

Estudo de propriedades de molibdato de estrôncio (SrMoO₄) e de seu uso como sensor de umidade

(Study of properties of strontium molybdate (SrMoO₄) and its use as a moisture sensor)

M. C. R. Oliveira^{1,2}; C. M. S. Sousa^{1,2}; C. V. X. Bessa¹; J. L. S. Braga^{1,2}; A. P. A. Marques²,
R. A. Vieira¹

¹Unifesp

Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica - LMMM, Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP, Av. Manoel da Nóbrega, 1535, 09910720, Centro, Diadema, SP, Brasil

²Unifesp

Laboratório de Materiais Inorgânicos e Nanoestruturados - LAMIN, Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP, Rua São Nicolau, 210, Centro Diadema - São Paulo – Brazil

mychelle-cristina@hotmail.com

Resumo

Neste projeto é apresentado o estudo das propriedades do molibdato de estrôncio (SrMoO₄) obtidos por síntese química através dos métodos de Polimerização de Complexos e de Co precipitação. Todas as amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, (MEV) para verificação da morfologia dos molibdatos, Espectroscopia Raman para avaliar a intensidade dos picos dos molibdatos, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) para verificação do estiramento de ligação covalente do Mo-O através da leitura da banda de absorção na região do infravermelho em cm⁻¹ e Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-VIS) para a avaliação do grau de absorbância que tiveram seus valores tratados para a obtenção do band gap das amostras. Também é apresentado o projeto e montagem de um sistema eletrônico próprio para leitura, devidamente montado como sensor, de modo a se fazer a leitura da sensibilidade em função da umidade do ar. Os resultados mostraram que este material possui um grande potencial como sensor de umidade do ar.

Palavras chave: molibdato de estrôncio, síntese química, eletrônico, sensibilidade, sensor de umidade.

Abstract

In this project the study of the properties of strontium molybdate (SrMoO₄) obtained by chemical synthesis through the Complex Polymerization and Co - precipitation methods is presented. All samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) to verify the morphology of molybdates, Raman spectroscopy to evaluate the intensity of the molybdate peaks, absorption spectroscopy in the infrared region (FTIR) to verify the stretching of the covalent bond of the molybdate. Mo-O by reading the absorption band in the infrared region in cm⁻¹ and Optical spectroscopy in the ultraviolet and visible (UV-VIS) regions for the evaluation of the degree of absorbance that had their values treated to obtain the band gap of samples. It is also presented the design and assembly of an electronic system suitable for reading, duly mounted as a sensor, in order to read the sensitivity as a function of air humidity. The results showed that this material has a great potential as an air humidity sensor.

Keywords: strontium molybdate, chemical synthesis, electronic, sensitivity, humidity sensor.

INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia em conjunto com as necessidades ambientais e econômicas remete a sociedade moderna uma nova perspectiva sobre a produção e utilização de recursos naturais. Surge a ideia de substituir materiais da indústria tradicional como por exemplo os metais, por novos materiais com melhor custo benefício e desempenho. A ciência da inovação tem desenvolvido materiais como plásticos e cerâmicas avançadas, além da combinação entre esses dois componentes (materiais compósitos), que apontam como grandes concorrentes. Os materiais cerâmicos apresentam inúmeras propriedades como a alta resistência a corrosão, baixa condutividade, baixa densidade, dentre outras. Diante do exposto, o termo ‘cerâmica’ tem tomado bastante destaque em várias áreas do conhecimento, como a eletrônica, computação e comunicação, além da maioria das indústrias apoiarem seu uso [1].

O uso de sensores de umidade relativa do ar tem grande importância para o meio ambiente, seja para a obtenção de uma atmosfera desejável como para a preservação de equipamentos e para o bem-estar das pessoas. Estes dispositivos ganham espaço na indústria pela sua praticidade de utilização, além do controle de gastos desnecessários. Há variados tipos de medidores de umidade relativa com diferentes princípios de funcionamento sendo eles do tipo: mecânico (alterações das propriedades mecânicas do material), resistivos (alteração na passagem de corrente elétrica pelo material) e por fim o capacitivo (variação da capacitância de um material dielétrico na presença de umidade relativa). Existem também medidores de umidade relativa pela temperatura de bulbo úmido e bulbo seco, este último se torna inviável pois apresenta um poder de resposta muito lento [2].

