

## Preparo e Caracterização de Compósitos PZT/PU para o Desenvolvimento de um Sensor para Umidade de Solo

### Preparation and characterization of PZT/PU composites to develop a soil humidity sensor

Sergio Henrique Fernandes\*

\* Mestre em Engenharia Elétrica - Instrumentação Eletrônica (UNESP/Ilha Solteira, SP). Docente do curso de Engenharia Elétrica da Universidade Norte do Paraná (UNOPAR).  
e-mail: <sergio.fernandes@prof.unopar.br>

#### Resumo

Os compósitos de polímero/cerâmica, usando poliuretano derivado do óleo de mamona (PU) como matriz e Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) como pó cerâmico, foram preparados na forma de filmes finos pelo método "spin coating". A amostra foi polarizada com campo elétrico apropriado e sua atividade piezoelétrica foi observada em função da quantidade de cerâmica, tempo de polarização e temperatura de polarização. Os coeficientes piezoelétricos  $d_{31}$  (transversal) e  $d_{33}$  (longitudinal) mostram que este compósito pode ser usado como sensor de pressão. Usando a propriedade piezoelétrica do compósito, resposta elétrica a uma variação de pressão, foi construído um sistema de detecção para, em substituição ao manômetro, medir a umidade do solo.

**Palavras-chave:** Piezoelétrico, ferroelétrico, sensor, compósito, PZT.

#### Abstract

*The polymer/ceramic composites using polyurethane based on castor oil (PU) as matrix and Lead Zirconate Titanate (PZT) as ceramic powder were prepared in the form of thin films by the method of spin-coating. The sample was polarized by appropriate electric field and its piezoelectric activity was observed as a function of ceramic contents, time of polarization, field and temperature of polarization. The  $d_{31}$  (transversal) and  $d_{33}$  (longitudinal) piezoelectric coefficients show that this composite can be used as sensor of pressure. Using the piezoelectric property of the composite, electrical response due the pressure variation, a detection system was made to substitute the manometer in the measurement of soil humidity.*

**Key words:** Piezoelectricity, sensor, composite, PZT.

#### Introdução

Os compósitos ferroelétricos têm atraído grande interesse, de vários pesquisadores, por oferecerem vantagens nas aplicações piezoelétricas. Características como baixa densidade, resistência a choque mecânico e flexibilidade fazem dos compósitos uma boa alternativa às cerâmicas, que têm alta densidade, nas aplicações como sensores, embora seus coeficientes piezoelétricos sejam relativamente menores. Em geral esses compósitos utilizam cerâmica PZT que apresenta forte piezoeletricidade em composições de solução sólida de  $\text{PbTiO}_3 \cdot \text{PbZrO}_3$  (Titanato Zirconato de Chumbo) (JAFFE; COOK Jr.; JAFFE, 1971).

Neste trabalho, mostrou-se que o compósito poliuretano, derivado do óleo de mamona/cerâmica de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), apresenta propriedades piezoelétricas.

Por esse motivo é que se propõe caracterizar eletricamente um novo compósito de polímero/cerâmica. A utilização do poliuretano de origem vegetal, mais precisamente o óleo de mamona como matriz polimérica, teve como motivação as várias possibilidades de aplicações tecnológicas deste material, que oferece novas oportunidades de aplicação não realizáveis com cristais piezoelétricos.

Fazendo-se compósitos de pó cerâmico numa matriz polimérica, é possível obter filmes flexíveis e maior precisão na forma, com boas propriedades elétricas.

Utilizou-se, como compósito, a mistura de poliuretano (PU), derivado do óleo de mamona, e cerâmica PZT na forma de filme fino.

O motivo da escolha do poliuretano, que é a mistura do Éster do Ácido Ricinoleico (óleo vegetal derivado da mamona), ou simplesmente poliálcool, com o 4-4-Difenilmetano Diisocianato (pré-polímero), é o fato de apresentar boa estabilidade térmica (BILLMEYER Jr., 1975; BLASS, 1988), flexibilidade, resistência e comportamento elétrico análogo aos dos isolantes. E o motivo da escolha do PZT é que as cerâmicas perovskitas (RICHERSON, 1982) à base de chumbo compõem uma família de materiais com amplo horizonte de aplicações, incluindo capacitores de multicamadas, sensores e transdutores piezoelétricos, atuadores eletrostrictivos, detetores piezoelétricos e componentes eletroópticos (GREGÓRIO; RODRIGUES, 1988) e por apresentar alta atividade piezoelétrica em larga faixa de temperatura, devido ao seu elevado ponto de Curie.

