IMPLEMENTAÇÃO DE SENSORES CAPACITIVOS COM FILMES NANOMÉTRICOS PARA ANÁLISE QUALITATIVA DE LÍQUIDOS CORROSIVOS

Cássio Afonso Caetano Rodrigues [1]; Dalton Pedroso de Queiroz[2].

[1] Estudante do Curso de Engenharia Física da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: cassio_acr@hotmail.com , Bolsista PIBIC.

[2] Professor(a) do curso de Ciência da Computação da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: Dalton Pedroso de Queiroz.

Área Temática: Caracterização de Materiais.

Resumo

Nesse projeto foram confeccionados sensores de óxido de titânio e óxido de titânio dopado com prata e feitos testes de sua resistência a meios líquidos corrosivos. Para composição desses sensores, o óxido de titânio e também dopado com prata, foram depositados sob a forma de filmes finos, através das técnicas Spin-Coating, em lâminas de vidros e em eletrodos interdigitados de ouro. Foi realizada a caracterização óptica e por AFM e os sensores foram caracterizados eletricamente por espectroscopia de impedância.

Palavras-chave: filmes finos, espectroscopia de impedância, sensores.

Introdução

Dois fatores causam significantes diferenças nos nanomaterias se comparados com as demais estruturas: aumento da área de superfície, pois quanto menor o material maior a proporção de átomos na superfície, o que pode criar materiais muito mais reativos que aqueles comuns, e efeitos quânticos. Estes dois fatores são responsáveis pelas alterações no comportamento óptico, elétrico e magnético dos materiais e justamente as alterações no comportamento dos nanomateriais é que possibilitam a sua grande utilização como sensores.

Entretanto, uma das grandes dificuldades da atualidade é que os polímeros, que são os materiais mais usados para fabricação de filmes finos, dado a sua gama de possibilidades, não apresentam resistência a meios corrosivos, havendo degradação dos mesmos quando na presença destes. Então, unir as vantagens de se ter materiais que ao mesmo tempo possam ser implementados na forma de filmes finos e também que sejam resistentes a meios corrosivos é um dos grandes objetivos desse ramo da ciência atual. Esse trabalho pretende contribuir neste sentido, e valeu-se de técnicas importantes, como o método Sol-Gel [1,2,3,4], método de deposição por rotação e caracterizações óptica e elétrica.

Material e Métodos

1) Preparo das soluções

Para preparo das soluções seguiu-se o seguinte procedimento:

*Dióxido de titânio(TiO_2):*Utilizou-se um aparelho controlador de umidade que foi regulado para ± 30% de umidade; Preparou-se um becker com 8,5 mL de ácido acético e agitou-se;11,05 mL de Isopropóxido de Titânio foram acrescidos ao becker com ácido acético, agitando até o resfriamento da solução; Adicionou-se 11, 05 mL

de isopropanol e deixou-se agitando por meia hora; Acrescentou-se a solução anteriormente descrita a uma solução composta por:*0,8 mL de HNO_3 + 16,62 mL de H_2O;*A nova solução foi agitada por uma hora, obtendo-se 48 mL de solução de óxido de titânio.

Óxido de Titânio dopado com prata a 1% em massa (TiO_2-Ag): O procedimento foi análogo ao descrito para o Dióxido de titânio, mudando-se apenas a solução final que passou a ser: *0,8 mL de HNO_3 + 16,62 mL de H_2O + $AgNo_3$ (dissolvido - 1% em massa).*

2) Deposição das soluções sobre sensores interdigitados

As soluções preparadas foram depositadas sobre um eletrodo (sensor capacitivo) no formato de interdigitado (Figura 1). Ele foi confeccionado nos laboratório Renato Archer – Campinas/SP. A deposição das soluções sobre o eletrodo se deu pela técnica de *spin-coating*, que consiste em gotejar uma solução sobre um substrato e submeter a uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato. Colocaram-se os eletrodos no *Spincoater* e com uma pipeta descartável foi acrescentada a solução de óxido desejada. (dióxido de titânio ou dopado com prata, conforme se queria fazer o sensor). Executou-se a técnica de *Spincoater* a 1000 RPM, com timer I em ± 12s e timer II em ± 60s, rodando-se o conjunto por duas vezes para formação do filme sobre o interdigitado.