Materiais micro e nano estruturados tem ganhado destaque na pesquisa tecnológica dos últimos anos tanto para a sua produção quanto para sua caracterização, devido a propriedades distintas dos materiais e das mais variadas aplicações tecnológicas. Os materiais nano estruturados utilizados na indústria, são materiais sintetizados em condições amenas quando comparados com os micrométricos, ou seja, baixa temperatura de obtenção e diferentes processos de síntese, possibilitando a obtenção bem próximo da temperatura ambiente [3].

Contudo, o presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização do molibdato de estrôncio (SrMoO_4) puro, com o intuito de estudar as propriedades deste material cerâmico e a realização de medidas de tensão para o seu emprego como sensor de umidade relativa do ar.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Tabela I - Lista de reagentes utilizados

Reagente	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Acetato de estrôncio	$(CH_3CO_2)_2Sr$	97%	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5%	Sigma-Aldrich
Etilenoglicol	$(C_2H_6O_2)$	99,5%	Fluka Analytical
Óxido de molibdênio	MoO_3	99%	Vetec

Fonte: Do próprio autor (2019)

Síntese pelo Método de Polimerização de Complexo

Inicialmente, trióxido de molibdênio foi adicionado a uma solução aquosa de ácido cítrico, sendo então homogeneizada 70°C com o auxílio de um agitador magnético. A solução recebeu a quantidade necessária de acetato de estrôncio, resultando na formação de um complexo. A razão entre cátions molibdênio e estrôncio foi de 1:1 enquanto a razão entre a quantidade de ácido cítrico e o somatório de metais foi de 6:1. Após a homogeneização da solução, etilenoglicol foi adicionado para promover uma reação de poliesterificação. A solução teve então sua viscosidade aumentada através do aquecimento a 80°C sob agitação constante. A resina obtida foi então submetida a uma pirólise em uma mufla com atmosfera oxidante (350°C por 2h a uma taxa de 30°C/min), o que resultou em um material poroso expandido. Esse material foi desaglomerado com o auxílio de almofariz e pistilo até um pó fino ser obtido. O pó foi submetido a um tratamento térmico que consistiu no aquecimento a 10°C/min até 600°C, sendo mantido nessa temperatura por 2h. O material final recebeu a denominação de amostra PC.

Síntese pelo Método de Co-precipitação

Inicialmente, dissolveu-se trióxido de molibdênio em água destilada sob uma temperatura de 70°C com o auxílio de um agitador magnético até uma solução branca ser obtida. Pequenas quantidades de uma solução de hidróxido de potássio foram adicionadas a fim de se corrigir o pH da solução, o que foi verificado visualmente através de papel indicador quando o

mesmo ficou com a coloração correspondente a $\text{pH} = 12$. Em seguida, acetato de estrôncio foi adicionado. A solução foi mantida sob agitação a 70°C durante 15 minutos. Uma alíquota de 10 mL de agente surfactante (etilenoglicol) foi adicionada. Quatro soluções foram preparadas dessa maneira e então tiveram diferentes destinações:

- A solução denominada S/T não recebeu tratamentos adicionais.
- A solução denominada HTC foi submetida a tratamento hidrotermal convencional em autoclave aquecido em mufla.
- A solução denominada HAM-FD foi submetida a tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas em forno micro-ondas doméstico modificado.
- Finalmente, a solução denominada HAM-AC foi submetida a tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas em aparelho comercial.

Cada uma das quatro soluções foi então dividida em dois tubos e centrifugadas por três vezes a 7500 rpm por dois minutos. Em cada centrifugação retirou-se o líquido sobrenadante para minimizar perdas de material e adicionou-se água destilada para a centrifugação seguinte. O sólido obtido foi transferido para um vidro de relógio e seco em estufa durante 24 h a 60°C . Os nomes inicialmente atribuídos às soluções de origem serão utilizados também para identificar os pós resultantes neste trabalho.

