

PROJETO SENSORES: ESTUDOS E POTENCIALIDADES DOS SENSORES DE GASES - EMPREGO NO SETOR ELÉTRICO.

PORTELLA, K. F. *; GARCIA, C. M.*; SOUZA, G. P.*; PORTO, M.S.*; MUCCILLO, R **.

*** COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA - COPEL / LABORATÓRIO CENTRAL DE ELETROTÉCNICA E ELETRÔNICA - LAC.**

CENTRO POLITÉCNICO - JARDIM DAS AMÉRICAS, CURITIBA - PR, Cx. POSTAL: 318 - CEP: 80.001-970.

**** INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN.**

CIDADE UNIVERSITÁRIA " ARMANDO SALLES OLIVEIRA", TRAV. R. 400 - CEP: 05508-900 - SÃO PAULO, S.P.

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo focar o estado-da-arte de sensores eletroquímicos de estado sólido, as razões tecnológicas do crescente envolvimento de diversos centros de pesquisas mundiais e, dentro de um escopo de interesse ao setor energético, mostrar as potencialidades do emprego dos sensores na caracterização de processos de envelhecimento, " aging ", de materiais.

Dois compostos de interesse como sensores de gases: i) PbF_2 tanto na estrutura ortorrômbica quanto na estrutura cúbica tipo fluorita, e ; ii) HUP vêm sendo estudados na fase inicial do projeto sensores do LAC, o primeiro, em conjunto com o IPEN e o segundo, em conjunto com a UFPR, respectivamente. Os resultados preliminares da síntese e caracterização por diversas técnicas analíticas, incluindo a espectroscopia de impedância complexa para a caracterização elétrica, são apresentados no desenvolvimento deste trabalho.

SENSORS PROJECT: STUDYING AND POTENTIALITIES OF GAS SENSORS -- USING ON ELECTRICAL POWER PLANT'S SECTOR.

Abstract

The purpose of this work is to focus the state-of-art of solid-state electrochemical sensors and the technological reasons to increasing involvement of several world research centers and to show the potentialities of using sensors on the characterization of materials aging processes in the electrical power plant's sector.

Two compounds of interest as gas sensors: i) PbF_2 as much in the orthorrombical structure as in the *fluorite cubic structure* and ; ii) HUP. Both of them are studied in the initial phase of the LAC sensors project, the first , whole by IPEN and the second one by UFPR, respectively. The preliminary results of the synthesis and characterization by several analytical technics, including complex impedance spectroscopy to electrical characterization, are presented on the development of this work.

1. INTRODUÇÃO

A energia, desde a sua produção até ao consumo (lares, hospitais, veículos e setores industriais) é acompanhada pela geração de diversos sub-produtos desejáveis e indesejáveis, que devem ser monitorados em virtude dos danos irreparáveis que podem causar ao meio ambiente, máquinas, equipamentos e até mesmo, ao próprio ser humano. Na lista de sub-produtos incluem-se principalmente os gases e vapores: metano, acetileno, etano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, sulfetos, ozônio, flúor e derivados, oxigênio, umidade, entre outros, produzidos sob determinadas condições, em: transformadores de potência, sub-estações blindadas a SF₆, barragens das hidrelétricas, usinas termoelétricas, ...

Detectar e quantificar tais constituintes são duas das principais tarefas de diversos centros de pesquisas ligados ao setor elétrico, principalmente pelo benefício da detecção preditiva de falhas e do envelhecimento de materiais no sistema de geração, transmissão e distribuição de energia.

Anualmente são apresentadas diversas técnicas analíticas na literatura, congressos e seminários do setor, sendo que uma boa parte destas metodologias, esbarram em problemas comuns, tais como os citados abaixo:

1. a coleta do material para a análise requer, em muito dos casos, que o equipamento se encontre fora de operação;
2. a quantidade de material de coleta necessária pode ser exagerada, devido às sucessivas repetições de ensaios;
3. o tempo dispendido entre a coleta e o ensaio pode ser elevado;
4. a descoberta do processo de falha ou o envelhecimento do material em análise, podem estar comprometidos, uma vez que o método de coleta não é contínuo; e
5. finalmente, pode-se citar a infraestrutura que é necessária para a coleta, acondicionamento, transporte e análise do material sob ensaio.