3) Tratamento térmico

Os eletrodos já com o respectivo filme fino depositado foram levados a um forno controlado por 12 h a 200 ºC, com uma razão de aquecimento de 10 ºC/min. Como resultado obtiveram-se dois sensores, um composto pelo capacitor interdigitado recoberto com dióxido de titânio e o outro pelo capacitor interdigitado recoberto com o dióxido de titânio dopado com prata - 1% em massa. Como o eletrodo interdigitado é depositado sobre vidro, sua estrutura fica comprometida quando ele é submetido a temperaturas superiores a 200°C. Ocorre a ruptura dos dígitos dos eletrodos que são muito frágeis e finos devido à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do vidro e do ouro. Por conta disso, após a realização do processo, o eletrodo era testado para ver se não havia nenhum tipo de comprometimento em sua estrutura. O teste compreendia em análise visual no microscópio e uma medida teste no analisador de impedâncias.

3) Microscopia

O sistema de microscopia ótica que foi utilizado é composto por um microscópio Leica DMRX com câmera digitalizadora (ExwaveHAD; Sony, Modelo: SSC-DC54A) conforme ilustra a Figura 3.

As medidas de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas em um *Digital Imaging Nanoscope IV*, ilustrado na Figura 4. Os parâmetros utilizados na obtenção das imagens foram: área de 1 μ, freqüência de oscilação de 0,5 Hz, altura de 30nm, Modo:Tapping, Ponta: Silicon Nitrile, constante de mola de 0.12 N/m^a.

4) Verificação da corrosão dos filmes por espectroscopia de impedância

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas na faixa de freqüência no intervalo de 1 Hz a 1 MHz, com amplitude de tensão de 50 mV, usando o analisador de impedância Solartron, modelo SI 1260, que opera na faixa de freqüência de 10 μHz a 32 MHz, com valores de tensão alternada que podem variar de 0 a 3 V. A figura 5 ilustra o solartron.

Cidade Universitária de Dourados - CP 351 - CEP 79.804-970 - DOURADOS - MS
Tel. (67) 3902-2538 Home Page http://www.uems.br/propp

Resultados e Discussão

A microscopia óptica do filme de óxido de titânio (TiO_2) foi feita em três pontos distintos conforme o esquema mostrado na Figura 6. As imagens obtidas do filme são mostradas nas figuras 7, 8 e 9. Nessas figuras, observou-se que a fronteira do filme com a lâmina de vidro não é bem estabelecida nem apresenta homogeneidade. Isso fica evidente na observação 3D dessas mesmas figuras, que demonstram que o centro do filme foi a região mais homogênea conseguida. Isso parte da observação da cor alaranjada nas figuras, a qual mostra um maior preenchimento nessa região. Dessa forma, buscou-se depositar os filmes de TiO_2 sobre os eletrodos de tal forma que os interdigitados ficassem no centro da deposição.

A microscopia óptica do filme de óxido de titânio dopado com prata(TiO_2-Ag), 1% em massa foi feita também em três pontos distintos, conforme o esquema mostrado na Figura 10. As imagens obtidas dos filmes são mostradas nas figuras 11, 12 e 13. Nessas figuras observou-se também que a fronteira do filme com a lâmina de vidro não é bem estabelecida nem apresenta homogeneidade, também não havendo homogeneidade no centro do filme. Na observação 3D dessas mesmas figuras, foi visto que a cor alaranjada, que indica o filme, mostra que a borda do filme é região mais homogênea conseguida. Evidencia-se, então, que a prata causou um arraste do filme para essa região em função da força centrífuga empregada no método *spin-coating*. Então, o filmes de TiO_2-Ag foram depositados sobre os eletrodo de tal forma que os interdigitados ficassem mais nas bordas da deposição.

