

Cerâmicas porosas aplicadas como sensores de umidade de solo

Rodrigo de Matos Oliveira¹
Maria do Carmo de Andrade Nono¹

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE/LAS/TECAMB.
Caixa Postal 515 - 12227-010. São José dos Campos, SP, Brasil.
{rodmatos, maria}@las.inpe.br.

ABSTRACT. The growing interest for the environmental monitoring has led the improvement in the development of new materials for manufacturing of sensor fixtures more reliable, more versatile and at lower cost. In this sense, ceramics have a unique structure, consisting of grains, grain boundaries, surfaces and pores, the control of which permit the attainment of suitable microstructures to be used as sensor elements. In this way, the present work tries to bring together the technologies of manufacturing, characterization and development of porous ceramics and the monitoring of soil water content in typical Brazil soils. And so, in order to improve the sensing capacity of these ceramic devices, electrical measurements were performed in different climatic conditions of controlled relative humidity and room temperature. For that, ceramics sensors microstructures were characterized through scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and Hg porosimetry techniques. Results evidenced that the ceramic devices presented a very promising response to the water molecules contained in soil samples selected for tests, under established climatic conditions. This is a subject of great originality in world-wide terms, mainly concerning to the influence of the pores form and its size distribution on the capacity of chemical and physical interactions of water molecules with the surface of the sensor material.

Palavras-chave: ceramic materials, dedicated sensor, Brazilian technologies, environmental monitoring, materiais cerâmicos, sensor dedicado, tecnologias brasileiras, monitoramento ambiental.

1. Introdução

O desenvolvimento de dispositivos sensores capazes de monitorar o conteúdo de água em solos, tipicamente brasileiros, com tecnologias nacionais, é uma das grandes necessidades identificadas pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) para viabilizar projetos futuros e minimizar a dependência de componentes e materiais importados. Neste sentido, o grupo de pesquisa em Micro e Nanotecnologias Espaciais e Ambientais (TECAMB), que integra o Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do INPE, vêm atuando, ao longo dos últimos 15 anos, na elaboração de técnicas de diagnóstico de materiais, desenvolvimento e aprimoramento de elementos e sistemas sensores cerâmicos, confeccionados a partir de matérias-primas e tecnologias nacionais, na detecção da água em solos, sob condições climáticas encontradas no Brasil (Oliveira et al., 2014; Oliveira et al., 2008).

Atualmente, o Brasil apresenta uma deficiência em produzir elementos sensores confiáveis, versáteis e de baixo custo, capazes de adquirir dados do meio ambiente com uma velocidade de resposta (*Speed*) condizente à aplicação desejada e, cujo material, utilizado como elemento sensor, apresente estabilidade física e química ao meio (*Stability*), seletividade ao estímulo proposto (*Selectivity*) e capacidade seletiva (*Sensibility*) (Fagan e Amarakoon, 1993; Yang, 1991). Desta forma, para adquirir um equipamento sensor refinado, é necessário importá-lo, principalmente dos Estados Unidos, países da Europa e Japão. Estes sensores, em contrapartida, apresentam deficiências em vários aspectos, entre elas podemos citar os métodos de calibração que ocorrem em condições adversas às encontradas no Brasil, principalmente pela diferença da composição química, textura, estrutura e permeabilidade dos tipos de solos, como também pelas condições climáticas distintas, que influenciam demasiadamente no comportamento da água no solo gerando, portanto, resultados imprecisos. Em climas tropicais, por exemplo, os processos de laterização podem induzir a formação de macroestruturas e características particulares dos solos, quanto aos parâmetros de resistência,

índices de plasticidade, textura, entre outros, que resultam em comportamentos diferenciados em relação aos solos de clima temperado (Wolle, 1985). Desta forma, é necessário o desenvolvimento de dispositivos sensores de umidade de solo adequadamente calibrados para cada tipo de solo, e que permitam a obtenção de valores precisos e de maneira prática. Medidas precisas de umidade de solo são importantes para diversas aplicações nos campos da hidrologia e geofísica. Algumas características físicas do solo dependentes da umidade, como a condutividade hidráulica do solo não saturado, podem ser determinadas por modelos exponenciais, nos quais qualquer pequena variação no valor da umidade do solo causará uma grande variação no seu resultado final. Outro exemplo para os quais esse tipo de instrumentação tem importância fundamental, são os modelos hidrológicos, cujas estimativas confiáveis da umidade do solo são fundamentais para o bom desempenho dos modelos (Gardner, 1986).

