto, como a concentração salina da água do solo varia muito pouco de ponto a ponto, o gradiente de potencial osmótico pode ser desprezado.

O potencial de pressão, por sua vez, aparece apenas quando o solo está sujeito a uma carga hidráulica ou a uma sucção, sendo proporcional à altura de uma coluna de fluido. Assim, na maioria dos problemas de física de solos o potencial total  $\psi$  é considerado como a soma dos potenciais gravitacional e matricial.

Um aparelho utilizado para a medida do potencial de água no solo é o tensiômetro, que consiste de uma capsula de cerâmica porosa, em contato com o solo, ligado a um manômetro por meio de um tubo plástico cheio de água. A figura 2 ilustra o sistema de medida.

Quando colocado no solo, a água do tensiômetro entra em contato com a água do solo e o equilíbrio tende a se estabelecer através da difusão da água pela cerâmica porosa. Estando o solo seco, a água do tensiômetro é transferida para o solo até que o potencial dentro do tensiômetro se iguale ao potencial da água no solo.

Fig. 2 Tensiômetro

Sendo o tubo hermeticamente fechado, quando a água sai do tubo, forma-se um vácuo e o manômetro acusa a variação de pressão [38].

Considerando a figura 2, o potencial da água no ponto A (onde foi colocado o tensiômetro) é

$$\psi_m(A) = -13,6h + h_1 + h + h_2 \quad \text{ou}$$

$$\psi_m(A) = -12,6h + h_1 + h_2 \quad (21)$$

$h$  = leitura em cm de Hg

$h_1$  = altura do manômetro em relação à superfície do solo

$h_2$  = profundidade da cápsula porosa

3.1 - Amostragem

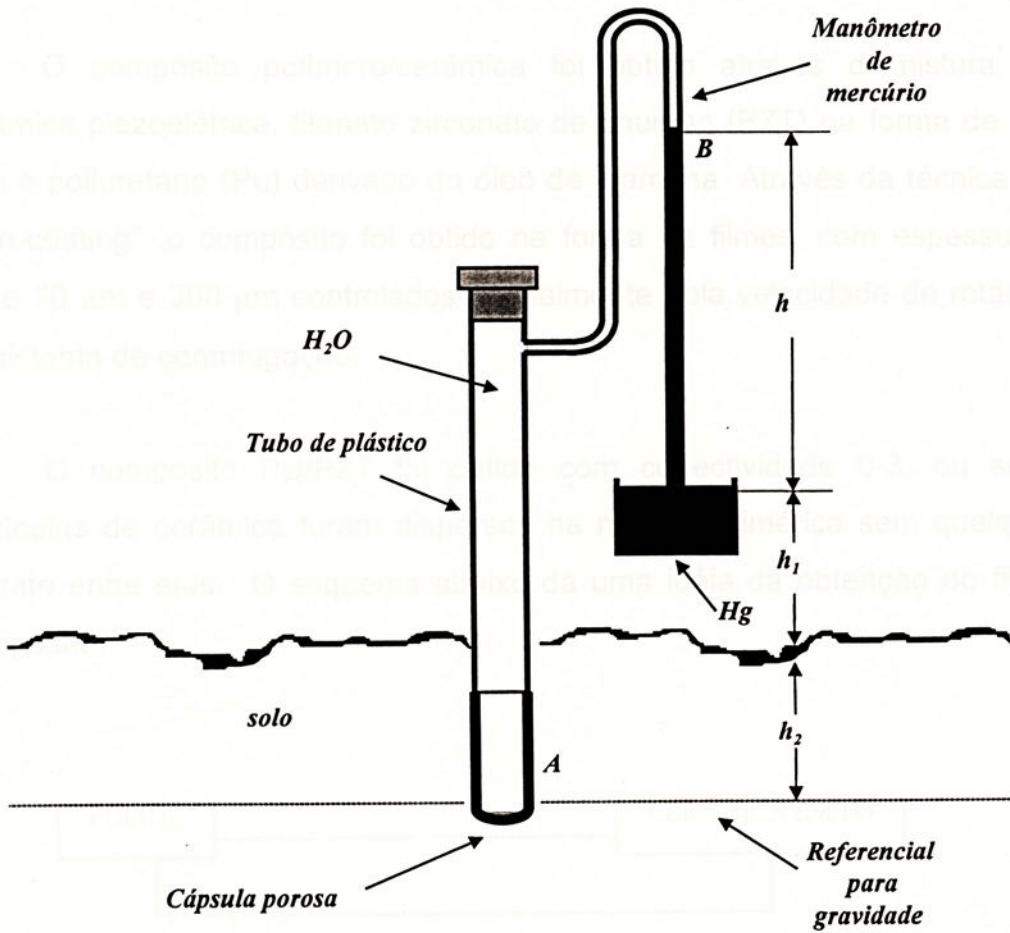


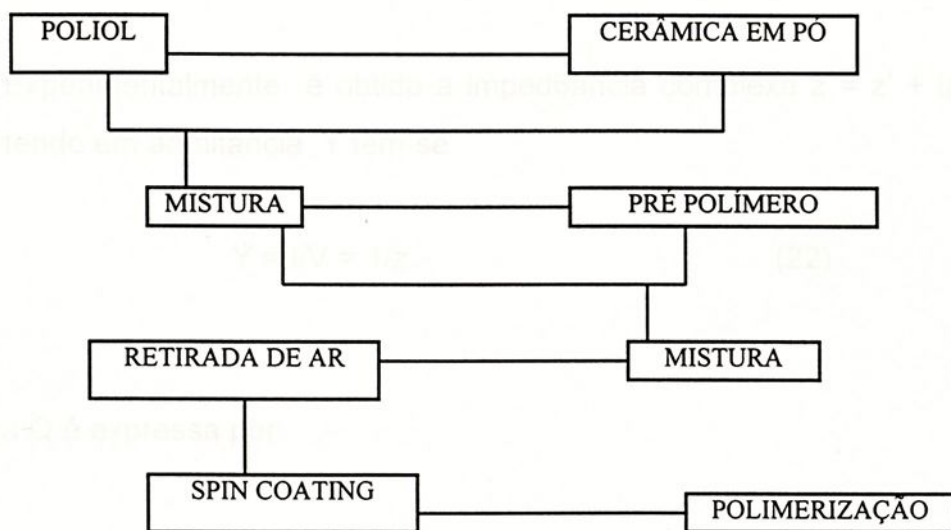
Fig. 2 - Tensiômetro

### III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 – Amostras.

O compósito polímero/cerâmica foi obtido através <sup>e</sup> da mistura da cerâmica piezoelétrica, titanato zirconato de chumbo (PZT) na forma de pó, com o poliuretano (Pu) derivado do óleo de mamona. Através da técnica de “spin-coating”, o compósito foi obtido na forma de filmes, com espessuras entre 70  $\mu\text{m}$  e 300  $\mu\text{m}$  controlados parcialmente pela velocidade de rotação do sistema de centrifugação.

O compósito PU/PZT foi obtido com conectividade 0-3, ou seja, partículas de cerâmica foram dispersos na matriz polimérica sem qualquer contato entre elas. O esquema abaixo dá uma idéia da obtenção do filme compósito.



O poliuretano derivado do óleo de mamona foi fornecido pelo prof. Gilberto O. Chierice, do grupo de química analítica e tecnologia de polímeros-GQATP – do Instituto de Química de São Carlos – IQSC-USP. Parte da cerâmica PZT foi fornecida pelo prof. Elson Longo do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e cerâmica – LIEC – Departamento de Química /UFSCar e parte foi adquirida da American Piezo Ceramics – APC, ambas as cerâmicas apresentaram diâmetro médio em torno de 2  $\mu\text{m}$ .

### 3.2 - Caracterização Eletromecânica

#### 3.2.1 – permissividade e perda dielétrica [39]

A permissividade e a perda dielétrica foram obtidas através de medidas com o LF impedance analyser Mod. 4192 A da HP, que tem um range de frequência de 5 Hz a 13 MHz. As medidas foram realizadas em função de frequência e da temperatura.

Experimentalmente é obtido a impedância complexa  $z = z' + iz''$  e convertendo em admitância  $Y$  tem-se

$$Y = I/V = 1/z \quad (22)$$

A carga  $Q$  é expressa por:

$$Q = C*V \quad (23)$$



Onde  $C^* = C' + i C''$  é a capacitância

$V = V_0 \exp[i\omega t]$  a tensão elétrica

$I = dQ/dt$  a corrente

ainda,

$$C^* = \epsilon^* A/L \quad (24)$$

$$I = i\omega C^* \quad (25)$$

com  $\epsilon^*$  a constante dielétrica complexa e  $\omega$  a frequência

$A$  = área da amostra

$L$  = espessura

Assim,

$$\epsilon' = LY''/Aw\epsilon_0 \quad (26)$$

e

$$\epsilon'' = LY'/Aw\epsilon_0 \quad (27)$$

$\epsilon'$  = constante dielétrica real

$\epsilon''$  = constante dielétrica imaginária

$\epsilon_0$  = constante dielétrica do vácuo

### 3.2.2- Coeficiente piezoelétrico transversal $d_{31}$

O coeficiente piezoelétrico transversal,  $d_{31}$ , foi medido em função do campo de polarização, temperatura, tempo de polarização e em função do conteúdo de cerâmica. Para estas medidas utilizou-se o eletrômetro diferencial, que mede a polarização piezoelétrica anulando a carga gerada pela tensão mecânica, através da injeção da mesma carga através de resistores e capacitores conhecidos [40].

A figura 3 mostra, de forma simplificada, a determinação do nulo através do cancelamento da carga de polarização piezoelétrica.

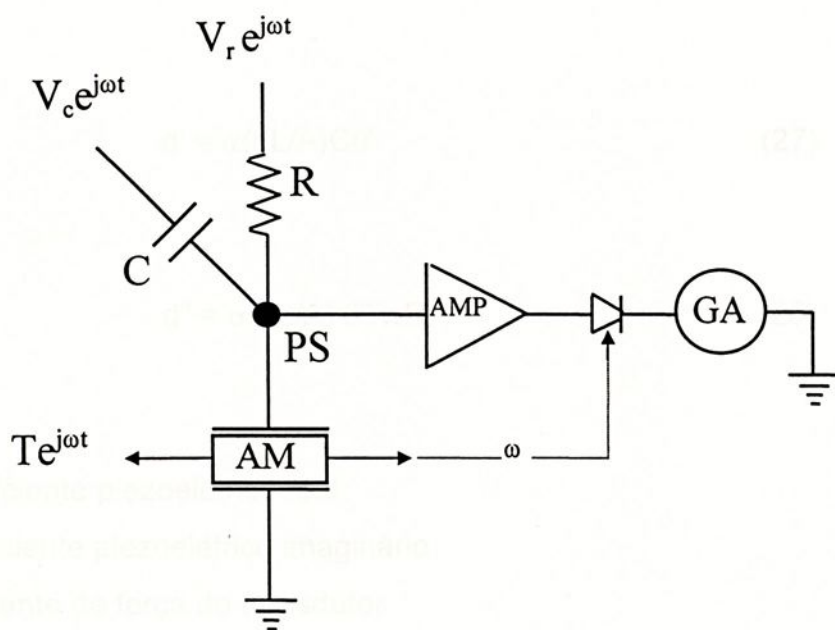


Fig.3 - Diagrama em bloco do Eletrômetro Diferencial para determinação do nulo.

Através de um transdutor eletromagnético uma tensão mecânica senoidal  $T$  é aplicada à amostra  $AM$ , previamente polarizada e com eletrodos depositados. A mudança nas dimensões da amostra muda a densidade de

dipolos e uma carga é induzida a movimentar-se pelo circuito. Esta carga é cancelada, no ponto P, através da carga de mesma intensidade injetada através d resistor R (90° defasado da força aplicada) e do capacitor C (em fase com a força aplicada). O galvanômetro GA acusa a condição de nulo.

Equacionando tem-se:

$$Q = Q' + Q'' = C v_c \exp[i\omega t] + \int \frac{V_R}{R} e^{i\omega t} \quad (26)$$

usando  $P = Q/A$  e  $d = \frac{\partial P}{\partial T}$

$d = d' + i d''$  [41] onde

$$d' = \alpha(bL/A)C\theta' \quad (27)$$

$$d'' = \alpha(bL/A) \theta''/wR \quad (28)$$

onde:  $d'$  = coeficiente piezoelétrico real

$d''$  = coeficiente piezoelétrico imaginário

$\alpha$  = constante de força do transdutor

$b$  = largura da amostra

$L$  = espessura

$A$  = área do eletrodo

$w$  = frequência

$\theta'$  = fração da voltagem aplicada através de C

$\theta''$  = fração da voltagem aplicada através de R

### 3.2.3 - Coeficiente Piezoelétrico longitudinal $d_{33}$

O coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  foi observado, variando-se os mesmos parâmetros quando da medida do coeficiente  $d_{31}$ . Um equipamento específico - Pennebaker Model 8000 piezo  $d_{33}$  tester - foi adquirido da American Piezo Ceramics - APC - para determinar este coeficiente. ←

A amostra é tensionada na direção de polarização. A variação nesta polarização, devido a tensão mecânica, é medida num voltímetro conectado ao piezo tester. A medida é comparativa e portanto é preciso calibrar o medidor com uma cerâmica padrão, cujo coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  é conhecido. A figura 4 ilustra o equipamento de medida.