Caracterização das amostras sintetizadas quimicamente

Todas as amostras sintetizadas quimicamente foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura, o equipamento utilizado foi o JSM-6610LV da marca JEOL (NIPE – UNIFESP), afim de verificar a morfologia do material, Espectroscopia Raman no qual o equipamento utilizado foi o InVia da marca Renishaw (NIPE – UNIFESP), com o intuito de verificar os picos característicos dos molibdatos, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho em que o equipamento utilizado foi o IRPrestige-21 da marca Shimadzu (NIPE-UNIFESP), para a verificação do estiramento da ligação covalente Mo-O na banda de absorção na região do infravermelho em cm^{-1} e a Espectroscopia Óptica na região do ultravioleta e visível no equipamento UV-2600 da marca Shimadzu para a análise do band gap das amostras. Todos esses equipamentos se encontram alocados nos laboratórios da UNIFESP/Campus Diadema.

Processamento das amostras cerâmicas

Todas as amostras sintetizadas em forma de pó foram compactadas em forma de pastilhas, diâmetro 4mm x 3mm de altura, em um cilindro vazado até o valor de 0,5 tonelada força. A carga foi aplicada uniaxialmente sobre o pino através de uma prensa hidráulica por 15 minutos. Foi utilizado uma prensa hidráulica manual alocada na oficina mecânica do Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica.

Sinterização das amostras cerâmicas

As amostras já compactadas foram submetidas às temperaturas de 400°C, 700°C e 1000°C durante o tempo de 2 horas sob uma taxa de aquecimento de 30°C/min e resfriadas até a temperatura ambiente. Utilizou um forno do tipo mufla marca EDG equipamentos e modelo 7000 CPU MULT RAMPAS com capacidade de até 1000°C.

Montagem do circuito para leitura do elemento sensor

Fez-se também o projeto e montagem de um circuito eletrônico (vide Figura 1) próprio com o uso de uma placa de Arduino para leitura de cada amostra, devidamente montada como sensor, de modo a se fazer a leitura da sensibilidade em função da umidade do ar. Foram obtidas leituras de tensão do SrMoO₄, também foram coletados simultaneamente medidas de umidade do ar e temperatura através do sensor comercial DTH11.

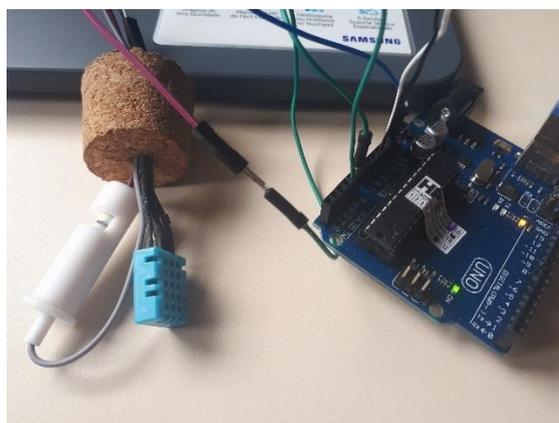


Figura 1 - Sistema eletrônico de leitura

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 2 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras dos materiais sintetizados. Nota-se que a morfologia variou bastante entre os Métodos de Polimerização de Complexo (esferas) e de Co-precipitação (semelhante a corais), enquanto as diferenças entre as amostras produzidas pelo Método de Co-precipitação são mais sutis.

