



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

## **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE UMIDADE DE SOLO DE CERÂMICAS POROSAS DE TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 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<sup>a</sup>. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, Orientadora)  
E-mail: maria@las.inpe.br

Doutorando Rodrigo de Matos Oliveira (LAS/CTE/INPE, Coorientador)

**INPE**

**São José dos Campos**

**Julho de 2009**

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<sup>a</sup>. Maria do Carmo de Andrade Nono e Co-orientado pelo Doutorando Rodrigo de Matos Oliveira.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por todas as conquistas por mim alcançadas nas quais sem Ele nada seria possível.

A minha família, por todo apoio, na qual me permitiu crescer intelectualmente.

A Dr<sup>a</sup> 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, muitos que apesar da distancia sempre me ajudaram com palavras de conforto, amizade e incentivo.

## 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. No relatório anterior, "Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE)", referente ao período 2007/2008, as pastilhas cerâmicas foram confeccionadas e, posteriormente, analisadas microestruturalmente através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). O projeto atual tem como propósito refinar os dados, obtidos anteriormente, através da variação da composição cerâmica nos intervalos em que as medições se apresentaram de forma positiva.

Além disso, um estudo complementar para avaliar a influencia da pressão de compactação e temperatura de sinterização na formação, distribuição e tamanho dos poros foi realizado, para que assim não só a composição correta seja obtida e sim todos os parâmetros na confecção do elemento sensor.

## ÍNDICE

Lista de figuras .....	6
CAPÍTULO 1 .....	7
Introdução.....	7
1.1 Sensores de umidade .....	7
1.2. Objetivos específicos.....	7
CAPÍTULO 2 .....	8
Fundamentação teórica.....	8
2.1. Mecanismos de adsorção de água e condutividade elétrica nas Cerâmicas de sensoras umidade.....	8
2.2. Relação entre porosidade e interação com a água.....	9
CAPÍTULO 3 .....	10
Materiais e métodos .....	10
3.1. Preparação das pastilhas.....	11
3.2. Encapsulamento do capacitor.....	12
3.3. Medidas .....	13
CAPÍTULO 4.....	15
Resultados e discussão.....	15
4.1. Medidas elétricas obtidas pela ponte RLC.....	15
CAPÍTULO 5.....	17
CONCLUSÃO.....	17
CAPÍTULO 6.....	18
Referências bibliográficas .....	18

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Mecanismo da entrada de água nos poros em função do raio do poro.....	9
FIGURA 2: Pastilha com filme de ouro depositado em ambos os lados e com fios de estanho soldados.....	11
FIGURA 3 : Sensor de umidade de solo .....	12
FIGURA 4: Sensores e solo onde foram efetuadas as medidas.....	13
FIGURA 5: Câmara climática onde foram realizadas as medidas.....	14
FIGURA 6: Gráfico da capacitância dos sensores dopados com 2, 3 e 4% de nióbia sinterizados em 1100°C.....	15
FIGURA 7: Sensores cerâmicos compactados em 75 Mpa .....	16
FIGURA 8: Sensores cerâmicos compactados em 100 Mpa .....	16
FIGURA 9: Sensores cerâmicos compactados em 125 Mpa .....	16

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1. Sensores de umidade

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, fatores que tem direta influência na área superficial específica do material que é o sítio ativo das interações entre a superfície cerâmica e a água.

As cerâmicas sensoras de  $TiO_2-Nb_2O_5$  anteriormente confeccionadas apresentaram bons resultados para composições onde foram adicionados 1 e 5% de nióbia. Com base nesses resultados novos sensores foram confeccionados, dessa vez com porcentagens de 2, 3 e 4 % de nióbia, a fim de se investigar o intervalo entre as composições que se apresentaram satisfatórias.

Foi também implementado um estudo paralelo para avaliar a influência da quantidade, distribuição e tamanhos dos poros nas medidas elétricas, para esse estudo foram confeccionadas cerâmicas de zircônia e titânia sem a adição de quantidade alguma de dopante.