Visando alterar o panorama apresentado, procurou-se através de um levantamento bibliográfico, focar a possibilidade da utilização de *sensores eletroquímicos do estado sólido*, como sensores de gases, tecnologia relativamente recente e de futuro emergente.

Eletrólitos sólidos, são definidos como "sólidos que exibem uma predominante condutividade eletrolítica (iônica)" e são os materiais básicos dos sensores ^{1,2}. O princípio de funcionamento de um sensor eletroquímico do estado sólido, potenciométrico, está fundamentado no fato de que o eletrólito sólido participa de uma troca iônica do íon de interesse, por intermédio da reação de eletrodo,



¹ GELLER, S. *Solid Electrolytes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1977. 229p

² KLEITZ, M.; SIEBERT, E.; FABRY, P.; FOULETIER, J. *Solid-State Electrochemical Sensors*. Cap 8. pp 341-426

Essa reação tem como participantes os elétrons do eletrodo metálico e os íons da membrana (eletrolito sólido), permitindo no equilíbrio, a detecção de uma força eletromotriz, E , que pode ser expressa pela equação termodinâmica de Nernst³,

$$E = E^{\circ} + \frac{R T}{n \cdot F} \ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) \quad (1)$$

onde:

E° é uma constante que depende do sistema de referência,

R é a constante dos gases perfeitos,

T a temperatura absoluta,

F a constante de Faraday,

n o número de elétrons trocados na reação,

P pressão, e

P_{ref} pressão de referência.

Sob condições controladas, a medida da força eletromotriz da célula, como representada na figura (1)⁴, é uma medida direta da pressão parcial do gás de interesse.

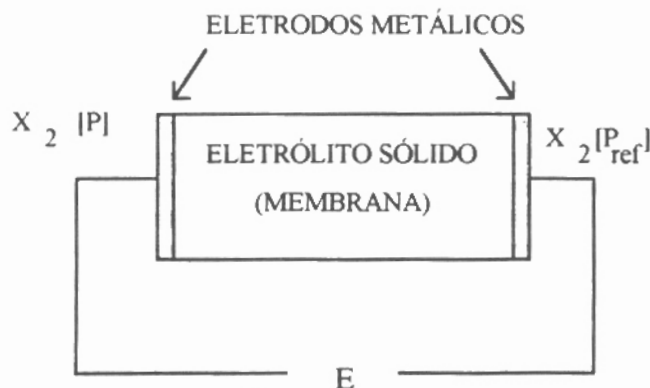


Figura 1: Representação esquemática de um sensor de gás potenciométrico do estado sólido⁴.

Diversas são as razões apresentadas na literatura^{3,4} para a pesquisa, desenvolvimento e emprego dos sensores de gases, sendo que, as mais interessantes do ponto de vista ao setor elétrico, são:

- razões tecnológicas,
 - possibilidade de análise contínua e "in-situ", permite em tempo real e no próprio local, averiguar a evolução do teor do gás analisado;
 - especificidade, o sensor pode quantificar uma única espécie gasosa;
 - não necessita da adição de reagentes ou intervenção por parte do analista;
 - simplificação das condições de operação;
 - operam em temperaturas, pressões e meio ambiente variados, confinados ou não; e

³FOULETIER, J.; PELLOUX, A. "Analyse des gaz par voie électrochimique". RGE, 3/92. p 60-67.

⁴FOULETIER, J.; FRANCO, J. I.; DE RECA, W. "State of the Art of Physical and Chemical Gas Sensors"p. 1-24.

- a possibilidade de automação com sistemas microprocessados;
- razões sociológicas,
 - em virtude da possibilidade de automação, aumenta a simplicidade da análise e as condições de segurança dos operadores; e
- razões econômicas,
 - coleta, acondicionamento, transporte e a infraestrutura para a análise de gases podem ser dispensadas, além do que, a análise contínua e "in-situ" aumentam a possibilidade da detecção de falhas tão logo a pressão parcial, concentração, atividade do gás se encontre no limite de detecção do sensor.

