



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE
UMIDADE DE SOLO DE CERÂMICAS POROSAS DE TiO_2-ZrO_2
DOPADOS COM NIÓBIA**

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

Geraldo Pinto Britto Filho (EEL-USP/INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: geraldo@las.inpe.br

Dr^a. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, Orientadora)
E-mail: maria@las.inpe.br

Dr. Rodrigo de Matos Oliveira (LAS/CTE/INPE, Coorientador)
E-Mail: rodmatos@las.inpe.br

INPE

São José dos Campos

Julho de 2010

INPE – Laboratório associado de sensores e materiais – LAS, Centro de Tecnologias Especiais – CTE.

CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$
DOPADAS COM NIÓBIA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
SENSORES DE UMIDADE DE SOLO.

Autor: Geraldo Pinto Britto Filho

Iniciação Científica na área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientado pela Dr^a. Maria do Carmo de Andrade Nono e Co-orientado pelo Doutorando Rodrigo de Matos Oliveira.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por toda luz me dada fazendo com que meu caminho seja sempre iluminado.

A minha família, por sempre ser meu porto seguro.

A Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono, pela oportunidade dada ao meu desenvolvimento profissional, ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Centro de Tecnologias Espaciais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a meus companheiros de laboratório, por compartilhar comigo sua valorosa sabedoria e a todos meus amigos.

RESUMO

O Grupo de Pesquisas em Ciência e Engenharia de Superfícies de Sólidos e de Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas (Grupo SUCERA) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE há mais de dez anos vem pesquisando sobre sensores ambientais durante esse tempo tem obtido grandes avanços na área de forma que inúmeros projetos tem sido desenvolvidos e estudados. Em etapas anteriores do projeto (2007 a 2009), as pastilhas cerâmicas foram confeccionadas e suas microestruturas foram analisadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de difração de raios X (DRX). O atual projeto tem como propósito melhorar a sensibilidade das cerâmicas sensoras investigando a utilização de titânia na forma cristalina rutilo controlando a porosidade através da temperatura e pressão de compactação e novamente efetuando um estudo de sua resposta quando dopados com diferentes quantidades de nióbia.

ÍNDICE

Lista de figuras	6
CAPÍTULO 1	7
Introdução.....	7
1.1 ELEMENTOS SENSORES CERÂMICOS DE UMIDADE DE SOLO.....	7
1.2. OBJETIVOS	7
CAPÍTULO 2	8
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
2.1. MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS CERÂMICAS SENSORAS DE UMIDADE.....	8
2.2. RELAÇÃO ENTRE POROSIDADE E INTERAÇÃO COM A ÁGUA.....	9
2.3 INFLUÊNCIA DO Nb_2O_5 NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL CERÂMICO.....	9
2.4 CARACTERÍSTICAS DO TiO_2	10
CAPÍTULO 3	12
MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1. PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS CERÂMICAS	13
3.2. ENCAPSULAMENTO DOS ELEMENTOS SENSORES DOPADOS COM NIÓBIA.....	14
3.3. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS ELEMENTOS SENSORES.....	15
CAPÍTULO 4	17
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
4.1. MEDIDAS ELÉTRICAS OBTIDAS PELA PONTE RLC.....	17
CAPÍTULO 5	20
CONCLUSÃO.....	20
CAPÍTULO 6	21
Referências bibliográficas	21

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1: Mecanismo da entrada de água nos poros em função do raio do poro.....9
- FIGURA 2: Estruturas cristalinas do TiO_2 nas fases anatásio (a) e rútilio (b).....11
- FIGURA 3: Pastilha com filme de prata depositado em ambos os lados e com fios de estanho fixados.....13
- FIGURA 4 : Os elementos sensores cerâmicos de umidade de solo encapsulados com resina epóxi15
- FIGURA 5: a) Amostra de solo utilizada nas caracterizações elétricas dos elementos sensores cerâmicos e b) Procedimento experimental utilizado nas caracterizações elétricas dos elementos sensores cerâmicos.....16
- FIGURA 6: Gráfico das variações da capacitância em função dos teores de água no solo dos elementos sensores dopados com a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 10, g) 15 e h) 20 % de nióbia.....18
- FIGURA 7: Gráfico das variações da capacitância em função dos teores de água no solo dos elementos sensores de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ rútilio sinterizados nas temperaturas de a) 1000, b) 1100 e c) 1200 °C.....19