Fig. 4 - Piezo  $d_{33}$  Tester para medida do coeficiente longitudinal

### 3.2.4 - Coeficiente Piroelétrico $p(T)$

O coeficiente piroelétrico relaciona a variação da polarização elétrica, resultante da variação da temperatura. Matematicamente tem-se: [42]

$$p(T) = \frac{1}{A} \frac{I_p}{dT/dt} \quad (29)$$

onde:  $A$  = área do eletrodo

$I_p$  = corrente piroelétrica

$dT/dt$  = taxa de aquecimento

A corrente piroelétrica  $I_p$  é obtida através da medida da corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC). Uma amostra previamente polarizada é aquecida numa taxa constante, com os eletrodos curto-circuitados, enquanto a corrente de despolarização é registrada. A figura 5 ilustra o corpo principal do sistema TSC (Toyo Seiki) de medida, no qual foi acoplado um registrador X-t modelo RB 102 da ECB. O sistema TSC tem um controlador de temperatura para o aquecimento da amostra, numa razão constante.



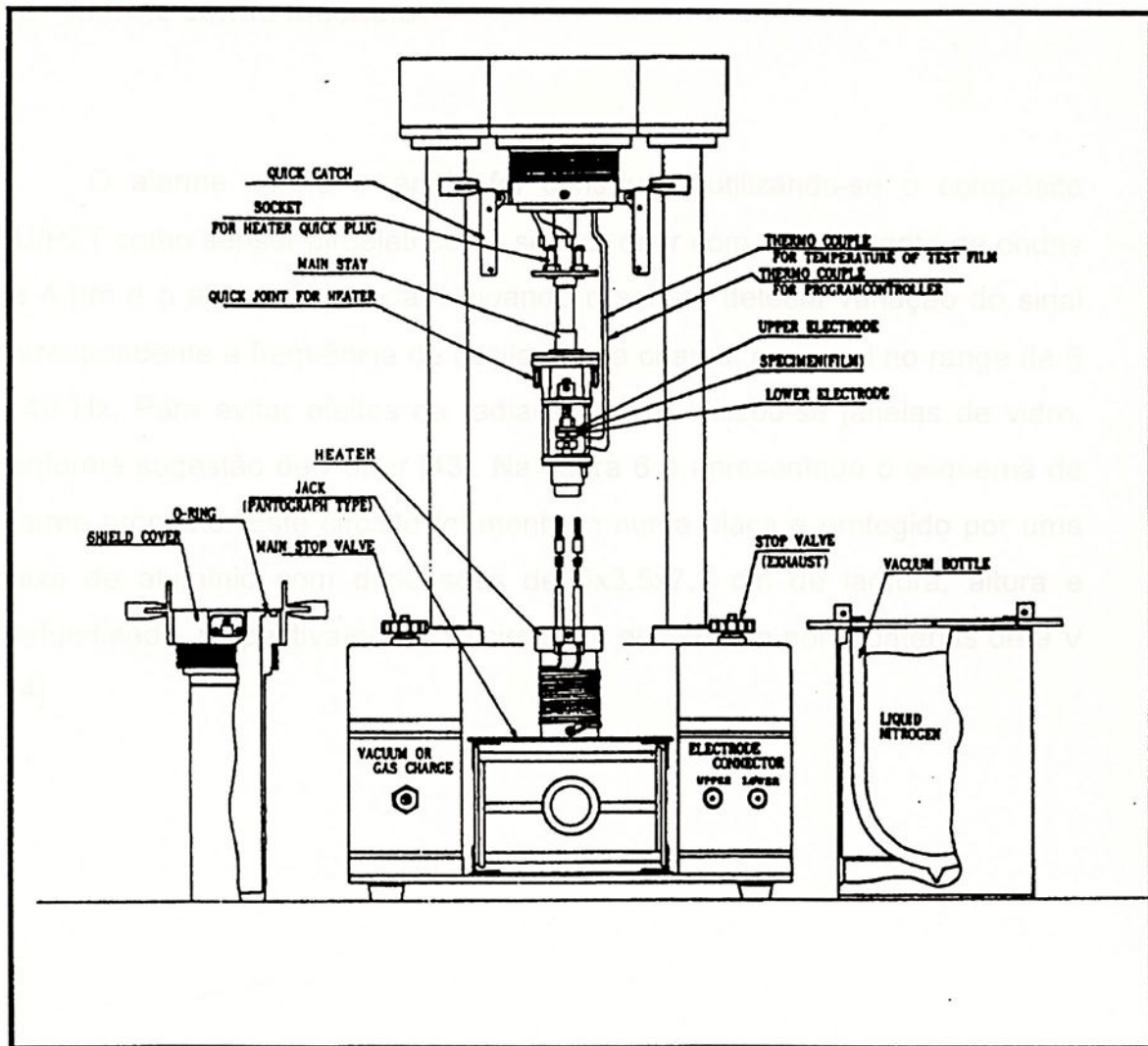


Fig. 5 – Sistema de medida de corrente termicamente estimulada.



### 3.3 - Alarme contra Incêndio

O alarme contra incêndio foi construído utilizando-se o compósito PU/PZT como sensor piroelétrico. O sensor oper<sup>a</sup> com comprimento de ondas de 4  $\mu\text{m}$  e o alarme é acionado quando o sensor detecta variação do sinal correspondente à frequência de oscilação da chama, em geral no range de 5 a 40 Hz. Para evitar efeitos da radiação solar, utilizou-se janelas de vidro, conforme sugestão de Porter [43]. Na figura 6 é apresentado o esquema do alarme proposto. Este circuito foi montado numa placa e protegido por uma caixa de alumínio com dimensões de 5x3,5x7,3 cm de largura, altura e profundidade, respectivamente. O circuito é alimentado por 2 baterias de 9 V [44].

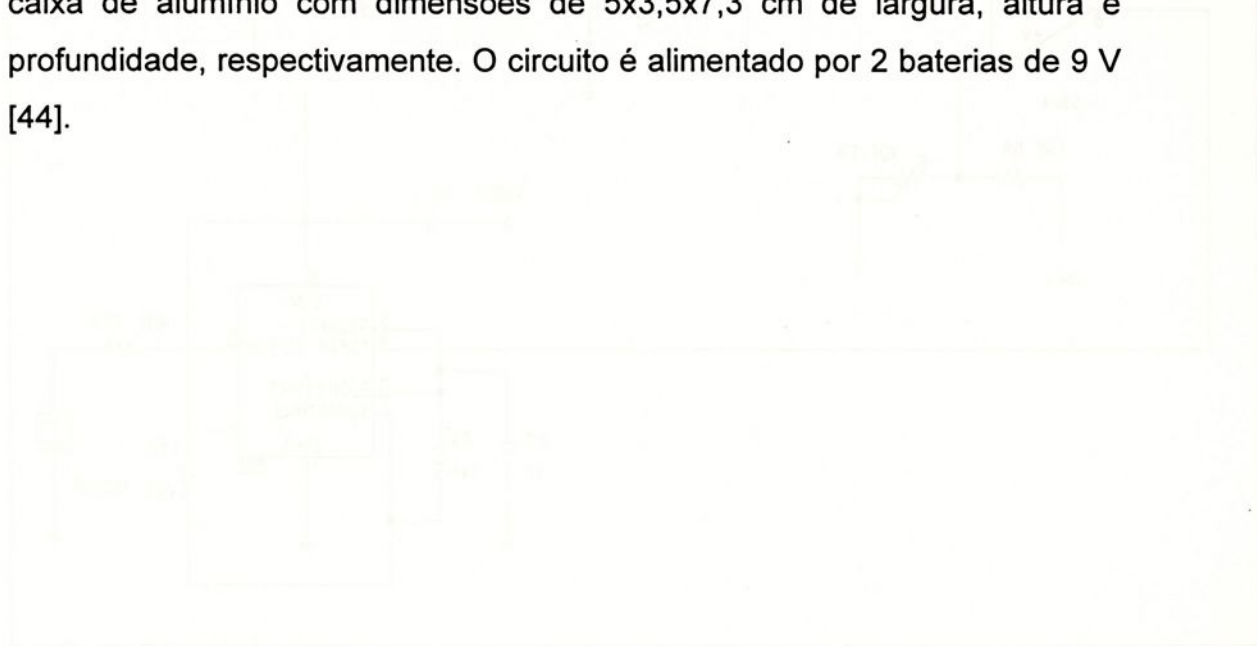


Fig. 6. Circuito do alarme contra incêndio.

O circuito utiliza dois integrados LM323, que são amplificadores operacionais de entrada FET. O primeiro integra a corrente gerada, com ganho e seguimento de um filtro passa-baixas e também de um ganho de 10. O amplificador 741 é usado como um comparador que após ajuste de um potenciômetro, faz disparar ou não o multivibrador LM555.

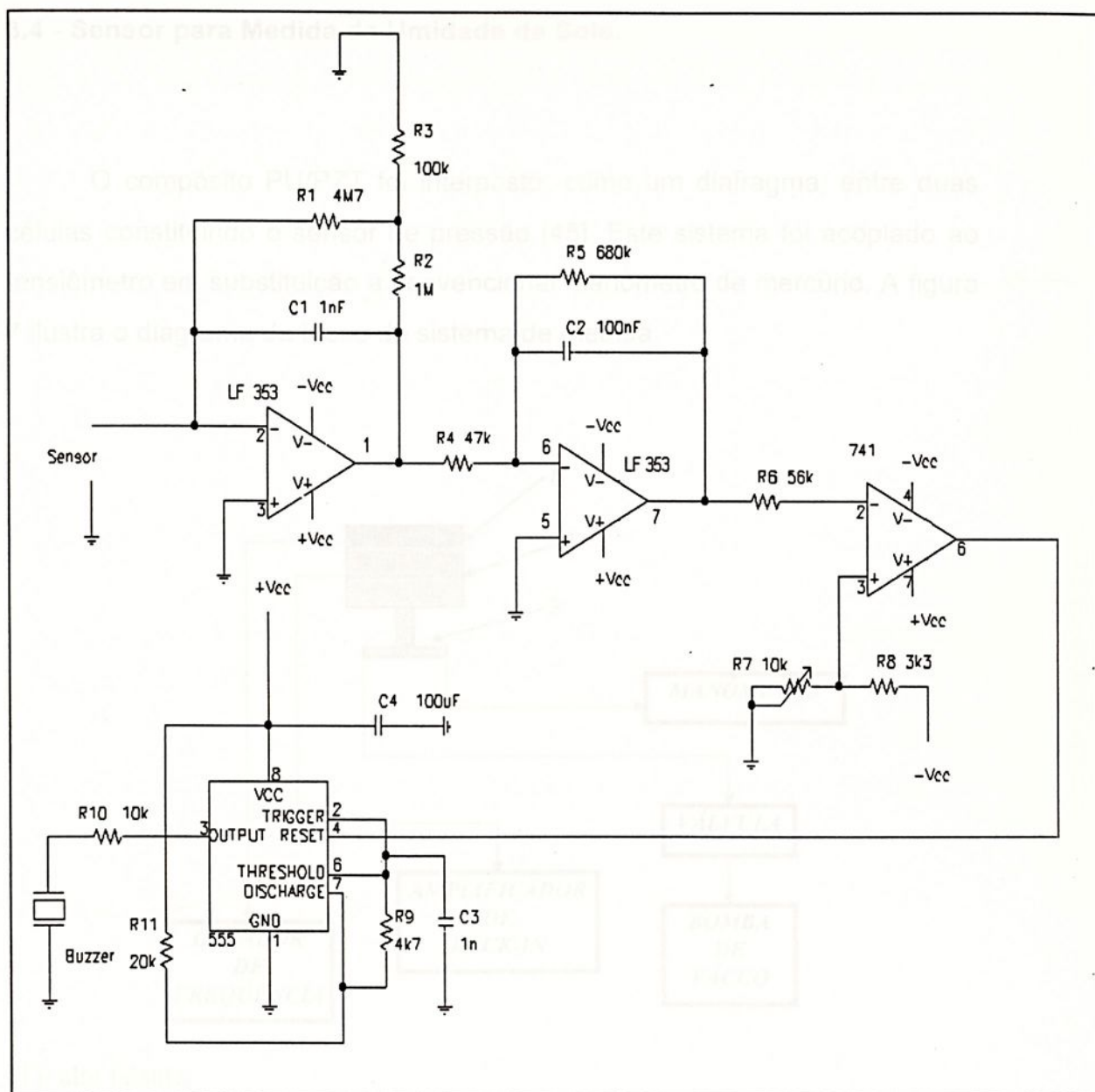


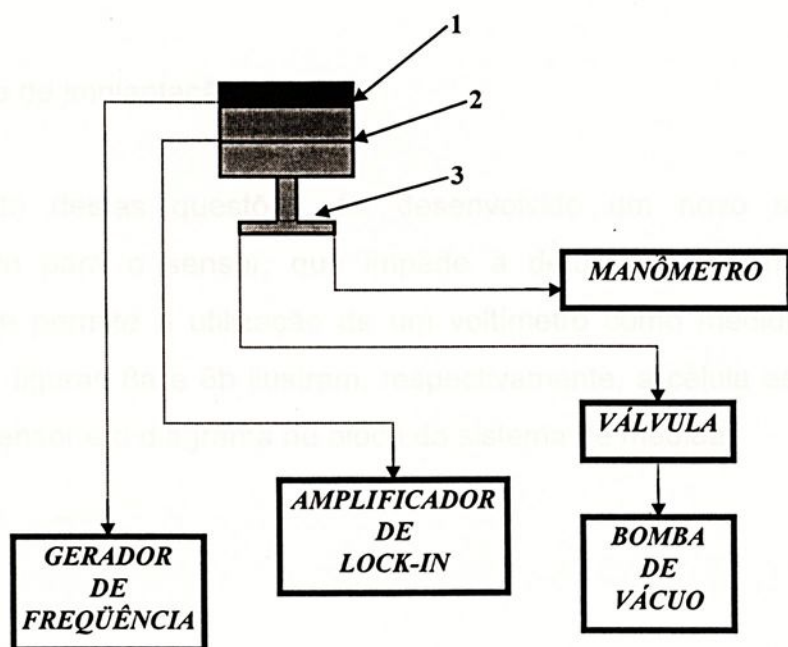
Fig. 6 Circuito do alarme contra incêndio.