2. ESTADO-DA-ARTE E DESENVOLVIMENTO

A exigência do mercado consumidor tem contribuído para a conformação de sensores nas mais variadas formas, desde simples "pastilhas" onde o diâmetro e a espessura do sensor são adaptados conforme a resolução do eletrólito sólido, até formas geométricas mais complexas, tal como uma vela de ignição, no sensor de oxigênio para veículos automotivos.

Os sensores para gás podem variar conforme o princípio de funcionamento. A tabela (1) reúne alguns dos principais tipos de sensores, a espécie gasosa comumente analisada, vantagens e desvantagens apresentadas^{3,4}.

Tabela 1: Tipos e principais características de alguns sensores de gases^{3,4}

SENSOR DE GÁS	GÁS ANALISADO	VANTAGENS	DESvantagens
Catarmétrico	H ₂ , H ₂ O, CO ₂ , SO ₂ , NH ₃ , He	custo baixo e facilidade no manuseio;	não é seletivo
Potenciométrico	O ₂ , Cl ₂ , SO ₂ , SO ₃ , H ₂ , F ₂ , CO ₂ , NH ₃ , H ₂ S	seletividade; reprodutibilidade; medida absoluta e "in-situ"	temperatura relativamente elevada para operação; normalmente possui um custo elevado;
Capacitivo	H ₂ O	miniaturização	envelhecimento
Resistivo	CO, H ₂ S, NH ₃ , CH ₄ ,	miniaturização e medidas "in-situ"	a seletividade não é boa; envelhecimento
Amperométrico	Cl ₂ , O ₂ , O ₃ , NO ₂ , CO	fácil manuseio	envelhecimento; seletividade;
Catalítico	CH ₄ , C ₄ H ₁₀ , H ₂ , CO,	miniaturização; vida útil	seletividade;
Piezoelétrico	hidrocarbonetos, H ₂ O, pesticidas	alta sensibilidade	pobre seletividade
Paramagnético	O ₂ , NO, NO ₂	baixo custo,	baixa sensibilidade

Diversos são os materiais sólidos que apresentam as características necessárias para o emprego como sensor de gás. A escolha do material ideal (cerâmica, polímero, composto) pode estar fundamentada no tipo do transportador de carga do eletrólito sólido, a faixa de temperatura de operação, a compatibilidade do material com o meio, a natureza das ligações químicas envolvidas e as fases formadas, a condutividade iônica, o custo de desenvolvimento, a vida útil, a facilidade de operação, entre outros⁵.

A tabela (2) apresenta alguns exemplos de sólidos iônicos condutores usados em sensores eletroquímicos⁵.

Tabela 2: Exemplos de sólidos iônicos condutores usados em sensores eletroquímicos e suas características de operação⁵.

MATERIAL	ÍON MÓVEL	FASE	ESPÉCIE ANALISADA	TEMP. DE OPERAÇÃO (Kelvin)	PERFORMANCE
ZrO ₂ + (CaO, MgO, Y ₂ O ₃)	O ²⁻	parcial ou completamente estabilizada	O ₂ , (O) _{fusão} , CO - CO ₂ , H ₂ -H ₂ O	750 - 1100	10 ⁻⁵ -10 ⁻²² Pa (O ₂)
LaF ₃	F ⁻	monocristal ou "sputtered"	F ⁻	273 - 353	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁶ mol/l (0 < pH < 8)
β-PbF ₂	F ⁻	filme fino	O ₂ , H ₂ , NH ₃	400	---
H.U.P.	H ⁺	sinterizada	H ₂	293	P(H ₂) > 10 ³ Pa
K ₂ CO ₃	K ⁺	sinterizada	CO ₂	575-1025	P(CO ₂) > 10 Pa em ar
AgX + Ag ₂ S X=Cl, Br, I	Ag ⁺	sinterizada	Cl ₂	420-500	P(Cl ₂): 1-10 ⁴ Pa
M ₂ SO ₄ - Ag ₂ SO ₄ M: Na, K, Li	M ⁺	sistema bifásico	SO ₂ -SO ₃	500-1200	> 1 Pa
SrCe _{0,95} . Yb _{0,05} .O _{3-δ}	H ⁺ , O ²⁻	sinterizada	H ₂ O	873-1273	---