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. ELEMENTOS SENSORES CERÂMICOS DE UMIDADE DE SOLO

O desenvolvimento de técnicas para confecção do sensor, com embasamento na literatura e em artigos científicos, nos fornece condições de controle do aspecto microestrutural bem como o dimensionamento de poros da cerâmica e influencia do dopante, fatores que tem direta influência na área superficial específica e sensibilidade do material cerâmico.

As cerâmicas sensoras de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ foram dopadas com 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 e 20% de Nb_2O_5 e as medidas de seus parâmetros elétricos foram avaliados. Um estudo foi realizado para verificar se a utilização de titânia na fase rutilio como pó inicial possui algum tipo de influencia nos aspectos do sensor desenvolvido.

1.2. OBJETIVOS

- Caracterizar cerâmicas porosas de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopadas com porcentagens de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 e 20% de nióbia através de medições de sua condutividade elétrica quando imersas no solo com diferentes teores de água e;
- Relacionar os valores de condutividade elétrica das cerâmicas de zircônia e titânia rutilio com a porosidade obtida em diferentes temperaturas de sinterização.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS CERÂMICAS SENSORAS DE UMIDADE

Sensores de umidade normalmente são constituídos por materiais que tem seus parâmetros elétricos alterados em função da quantidade de água do meio

Os mecanismos de sensibilidade nos sensores de umidade ocorre com o decréscimo da impedância do material e aumento da capacitância, conforme se aumenta o teor de água no solo. Íons e elétrons, individual ou juntamente, são responsáveis pelo transporte de carga no interior. As propriedades dielétricas do material cerâmico estão intimamente associadas com a estrutura dos cristais.[1]

Os sensores de cerâmicas contêm dois tipos de mecanismos de adsorção de água: a adsorção química e a adsorção física. A natureza do material cerâmico e do mecanismo de adsorção de água (que ocorre inicialmente com a dissociação inicial da água, adsorvendo quimicamente o grupo Hidroxila) são fatores que irão determinar os tipos de alterações nos parâmetros elétricos do elemento sensor. A influência das interações como a que ocorre nos contornos de grão é de grande importância; o transporte elétrico no volume também representa um papel significativo no comportamento dielétrico do óxido e a sua reatividade.

A natureza do transporte elétrico é determinada pela espessura da camada adsorvida de água nos poros, quando começa a ocorrer a condensação de água nos poros da cerâmica ocorre o transporte eletrolítico que caracteriza-se pelo salto de prótons entre moléculas de água da camada fisissorvida. Este é um processo onde a energia necessária para que haja condução elétrica é menor já que esse mecanismo de transporte é energeticamente favorável em água líquida

2.2. RELAÇÃO ENTRE POROSIDADE E INTERAÇÃO COM A ÁGUA

Como já citado em relatórios anteriores é de extremo interesse e necessário termos o controle microestrutural da cerâmica utilizada como sensores de umidade isso porque a interação entre as moléculas de água e a superfície cerâmica deve acontecer de maneira com se possa promover os mecanismos de absorção, adsorção e posterior dessorção.

Para ocorrer a adsorção a cerâmica deve possuir condições microestruturais que favoreçam inicialmente a absorção que está intimamente ligada com a distribuição e diâmetro dos poros da superfície cerâmica.

Na Figura 1 é mostrado o mecanismo com que a água penetra na cerâmica em função do raio do poro.