Os compósitos foram preparados na forma de filmes finos pelo método de "spin coating". As amostras do compósito foram polarizadas em função da temperatura, do campo e do tempo, visando a maior eficiência do

processo de polarização. Para a caracterização dos compósitos, foram determinados os coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  (longitudinal). Para as medidas relativas à variação do sinal piezoelétrico com a pressão hidrostática, utilizou-se uma célula especial onde o filme foi interposto como um diafragma na qual, com conexões apropriadas, pode-se simular a variação de pressão que ocorre quando a água flui do tensiômetro para o solo (VILLA NOVA et al., 1992). Para finalizar o estudo, aplicou-se o sensor (compósito) num sistema para medida da umidade do solo.

## 1 Experimental

Os compósitos polímero/cerâmica (PU/PZT) foram preparados na forma de filmes finos pelo método de "spin coating". A cerâmica PZT em pó foi adicionada a matriz polimérica nas razões de 66,7% e 80% em peso. Os filmes obtidos apresentaram espessura variando entre 75 $\mu$ m e 215 $\mu$ m.

Para a caracterização do compósito, determinamos o coeficiente  $d_{33}$ , utilizando-se o aparelho adquirido da American Piezo-Ceramics, Inc, que mede a piezoelectricidade da amostra, através de comparação com amostra padrão.

Para as medidas relativas à variação do sinal piezoelétrico com a pressão hidrostática, construiu-se uma célula especial, onde o filme foi interposto como um diafragma. Em uma das extremidades da célula, conectou-se a um registro ligado a uma bomba de vácuo, a outra extremidade foi conectada a um manômetro de mercúrio. Assim pode-se variar a pressão, o qual é lido na escala do manômetro, simulando o que ocorre quando a água flui do tensiômetro para o solo. O sinal da transdução piezoelétrica, proveniente da variação de pressão, é lido em um voltímetro digital. Essas medidas também foram feitas utilizando-se o sensor (compósito) em substituição ao manômetro do tensiômetro para o teste em campo.

## 2 Preparo das Amostras

Para o preparo das amostras, utilizou-se o PZT (Titanato Zirconato de Chumbo,  $(\text{PbTiO}_3 \cdot \text{PbZrO}_3)$  em forma de pó fino adquirido da APC (American Piezo Ceramics) com diâmetro médio de 2 $\mu$ m, que é misturado com o poliuretano (poliol derivado do óleo de mamona + pré-polímero a base de isocianato) fornecidos pela USP de São Carlos. O polímero PU é preparado adicionando-se 8 partes do poliol a 10 partes do pré-polímero.

A seguir mostram-se as etapas e os cálculos do preparo do compósito PZT/PU. Primeiramente peneira-se o PZT em uma peneira nº 200, para obter um pó de cerâmica mais homogêneo. Escolhemos a proporção ou a razão do PZT em relação ao PU, usando o seguinte cálculo; 8x de poliol + 10x de pré-polímero = 18x de PU, onde x refere-se ao valor da massa em gramas. E a proporção ou razão é dada por  $\text{PZT/PU} = y/18x$ . Então, para preparar o compósito PZT/PU, na proporção de 2:1, temos que;  $2/1 = y/18x$ ;  $y = 36x$ , e, na proporção de 4:1, temos que;  $4/1 = y/18x$ ;  $y = 72x$ , onde y refere-

se ao valor da massa do PZT em gramas. Pesa-se o pó de PZT, na proporção desejada em uma balança digital, pesa-se o poliol derivado do óleo de mamona na proporção de 8x, adiciona-se o PZT já pesado ao poliol e mistura-se até se conseguir uma solução homogênea. Leva-se a solução a um dessecador e retira-se o ar da solução fazendo-se um vácuo de  $10^{-4}$  torr com o auxílio de uma bomba mecânica. Após este processo, pesa-se separadamente o pré-polímero a base de isocianato, na proporção de 10x, adiciona-se à solução de PZT+poliol, e mistura-se até conseguir um compósito homogêneo. Novamente retira-se o ar do compósito fazendo-se vácuo. Despeja-se a solução sobre uma placa de vidro circular de aproximadamente 20 cm de diâmetro, previamente acoplada a um sistema de centrifugação, que é posto a girar através de controles que regulam a velocidade de rotação do rotor, a fim de se conseguir um filme fino do compósito. Espera-se a secagem (polimerização) por aproximadamente 24 horas. Depois com a ajuda de uma estufa "banho maria" a uma temperatura de 40°C por 3 horas, retira-se o compósito da placa de vidro.