Os sensores de umidade de solos mais utilizados são os tensiômetros, blocos de resistência elétrica, sondas de nêutrons e dispositivos que utilizam a técnica de reflectometria no domínio do tempo (TDR). No entanto, esses equipamentos apresentam bastante limitações, que vão desde constantes manutenções, impossibilitando a automatização de sistemas assistidos e a utilização de radiação ionizante até o alto custo. Além disso, esses sensores são importados, cujos métodos de calibração ocorrem em condições adversas às encontradas no Brasil, conforme comentado a pouco (Noborio, 2001; Fellner-Feldegg, 1969; Libardi, 2005).

1.1 Material sensor de umidade de solo

A escolha do material adequado para ser utilizado como elemento sensor de umidade é difícil e deve ser baseada em materiais que apresentam sensibilidade sobre uma ampla faixa de umidade e de temperatura, estabilidade nos ciclos térmico e de tempo, estabilidade na exposição a diversos produtos químicos (Kulwick, 1991). Para isso, a escolha recaiu nas cerâmicas, em particular os óxidos metálicos, devido as vantagens do ponto de vista de suas resistência mecânica e estabilidade física e química, inclusive resistência quanto ao ataque químico (Nitta, 1988). Além disso, as cerâmicas possuem uma estrutura única, consistindo de grãos, contornos de grãos, superfícies e poros, que permitem que a água passe livremente através dos poros e que ocorra a condensação na capilaridade dos poros entre as superfícies dos grãos. Os compactos cerâmicos, com uma dada microestrutura, podem ser produzidos pelo controle das diferentes etapas do processo de produção de materiais cerâmicos. As modificações da microestrutura e da composição química dos materiais cerâmicos permitem a otimização do desempenho de sensores de umidade, através do controle de suas propriedades elétricas e das demais solicitações exigidas (Traversa, 1995; Shimizu et al., 1985).

O objetivo deste trabalho é investigar as influências da distribuição de tamanho de poros, da microestrutura e das fases cristalinas na condutividade elétrica dos elementos sensores cerâmicos em relação à sua capacidade de adsorção/dessorção de água proveniente de amostras de solo, sob diferentes condições climáticas. As cerâmicas porosas, utilizadas como elementos sensores de umidade, serão confeccionadas pelo processamento cerâmico tradicional, a partir de pós precursores de ZrO_2 e de TiO_2 . As matérias-primas foram selecionadas devido, principalmente, ao caráter anfotérico do óxido de zircônio (zircônia), ZrO_2 (Mulla et al., 1996), que promove a adsorção de cátions e ânions e da capacidade trocadora de íons do óxido de titânio (titânia), TiO_2 , além de seu caráter hidrofílico (Yu et al., 2001).

2. Metodologia de Trabalho

Os elementos sensores cerâmicos para o monitoramento de umidade do solo foram confeccionados a partir de tecnologias previamente desenvolvidas pelo Grupo TECAMB. Para a produção das cerâmicas foi utilizado pós comerciais de óxido de zircônio (ZrO_2) e de

óxido de titânio (TiO_2). A mistura destes pós, na proporção de 1:1, em mol, foi compactada na forma de pastilhas e sinterizada na temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas. As cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas quanto a sua microestrutura de poros, pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de porosimetria de mercúrio e de nitrogênio, e fases cristalinas presentes, pela técnica de difratometria de raios X (DRX). Na série de testes com os elementos sensores cerâmicos, simulados em laboratório, realizaram-se medições elétricas de capacitância *versus* quantidades controladas de água na amostra de solo, em função do tempo, de umidades relativas do ar (30, 40, 50, 70 e 90 %) e de temperaturas do ambiente (25 e $45\text{ }^\circ\text{C}$), a fim de avaliar os comportamentos de estabilidade de adsorção/dessorção e a velocidade de resposta das pastilhas cerâmicas, sob diferentes condições climáticas. As caracterizações elétricas foram realizadas em uma câmara climática da marca WEISS TECHNIK, modelo WKL 100/40. Para a excitação e aquisição de sinais elétricos foi utilizada uma ponte RLC, da marca PHILIPS - FLUKE/PM 6304, na frequência de 1 kHz.

3. Resultados e Discussão

O espectro de difração de raios X obtido da cerâmica sinterizada em $1100\text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas, conforme observado na Figura 1, mostra a presença das fases cristalinas dos pós precursores: zircônia (ZrO_2) com estrutura cristalina monoclinica e titânia (TiO_2) com estrutura cristalina tetragonal. No difratograma estudado, portanto, não foi identificada a presença de qualquer composto químico formado a partir dos componentes iniciais e, sim, a formação de uma solução sólida do tipo $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (Kuranaga et al., 2002). Segundo trabalhos realizados anteriormente pelo Grupo TECAMB, a formação desta solução sólida favorece a adsorção química das moléculas de água nas superfícies dos poros da cerâmica sensora (Damyanova et al., 1997; Gaspar e Diegues, 2003; Yu et al., 2001).