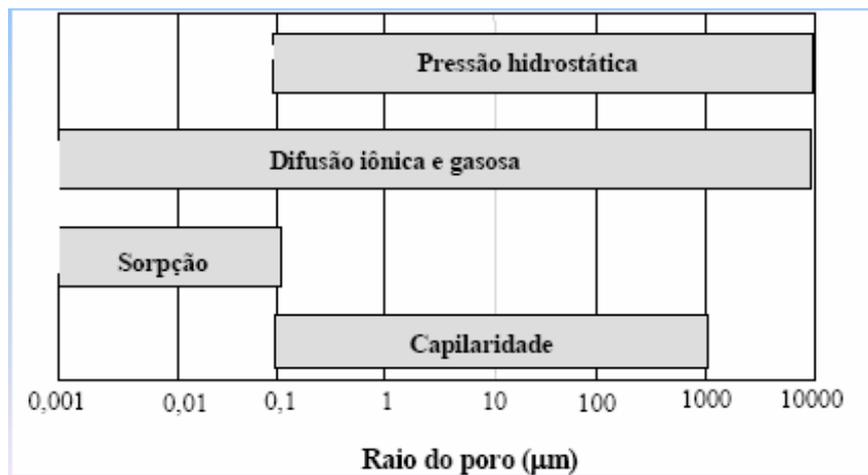


FIGURA 1. Mecanismo da entrada de água nos poros em função do raio do poro.

2.3 INFLUÊNCIA DO Nb_2O_5 NAS PROPRIEDADES DO MATERIAL CERÂMICO

O dopante Nb^{5+} ao substituir o Ti^{4+} na estrutura cristalina provoca uma distorção na rede cristalina devido à diferença no tamanho de seu raio atômico e isso causará efeitos na constante dielétrica do material isso faz com que a estrutura

não seja homogênea e faz com que o cristal tenha uma estrutura distorcida. A estrutura química não-homogênea é produzida pela difusibilidade do Nb e assim as propriedades elétricas também estão relacionadas com essa difusibilidade [2]. Além disso, a adição de Nb₂O₅ tem uma pequena influencia na promoção da sinterabilidade e esta pode ser considerada melhorada e também tem um efeito positivo no aumento da dureza do material [3].

A difusão do nióbio na rede cristalina do TiO₂ aumenta a concentração de elétrons e vacâncias de Ti que conferem ao material um comportamento de semicondutor [4].

A inserção de átomos com tamanhos diferentes causa um aumento nos níveis de energia do “*band gap*” aumentando, conseqüentemente, a condutividade [5].

2.4 CARACTERÍSTICAS DO TiO₂

O dióxido de titânio é um material cerâmico comumente conhecido como titânia e possui duas fases cristalográficas mais comuns: o anatásio e o rutilio (Figura 2). Vários estudos sobre a transformação anatásio-rutilio têm sido discutidos, essa é uma transformação de uma fase metaestável para uma fase estável, e sendo dessa forma não existe uma real temperatura de transformação de fase como a que existe associada a uma transformação reversível em equilíbrio.

A temperatura na qual essa transformação ocorre depende de muitos fatores: impurezas presentes no pó, método de preparação, tamanho de partícula, área superficial do pó, etc. Dados experimentais de temperatura de transição anatásio-rutilio variam de 400 a 1200°C, no entanto é comum aceitar de modo geral que essa transição ocorra na temperatura de 850°C. O rutilio é a fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente, enquanto o anatásio prevalece metaestavelmente por razões cinéticas.