Então, a amostra (compósito) é cortada com um vazador metálico com diâmetro interno de 3 cm. Em seguida procede-se a metalização das amostras no sistema de evaporação a vácuo, onde fios de alumínio são colocados sobre um filamento de tungstênio, no qual é atravessado por uma corrente de 40 A, fazendo com que o alumínio se volatiliza e, por sua vez, empreguando na superfície da amostra, delimitando-se a área a ser metalizada com o auxílio de máscaras, na qual elas possuem 2 cm de diâmetro interno.

A Figura 1 representa o esquema de blocos com maior detalhes do preparo das amostras.

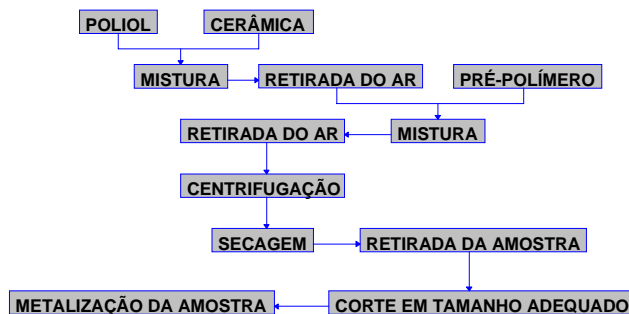
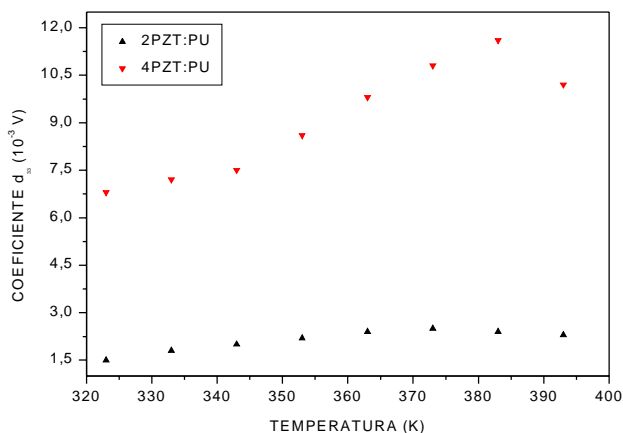


Figura 1 – Esquema de blocos do preparo das amostras.

## 3 Resultados

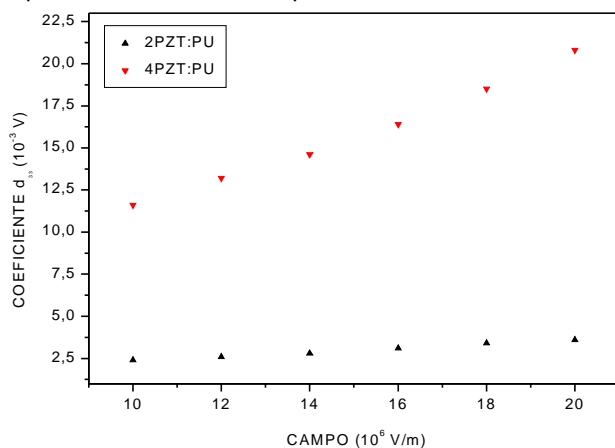
A Figura 2 apresenta a medida do coeficiente piezoelétrico longitudinal  $d_{33}$  em função da temperatura de polarização. Essa caracterização foi feita em função da temperatura de polarização e do campo de polarização em um intervalo de tempo de 1 hora (tempo de polarização) para compósitos com 66,7 e 80% em peso de PZT em relação ao PU.

Observamos que os compósitos polarizados na temperatura de 383K apresentam maior atividade piezoelétrica em relação as temperaturas inferiores e superiores a esta faixa.