O circuito utiliza dois integrados LF353, que são amplificadores operacionais de entrada FET. O primeiro converte a corrente em tensão, com ganho; o segundo age como filtro passa-baixo e também dá um ganho ao sinal. O amplificador 741 é usado como um comparador que, após ajuste do potenciômetro, faz disparar ou não o multivibrador LM555.



### 3.4 - Sensor para Medida da Umidade de Solo.

O compósito PU/PZT foi interposto, como um diafragma, entre duas células constituindo o sensor de pressão [45]. Este sistema foi acoplado ao tensiômetro em substituição a convencional manômetro de mercúrio. A figura 7 ilustra o diagrama de bloco do sistema de medida.



- (1)- alto falante;
- (2)- célula especial;
- (3)- conexão tipo "T".

Fig. 7 Diagrama de bloco do sistema que utiliza o compósito como sensor.

Os testes iniciais foram realizados com esta configuração. O filme compósito foi interposto entre as duas células. Numa das extremidades da célula foi conectado uma bomba de vácuo, com respectivo manômetro, para variar a pressão no sensor, simulando a variação da pressão hidrostática do tensiômetro. Na outra extremidade foi acoplado um alto-falante, através do

qual foi conectado um gerador de frequência para a excitação da amostra. Esta foi a maneira proposta para se medir uma variação estática (pressão hidrostática) através do efeito piezoelétrico, que requer uma variação dinâmica.

A montagem proposta apresentou alguns inconvenientes, tais como:

- deformação permanente do filme compósito, o que impedia a reprodutibilidade da resposta;
- dificuldade de implantação.

Diante destas questões, foi desenvolvido um novo sistema de acoplamento para o sensor, que impede a deformação permanente do compósito e permite a utilização de um voltímetro como medidor do sinal elétrico. As figuras 8a e 8b ilustram, respectivamente, a célula especial que contém o sensor e o diagrama de bloco do sistema de medida.

(a) Montagem da célula;

(b) Terminais para ligações elétricas;

(c) Grupa metálica para fazer contato com as faces metálicas da amostra;

(d) Filme isolante;

(e) Grupa metálica que é conectada ao campo elétrico do plântulo;

(f) Diagrama de blocos do sistema;

(g) Sinal de tensão;

(h) Célula da célula para conexão ao voltímetro.

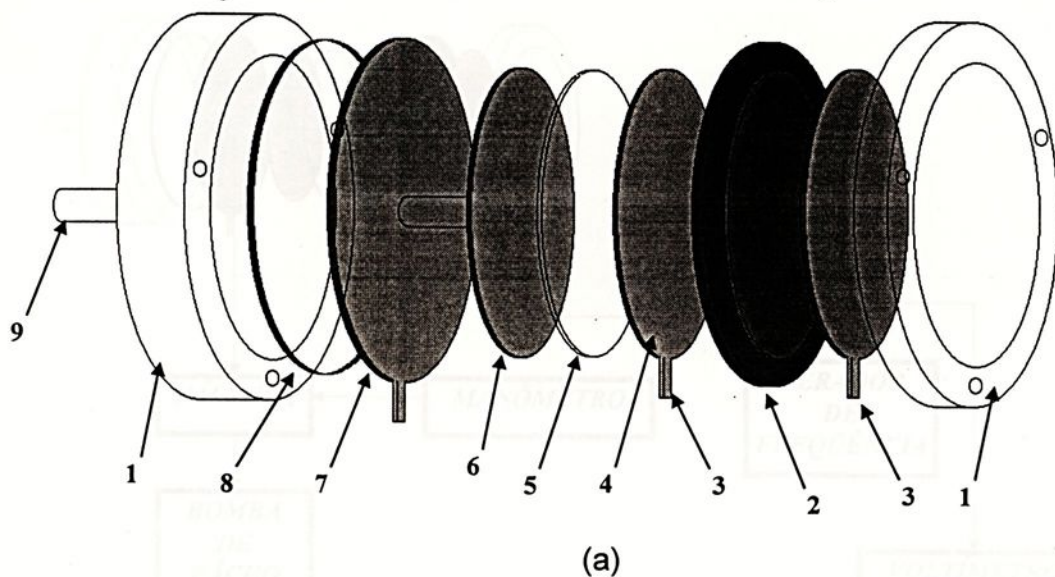
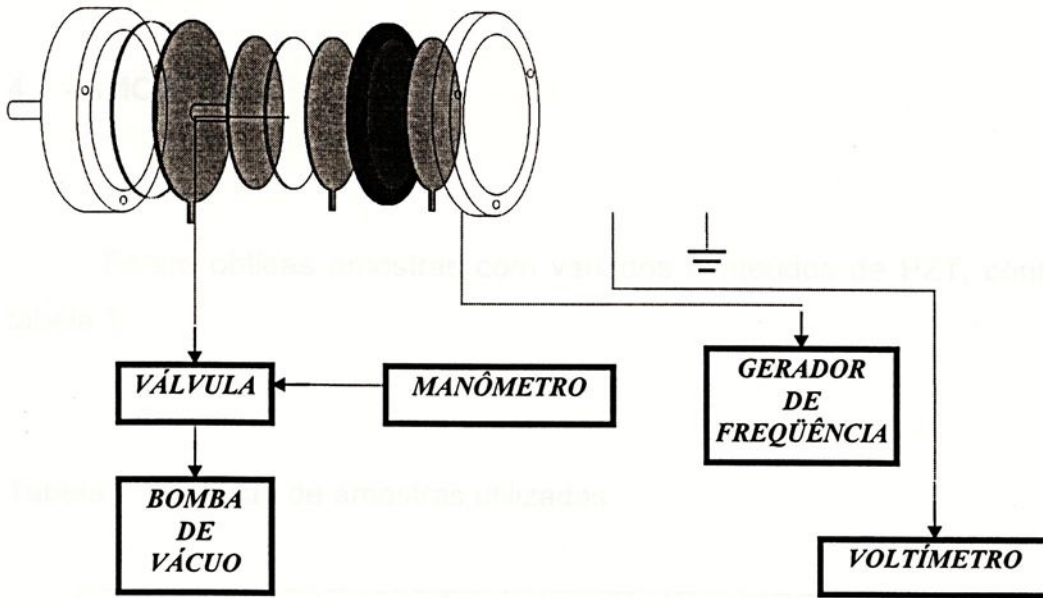


Fig. 8a. – Célula especial para excitação da amostra

- (1)- Célula de nylon;
- (2)- amostra PU/PZT;
- (3)- Terminais para ligações elétricas;
- (4)- Chapa metálica para fazer contato com as faces metalizadas da amostra;
- (5)- Filme isolante;
- (6)- Chapa metálica que é conectada ao campo elétrico oscilante;
- (7)- Diafragma de aço-carbono;
- (8)- Anel de borracha;
- (9)- Saída da célula para conexão ao tensiômetro.

#### IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO



(b)

Fig. 8b – Simulação de um tensiômetro, para as medidas relativas a transdução piezoelétrica do sensor em relação a variação de pressão no sistema de excitação do sensor pelo efeito piezoelétrico inverso sem acoplamento eletromecânico.

Neste sistema, a excitação não é aplicada diretamente ao sensor, mas a uma chapa de aço-carbono de 50  $\mu\text{m}$  de espessura. Esta chapa excita a amostra sem acoplamento mecânico, impedindo sua deformação permanente.

## IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - AMOSTRAS

Foram obtidas amostras com variados conteúdos de PZT, conforme tabela 1

Tabela 1 - Relação de amostras utilizadas

AMOSTRA	FRAÇÃO EM PESO	FRAÇÃO EM VOLUME
	PZT:PU	DE PZT
1	1:1	0.13
2	1.5:1	0.15
3	2:1	0.19
4	3:1	0.23
5	4:1	0.32

A porcentagem em volume de PZT foi limitada a 32% devido a perda de flexibilidade do compósito, para concentrações superiores. O poliuretano, por característica própria, exige alguns cuidados no preparo do compósito, tal como a retirada de bolhas de ar resultante da liberação de gases.



## 4.2 - Permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) e fator de perda ( $\epsilon''$ )

Medidas da permissividade dielétrica permitem observar a polarizabilidade do material, isto é, a tendência de alinhamento dos dipolos elétricos existentes no material, quando se aplica um campo elétrico, ou quando se aplica uma tensão mecânica, ou ainda, quando se varia a temperatura do material.

Na figura 9 é apresentado a permissividade  $\epsilon'$  em função da temperatura, para os compósitos com os vários conteúdos de PZT. A frequência foi fixada em 1kHz. A permissividade dielétrica aumenta a medida que o conteúdo de PZT aumenta, uma vez que a cerâmica tem uma elevada permissividade ( $\epsilon'_{\text{PZT}} = 1200$ ) [46]. O PU puro tem  $\epsilon'$  da ordem de 4 [47]. Observa-se uma diferença significativa no valor de  $\epsilon'$  quando o conteúdo de PZT passa de 15 vol.% para 19 vol.%, sugerindo uma porcentagem mínima para que o efeito da cerâmica seja importante.

A permissividade também aumenta com o aumento da temperatura, indicando um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas.

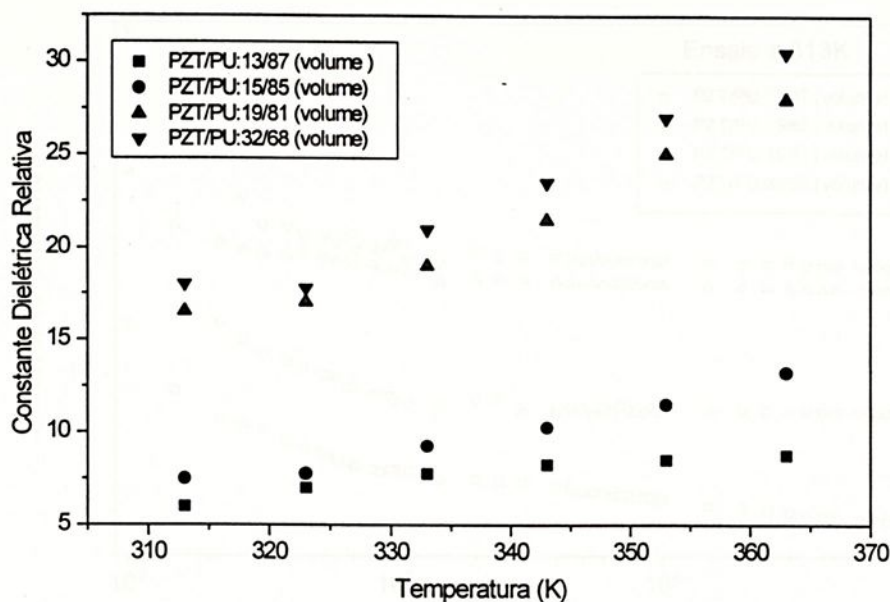


Fig. 9 - Comportamento da constante dielétrica <sup>em</sup> função da temperatura nos compósitos PZT/PU

A figura 10 ilustra o comportamento da permissividade em função da frequência, para uma temperatura de 313 K. Novamente é observado que amostras com maior porcentagem de PZT, apresentam maiores  $\epsilon'$ . A permissividade tem uma variação acentuada na região de 100 - 200 Hz, ficando praticamente constante de 200 Hz a 100 kHz.

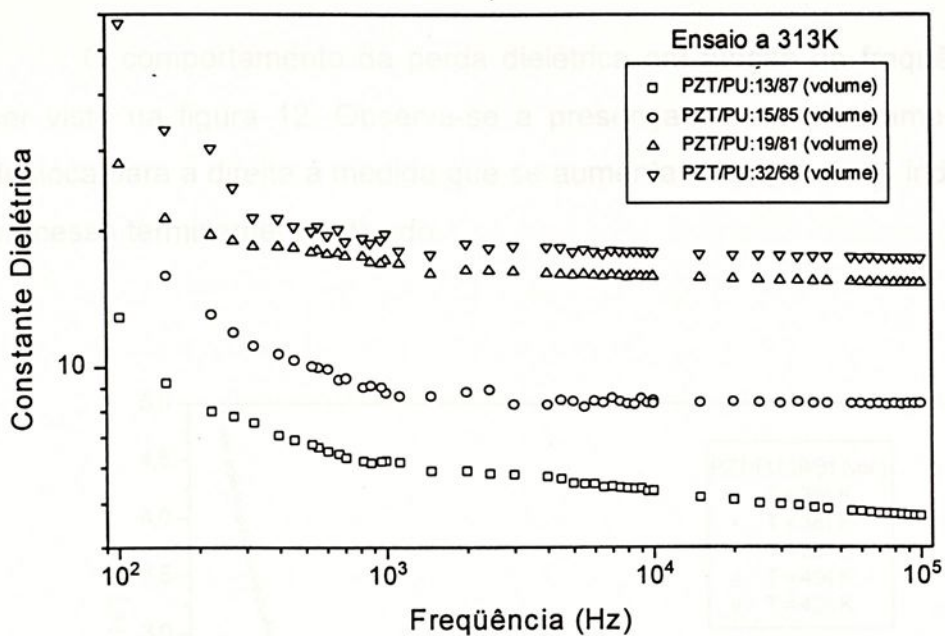


Fig. 10 - Constante dielétrica em função da frequência nos compósitos PZT/PU

A perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) também aumenta com o aumento do conteúdo de PZT, como representado na figura 11.