Sensor de Ozônio, a base de In₂O₃ (filme fino) aditivado com óxido de Fe capaz de detectar O₃ com suficiente sensibilidade e confiabilidade em ar atmosférico, tem sido estudado por Takada et al⁶. Além do óxido de ferro, os autores estudaram o comportamento do In₂O₃ com diversos óxidos metálicos catalíticos. Concluem os autores que o material pode ser capaz de detectar concentrações de O₃ abaixo de 1 ppb.

Sensores de CO e H₂. A literatura ilustra muitas aplicações do óxido de estanho como sensor de CO e H₂. Oyabu, T.⁷ mostra o desenvolvimento de sensores de gás à base de SnO₂ nas formas, sinterizado, filme fino e filme espesso. O mecanismo de detecção é descrito em função da acentuada mudança que ocorre na resistividade do material, quando

⁵KLEITZ, M.; SIEBERT, E.; FABRY, P.; FOULETIER, J., Solid State Electrochemical Sensors. p. 343 - 422.

⁶TAKADA, T.; SUZUKI, K.; NAKANE, M. "Highly Sensitive Ozone Sensor". Ed. Chemical Sensors, Tokyo - Japan, 1992. p.470 -473

⁷OYABU, T. "Development of Tin Oxide Gas Sensor and Monitoring System". Ed. Chemical Sensors. Fukuoka, Japan, 1983. p.12 - 17

há a adsorção e a desorção de gases no óxido semiconductor. A uma temperatura de 350° C e o emprego de aditivos ao material base, SnO₂, previamente sinterizado, o autor identifica uma elevada sensibilidade a CO, H₂, entre outros gases.

Sensores de umidade, gás metano, GLP, H₂S, gases hidrocarbonetos, oxigênio, entre outros, são encontrados na literatura ^{8,9}.

Importantes aplicações dos sensores, além dos já descritos, decorrem da utilização dos mesmos na dosagem de produtos originários da degradação, envelhecimento, de materiais empregados no setor energético, em ambientes diferentes do ar atmosférico.

Bae¹⁰, estudou o processo de envelhecimento de óleo isolante de transformador através da medida da corrente de fuga em um sensor cerâmico, que apresenta uma relação da corrente medida, em função do valor ácido apresentado e a medida da tensão de ruptura do dielétrico. Conforme descrito pelo autor, o sensor tem excelentes propriedades físico-químicas, tais como estabilidade química ao meio (óleo isolante) e adsorção estável de impurezas condutivas.

A detecção de diversos ppm de acetileno, C₂H₂, como causa de danos por centelhamento em transformadores, foi acompanhado por C. Wang e E. Zhou¹¹ usando um dispositivo sensor a base de ZnO dopado com Ag₂O em condições próprias e controladas.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- É importante observar que a tecnologia dos sensores se fará presente em todas as áreas, principalmente, pelo benefício trazido em função da integração dos sensores com os sistemas microprocessados, diminuindo os custos, aumentando a segurança e em tempo real, detectando e eliminando falhas de máquinas e equipamentos em operação.
- Muita pesquisa deve ser realizada para acompanhar e contribuir para o desenvolvimento da tecnologia proposta, tentando solucionar questões ainda evidentes, tais como: a escolha do material adequado para operar em um determinado meio, agressivo ou não em função da temperatura, pressão e reatividade química; a seletividade e a sensibilidade que devem ser suficientes para não gerar resultados errôneos; e uma vida útil do sensor capaz de incentivar os projetistas na inclusão de sistemas automatizados, com benefício real.
- O projeto sensores desenvolvido no Laboratório Central de Eletrotécnica e Eletrônica - LAC tem como objetivos acompanhar a evolução da tecnologia dos sensores eletroquímicos do estado sólido, potenciométricos; estudar as técnicas de caracterização e envelhecimento dos materiais; e por intermédio de um trabalho conjunto, primeiro, com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, através de uma tese de doutoramento, e em segundo, por intermédio de bolsistas da

⁸Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors. Japan. 1983.