### 1.2. Objetivos específicos:

- Caracterizar cerâmicas porosas de  $TiO_2-ZrO_2$  dopadas com porcentagens de 2, 3 e 4% de nióbia através de medições de sua condutividade elétrica quando imersas no solo com diferentes teores de água em ambiente controlado e;
- Relacionar os valores de condutividade elétrica das cerâmicas de zircônia e titânia com a porosidade obtida em diferentes pressões de compactação e 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 [8, 9].

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.

Abaixo é mostrado o mecanismo com que a água penetra na cerâmica em função do raio do poro:

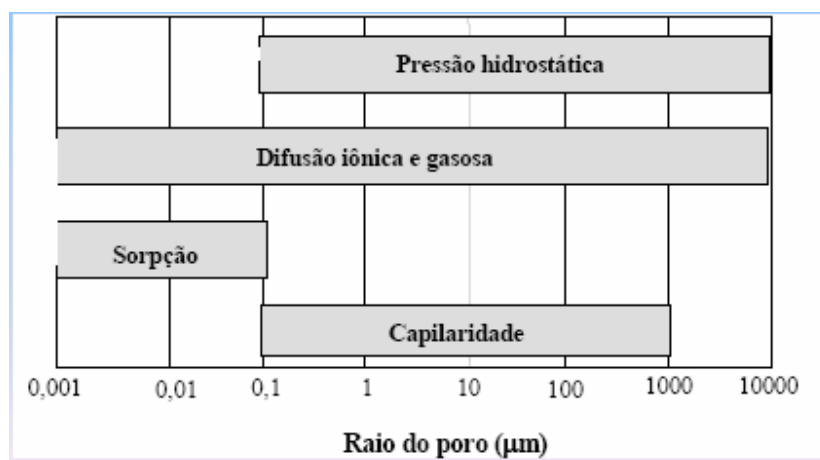


FIGURA 1. Mecanismo da entrada de água nos poros em função do raio do poro

## 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, em uma câmara climática, quando imersas no solo com diferentes quantidades de umidade são os seguintes:

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

Para o estudo complementar os materiais utilizados foram os seguintes:

- Pós iniciais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$
- Moinho de bolas
- Prensa uniaxial
- Forno para sinterização
- Cola de prata
- Fio de estanho
- Câmara climática
- Microcomputador ligado a uma ponte RLC

### 3.1. Preparação das pastilhas

Pegou-se uma amostra referente a cada porcentagem de dopante 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 cada semicírculo cerâmico foi submetido à deposição de uma camada nanométrica de ouro em ambas as faces, por sputtering 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 soldado com o auxílio de cola de prata, nas faces do capacitor criado, fios de estanho como ilustrado na figura abaixo:

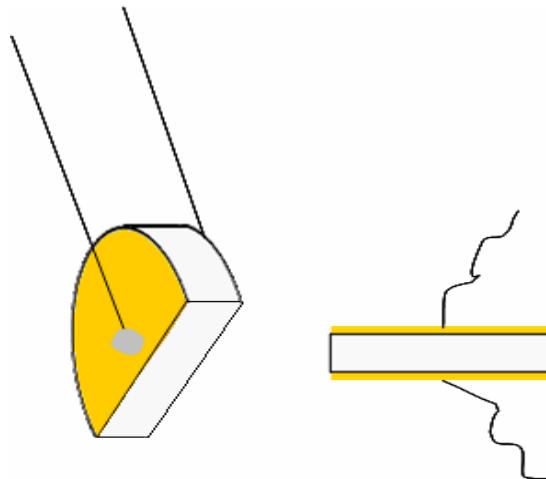


Figura 2. Pastilha com filme de ouro depositado em ambos os lados e com fios de estanho soldados.