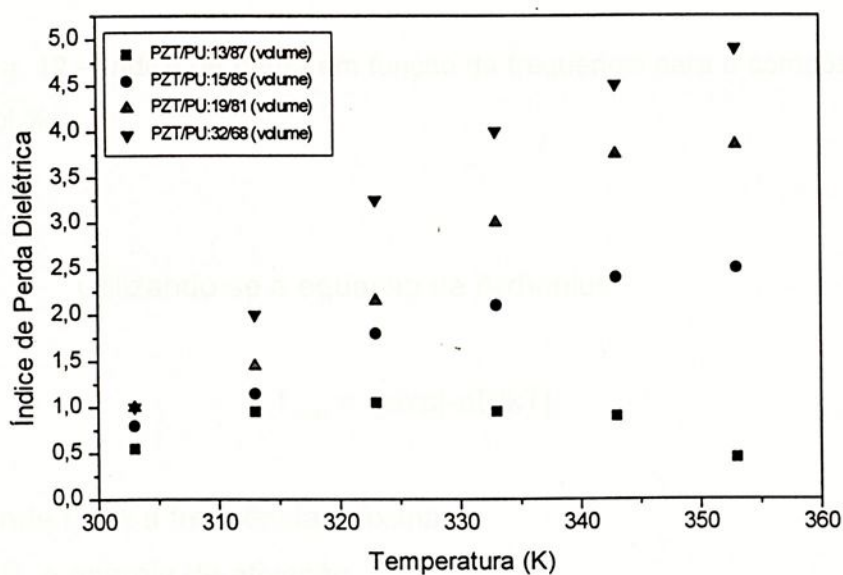


Fig. 11- Índice de perda dielétrica em função da temperatura para os compósitos PZT/PU



O comportamento da perda dielétrica em função da frequência pode ser visto na figura 12. Observa-se a presença de um pico amplo, que se desloca para a direita à medida que se aumenta a temperatura, indicando um processo termicamente ativado.

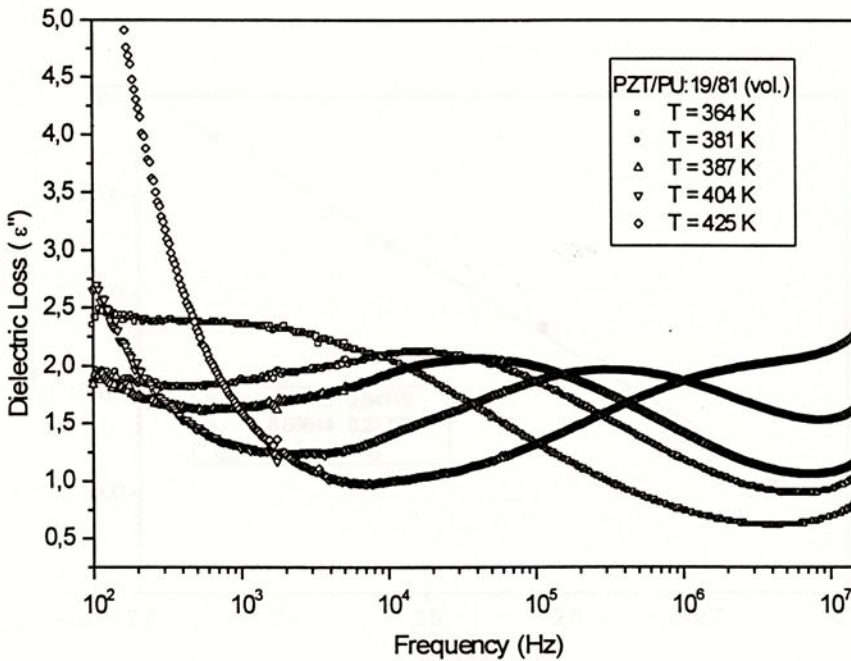


Fig. 12 – Índice de perda em função da frequência para o compósito PZT/PU: 23:77 vol.%.

Utilizando-se a equação de Arrhenius

$$f_{\max} = f_0 \exp[-\Delta E/kT] \quad (30)$$

onde  $f_{\max}$  é a frequência máxima

$\Delta E$  a energia de ativação

$k$  a constante de Boltzman e

$T$  a temperatura



pode-se estimar a energia de ativação do processo através do gráfico  $f_{\text{maz}} \times 1000/T$ . Foi encontrado  $\Delta E = 1,65$  eV para o compósito PU/PZT enquanto a energia de ativação para o PU é de 1,47 eV [47]. Este aumento pode ser atribuído ao aumento da energia necessária para a movimentação da cadeia polimérica devido a presença da cerâmica. Na figura 13 está representada a curva  $f_{\text{maz}} \times 1000/T$ . O processo de relaxação no compósito PU/PZT pode ser atribuído à relaxação  $\alpha$  da fase polimérica [48].

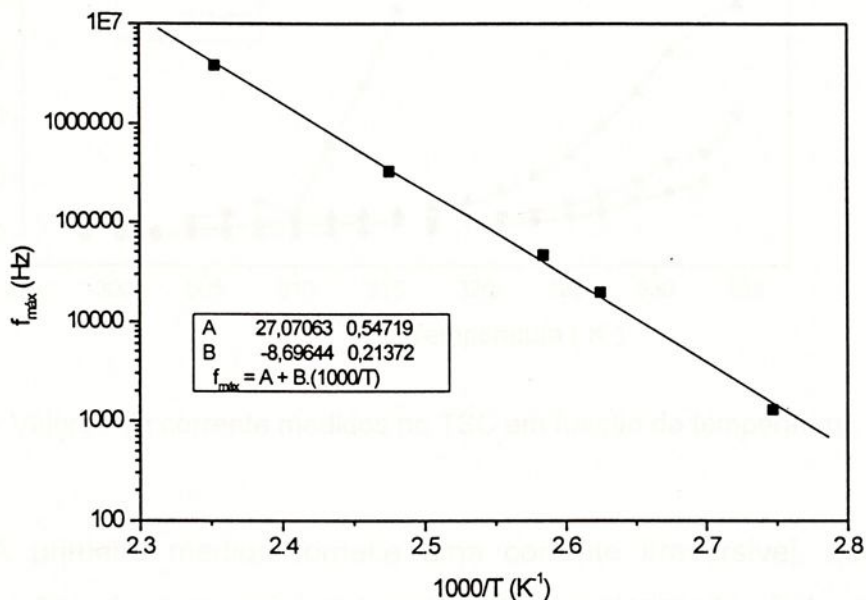


Fig. 13 - Frequência máxima em função de 1000/Temperatura.

### 4.3 - Coeficiente Piroelétrico

A determinação do coeficiente piroelétrico  $p(T)$  foi feita pelo método direto, onde a amostra foi aquecida a uma razão constante de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os eletrodos foram curto-circuitados e a corrente de curto-circuito foi monitorada num eletrômetro keithley Mod. 610 C e registrada em função do tempo e temperatura num registrador X-t, duas penas, Mod. ECB 102 da Equipamentos Científicos do Brasil.



A figura 14 ilustra uma curva típica de corrente de despolarização termicamente estimulada, que é irreversível e a corrente piroelétrica, que é reversível

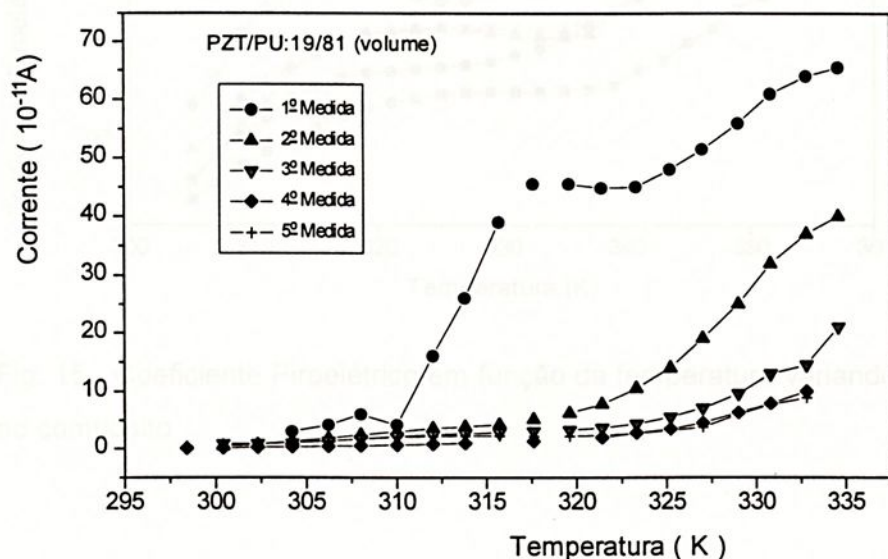


Fig. 14 - Valores de corrente medidos no TSC em função da temperatura.

A primeira medida fornece uma corrente irreversível, que contém contribuições de cargas injetadas durante a polarização. Esta corrente é reduzida nas medidas subsequentes, até que não se observa mudança apreciável em seu valor. Neste instante diz-se que foi estabelecida a corrente piroelétrica. Esta medida foi obtida com uma amostra com 19 vol. % de PZT, previamente polarizada a 363 K, durante 1 h num campo elétrico de 10 MV/m e resfriada à temperatura ambiente na presença do campo.

Na figura 15 apresenta-se o coeficiente piroelétrico  $p(T)$ , calculado com auxílio da equação (29), para diferentes conteúdos de PZT no compósito.

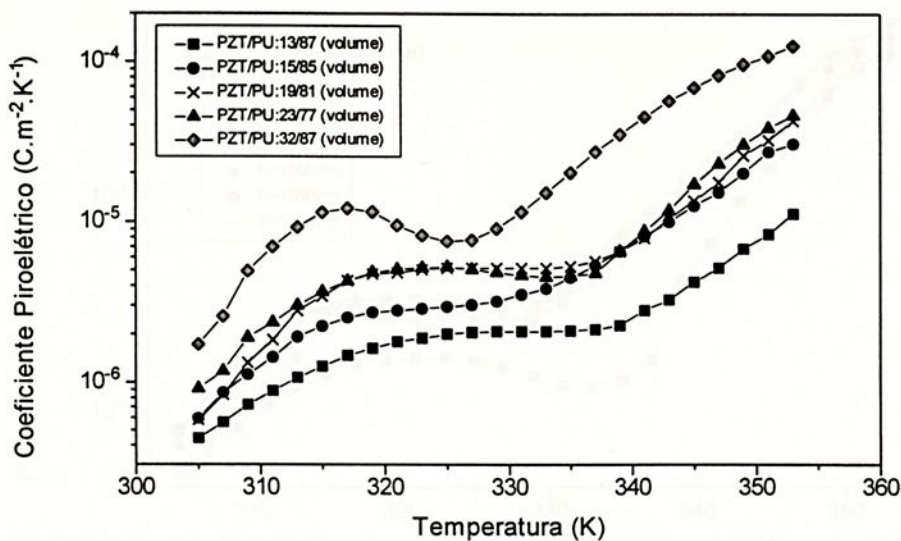


Fig. 15 - Coeficiente Piroelétrico em função da temperatura variando-se a % de PZT no compósito

Observa-se que a atividade piroelétrica é maior quanto maior o conteúdo de PZT, comprovando que a matriz polimérica é uma fase não piroelétrica. Já quanto ao campo de polarização, foi observado que para campos acima de 6 MV/m não houve diferença significativa para o coeficiente piroelétrico, num amostra com 15 vol. % de PZT, como pode ser visto na figura 16.

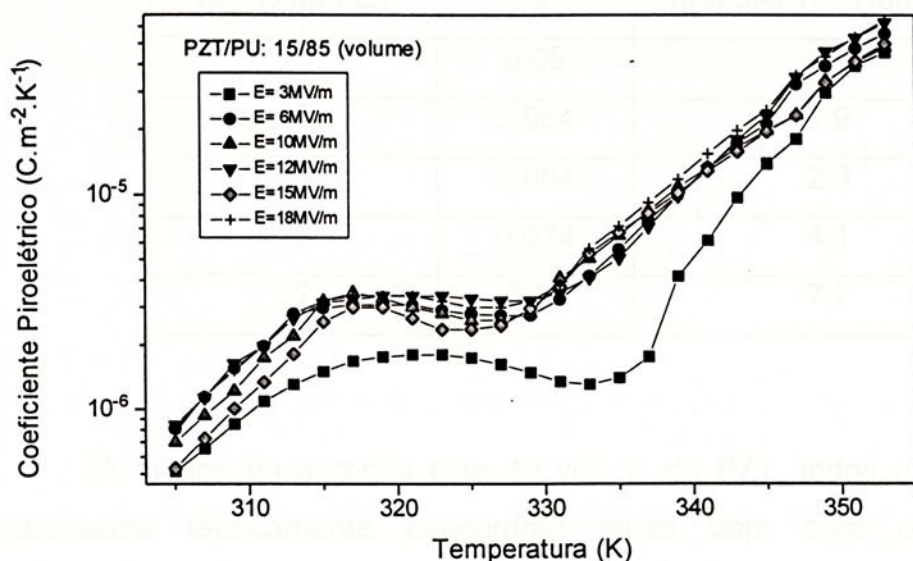


Fig. 16 - Coeficiente piroelétrico em função da temperatura variando-se o campo elétrico aplicado

Foi observado, também, que a diferença entre a primeira medida e a medida onde não se observa variação na corrente, diminui com o aumento do conteúdo de PZT. Uma possível explicação é que a condutividade elétrica  $\sigma$  de um material iônico, aumenta com  $\epsilon'$ , que por sua vez aumenta com o conteúdo de PZT. A condutividade pode ser escrita:

$$\sigma = \infty \exp[-\Delta W/2\epsilon'kT] \quad (31)$$

onde  $\Delta W$  é a energia necessária para separar os íons num meio dielétrico.