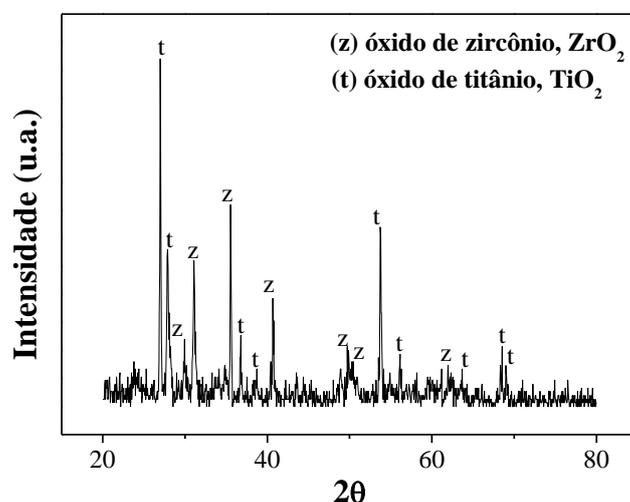


Figura 1. Difratograma de raios X da cerâmica sinterizada em $1100\text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas.

Para as caracterizações morfológicas das cerâmicas sinterizadas, empregou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), pois o controle microestrutural dos elementos sensores é de fundamental importância, devido à estrutura única apresentada pelas cerâmicas, consistindo de grãos, contornos de grãos, superfícies e poros, que as tornam adequadas para esta aplicação.

Nas imagens obtidas por MEV (Figura 2), identifica-se uma microestrutura porosa, com poros de vários tamanhos e formas. É possível a observação de contornos de grãos (regiões do pescoço entre partículas adjacentes que coalesceram), conforme indicado na Figura 2b,

considerados os principais sítios ativos dos elementos sensores, responsáveis pela adsorção das moléculas de água do meio (Kulwick, 1991).

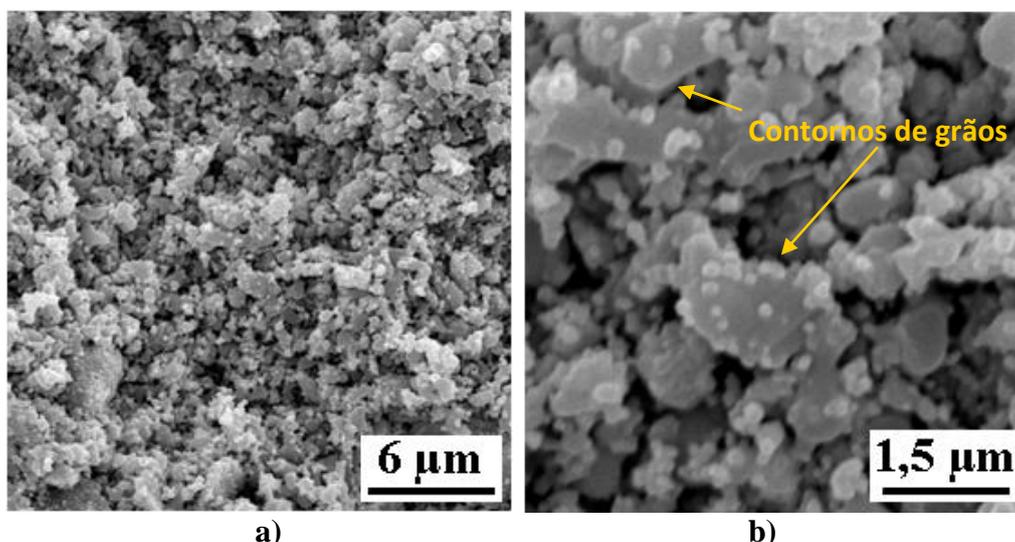


Figura 2. Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica sinterizada na temperatura de 1100 °C, com aumentos de (a) 5.000 X e de (b) 20.000 X.

A distribuição de tamanhos de poros obtidas por porosimetria de mercúrio e de nitrogênio, conforme mostrada na Figura 3, mostrou ser coerente com a microestrutura de poros (Figura 2). Na cerâmica, em questão, 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 0,08 e 1,1 µm.