As Figuras 14 e 15 são as imagens obtidas por AFM dos filmes de óxido de titânio e óxido de titânio dopado com prata, respectivamente. As imagens foram obtidas no centro do filme para o TiO_2 e na borda para o TiO_2-Ag. Na Tabela 1 são tabeladas as informações principais obtidas das imagens AFM.

Tabela 1: principais medidas AFM das amostras de TiO_2 e TiO_2-Ag.

Sample	**Roughness(nm)**		**Particles**		
		Small (nm)		Large (nm)	
		Diameter	Height	Diameter	Height
TiO_2	2,58	29±10	3±1,5	65±12	9±1,5
TiO_2-Ag.	1,207	23±4	1±0,1	42±5	3,5±0,1

A morfologia dos filmes, mostrados na tabela 1, indicam que a prata proporcionou uma diminuição da rugosidade do filme, isso porque os átomos de prata tendem a preencher os defeitos da rede cristalina do TiO_2, tornando dessa forma o filme menos rugoso. O diâmetro das partículas formadas também se mostrou menor quando houve a presença da prata no filme.

Os sensores formados pela deposição dos filmes sobre os eletrodos interdigitados foram mergulhados em líquidos corrosivos e alguns solventes e os resultados não foram satisfatórios, com exceção para o etanol, cujos resultados foram satisfatórios. Quando mergulhado em etanol, o sensor revestido com o filme de TiO_2 (óxido de titânio), apresentou os resultados mostrados na Figura 16, que mostra a capacitância em função da frequência para intervalos regulares de medidas, de cinco em cinco minutos, até que se completasse uma hora de imersão do sensor em etanol. Notou-se boa reprodutibilidade das medidas, o que confirma a estabilidade do sensor, não havendo, portanto, indícios de corrosão do filme de TiO_2, pois o sinal elétrico se mantém estável.

Os resultados da capacitância medida pelo sensor revestido com o filme de TiO_2-Ag, são mostrados na Figura 17, para intervalos regulares de medidas, de cinco em cinco minutos, até 1h. Os resultados demonstram a estabilidade do sinal, sem indícios de corrosão do filme, e também a boa reprodutibilidade das medidas.

Cidade Universitária de Dourados - CP 351 - CEP 79.804-970 - DOURADOS - MS
Tel. (67) 3902-2538 Home Page http://www.uems.br/propp

Conclusões

Os filmes finos de TiO_2 e TiO_2-Ag apresentaram boa homogeneidade e espalhamento sobre a lâmina de vidro. O estudo dessas características em lâminas de vidro comum foi importante porque os filmes depositados sobre eletrodos interdigitados foram feitos segundo essas observações, visto que não são interessantes imagens do sensor (eletrodo + filme), pois os filmes se mostram transparentes e a janela destinada à deposição nos eletrodos é de difícil observação.

Posteriormente, os sensores formados (eletrodo + filme) foram mergulhados em diversos solventes e líquidos e analisados por espectroscopia de impedância, não apresentando resultados satisfatórios. Exceção se fez quando os sensores foram mergulhados em etanol e também investigados por espectroscopia de impedância. Nesse caso, as medidas elétricas realizadas se mantiveram estáveis, o que demonstrou que os filmes foram capazes de proteger o sensor desse líquido, indicando a possibilidade de seu uso para medidas de sensoriamento em etanol.

Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e também os professores do curso de física da UNESP/Presidente Prudente, que tem nos auxiliaram e emprestaram seus laboratórios e materiais para que o projeto fosse realizado.

Referências

[1] Sabataitytè, J.; Oja, I.; Lenzmann, F.; Volobujeva, O.; Krunks, M. Chimie, v. 9, p. 708, 2006.

[2] Bischoff, B. L., anderson, M. A., Chem. Mater., v. 7, p. 1772, 1995.

[3] Music, M., Gotic, M., Ivanda, S., Popovic, A., Turkovic, R., Trojko, A., Sekulic, K., Mat. Sci. Eng. B, v.47, p.33, 1997.

[4] Bersani, D., Antonioli, G., Lottici, P., P., Lopez, T., J. of Non-crystal. Solids, v.232-234, p.175, 1998.