Usando o modelo de Yamada [31] e as equações (13) e (14), o coeficiente piroelétrico teórico pode ser calculado para uma dada temperatura. Ainda segundo Yamada, para  $n = 7,5$ ;  $\alpha = 0,8$ ;  $\epsilon_2 = 1200$  e  $p_2 = 3 \times 10^{-4} \text{ Coul/m}^2\text{K}$ , com  $\epsilon_1 = 4$  [47], tem-se:

vol. % de PZT	G	p(323K) $10^{-6}$ Coul/m <sup>2</sup> K
13	0,05	1,6
15	0,054	1,9
19	0,064	2,9
23	0,074	4,1
32	0,10	7,7

A menos da amostra com 19 vol. % de PZT, todos os coeficientes calculados teoricamente concordam muito bem com os resultados experimentais, como pode ser observado na figura 17.

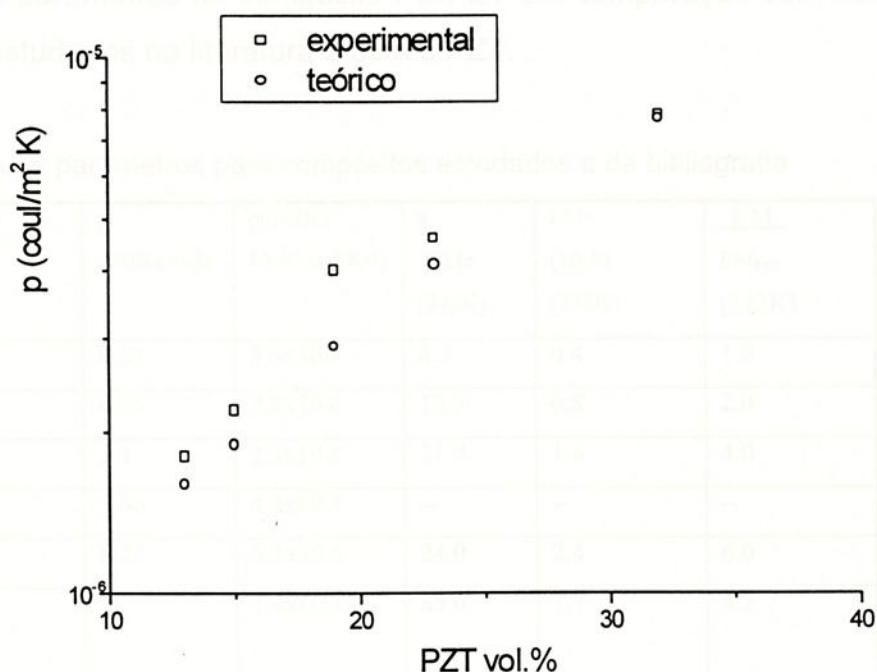


Fig. 17 - Coeficiente piezoelétrico teórico e experimental a 323 K em função do conteúdo de PZT no compósito. Amostras polarizadas com  $E = 10$  MV/m a 363 K por 1 h.



A permissividade dielétrica do compósito também pode ser estimada através da equação (10). Usando os mesmos parâmetros anteriores tem-se, para o compósito com 32 vol. % de PZT, a 323 K

$$\varepsilon = 4 \left[ \left( 1 + \frac{7,5 \times 0,32(1200 - 4)}{7,5 \times 4 + (1200 - 4)(1 - 0,32)} \right) \right] = 17,6$$

que está de acordo com o resultado experimental mostrado na figura 9.

Um dos parâmetros mais importantes, para avaliar se um material tem possibilidades de ser usado como sensor, é a figura de mérito. De acordo com Das-Gupta [46], a figura de mérito piezoelétrica (FM) é a razão entre o coeficiente piezoelétrico e a permissividade dielétrica do material ( $p/\varepsilon$ ). A tabela 2 lista alguns parâmetros do compósito PU/PZT em comparação com outros compósitos estudados na literatura e com o PZT.

Tabela 2 - Alguns parâmetros para compósitos estudados e da bibliografia

Compósito (volume)	$\rho$ (103Kg.m-3)	$p(343K)$ 10-4C.m-2.K-1)	k 1KHz (343K)	FM (10-6) (343K)	$\frac{FM}{\varepsilon}$ FM <sub>PZT</sub> (343K)
PZT/PU:13/87	4.33	3.3x10-6	8.3	0.4	1.0
PZT/PU:15/85	4.96	7.9x10-6	10.3	0.8	2.0
PZT/PU:19/81	5.4	3.3x10-5	21.0	1.6	4.0
PZT/PU:23/77	5.66	4.3x10-5	--	--	--
PZT/PU:32/68	6.23	5.8x10-5	24.0	2.4	6.0
PZT/PVDF: 50/50 [31]	—	1.4x10-4	85.0	1.7	4.3
PZT/VDF-TrFE: 50/50[31]	—	1.4x10-4	95.0	1.5	3.8
PZT/Epoxi:[32] 23/77 (10MV/m)	—	—	—	—	—
PZT[31]	7.50	5.0x10-4	1200.0	0.4	1.0
PVDF[31]	1.96	9.0x10-6	12.0	0.8	2.0



A comparação indica que embora tenha um coeficiente piroelétrico menor, o compósito PU/PZT apresenta uma FM 6 vezes maior que a cerâmica PZT e também é muito maior que a figura de mérito de compósitos como PZT/PVDF e PZT/PDF-TrFE.

#### 4.4 - Coeficientes Piezoelétricos $d_{31}$ e $d_{33}$

O compósito PU/PZT exibe piezoeletricidade, quando convenientemente polarizado. As medidas dos coeficientes  $d_{31}$  e  $d_{33}$  foram realizadas em função dos parâmetros: campo de polarização; temperatura de polarização; tempo de polarização e conteúdo de PZT.

A figura 18 ilustra o comportamento da polarização do compósito com o tempo. Foi medido o coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  para o compósito PU/PZT com 19 vol. % de cerâmica, polarizado com 10 MV/m a 363 K. Observa-se que após 1 h não há variação significativa na atividade piezoelétrica, indicando que neste período foi atingido a máxima eficiência do campo aplicado.



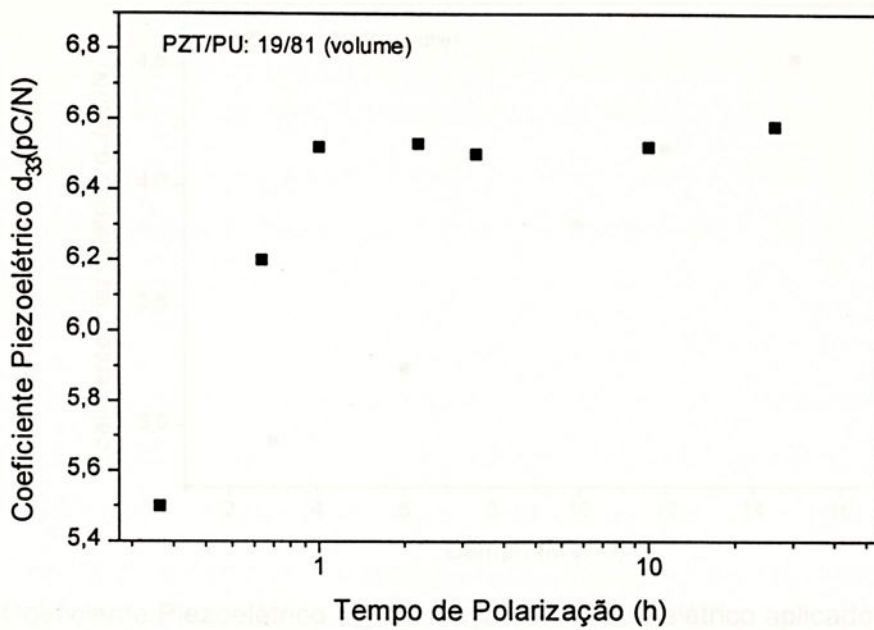


Fig. 18 - Coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  em função do tempo de polarização

Outro fator importante no processo de polarização é o campo elétrico aplicado. Nas figuras 19 e 20 estão representados, respectivamente, através dos coeficientes  $d_{33}$  e  $d_{31}$ , o comportamento da polarização para campos até 15 MV/m. A intensidade do campo elétrico está limitada pela ruptura dielétrica do compósito. A presença das partículas de cerâmica diminui muito a rigidez do material, em relação ao polímero puro, que suporta campos da ordem de 60 MV/m.

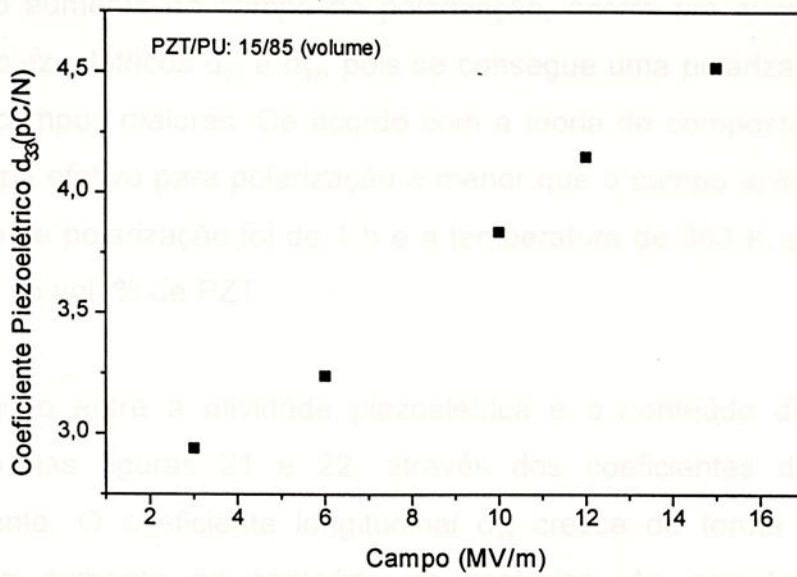


Fig. 19- Coeficiente Piezoelétrico  $d_{33}$  em função do campo elétrico aplicado.

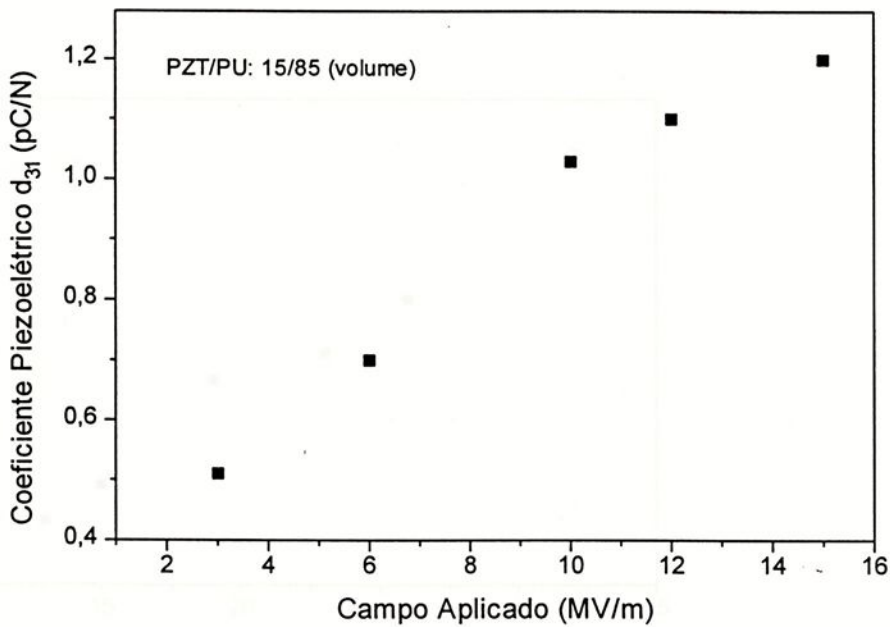


Fig. 20 - Coeficiente Piezoelétrico  $d_{31}$  em função do campo elétrico aplicado.

Com o aumento do campo de polarização, ocorre um aumento nos coeficientes piezoelétricos  $d_{31}$  e  $d_{33}$ , pois se consegue uma polarização mais efetiva com campos maiores. De acordo com a teoria de compostos com 2 fases, o campo efetivo para polarização é menor que o campo aplicado (21, 49). O tempo de polarização foi de 1 h e a temperatura de 363 K, para uma amostra com 15 vol. % de PZT.