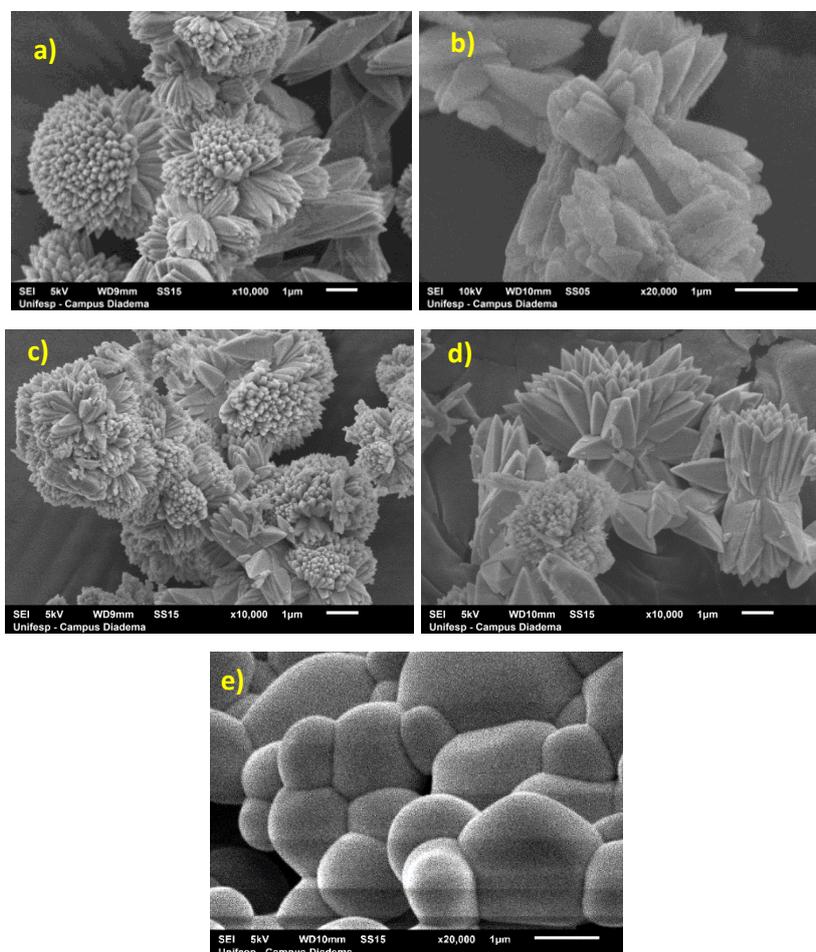


Figura 2 - Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados. a) CP (S/T); b) CP (HTC); c) CP (HAM – AC); d) CP (HAM – FD); e) PC.

Espectroscopia Raman

A Figura 3 mostra os espectros Raman dos materiais em estudo. Nota-se que a amostra obtida por HAM-FD apresentou uma diminuição considerável da intensidade dos picos, um possível indício de que, apesar de seus cristais serem maiores que os obtidos pelo método de polimerização de complexo, eles devem ter um grau de aleatoriedade maior em sua estrutura cristalina e uma quantidade considerável de defeitos. Para os materiais sinterizados a 400°C pode-se notar que as amostras obtidas por HTC, PC e HAM-FD apresentaram uma grande diminuição no tamanho dos picos em relação as amostras HAM-AC e S/T. Em relação as amostras sinterizadas à 700°C e 1000°C não houve uma variação significativa no tamanho dos

picos para os diferentes tipos de materiais. Sendo assim, mostra-se que estas temperaturas não causam impacto nesta propriedade do material.