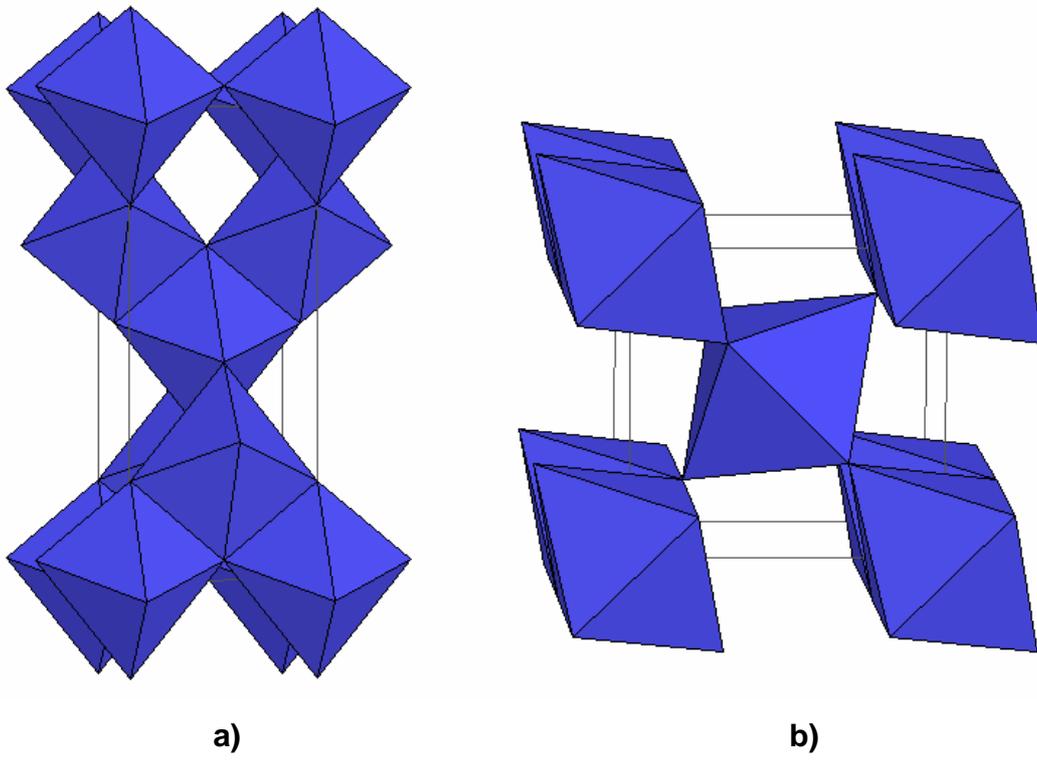


FIGURA 2. Estruturas cristalinas do TiO₂ nas fases a) anatásio e b) rutilio.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados na caracterização das cerâmicas porosas de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopadas, com porcentagens controladas de nióbia, através de medições de sua condutividade elétrica, quando imersas no solo com diferentes quantidades de umidade são os seguintes:

- Pastilhas cerâmicas de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopadas com 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 e 20% (%m/m) de nióbia e sinterizadas em 1100 °C que foram previamente analisadas por MEV e DRX.
- Serra circular
- Cola de prata
- Fio de estanho
- Resina polimérica
- Microcomputador ligado a uma ponte RLC

Para o estudo complementar com a fase rutílio da titânia utilizou-se:

- Pós iniciais de TiO_2 (rutílio) e ZrO_2 (matérias primas)
- Moinho de bolas
- Prensa uniaxial
- Forno para sinterização
- Cola de prata
- Fio de estanho
- Microcomputador ligado a uma ponte RLC

3.1. PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS CERÂMICAS

Pegou-se uma amostra referente a cada porcentagem de dopante (já confeccionadas em trabalho anterior) onde se efetuou uma limpeza manual com pincel de pêlo para que fossem retiradas eventuais sujeiras presentes. Após isso se utilizou uma serra circular para que cada pastilha fosse serrada em seu diâmetro, obtendo-se assim semicírculos.

Após essa etapa, em ambas as faces de cada semicírculo cerâmico foi colocada uma fina camada de cola prata para que desse modo fossem criadas duas placas condutoras paralelas separadas pela cerâmica que tem a função do dielétrico do capacitor gerado, conforme verificadas na Figura 3.