A relação entre a atividade piezoelétrica e o conteúdo de PZT é representado nas figuras 21 e 22, através dos coeficientes  $d_{33}$  e  $d_{31}$ , respectivamente. O coeficiente longitudinal  $d_{33}$  cresce de forma bastante linear com o aumento do conteúdo de cerâmica. As amostras foram polarizadas a 363 K, durante 1 h num campo elétrico de 10 MV/m. O conteúdo de PZT foi limitado a 32 vol. % devido ao interesse de se obter amostras bastante flexíveis.

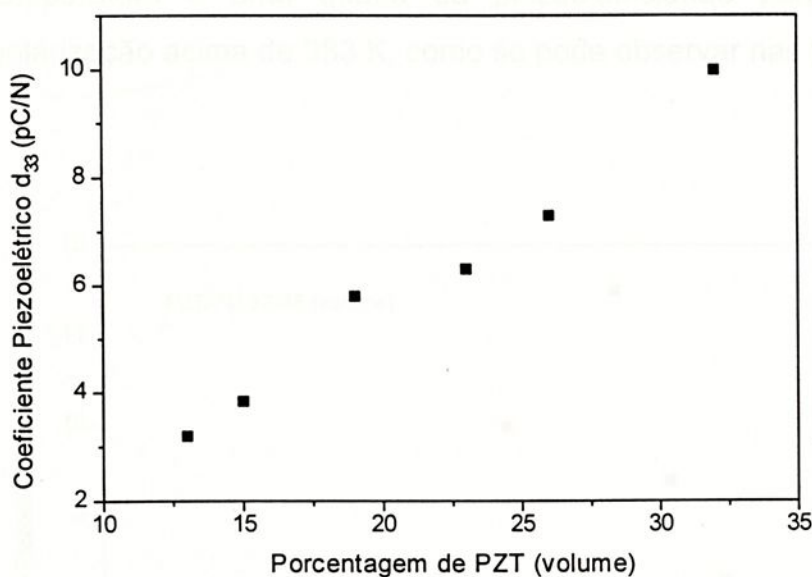


Fig. 21- Coeficiente Piezoelétrico  $d_{33}$  com a variação da porcentagem de PZT.

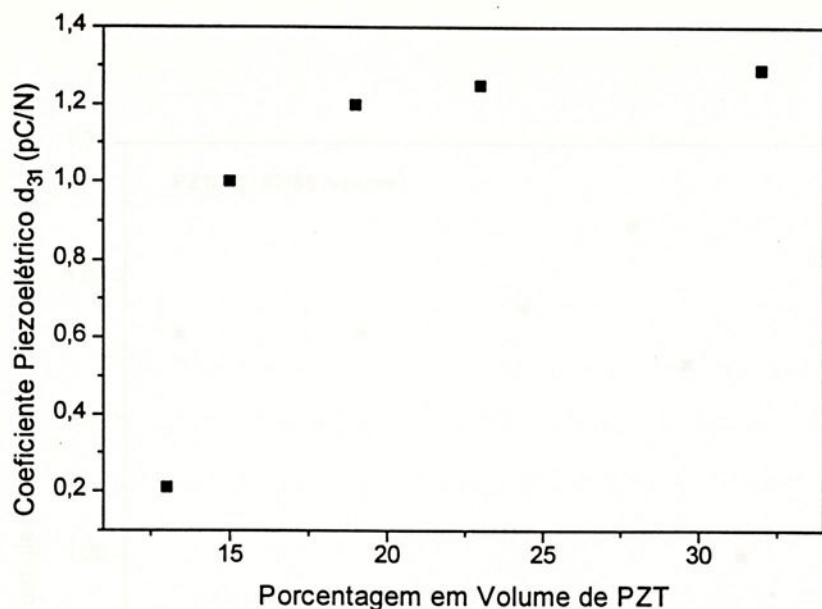


Fig.22 - Coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  em função da porcentagem de PZT

A melhor temperatura de polarização encontrada, para este material, foi de 383 K. Observa-se um aumento dos coeficientes  $d_{31}$  e  $d_{33}$  até esta temperatura e uma queda da piezoeletricidade para temperaturas de polarização acima de 383 K, como se pode observar nas figuras 23 e 24.

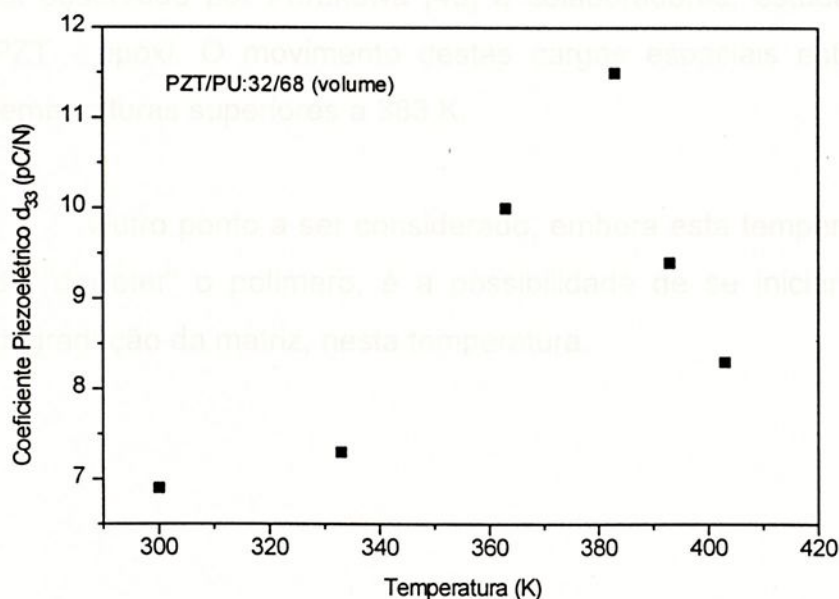


Fig. 23 - Coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  em função da temperatura de polarização.

## V - Resposta dos Sensores

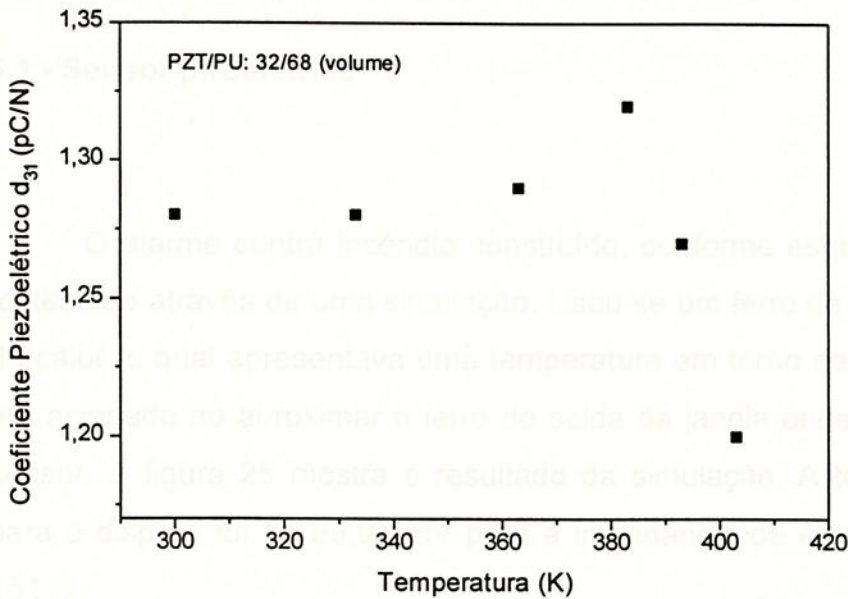


Fig.24 - Coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  em função da temperatura de polarização.

Uma possível explicação para esta queda na atividade piezoelétrica é a formação de uma camada de cargas espaciais, próximas aos eletrodos, que impedem a efetiva polarização do compósito. Comportamento análogo foi observado por Furukawa [49] e colaboradores, estudando o compósito PZT - epóxi. O movimento destas cargas espaciais estaria facilitada à temperaturas superiores a 383 K.

Outro ponto a ser considerado, embora esta temperatura esteja longe de "derreter" o polímero, é a possibilidade de se iniciar um processo de degradação da matriz, nesta temperatura.

## V - Resposta dos Sensores

### 5.1 - Sensor piroelétrico

O alarme contra incêndio construído, conforme esquema da figura 6, foi testado através de uma simulação. Usou-se um ferro de solda como fonte de calor, o qual apresentava uma temperatura em torno de 343 K. O alarme era acionado ao aproximar o ferro de solda da janela onde se encontrava o sensor. A figura 25 mostra o resultado da simulação. A tensão necessária para o disparo foi de 99,01 mV para a impedância de entrada ajustada em 151  $\Omega$ .

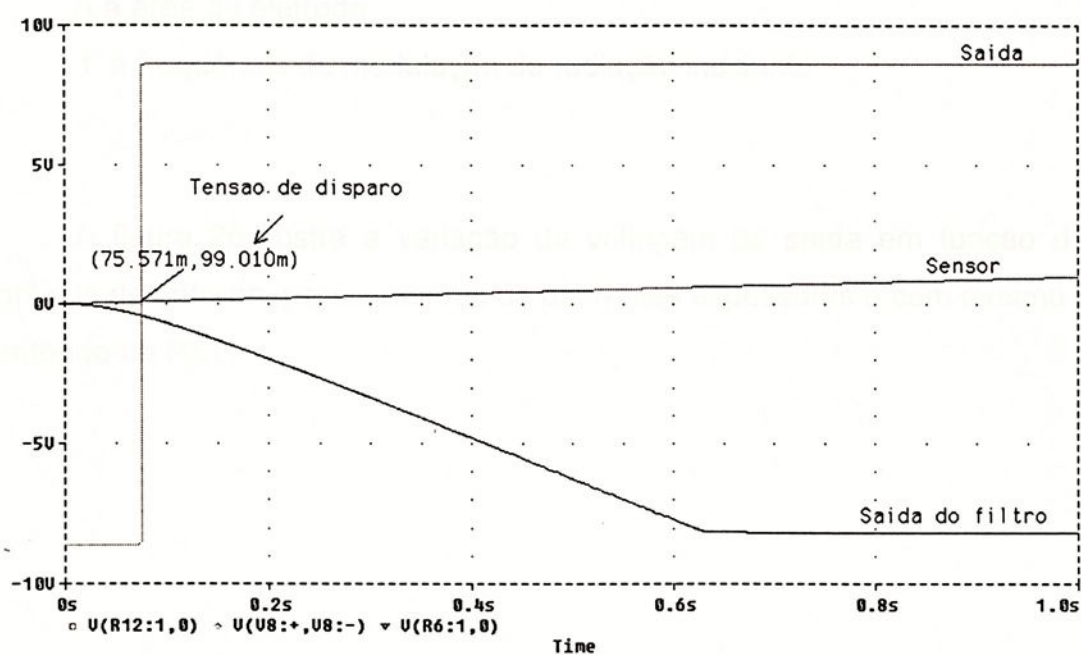


Fig. 25 - Resposta da simulação do circuito para alarme contra incêndio.

O resultado acima mostra que o alarme funciona, entretanto o mais importante é conhecer a responsividade ou sensibilidade do sensor, que é definida como o sinal gerado quando se expõe o detector a uma radiação. De acordo com Porter [43], a responsividade é obtida pela equação:

$$R_v = \frac{V_o}{I_\omega} = \frac{\eta p}{c \epsilon_0 \epsilon_r A f} \quad (32)$$

onde  $V_o$  é a voltagem de saída

$I_\omega$  a potência de entrada

$\eta$  a fração absorvida da energia incidente

$p$  o coeficiente piroelétrico

$c$  o calor específico volumétrico

$\epsilon_0$  a permissividade do vácuo

$\epsilon_r$  a permissividade relativa do material

$A$  a área do eletrodo

$f$  a frequência de modulação da radiação incidente

A figura 26 ilustra a variação da voltagem de saída em função da potência de entrada, para amostras de diferentes espessuras e com mesmo conteúdo de PZT.

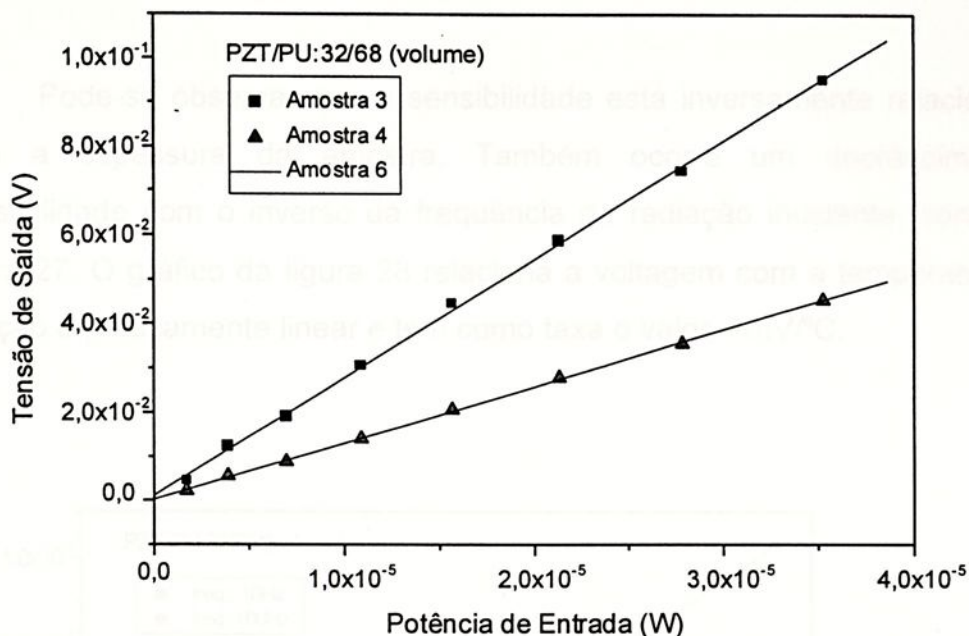


Fig. 26 - Medida da sensibilidade do sensor para algumas amostras de mesma composição.

