



DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS COMO SENSORES DE UMIDADE AMBIENTE

R. M. Oliveira¹; M. C. A. Nono¹

1 - Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE.

Avenida dos Astronautas, 1758 – CEP. 12227-010 – Jardim da Granja, São José dos Campos-SP – Brasil.

Telefone: (12) 3208-6705. E-mail: rodmatos@las.inpe.br

RESUMO: A evolução acelerada na área de automação e de controle de parâmetros ambientais tem exigido esforços cada vez maiores no aprimoramento de novos materiais para serem aplicados como sistemas sensores mais confiáveis, versáteis e de menor custo. As propriedades químicas e físicas únicas dos materiais cerâmicos do tipo óxidos metálicos, aliadas à sua capacidade de adsorção superficial de moléculas de água os tornam excelentes candidatos para esta aplicação. Neste trabalho, busca-se investigar a capacidade de dispositivos sensores de cerâmicas porosas, desenvolvidos no INPE, em monitorar a umidade ambiente. Para isso, as microestruturas das cerâmicas sensoras foram caracterizadas através das técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de mercúrio. As medições elétricas foram realizadas em função da umidade ambiente, em uma câmara climática. As análises dos resultados indicaram que os dispositivos cerâmicos são promissores quanto ao potencial de utilização no monitoramento de parâmetros ambientais.

Palavras-chave: monitoramento ambiental; elementos sensores; materiais cerâmicos; umidade ambiente.

ABSTRACT: The hasty evolution in the area of automation and control of environmental parameters has demanded more and more efforts on the improvement of new materials to be applied as sensing systems more reliable, versatile and at lower cost. The sole chemical and physical properties of the metallic oxides type ceramic materials, allied to their capacity of water molecules surface adsorption, make them excellent candidates for this application. The goal of this work is to investigate the capability of porous ceramics sensor devices, developed in INPE, to monitor the environmental humidity. For that, ceramics sensors microstructures were characterized through X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Hg porosimetry techniques. Electrical measurements were performed in function of environmental humidity, in climatic chamber. The analyses of the results evidenced that the ceramics devices are promising ones concerning to their potential in the monitoring of environmental parameters.

Key-words: environmental monitoring; sensor elements; ceramic materials; environmental humidity.



1. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos e o reconhecimento das propriedades dos materiais cerâmicos vêm tornando crescente sua utilização em diversas áreas de aplicação, que abrangem desde cerâmicas estruturais e elétricas a supercondutores.

Apesar de conhecidas há milhares de anos, somente na década de 40 as cerâmicas passaram a ser o foco de pesquisas para aplicações avançadas. Os materiais cerâmicos têm composições químicas muito variadas, desde compostos simples a misturas de várias estruturas cristalinas complexas ligadas entre si (Chiang, 1996).

As etapas do processamento cerâmico são de extrema importância, como a morfologia dos pós precursores, a conformação e os ciclos de tratamentos térmicos, pois afetam diretamente as propriedades físicas. E a correlação entre essas propriedades e a estrutura do corpo cerâmico é de extrema importância para a definição de sua aplicação. Portanto, é relevante definir a rota a ser escolhida para a preparação destas cerâmicas (Reed, 1995).

Neste sentido, integrantes do Grupo de Pesquisa em Micro e Nanotecnologias Espaciais e Ambientais em Cerâmicas – TECAMB, que integra o Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, têm se firmado, ao longo das últimas décadas, no desenvolvimento e caracterização de materiais para aplicações como sensores e sistemas sensores no monitoramento de parâmetros ambientais (Kuranaga *et al.*, 2002), (Oliveira *et al.*, 2005).