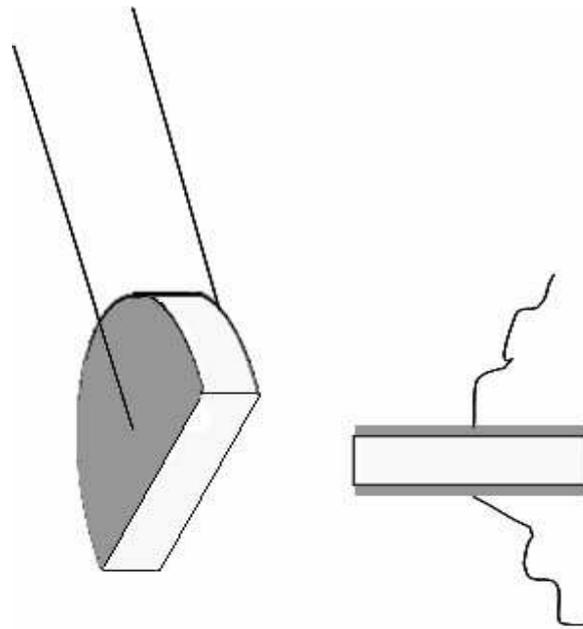


FIGURA 3. Pastilha com fina camada de cola de prata em ambos os lados e com fios de estanho fixados.

Os pós de ZrO_2 e TiO_2 (rutílio) foram misturados, em suspensão alcoólica, em moinho centrífugo. Após a mistura ser seca em estufa o material foi prensado, em prensa uniaxial, a uma pressão de 100 MPa em matriz de aço na forma de pastilhas. As pastilhas prensadas foram sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C por 2 horas. Após essa etapa essas pastilhas foram serradas e em cada semicírculo formado foi colocada uma fina camada de cola prata em suas faces opostas para que desse modo fossem criadas duas placas condutoras paralelas separadas pela cerâmica que tem a função do dielétrico do capacitor gerado. Em seguida foi fixado, nas faces do capacitor criado, fios de estanho da mesma maneira como anteriormente foi feito.

3.2 ENCAPSULAMENTO DOS ELEMENTOS SENSORES DOPADOS COM NIÓBIA

Após a etapa anterior o elemento sensor foi isolado por resina polimérica (Figura 4). Esta se apresentou excelente para tal propósito já que possui alta constante de isolamento, além de elevada resistência tanto mecânica quanto ao ataque químico proveniente do meio agressivo onde será aplicada.

A resina juntamente com seu catalisador e o sistema “fio-capacitor” foram então inseridos em um molde metálico onde após 24 horas foram retirados.



Figura 4. Os elementos sensores cerâmicos de umidade de solo encapsulados com resina epóxi.

Houve extrema cautela nessa fase, já que é necessário que apenas a cerâmica esteja em contato com o solo em que se deseja mensurar o teor de água ali contido, além disso, em hipótese alguma pode ocorrer o curto circuito entre os fios dentro da resina.

3.3.CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS ELEMENTOS SENSORES

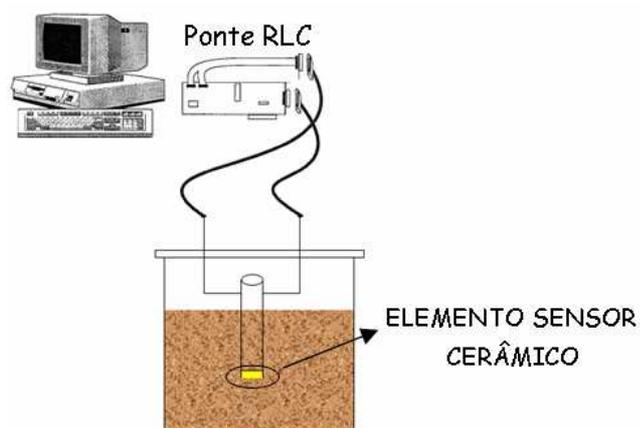
A amostra de solo em que se efetuaram as caracterizações elétricas foi colocada em um béquer com volume de 2 litros que então foi colocado em estufa na temperatura de 110 °C até que não houvesse mais variação de sua massa (Figura 5a). Ao solo seco foram sendo adicionadas alíquotas de água até que o solo atingisse sua saturação, ou seja, todos os espaços vazios entre as partículas constituintes do solo estivessem ocupados por água