Para o experimento utilizou-se uma lâmpada halogênica de 250 W [50]. A potência incidente foi calculada pela equação:

$$I_{\omega} = I_0 A \quad (33)$$

onde  $I_0 = 88 \text{ mW}$  e  $A$  a área da fenda colocada em frente à câmara com o sensor. Na tabela 3 estão descritos as características das amostras utilizadas.

Tabela 3 – Amostras de PZT/PU utilizadas como sensor piroelétrico

AMOSTRA	PZT Vol. %	Campo de Polarização (MV/m)	de Espessura ( $\mu\text{m}$ )
1	32	6	80
2	32	6	180



Pode-se observar que a sensibilidade está inversamente relacionada com a espessura da amostra. Também ocorre um decréscimo na sensibilidade com o inverso da frequência da radiação incidente, conforme figura 27. O gráfico da figura 28 relaciona a voltagem com a temperatura. A relação é praticamente linear e tem como taxa o valor  $4 \text{ mV}^\circ\text{C}$ .

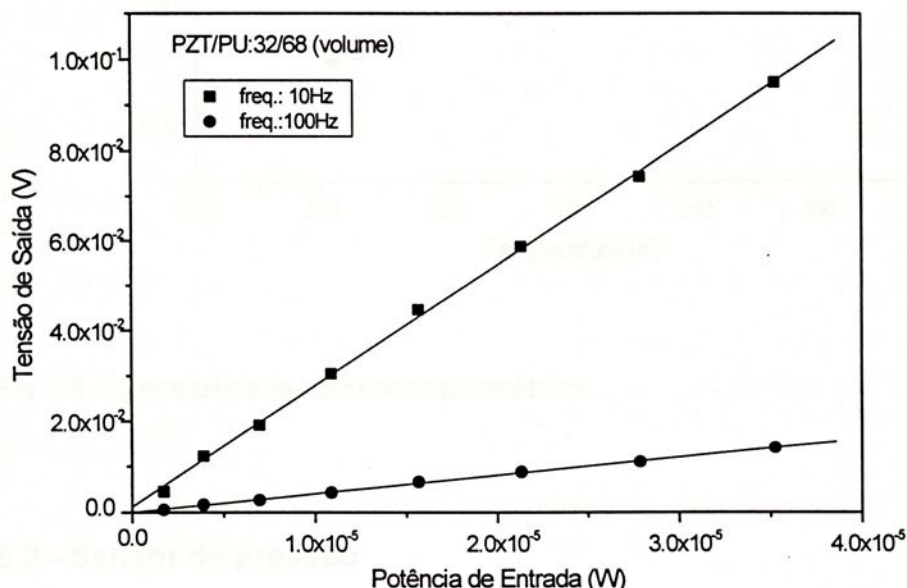


Fig.27 - Medida da sensibilidade da amostra com a variação da frequência de modulação.



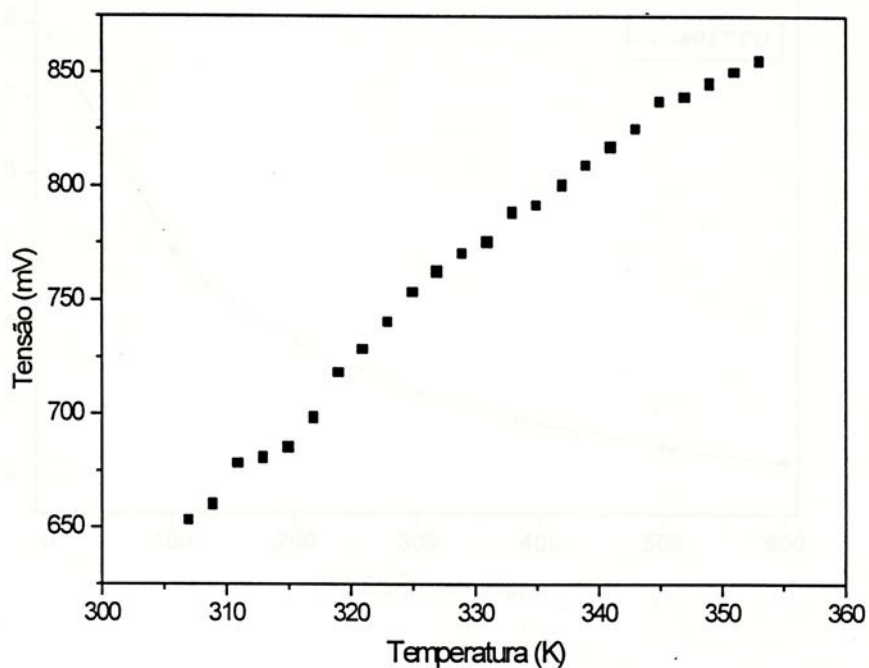


Fig. 28 – Sensibilidade do sensor piroelétrico

## 5.2 - Sensor de pressão

Usando a configuração apresentada na figura 8b, obteve-se a resposta elétrica do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão. O compósito utilizado continha 32 vol.% de PZT e espessura de 140  $\mu\text{m}$ . Para excitação do sensor aplicou-se uma onda quadrada com 5  $V_{pp}$  e 2,4 kHz. O intervalo de pressão foi de 0 a 0,8 atm, que é o range de trabalho dos tensiômetros.

Na figura 29 tem-se a resposta do sensor, em volts, em função da pressão em mm de mercúrio.

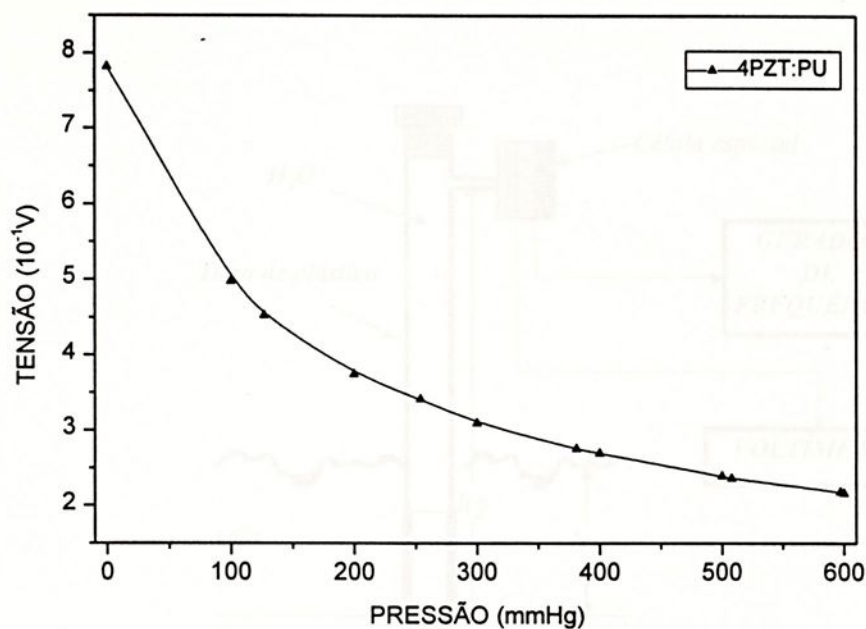


Fig. 29 - Resposta elétrica do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão implementado no sistema de excitação pelo efeito piezoelétrico inverso sem acoplamento eletromecânico. Temperatura de polarização 363K e campo de polarização  $10^6$  V/m.

A medida se mostrou independente da espessura do compósito e apresentou boa reprodutibilidade [45, 51]. A intensidade do sinal depende das condições de polarização da amostra. Diante do bom resultado obtido na simulação do medidor de pressão, o sistema foi acoplado ao tensiômetro para a medida da umidade do solo. Na figura 30 está esquematizado todo o aparato de medida onde o novo sensor substitui o manômetro.

Na figura 31 é apresentado o resultado desta análise feita nos parâmetros de 15 cm de espessura e 45 cm

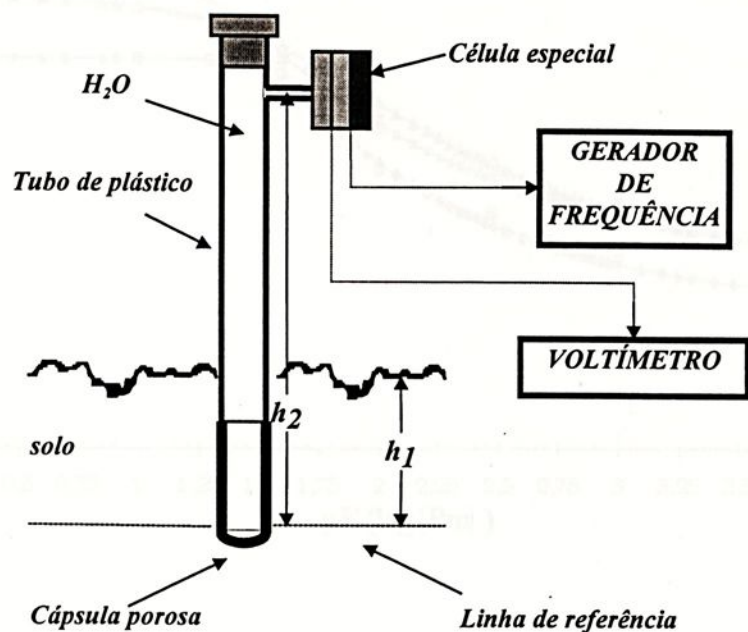


Fig. 30 - Implementação do sensor piezoelétrico no tensiômetro para medida da umidade do solo.

Foi coletado uma amostra do solo, indicado pelo Departamento de Ciência do Solo e Engenharia Rural, cujas características são conhecidas e o comportamento da curva de retenção de umidade, desta amostra, foi ajustada utilizando-se os parâmetros do modelo de Genuchten, após medidas com o tensiômetro na forma convencional.

Na figura 31 é apresentado o resultado desta análise, feita nas profundidades de 15 cm, 30 cm e 45 cm.

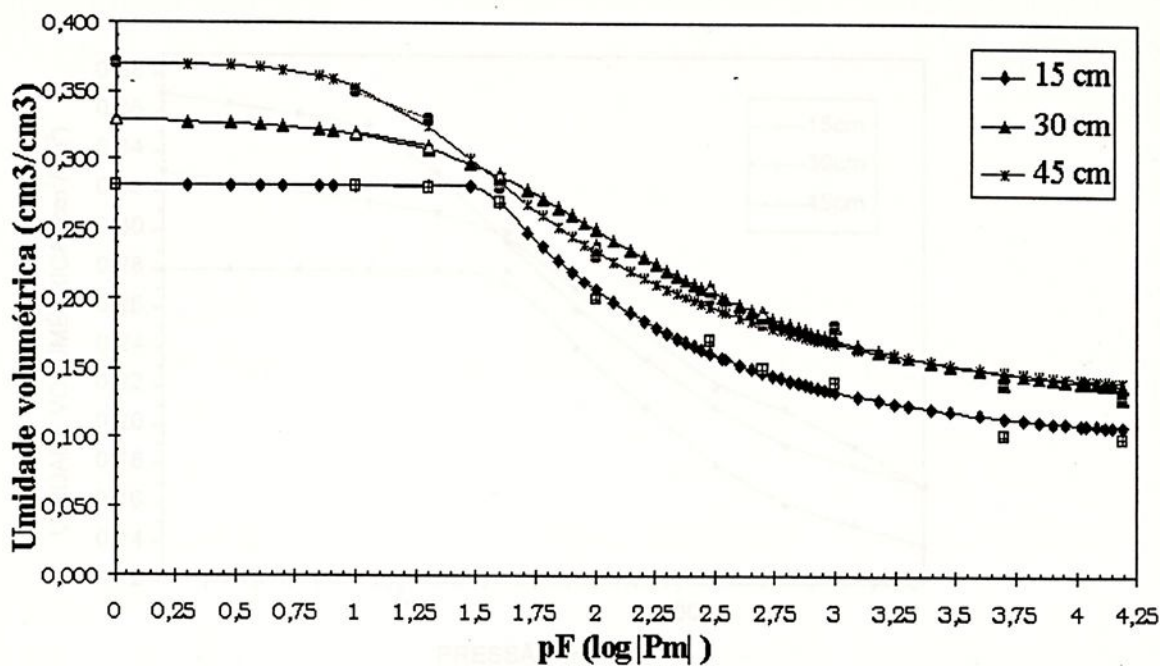


Fig. 31 - Curva característica de retenção de umidade do solo teste estimada experimentalmente e fornecida pelo Departamento de Agronomia da UNESP da cidade de Ilha Solteira.

O resultado do sensor piezoelétrico como medidor de umidade do solo é apresentado na figura 32. Realizando medidas nas profundidades utilizadas anteriormente e utilizando a curva de resposta elétrica do sensor em função da pressão, obtem-se a umidade do solo em análise.