No caso das pastilhas do estudo complementar os elementos cerâmicos de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  foram sintetizados a partir da mistura de 50% em massa de  $ZrO_2$  e 50% em massa de  $TiO_2$ . Os pós foram misturados, em suspensão alcoólica, em moinho centrífugo. Após a mistura ser seca em estufa o material foi prensado, em prensa

uniaxial, a pressões de 75, 100 e 125 MPa em matriz de aço na forma de pastilhas. As pastilhas foram sinterizadas em temperaturas de 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C por 3 horas. Após essa etapa na pastilha cerâmica foi, em suas faces opostas, depositada uma fina camada de ouro 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 soldado com o auxílio de cola de prata, 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. Esta apresentou-se 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 3. Sensor de umidade de solo.

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. Medidas

- Dos sensores dopados com nióbia

O solo em que se efetuaram as medidas foi colocado em um béquer com volume de 2 litros que então foi colocado em estufa na temperatura de 120 °C até que não houvesse mais variação de sua massa, indicando assim que não havia teor de água algum na primeira medição.

O valor do grau de saturação do solo em questão foi previamente determinado, e esse valor foi dividido em 10 alíquotas sendo que na décima alíquota o solo encontraria-se totalmente saturado.

O sistema no béquer ( solo-sensores ) foi então colocado na câmara climática onde se estipulou uma temperatura de 40 °C e umidade relativa do ar de 90%. A cada ciclo de medidas 15 pontos foram medidos em cada um dos sensores com o auxílio de uma ponte RLC, sendo determinado que o parâmetro elétrico analisado fosse o valor da capacitância.

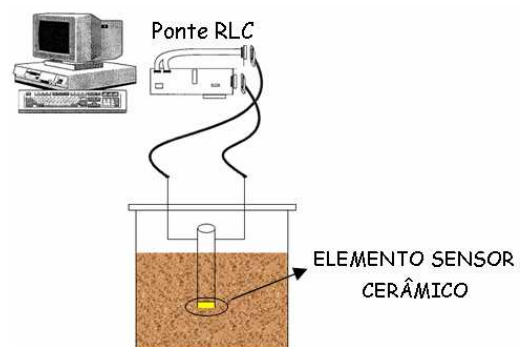


Figura 4 : Sensores e solo onde foram efetuadas as medidas

- Dos sensores do estudo paralelo

No caso desses sensores, por ser um estudo investigativo, não se serrou nem encapsulou-se os sensores além disso as medidas dos parâmetros elétricos foram efetuadas com a relação umidade relativa do ar no ambiente controlado da câmara climática.

Todos os elementos sensores, compactados e sinterizados nas diferentes pressões e temperaturas, foram submetidos a medições da variação da capacitância, com o auxílio da ponte RLC, dentro da câmara climática a uma temperatura de 25 °C e umidade relativa do ar variando de 35 a 98 %UR.



Figura 5 : Câmara climática onde foram realizadas as medidas

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tanto para as cerâmicas dopadas com nióbia quanto para as do estudo investigativo foram medidos 15 pontos em cada um dos sensores com o auxílio de uma ponte RLC, sendo determinado que o parâmetro elétrico analisado fosse o valor da capacitância.

#### 4.1. Medidas elétricas obtidas pela ponte RLC

Os sensores nos quais foi adicionado a nióbia, comportaram-se de forma totalmente inesperada já que com nenhuma porcentagem encontrou-se uma curva que realmente se adequasse ao objetivo proposto, apenas as curvas com adições de 2 e 4% de nióbia aproximaram-se, bem pouco, de um comportamento esperado mas apenas na faixa de teor de umidade que vai de 5 a 15% aproximadamente.