1.1. Cerâmicas porosas aplicadas como dispositivos sensores para o monitoramento de parâmetros ambientais

A seleção do material apropriado para ser utilizado como elemento sensor de umidade é difícil e deve ser baseada em

materiais que apresentam sensibilidade em amplas faixas de umidade e de temperatura, estabilidade nos ciclos térmicos e de tempo e quanto à exposição em ambientes agressivos e a produtos químicos específicos (Kulwicki, 1991). Dessa forma, as cerâmicas, em particular os óxidos metálicos, têm mostrado vantagens do ponto de vista de sua resistência mecânica, resistência quanto ao ataque químico e estabilidade física e química em ambientes hostis (Nitta, 1988). É importante ressaltar que as cerâmicas possuem uma estrutura única, consistindo de grãos, contornos de grãos, superfícies e poros, cujo controle permite a obtenção de microestruturas adequadas para serem utilizadas nos sensores de umidade (Shimizu e Seiyama, 1985).

As cerâmicas têm sido utilizadas como elementos sensores, principalmente como corpos porosos sinterizados, preparados pelo processamento cerâmico tradicional, para permitir que a água passe livremente através de sua microestrutura e ocorra a condensação na capilaridade dos poros entre as superfícies dos grãos (Gusmano *et al.*, 1991). As técnicas de processamento, combinadas às matérias-primas adequadas, permitem a otimização do desempenho dos corpos cerâmicos como elementos sensores de umidade, através do controle de suas propriedades elétricas e das demais solicitações exigidas (Arndt, 1989), (Traversa, 1995).

Este trabalho busca aliar tecnologias de confecção, caracterização e desenvolvimento de cerâmicas porosas para serem aplicadas como elementos sensores de conteúdo de água em solos para, futuramente, serem utilizados no monitoramento, via satélite, de áreas com risco de escorregamento de encostas. O conhecimento do teor de umidade dos solos, juntamente com outros parâmetros, permitirá o entendimento aprofundado dos processos de movimentos de massa ocorridos no passado para, com isso, remediá-los no presente e preveni-los no futuro, evitando novas catástrofes nos períodos chuvosos (Cooke e Doornkamp, 1990). Portanto, o objetivo deste trabalho é investigar as influências da



distribuição de tamanho de poros, da microestrutura e das fases cristalinas presentes na condutividade elétrica dos elementos sensores cerâmicos relacionadas à capacidade de absorção/adsorção de água proveniente de amostras de solo pré-selecionadas.

As matérias primas dos sensores cerâmicos foram selecionadas com base em: ZrO_2 , devido, principalmente, ao seu caráter anfotérico, que promove a adsorção de cátions e ânions (Mulla *et al*, 1996) e TiO_2 que, além de seu caráter hidrofílico, apresenta a capacidade trocadora de íons (Grandke, 1992).

Além da originalidade do projeto, optaram-se pela utilização de matérias primas brasileira para a produção desses dispositivos. Ademais, devido às necessidades atuais, foi priorizada a investigação desses elementos sensores cerâmicos para o monitoramento de áreas de risco de deslizamentos de encostas, pois se sabe que o desenvolvimento de nossa sociedade urbana e industrial, por não conhecer e/ou respeitar as limitações ambientais, ocorreu de forma desordenada, sem planejamento, à custa de níveis crescentes de poluição e degradação ambiental.

1.2. Necessidades ambientais

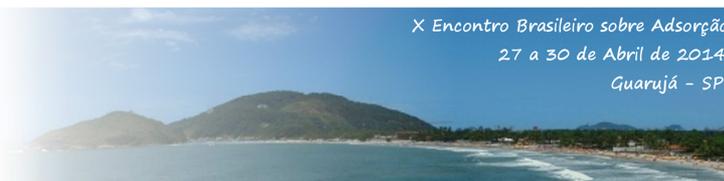
Nas cidades brasileiras, marcadas pela exclusão sócio-espacial que lhes é característica, há um fator que aumenta ainda mais a frequência dos deslizamentos: a ocupação das encostas por assentamentos precários, favelas, vilas e loteamentos irregulares. A remoção da vegetação, a execução de cortes e aterros instáveis para construção de moradias e vias de acesso, a deposição de lixo nas encostas, a ausência de sistemas de drenagem de águas pluviais e coleta de esgotos, a elevada densidade populacional e a fragilidade das moradias aumentam tanto a frequência das ocorrências como a magnitude dos acidentes (Carvalho, 2007). Na tentativa de solucionar ou ao menos amenizar tais problemas, tem sido desenvolvido um número cada vez maior de estudos de susceptibilidade a movimentos de massa em áreas urbanas. Esses estudos têm por