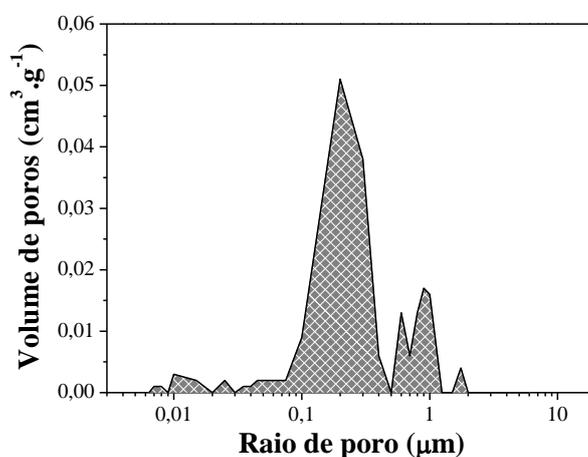
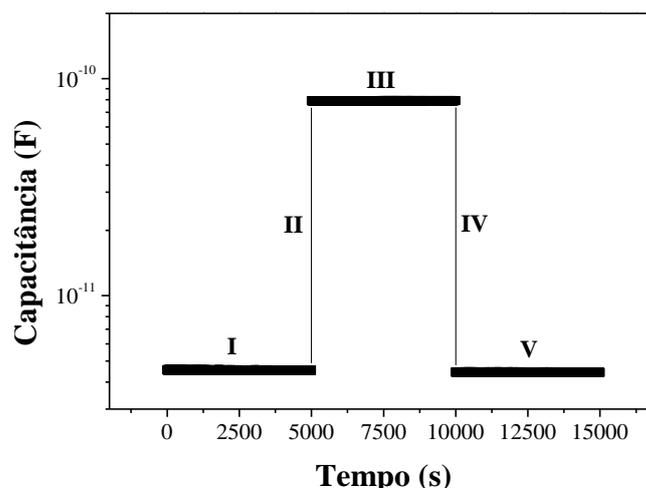


Figura 3. Curvas de distribuição de tamanhos de poros na cerâmica sinterizada.

Observa-se uma rede de poros interconectados, o que confere a cerâmica poros na faixa de tamanhos de 60 nm a 2 µm. A distribuição de poros, de acordo com a imagem mostrada na Figura 2, é bastante homogênea.

Na Figura 3 é mostrado o comportamento de adsorção e dessorção de umidade de solo pelo elemento sensor cerâmico, através das medições de capacitância \times tempo, em condições de solo seco (trechos I e V) e de solo saturado (trecho III). Observa-se uma estabilidade na adsorção e na dessorção, indicada pelas retas horizontais. O tempo de resposta (trechos II e IV) mostrou ser menor que 1 s. O comportamento de histerese foi verificado através das diferenças de valores de capacitância dos trechos I e V. Os resultados mostraram que a histerese foi muito pequena.



Medições em: I - solo seco, III - solo saturado e V - solo seco.
 Transição de: solo seco para solo saturado (trecho II) e de solo saturado para solo seco (trecho IV).

Figura 3. Comportamento de adsorção e dessorção de umidade de solo pelo elemento sensor cerâmico e tempo de resposta.

De acordo com o comportamento apresentado pelo dispositivo sensor cerâmico, através das variações das medições elétricas, conforme observadas na Figura 4, as curvas de capacitância se mostraram mais dispersas em umidades relativas baixas, principalmente quando realizadas na temperatura ambiente de 25 °C, conforme visualizadas na Figura 4a. A partir de 50 % de umidade relativa, em ambas as temperaturas ambiente (Figuras 4a e 4b), as respostas do dispositivo sensor cerâmico tenderam a estabilidade, exceto para 25 % de umidade de solo, que ocorreu a partir de 70 % de umidade relativa.