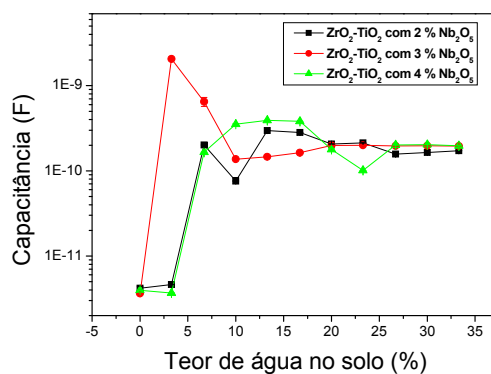


Figura 6. Gráfico da capacitância dos sensores dopados com 2, 3 e 4% de nióbia sinterizados em 1100°C.

Já os sensores utilizados na investigação microestrutural mostraram curvas excelentes em que apresentaram linearidade em toda a faixa de umidade sendo que as compactadas a uma pressão de 100 MPa mostraram-se mais sensíveis por possuírem maior coeficiente angular que as demais.

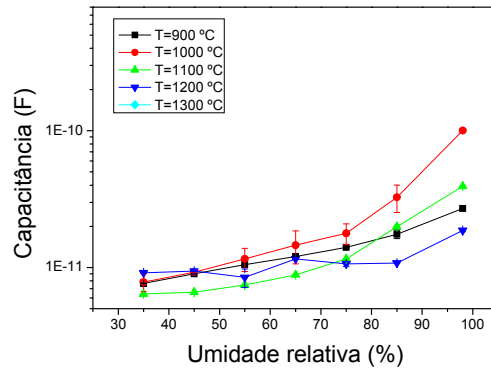


Figura 7: Sensores cerâmicos compactados em 75 MPa

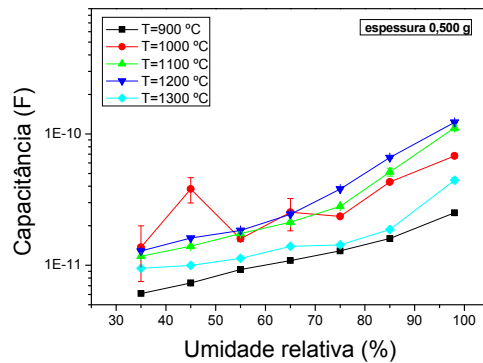


Figura 8: Sensores cerâmicos compactados em 100 MPa

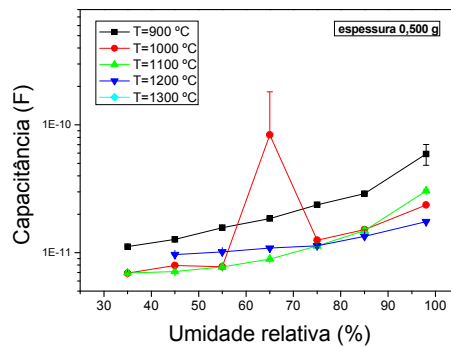


Figura 9: Sensores cerâmicos compactados em 125 MPa



## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO

Neste relatório foram apresentados os resultados das medidas de capacitância das amostras cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  dopadas com 2, 3 e 4% (% m/m) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e sinterizadas nas temperaturas de  $1100^\circ\text{C}$  em solo com diferentes teores de água.

De acordo com a análise do gráfico de caracterização elétrica obtidos, pode-se constatar que os materiais escolhidos para este projeto respondem quando existe uma variação de umidade do meio, no entanto, com base no gráfico obtido, a determinação do teor de umidade através dos valores de capacitância não é nada confiável já que não ocorre nenhuma constância nesses valores.

Já os sensores cerâmicos estudados paralelamente mostraram um comportamento excelente em todas as faixas de umidade no qual foram submetidos, mostrando que as compactadas em 100 MPa apresentaram maior sensibilidade independente da temperatura de sinterização nas quais os elementos sensores foram sinterizados.

## 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] D.A. Chang and T.Y. TSENG; “*Humidity-Sensitivity Characteristics of CaTiO<sub>3</sub> Porous Ceramics*”, J. Mater Sci. Letters, 9, 943, (1990);
  
- [3] D. Bicanic; “*Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*”, Spring-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1992);