objetivo delimitar áreas mais susceptíveis à ocorrência de movimentos, a partir da análise de suas causas e mecanismos, os quais estão relacionados ao volume e frequência das precipitações, à estrutura geológica, aos materiais envolvidos, às formas de relevo e às formas de uso da terra. Todavia, o número de estudos ainda não é suficiente e, apesar do aprimoramento dos métodos e técnicas de análise, as causas e mecanismos envolvidos na deflagração de deslizamentos continuam pouco conhecidos (Carvalho, 2006).

No Brasil, a exemplo de muitos outros países, os mapeamentos de áreas de riscos são predominantemente realizados por meio de avaliações qualitativas, ou seja, os riscos são identificados com base na opinião técnica da equipe que realiza o mapeamento com o apoio de informações dos moradores da área mapeada. Os mapeamentos de áreas de riscos também podem ser executados por meio de métodos denominados quantitativos. Tais métodos, ainda pouco testados em nosso país, vêm sendo adotados nos municípios onde existe um banco de dados consistente sobre os deslizamentos ocorridos ao longo do tempo (Carvalho, 2006). Neste sentido, o crescente interesse pelo monitoramento ambiental, a fim de minimizar o potencial das áreas de risco de deslizamento de encostas e prevenir novas catástrofes, assim como a complementação de um banco de dados, tem norteado o avanço no desenvolvimento de novos materiais para a confecção de sensores e de sistemas sensores (Fagan e Amarakoon, 1993).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os elementos sensores cerâmicos utilizados para o monitoramento do conteúdo de água em amostras de solo, neste trabalho, foram confeccionados a partir de tecnologias previamente desenvolvidas pelo Grupo TECAMB/LAS/INPE. Desta forma, para a produção das cerâmicas sensoras, os pós comerciais de ZrO_2 e de TiO_2 foram misturados mecanicamente, em moinho de



bolas centrífugo, na proporção de 1:1 (em mol). A secagem da mistura dos pós foi realizada em um evaporador rotativo (secagem dinâmica), a fim de evitar a segregação química e física por decantação, devido à diferença de densidades dos componentes da mistura. Em seguida, os pós secos foram compactados no formato de pastilhas cilíndricas, por prensagem uniaxial, para adquirir forma e resistência mecânica e, finalmente, sinterizados em temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, em atmosfera ambiente, visando obter cerâmicas com porosidade controlada. Com isso, as pastilhas conformadas foram metalizadas, em ambos os lados, e eletrodos foram acoplados, para gerar o efeito capacitivo nos dispositivos sensores. Os corpos cerâmicos sinterizados foram caracterizados quanto à identificação dos compostos químicos e das fases cristalinas presentes, pela técnica de difratometria de raios X (DRX) e quanto a sua microestrutura em relação à forma e tamanho de grãos e poros, pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A determinação da distribuição de tamanhos de poros foi obtida pela técnica de porosimetria de mercúrio. A densidade foi medida pelo Método de Arquimedes. As caracterizações elétricas foram realizadas através de medições de capacitância em função de valores crescentes do conteúdo de água em amostras de solo, até a sua saturação, sob temperatura ambiente de 25 °C, utilizando uma ponte RLC. As porções de água adicionadas ao solo foram relacionadas com intervalos de tempo, a fim de avaliar a capacidade dos elementos sensores cerâmicos em prever o volume e a velocidade de infiltração. Esse experimento busca reproduzir, em laboratório, situações de deslizamentos de encostas, no qual um sólido (solo seco) se transforma em um fluido viscoso (solo com todos os poros preenchidos com água), devido às adições de porcentagens controladas de água nas amostras de solo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com as análises realizadas nas cerâmicas sensoras de umidade, através das técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de mercúrio, podem ser observadas a presença da solução sólida de ZrO_2-TiO_2 , assim como a formação de microestruturas porosas, na faixa de temperatura de sinterização utilizada.