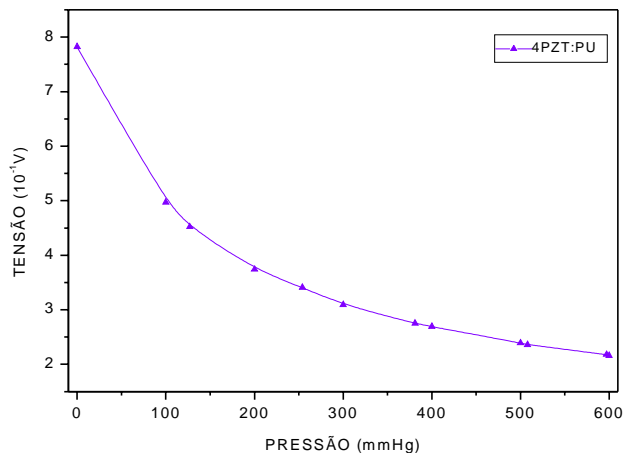
**Figura 2** – Coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  em função da temperatura de polarização. Campo de polarização 10MV/m.

A Figura 3 apresenta a medida do coeficiente piezoelétrico longitudinal  $d_{33}$  em função do campo de polarização. Observamos que as amostras polarizadas com o campo elétrico de 20MV/m apresentam maior atividade piezoelétrica em relação a campos elétricos menores. Apesar da resposta piezoelétrica ser maior para campos elétricos maiores, estamos limitados a campos elétricos nos quais não corremos risco de ruptura dielétrica do compósito.



**Figura 3** – Coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  em função do campo de polarização. Temperatura de polarização 383K.

A Figura 4 apresenta o resultado da resposta elétrica do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão para compósitos, na proporção de 80% em peso de PZT, em relação à matriz PU, e com espessura aproximada de 140  $\mu\text{m}$ , implementada no sistema de excitação pelo efeito piezoelétrico inverso sem acoplamento eletromecânico. A frequência, aplicada na excitação da amostra (sensor), foi de 2,4kHz com uma amplitude de 5Vpp e forma de onda quadrada. O intervalo de pressão utilizado foi de 0 a 0,8 atmosfera.



**Figura 4** – Resposta elétrica do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão. Temperatura de polarização 363K e campo de polarização 10<sup>6</sup> V/m.

## Conclusões

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho, associados aos existentes na literatura sobre o assunto, permitiram a discussão e a elucidação de alguns aspectos e problemas na viabilização e caracterização do compósito PZT/PU na utilização para medidas de variação de pressão nos tensiômetros convencionais. As conclusões mais importantes alcançadas neste trabalho estão resumidas a seguir.

Esses compósitos apresentaram uma ótima flexibilidade e resistência mecânica a pressões externas, e mesmo apresentando coeficiente piezoelétrico de tensão menor comparado com a cerâmica PZT pura, ele é bem compatível com outros compósitos encontrados na literatura sobre o assunto.

Apesar de sabermos que a resposta piezoelétrica é tanto maior para maiores temperaturas de polarização, observamos na Figura 2 que, em temperaturas superiores a 383K, os coeficiente piezoelétrico longitudinal  $d_{33}$ , começam a diminuir, isso se deve ao fato de que, acima de 383K, aumenta o fator de perda dielétrica do compósito. Isso deve ser creditado pela degradação da matriz polimérica.

Observamos também, nos gráficos da resposta do sinal elétrico do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão, que o compósito PZT/PU não apresentou histerese ou deformação permanente do material e pode ser utilizado nos tensiômetros convencionais em substituição ao manômetro.

## Referências

- JAFFE, B.; COOK Jr., W. R.; JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press, 1971.
- BILLMEYER Jr., F. W. *Ciencia de Los Polímeros*. 2. ed. Barcelona: Reverté, 1975.

BLASS, A.. *Processamento de polímeros*. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1988.

RICHERSON D. W.. *Modern ceramic engineering: properties, processing and use in desing*. New York (NY): Marcel Dekker, 1982.

GREGÓRIO R. F.; RODRIGUES J. A.. *Introdução às propriedades eletrônicas dos materiais*. São Carlos: UFSCar, 1988. Apostila.

VILLA NOVA, M. S. et al. Performance and Test of a Direct Reading Air-Pocket Tensiometer. *Soil Technology*, Cremlingen-Desdedt, n. 5, p. 283-7, 1992.