⁹Technical Digest of the Fourth International Meeting on Chemical Sensors. Tokyo. Japan. 1992.

¹⁰BAE, J.-H.; CHON, Y.-K.; KANG, Y.-K. " A New Method for Measuring the Degradation Level of Transformer Insulating Oil in Service ". IEEE. CH2727-6/90/0000-35. 1990.

¹¹WANG, C.; ER, Z. " Research and Application of Gas Sensing Semiconductors ". Chemical Sensors. Japan. 1983. p.7 - 11.

Universidade Federal do Paraná, desenvolver a nível de laboratório, sensores para a dosagem de flúor e hidrogênio, respectivamente.

Por ser um dos produtos da degradação de SF_6 , e fazer parte da relação estequiométrica para o enriquecimento do urânio na energia nuclear, a dosagem do gás flúor, se faz evidente no setor energético.

Para tanto, a primeira fase do projeto foi destinada à obtenção de uma infraestrutura mínima e indispensável para a síntese e caracterização do PbF_2 nas formas ortorrômbica e cúbica. O fluoreto de chumbo é um eletrólito sólido cuja condutividade iônica devida ao ânion F^- , se assemelha ao dos melhores sais fundidos condutores¹². Por ter como portador de carga, o íon flúor, o material apresenta possibilidades de emprego para a dosagem do gás flúor nas atmosferas requeridas. As técnicas empregadas para a síntese foram baseadas em citações do "Index Merk" e a caracterização do material desde o pó, foi realizada pela análise da distribuição granulométrica do tamanho médio das partículas, difração de raios - X para a identificação das fases presentes ante e pós tratamento térmico a 400°C por 4 horas, e a calorimetria diferencial de varredura para a constatação da transformação da fase α (ortorrômbica) para a fase β (cúbica tipo fluorita). As propriedades elétricas foram medidas por espectroscopia de impedância complexa na faixa de frequências de 100 kHz a 10^{-2} Hz e temperaturas entre 291 e 395 K, após conformação do pó por prensagem uniaxial na forma de pastilhas com diâmetro médio de 13,0 mm e espessuras da ordem de 1,2 mm. Os resultados preliminares da primeira fase do projeto encontram-se em consonância com os dados publicados na literatura¹³.

A pesquisa de sensores de gás H_2 desenvolvida no LAC em conjunto com a Universidade Federal do Paraná, é realizada com um condutor protônico HUP, ($\text{HfO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), preparado segundo o método proposto por Shilton e Howe^{14,15}. A caracterização do material foi realizada por difração de raios - X e por calorimetria diferencial de varredura que revelou uma transformação displaciva a aproximadamente 1°C . O projeto nesta linha de pesquisa se encontra na preparação de corpos-de-prova de HUP para a caracterização elétrica com diferentes eletrodos: Pd, Pt e Ag na faixa de temperaturas entre -10°C e 50°C , afim de se evitar mudanças nas características do eletrólito e nas interfaces eletrodo /eletrólito.

¹²FRANCESCHETTI, D. R.; SCHOONMAN, J.; MACDONALD, J. R. " The Small-Signal A.C. Response of $\beta\text{-PbF}_2$ ". Solid State Ionics 5 (1981) p.617 - 620.

¹³PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; MUCCILLO, R. "Síntese e Caracterização Elétrica de Eletrólitos Sólidos Cerâmicos de PbF_2 ". 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Blumenau, 1994.

¹⁴SHILTON, M.G.; HOWE, A.T. Mat. Res. Bull., 12 (1977) 701.

¹⁵GARCIA, C.M.; FRANCO, J.I.; PROPOPECK, M.A.; WALSÖE DE RECA, N.E. X Simpósio Latinoamericano de Física do Estado Sólido. La Habana, Cuba. (1987). p.111