Nos difratogramas de raios X, observados na Figura 1, não foi identificada a presença de compostos cristalinos formados pela reação química dos pós precursores, na faixa de temperatura de sinterização utilizada, somente a solução sólida ZrO_2-TiO_2 , conforme proposto.

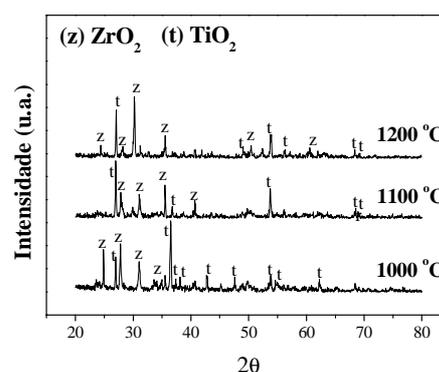
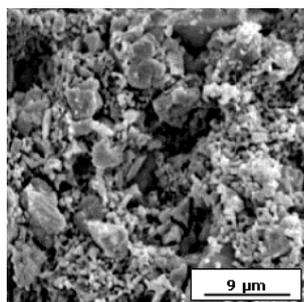
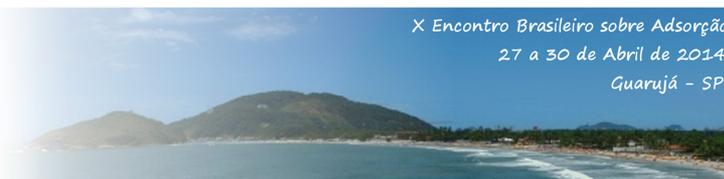
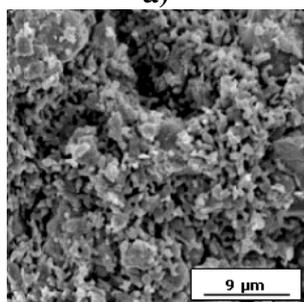


Figura 1. Difratogramas de raios X das pastilhas cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C.

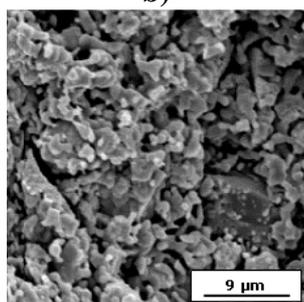
Na imagem da pastilha cerâmica sinterizada na temperatura de 1000 °C, obtida por microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrada na Figura 2a, identifica-se uma microestrutura porosa, com poros de vários tamanhos e formas. Em seguida, a cerâmica sinterizada na temperatura de 1100 °C mostra que uma grande quantidade de partículas estão fortemente ligadas, indicando que o sistema atingiu o estágio inicial de sinterização (Figura 2b). Na Figura 2c, observa-se o progresso do processo de sinterização na cerâmica sinterizada na temperatura de 1200 °C, apresentando uma menor quantidade de poros, com tamanhos menores quando comparado à cerâmica sinterizada em 1100 °C (Figura 2b).



a)



b)



c)

Figura 2. Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de: a) 1000, b) 1100 e c) 1200 °C.

Na Figura 3, as curvas de distribuição de tamanhos de poros das cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C foram obtidas através da técnica de porosimetria de mercúrio. Na cerâmica sinterizada na temperatura de 1000 °C, os raios dos poros situam-se na faixa de 0,006 a 2,0 μm, sendo que o maior volume de poros encontra-se na faixa de 0,04 a 1,1 μm. A cerâmica sinterizada em 1100 °C mostra poros na mesma faixa de tamanhos, porém com maior volume de poros na faixa de tamanhos entre 0,08 e 1,1 μm. Finalmente, observa-se que a cerâmica sinterizada em 1200 °C apresenta poros na faixa de tamanhos entre

0,006 a 1,3 μm, porém o maior volume de poros está situado na faixa de 0,4 a 0,7 μm.