A cada ciclo de medidas 30 pontos foram medidos em cada um dos sensores com o auxílio de uma ponte RLC. Cada ponto plotado no gráfico

corresponde à média desses trinta pontos naquele ciclo sendo determinado que o parâmetro elétrico analisado fosse o valor da capacitância (Figura 5b).



a)



b)

FIGURA 5. a) Amostra de solo utilizada nas caracterizações elétricas dos elementos sensores cerâmicos e b) Procedimento experimental utilizado nas caracterizações elétricas dos elementos sensores cerâmicos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tanto para as cerâmicas dopadas com nióbia quanto para as cerâmicas de ZrO_2-TiO_2 (rutílio) foram medidos 30 pontos em cada um dos sensores com o auxílio de uma ponte RLC e a média desses pontos foi plotada no gráfico sendo determinado que o parâmetro elétrico analisado fosse o valor da capacitância em função da quantidade de água no solo.

4.1. Medidas elétricas obtidas pela ponte RLC

Os sensores nos quais foi adicionado a nióbia, comportaram-se de forma bem distinta umas das outras, praticamente todas possuem uma região de linearidade compreendida entre aproximadamente 3 e 20% de teor de água no solo (Figura 6). No entanto, o elemento sensor dopado com 20% de nióbia apresentou melhor ajuste linear em toda a faixa, que é o que realmente se adequa ao objetivo proposto (Figura 6h). Nos sensores dopados com 2 e 3% de Nb_2O_5 observou-se que os pontos correspondentes aos valores de capacitância ficaram muito dispersos (Figuras 6b e 6c). Este comportamento pode estar associado ao fato da adsorção de umidade pela cerâmica não ter alcançado a estabilidade. Neste caso, um tempo maior de permanência do sensor cerâmico imerso no solo poderá estabilizar a adsorção de água pela cerâmica. Agora, no elemento sensor cerâmico de ZrO_2-TiO_2 com adição de 4 % de Nb_2O_5 (Figura 6d), a curva de capacitância apresentou maiores variações de aproximadamente 0 até cerca de 13 % de água no solo e, a partir daí, observou-se uma pequena variação até a saturação da amostra de solo.