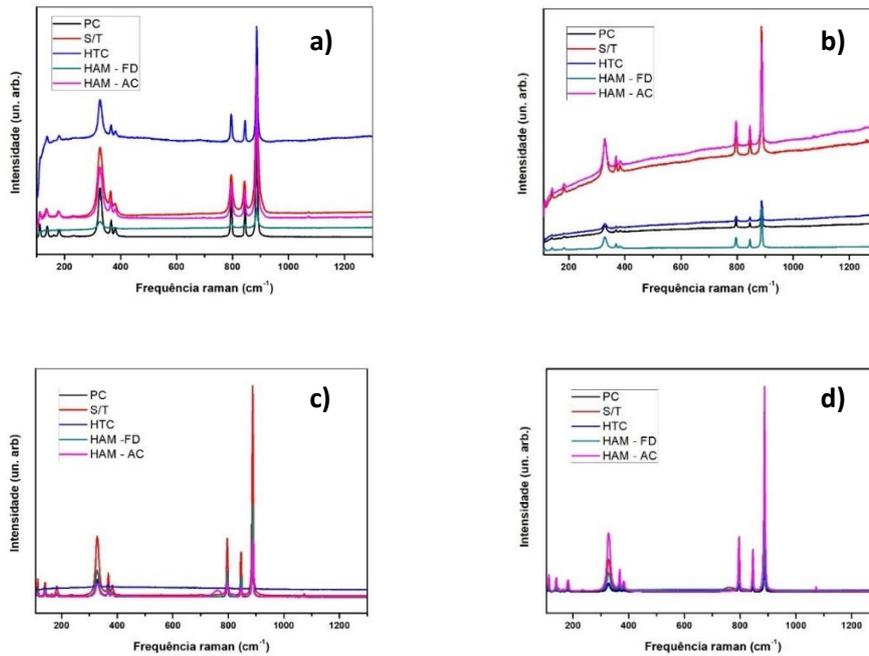
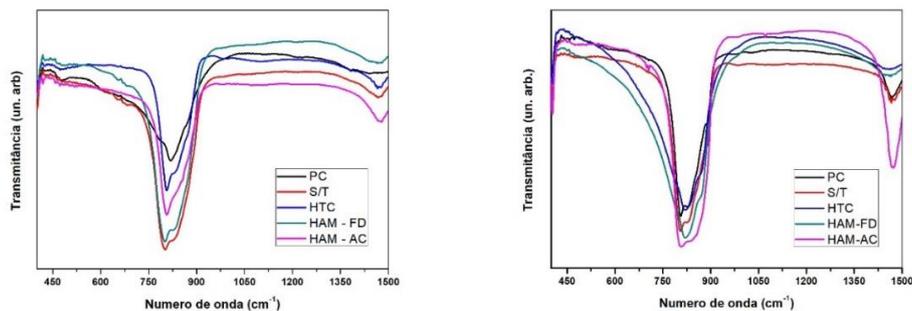


Figura 3 - a) Espectros Raman dos materiais sintetizados; b) Espectros Raman das amostras sinterizadas a 400°C; c) Espectros Raman das amostras sinterizadas a 700°C; d) Espectros Raman das amostras sinterizadas a 1000°C

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Sabe-se que a banda de absorção na região do infravermelho corresponde ao estiramento da ligação covalente Mo-O que se encontra situada no intervalo de número de onda entre 750 e 900 cm⁻¹ [4].



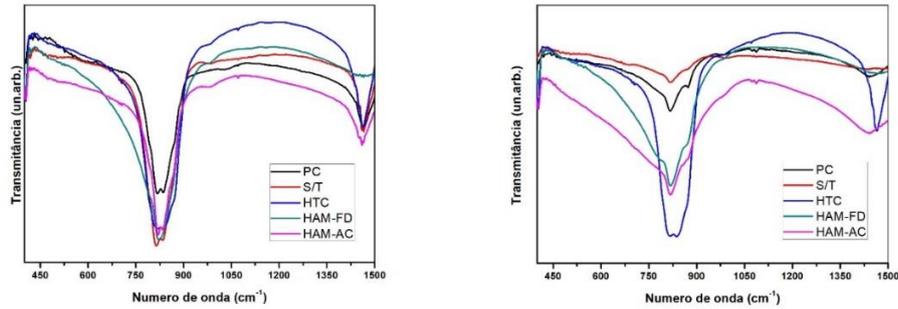


Figura 4 - a) Espectros infravermelho dos materiais sintetizados; b) Espectros infravermelho das amostras sinterizadas a 400°C; c) Espectros infravermelho das amostras sinterizadas a 700°C; d) Espectros infravermelho das amostras sinterizadas a 1000°C

Espectroscopia Óptica nas Regiões do Ultravioleta e Visível

Os espectros ópticos de absorção na região do Uv-Vis foram tratados pelo método proposto por Wood e Tauc. A Figura 5 apresenta o espectro de Uv-Vis do SrMoO₄ sintetizado pelo Método de Polimerização de Complexos, amostra denominada PC. Todos os resultados de band gap (E_{gap}) obtidos para as amostras SrMoO₄ estão expressos nas Tabelas 1 e 2.