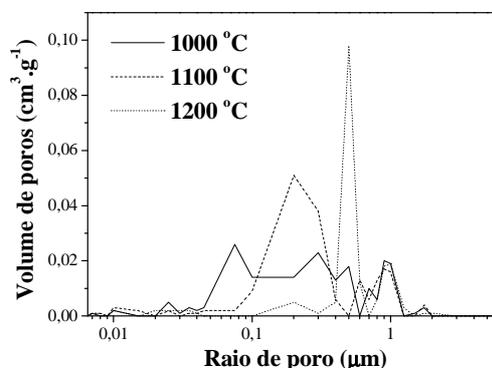


Figura 3. Curvas de distribuição de tamanhos de poros nas cerâmicas sinterizadas em temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C.

Desta forma, a distribuição de tamanhos de poros, obtida por porosimetria de mercúrio (Figura 3), das pastilhas cerâmicas mostraram ser coerentes com as microestruturas de poros obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 2), em todas as temperaturas de sinterização analisadas.

Na Figura 4, os dispositivos sensores cerâmicos, sinterizados nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, foram caracterizados eletricamente, através do comportamento da variação de capacitância em função de valores crescentes de água no solo, até a saturação, em temperatura ambiente (25 °C).

De modo geral, os elementos sensores cerâmicos, sinterizados nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, apresentam comportamentos lineares em grande parte da faixa de conteúdo de água no solo (Figura 4). No caso do elemento sensor sinterizado em 1100 °C, observa-se valores crescentes mais acentuados de capacitância até, aproximadamente, 43 % de umidade do solo, ou seja, estes valores indicam um comportamento bastante sensível do elemento sensor ao estímulo proposto (umidade do solo), tornando-se menos acentuado até a saturação da amostra de solo. O elemento sensor sinterizado em 1100 °C apresenta um comportamento semelhante ao do elemento sensor sinterizado em 1000 °C, porém com um pico de capacitância destoando da curva em,



aproximadamente, 28 % de umidade de solo. Já o elemento sensor sinterizado em 1200 °C apresenta valores crescentes e decrescentes de capacitância até o valor de 43 % de umidade do solo, mas, a partir desse valor, torna-se mais estável, porém menos sensível ao estímulo.

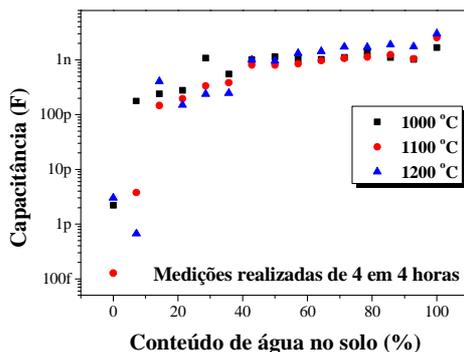


Figura 4. Comportamento da variação de capacitância, em função do conteúdo de água no solo, utilizando cerâmicas sensoras de ZrO_2-TiO_2 , sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C.

No ensaio de caracterização elétrica dos dispositivos sensores (Figura 4), observa-se que os elementos sensores apresentaram maior sensibilidade até aproximadamente 43 % de umidade de solo e, a partir daí, mostraram-se mais estáveis. No entanto, os valores obtidos pelo elemento sensor sinterizado em 1100 °C, cuja microestrutura apresentou valores intermediários de volumes e raios de poros, mostrou-se mais eficiente e com uma maior linearidade em relação ao estímulo proposto. Enquanto que os elementos sensores sinterizados em 1000 e 1200 °C, cujas microestruturas apresentaram maiores valores de raios de poros e maiores valores de volumes de poros, respectivamente, conforme mostrados na Figura 3, apresentaram valores decrescentes de capacitância, o que não condiz com o aumento da água no solo.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, o elemento sensor cerâmico sinterizado na temperatura de 1100 °C apresentou