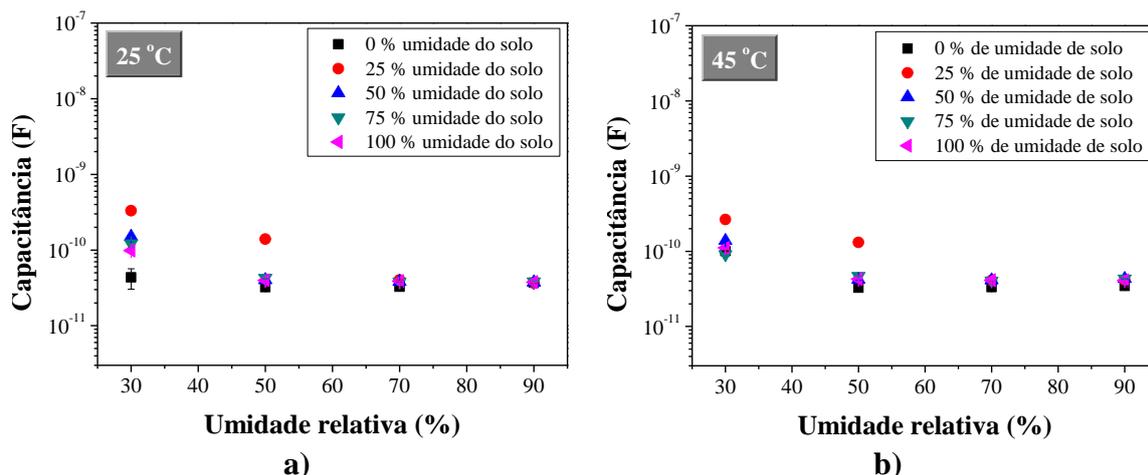


Figura 4. Comportamento do sensor cerâmico de conteúdo de água no solo em função da umidade relativa do ar de 30, 50, 70 e 90 % e das temperaturas ambiente de: a) 25 °C e b) 45 °C.

Porém, a diferença entre os valores das medições elétricas nas umidades relativas e nas temperaturas estabelecidas, não ultrapassaram 3 nanoFaraday, considerada variações

mínimas, o que demonstra a confiabilidade do elemento sensor cerâmico, quando submetido a certas condições específicas.

4. Conclusões

O comportamento do elemento sensor de cerâmica porosa de ZrO_2-TiO_2 se mostrou estável e com velocidade de resposta alta em condições extremas, com amostras de solo seco e saturado, e apresentou poucas interferências quando submetido a variações climáticas de umidade relativa e de temperatura ambiente. A formação da solução sólida de ZrO_2-TiO_2 e a obtenção da microestrutura porosa, com poros na faixa de 0,006 a 2,0 μm , indicaram que a escolha do material sensor e o processamento cerâmico 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.

Referências Bibliográficas

Damyanova, S.; Grange, P.; Delmont, B. Surface characterization of zirconia-coated alumina and silica carriers. **J. Catalysis**, v. 168, 421-430p., 1997.

Fagan, J. G.; Amarakoon, V. R. W. Humidity sensors. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 72(3), 119-132p., 1993.

Fellner-Feldegg, H. The measurement of dielectrics in time domain. **J. Phys. Chem.**, v. 73, n. 3, 616-623p., 1969.

Gardner, W. H. Water content. In: KLUTE, A. (ed.). **Methods of soil analysis, Part 1: Physical and mineralogical methods**. 1st Ed. Madison, Wisconsin (USA): American Society of Agronomy & Soil Science Society of America, Agronomy Series Number 9, 1986. 493-544p.

Gaspar A. B.; Diegues, L. C. Distribution of chromium species in catalyst supported on ZrO_2/Al_2O_3 and performance in dehydrogenation. **J. Catalysis**, v. 220, 309-316p., 2003.

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.

Libardi, P. L. **Dinâmica da água no solo**. 1^a Edição. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (EdUSP), 2005. 335p. ISBN 85-314-0756-7.

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.

Noborio, K. Measurements of soil water content and electrical conductivity by Time Domain Reflectometry: A review. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 31, n.11, 213-237p., 2001.

Oliveira, R. M.; Nono, M. C. A.; Britto Filho, G. P. Influence of Nb_2O_5 on the electrical properties of porous ZrO_2-TiO_2 ceramic used as soil humidity sensor for environmental monitoring. **Mater. Sci. Forum**, v. 591-593, p. 402-407, 2008.

Oliveira, R. M.; Nono, M. C. A.; Reis, F. C. The influence of microstructures of ceramics on the monitoring of environmental humidity. **Mater. Sci. Forum**, v. 798-799, p. 713-718, 2014.

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.

Wolle, C. M. (Coord.). Slope stability. In: International Conference on Tropical Lateritic and Saprolitic Soils, n. 1, 1985, Brasília. *Progress Report...* Brasília: Associação Brasileira de Mecânica dos Solos (ABMS), 1985. T.3.2, 51p. (Discussion).

Yang, S.; WU, J. Ceramic humidity sensors. **J. Mater. Sci.**, v. 26, 631-635p., 1991.

Yu, J.; Zhao, X.; Hao, Q. Z.; Wang, G. Preparation and characterization of superhydrophilic porous TiO₂ coating films. **Mater. Chem. Phys.**, v. 68, 253-259p., 2001.