## VI - CONCLUSÕES

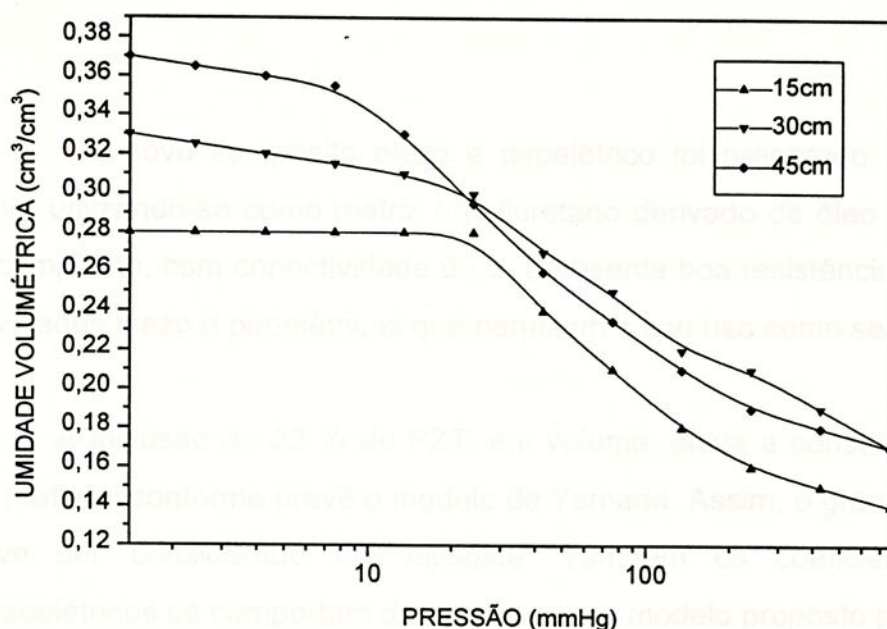


Fig. 32 - Curva de retenção de umidade do solo teste estimada experimentalmente com o sensor piezoelétrico implementado no tensiômetro.

Observa-se a ótima concordância com a curva anterior, obtida com o manômetro convencional. Diante deste resultado, o sistema foi compactado, tornando-se portátil podendo ser utilizado diretamente no campo. O sensor apresentou um tempo de resposta de  $13 \text{ V}/\mu\text{s}$  e uma sensibilidade de  $1 \text{ mV}/\text{mmHg}$  [51].

## VI - CONCLUSÕES

Um novo compósito piezo e piroelétrico foi preparado na forma de filme, utilizando-se como matriz o poliuretano derivado do óleo de mamona. O compósito, com conectividade 0 - 3, apresenta boa resistência mecânica e atividades piezo e piroelétricas que permitem o seu uso como sensor.

A inclusão de 32 % de PZT, em volume, eleva a constante dielétrica do material conforme prevê o modelo de Yamada. Assim, o grão de cerâmica deve ser considerado um elpsóide. Também os coeficientes piro e piezoelétricos se comportam de acordo com o modelo proposto por Yamada.

O preparo dos filmes apresenta alguns problemas, principalmente para maiores conteúdos de cerâmica. Entre os problemas, o mais relevante é a retirada de bolhas de ar, liberadas pela mistura. A presença de micro bolhas no material compromete a sua polarização, rompendo-se durante a aplicação do campo elétrico.

A polarização da amostra se mostrou fundamental para o bom desempenho do sensor. Estudos no sentido de tornar mais efetivo o processo de polarização devem ser desenvolvidos, para se obter maiores atividades piezo e piroelétricas deste novo compósito.

Apesar de apresentar coeficiente piroelétrico menor que o PZT e outros compósitos estudados e descritos na literatura, o PZT/PU, com 32 vol. % apresenta uma vantagem significativa. A figura de mérito piroelétrica é 6 vezes maior que a da cerâmica PZT e 4,5 vezes ao do compósito PZT/PVDF com 50 vol.% de cerâmica. Outra vantagem deste novo material, é a facilidade de obtenção da matriz polimérica, uma vez que a mamona é uma planta nativa em nosso país.



VII - Com relação aos sensores, propriamente dito, a resposta elétrica do alarme contra incêndio é praticamente linear, com uma razão de  $4 \text{ mV}^\circ\text{C}$  e responde muito bem na região de  $40^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ . Medidas fotopiroelétricas indicam que a sensibilidade do sensor é inversamente proporcional à espessura da amostra e decresce com o inverso da frequência da radiação incidente.

O sensor de pressão mostrou-se extremamente confiável, reproduzindo muito bem todas as medidas efetuadas. O sensor foi testado no range de 0 - 0,8 atm por ser a faixa de trabalho dos tensiômetros. O sensor desenvolvido apresentou uma característica muito importante, que é a independência da espessura da amostra e a não deformação permanente da mesma, evitando histereses.

A concordância das curvas obtidas com o novo sensor e com o manômetro convencional indicam a viabilidade do novo sistema de detecção de umidade de solo. Este sistema possibilita a completa automatização do sistema de irrigação e pode contribuir significativamente com o desenvolvimento da agricultura irrigada.

A sensibilidade apresentada pelo sensor ( $1\text{mV}/\text{mmHg}$ ) permite divagar sobre a possibilidade de seu uso em outros ranges de pressão e, portanto, em outras áreas de aplicação.



## VII - Sugestões para Trabalhos Futuros

01) Wada, Y. - Piezoelectricity and Pyroelectricity in Electronic properties of polymers.

Para dar continuidade ao desenvolvimento de sensores, utilizando os compósitos piezo e piroelétricos PU/PZT, propõe-se alguns estudos que poderão contribuir para o melhor entendimento do assunto e atingir o objetivo final que é, sem dúvida, a obtenção de um material de alta qualidade, fácil preparo e custo reduzido.

03) Das-Gupta, D. K. - Ferroelectrics - 115, 100 (1991).

Propõe-se:

04) Wada, Y. - Ferroelectrics - 17, 163 (1984).

1) Incluir outro componente na mistura, na tentativa de melhorar a polarização da amostra. Por exemplo, pode-se incluir um pó semiconductor ou um polímero condutor, para estabelecer um caminho elétrico contínuo entre os grãos de cerâmica PZT, imersos na matriz isolante, aumentando o campo interno de polarização. *Materials Chem Phys - 013, 341 (1992)*

2) Modificar a matriz polimérica, quanto ao fator de acoplamento, no sentido de aproximar as constantes dielétricas dos materiais. Não se pode perder de vista a importância do acoplamento do compósito com o meio no qual será utilizado como sensor. (água no caso de sonar e hidrofone).

3) Utilizar outros polímeros e outras cerâmicas procurando incrementar as atividades piezo e piroelétricas. *(1998)*

4) Desenvolver sensores para utilização na área médica. *J Phys Chem - 1978*

Das-Gupta, D. K. and Abduvali, J. - Ferroelectrics - 10, 217 (1985)

02) Tawakoli, H., Ayvazian, S. and Nakzyn, C. - Jpn J Appl Phys - 24, suppl 2, 20 (1985)



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01) Wada, Y. - Piezoelectricity and Pyroelectricity in: Electronic properties of polymers - eds. J. Mort and G. Pfister - pg. 109 - 159 - Wiley - New York (1982).
- 02) Kawai, H. - Jpn. J. Appl. Phys. - 8, 975 (1969).
- 03) Das-Gupta, D. K. - Ferroelectrics - 118, 165 (1991).
- 04) Wada, Y. - Ferroelectrics - 57, 343 (1984).
- 05) Dias, C. J. and Das-Gupta, D. K. - Key Engineering Materials - vols. 92 - 93, 217 (1994).
- 06) Nalwa, H. S. - Res. Macromol. Chem. Phys. - C13, 341 (1992).
- 07) Safari, A. - J. Phys. III - 4, 1129 (1994).
- 08) Sripada, S.; Unsworth, J. and Krishnamurty, M. - Mat. Res. Bull. - 31 (6), 731 (1996).
- 09) Cui, C.; Baughman, R. H.; Iqbal, Z.; Dazmar, T. and Dahlstrom, D. - Sensors and Actuators A - 65, 75 (1998).
- 10) Furukawa, T.; Fujino, K. and Fukada, E. - Jpn. J. Appl. Phys. - 15, 2119 (1976).
- 11) Das-Gupta, D. K. and Abdullah, J. - Ferroelectrics - 87, 213 (1988).
- 12) Takeuchi, H.; Jyomura, S. and Nakaya, C. - Jpn. J. Appl. Phys. - 24 (suppl. 2), 36 (1985).



- 24) Sapoda, S.; Unsworth, J. and Krishnamurti, M. - Materials Research
- 13) Furukawa, T. - IEEE Trans. Electr. Insul. - 24, 375 (1989).
- 14) Das-Gupta, D. K. - Ferroelectrics - 118, 165 (1991).
- 15) Clegg, W. W.; Jenkins, D. F. L. and Cunningham, M. J. - Sensors and Actuators A - 58, 173 (1997).
- 16) Ramazanov, M. A. and Panakhova, Z. G. - Instruments and Experimental Techniques - vol. 40, nº 5, 708 (1997).
- 17) Han, K.; Safari, A. and Riman, R. E. - J. Am. Ceram. Soc. - 74, 1699 (1994).
- 18) Dias, C. J. and Das-Gupta, D. K. - Ferroelectrics - vol. 157, 405 (1994).
- 19) Prasad, G.; Kumar, G. S.; Bhimasankaran, T. and Suryanarayana, S. V. - Ferroelectrics - 19, 45 (1995).
- 20) Chen, Y.; Chan, H. L. W. and Choy, C. L. - Thin Solid Films - 323, 270 (1998).
- 21) SA-Gong, G.; Safari, A.; Jang, S. J. and Newnham, R. E. - Ferroelectrics Letters - vol. 5, 131 (1986).
- 22) Tsugal, M.; Bessho, M.; Araki, T.; Ohishi, M. and Sasekura, T. - SAE (Society of Automotive Engineers) Transactions - 903, 41 (1992).
- 23) Shiozaki, M.; Kamiya, S.; Kuroyanagi, M.; Matsui, K. and Kizu, R. - SAE Transactions - vol. 100, 884 (1991).



- 24) Sripada, S.; Unsworth, J. and Krishnamurty, M. - Materials Research Bulletin - vol. 31 (6), 731 (1996).
- 25) Gururaja, T. R.; Schulze, W. A.; Cross, L. E. and Newnham, R. E. - IEEE Trans. On Sonics and Ultrasonics - SU-32, 499 (1985).
- 26) Mort, J. and Pfister, G. - Electronic properties of polymers - Wiley - New York (1982).
- 27) Richerson, D. W. - Modern Ceramic Engineering Properties, Processing and use in Design - Marcel Dekker Inc. (1982).
- 28) Kingery, W. D. - Introduction to Ceramics - Wiley - Interscience Publ. (1960).
- 29) Cady, W. G. - Piezoelectricity - McGraw-Hill - New York (1946).
- 30) Das-Gupta, D. K. - Ferroelectrics - vol. 118, 165 (1991).
- 31) Yamada, T.; Ueda, T. and Kitayama, T. - J. Appl. Phys. - 53 (6), 4328 (1982).
- 32) Callen, H. B. - Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics - 2ª ed. - John Wiley & Sons - Canadá (1985).
- 33) Reichardt, K. - Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera - 4ª ed. - Fundação Cargil - Campinas (SP) (1985).
- 34) Van Genuchten, M. - Soil Sci. Soc. Am. J. - 44, 892 (1980).
- 35) Philip, J. R. - J. Geophys. Res. - 69, 1553 (1964).



- 36) Topp, G. C. and Miller, E. E. - Soil Sci. Soc. Am. Proc. - 30, 156 (1966).
- 37) Topp, G. C. - Soil Sci. Soc. Am. Proc. - 33, 645 (1969).
- 38) Villa Nova, M. S.; Villa Nova, N. A.; Oliveira, A. S. and Reichardt, K. - Soil Technology - 5, 283 (1992).
- 39) artigo do B. Gross
- 40) Zimmerman, R. L. - J. Bioelectricity - vol. 1 (2), 265 (1982).
- 41) Zimmerman, R. L.; Suchicital, C. and Fukada, E. - J. Appl. Polym. Sci. - 19, 1373 (1975).
- 42) Das-Gupta, D. K. - Ferroelectrics - vol. 118, 165 (1991).
- 43) Porter, S. G. - Ferroelectrics - vol. 33, 193 (1981).
- 44) Shibatta-Kagesawa, S. T. - Dissertação de Mestrado - UNESP Ilha Solteira (SP) (1997).
- 45) Fernandes, S. H. - Dissertação de Mestrado - UNESP Ilha Solteira (SP) (1998).
- 46) Das-Gupta, D. K. and Abdullah, M. J. - Ferroelectrics - vol. 87, 213 (1988).
- 47) Kanda, D. H. F.; Nagashima, H. N.; Malmonge, J. A.; Sakamoto, W. K. and Chierice, G. - submetido ao J. Mat. Sci. (1999).
- 48) Sakamoto, W. K.; Shibatta-Kagesawa, S.; Kanda, D. H. F. and Das-Gupta, D. K. - J. Mat. Sci. - 33, 3325 (1998).



49) Furukawa, T.; Fujino, K. and Fukada, E. - Jpn. J. Appl. Phys. - 15 (11) 2119 (1976).

50) Sakamoto, W. K.; Shibatta-Kagesawa, S. and Melo, W. L. B. - a ser publicado - Sensors and Actuators A (1999).

51) Sakamoto, W. K.; Fernandes, S. H.; Kanda, D. H. F. and Chierice, G. - SBPN Scientific Journal - vol. 2 (2), 67 (1998).





1210001090