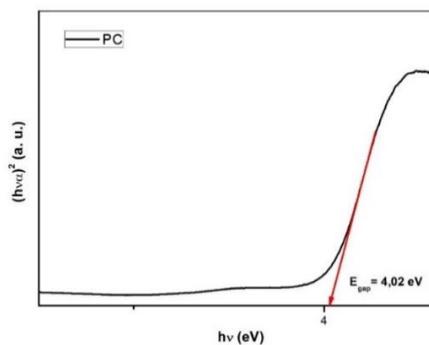


Figura 5 - Band gap para SrMoO₄ sintetizado pelo método polimerização de complexo

Tabela I - Band gap das amostras antes da sinterização

Amostras	E_{gap} (eV)
PC	4,02
HAM - AC	4,18
HAM - FD	4,14
HTC	4,18
S/T	4,15

Tabela II - Band gap das amostras sinterizadas a 400°C, 700°C e 1000°C

Amostra	Egap (eV)		
	400°C	700°C	1000°C
PC	4,06	3,85	2,66
HAM - AC	4,16	2,74	2,69
HAM - FD	4,02	4,01	3,81
HTC	4,09	4,02	4,09
S/T	4,11	3,88	2,65

Resultados preliminares de leitura do material cerâmico como sensor

Tabela III – Dados de leitura do sensor de umidade para o SrMoO₄ seco

Umidade (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Tensão Cerâmica (V)
66	23	0	3,290236711502070
66	23	0,35	3,290236711502070
65	23	0,7	3,290236711502070
65	23	1,05	3,295118331909170
65	23	1,4	3,290236711502070
65	23	1,75	3,221893548965450
65	23	2,1	3,217011690139770
65	23	2,45	3,221893548965450
65	23	2,8	3,221893548965450
65	23	3,15	3,221893548965450
65	23	3,5	3,226775169372550
65	23	3,85	3,226775169372550
65	23	4,2	3,231656551361080
65	23	4,55	3,231656551361080
65	23	4,9	3,231656551361080
65	23	5,25	3,236538410186760
65	23	5,6	3,236538410186760
65	23	5,95	3,241420030593870
65	23	6,3	3,241420030593870
65	23	6,65	3,246301889419550
65	23	7	3,246301889419550
65	23	7,35	3,236538410186760
66	23	7,7	3,231656551361080
66	23	8,05	3,236538410186760
66	23	8,4	3,241420030593870
66	23	8,75	3,241420030593870
65	23	9,1	3,246301889419550

CONCLUSÕES

O dispositivo eletrônico montado neste trabalho de pesquisa apresentou bons resultados preliminares de leitura e se encontra no momento em um processo de ajustes para validação junto ao sensor comercial DHT11. No momento está se fazendo muitas atividades de aperfeiçoamento desta técnica de leitura de sensibilidade para materiais cerâmicos. Espera-se que com o término deste circuito se possa entender melhor o comportamento dos valores de band gap.

REFERÊNCIAS

[1] SILVA, Maitê Medeiros de Santana e. Síntese e caracterização do Molibdato de Estrôncio obtido a partir do método de complexação combinado EDTA/Citrato para degradação fotocatalítica de corante da indústria têxtil. 2016. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

[2] WARTCHOW, C. A.; FRÖHLICH, H. B. Projeto e construção de um sensor de umidade relativa do tipo resistivo. Tese de Doutorado. Dissertação-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

[3] DELMONTE, Mauricio Roberto Bomio. Propriedades fotoluminescentes de PbMoO_4 obtidos a partir dos métodos de coprecipitação e processamento hidrotérmico. 2011. 108 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/102561>>.

[4] A. P. A. Marques; D. M. A. Melo; C. A. Paskocimas; P. S. Pizani; M. R. Joya; E. R. Leite; E. Longo. Photoluminescent BaMoO_4 nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM). *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 671–678.