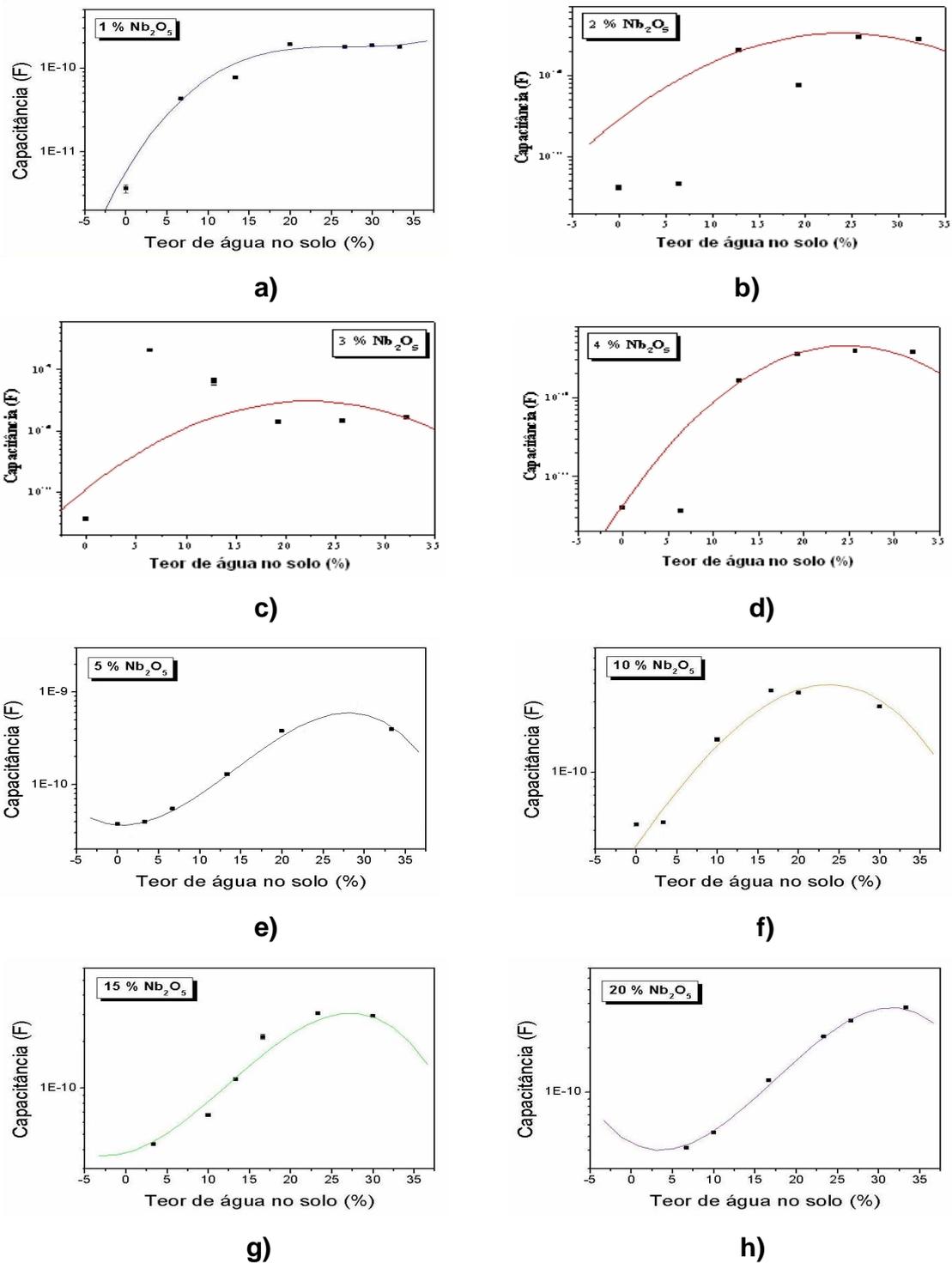


Figura 6. Gráfico das variações da capacitância em função dos teores de água no solo dos elementos sensores dopados com a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 10, g) 15 e h) 20 % de nióbia.

De acordo com as curvas apresentadas na Figura 7, os elementos sensores cerâmicos de ZrO_2-TiO_2 , sinterizados em 1000, 1100 e 1200 °C, respondem eletricamente ao estímulo do meio (com conteúdos específicos de água na amostra de solo, em questão, até a quantidade de saturação). Observa-se que as curvas de capacitância apresentam maiores variações em relação ao conteúdo de água no solo de aproximadamente 0 até cerca de 13 %, para todos os elementos sensores cerâmicos em estudo. A partir daí, verifica-se uma pequena variação nos valores de capacitância até a saturação da amostra de solo. Este comportamento pode estar relacionado à adsorção de espécies iônicas provenientes do solo.