comportamento mais condizente com o aumento do conteúdo de água até a saturação da amostra de solo, em temperatura ambiente. As microestruturas obtidas nas cerâmicas porosas, empregadas como elementos sensores de umidade de solo, indicaram que o processamento cerâmico tradicional utilizado se mostrou prático e eficaz. Esse processamento apresenta potencial para a produção em larga escala, desde que se determine e controle os parâmetros, incluindo a distribuição de tamanhos de partículas dos pós precursores.

5. REFERÊNCIAS

- ARNDT, J. IN GOPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J. N. (eds.). **Sensors: A comprehensive survey**, Vol. 1, Weinheim: VCH, 247-278p., 1989.
- CARVALHO, C. S. E.; GALVÃO, T. (organizadores). *Prevenção de riscos de deslizamentos em encostas: Guia para elaboração de políticas municipais*. 1ª Edição. Brasília: Ministério das Cidades/Cities Alliance, 2006. 111p.
- CARVALHO, C. S.; MACEDO, E. S. OGURA, A. T. (organizadores). *Mapeamento de riscos em encostas e margem de rios*. 1ª Edição. Brasília: Ministério das Cidades/Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, 2007. 176p.
- CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. 1st Ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 522p.
- COOKE, R. U.; DOORNKAMP, J. C. **Geomorphology in environmental management**. 1st Ed. Oxford: Clarendon Press, 1990. 410p.
- FAGAN, J. G.; AMARAKOON, V. R. W. *Humidity sensors*. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 72(3), 119-132p., 1993.
- GRANDKE, T.; KO, W. H. *Fundamentals and general aspects*. Sensors, vol.1. Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH, 1992. 266-268p.



GUSMANO, O.; MONTESPERELLI, G.; NUNZIANTE, P.; TRAVERSA, E. Influence of the powder synthesis process on the A. C. impedance response of $MgAl_2O_4$ spinel pellets at different environmental humidities. In: S. I. Hirano, G. L. Messing and H. Hausner (eds.), **Ceramic powder science IV, ceramic transactions**, v. 22, American Ceramic Society Publishing, Westerville, USA, 545-551p., 1991.

KULWICKI, B. M. Humidity sensors. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, 697-708p., 1991.

KURANAGA, C.; NONO, M. A.; SILVA, M. D.; MINEIRO, S. L. Influence of microstructure on humidity sensing properties of ZrO_2 - TiO_2 ceramics. In: CONGRESSO DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE NO MERCOSUL (MICROMAT), 2002, Curitiba. *Anais...* Curitiba: UFPR, 2002.

MULLA, I. S.; PRADHAN, S. D.; VIJAYAMOHANAN, K. *Humidity-sensing behaviour of surface-modified zirconia*. *Sensors and Actuators A*, v. 57, 217-221p., 1996.

NITTA, T. Development and application of ceramic humidity sensors. In: SEIYAMA, T. (ed.), **Chemical sensor technology**, v.1, Kodansha, Tokyo/Elsevier, Amsterdam, p. 57-78, 1988.

OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; KURANAGA, C.; WADA, M. *Development of ZrO_2 - TiO_2 porous ceramic as soil humidity sensor for application in environmental monitoring*. *Mater. Sci. Forum*, v. 30-531, p. 14-419, 2006. 5th International Latin-American Conference on Powder Technology, Costa do Sauípe, BA, 2005.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2nd Ed. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1995, 658p.

SHIMIZU, Y.; ARAI, H.; SEIYAMA, T. Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors. *Sens. Actuators*, v. 7, 11-22p., 1985.

TRAVERSA, E. Ceramic sensors for humidity detection: The state-of-the-art and future

developments. *Sensors and Actuators B*, v. 23, 135-156p., 1995.