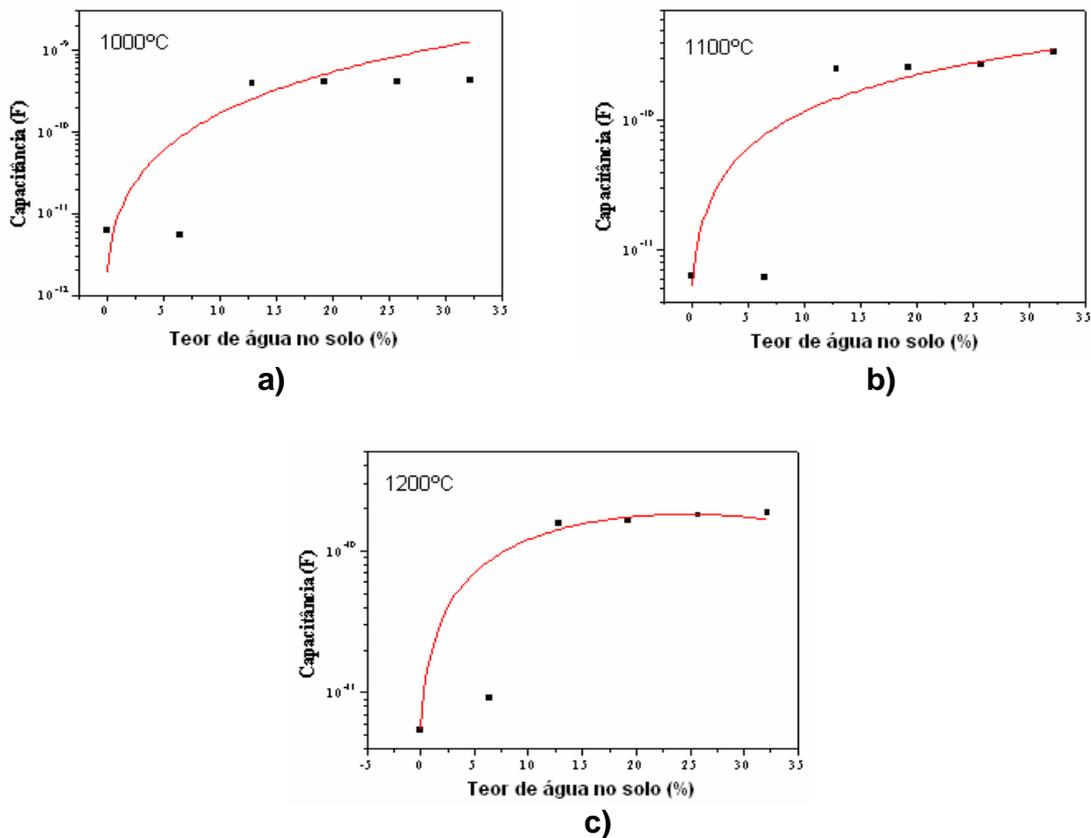


FIGURA 7. Gráfico das variações da capacitância em função dos teores de água no solo dos elementos sensores de ZrO_2-TiO_2 rutilio sinterizados nas temperaturas de a) 1000, b) 1100 e c) 1200 °C.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

- Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que o processamento cerâmico tradicional (ou convencional), empregado para a confecção das cerâmicas porosas sensoras de umidade de solo, mostrou ser prático e eficaz para esta aplicação.
- O elemento sensor com 20 % de adição de nióbia apresentou o melhor ajuste linear em toda a faixa de umidade do solo.
- Os elementos sensores cerâmicos confeccionados a partir de ZrO_2 e TiO_2 rutilo, na proporção de 1:1 (em peso) e sinterizados nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, não apresentaram estabilidade nas caracterizações elétricas. Portanto, novos ensaios deverão ser realizados com tempo maior de permanência do sensor cerâmico imerso no solo.
- De modo geral, os elementos sensores cerâmicos estudados neste trabalho responderam eletricamente a variação da umidade do solo. Porém, futuras investigações sobre a adsorção irreversível na superfície dos poros da cerâmica serão necessárias.

CAPÍTULO 6

Referências bibliográficas

- [1] KURANAGA, C. *Pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas para aplicação como sensores de umidade ambiente*. 1999. Relatório de bolsa (DTI/CNPq) – Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.
- [2] Wen Li, Jianquan Qi, Yangli Wang, Longtu Li, Zhilun Gui; “*Doping Behaviors of Nb₂O₅ and Co₂O₃ in temperature stable BaTiO₃-based ceramics*”. China, 2002.
- [3] X.H. Jin, L. Gao, Y.R. Chen, Q.M. Yuan; “*Effects of Nb₂O₅ addition on the sinterability, microstructure and mechanical behavior of ZTM-Al₂O₃D*”. China, 2000
- [4] C.P. Li, J.F. Wang, W.B. Su, H.C. Chen, Y.J. Wang, D.X. Zhuang; “*Effect of sinter temperature on the electrical properties of TiO₂-based capacitor-varistors*”. China, 2002
- [5] Adriane V. Rosário, Ernesto C. Pereira; “*Lithium insertion in TiO₂ doped Nb₂O₅ electrochromic thin films*” Brazil, 2001