



ESTUDO DO MONITORAMENTO DE UMIDADE DE SOLOS UTILIZANDO SENSOES DE CERÂMICA POROSA

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/INPE/CNPq)

Sheila Cristina Cintra (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: sheilaccintra@gmail.com

Maria do Carmo de Andrade Nono (CTE/LAS/INPE, Orientador)
E-mail: maria@las.inpe.br

Julho de 2017

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo elementos sensores de umidade de cerâmicas porosas para a medição da umidade relativa em solos brasileiros. Cada composto químico apresenta uma capacidade diferente de adsorção de moléculas de água. Esta capacidade está relacionada principalmente a sua composição química (sítios ativos), estrutura cristalina e microestrutura do elemento sensor (tamanhos de poros interconectantes e área superficial de adsorção). Esta investigação foi focada nas fases cristalinas e nas microestruturas de elementos sensores compostos por cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2) e de óxido de estanho (SnO_2). Para comparação, foi analisada também cerâmica de $ZrO_2 - TiO_2$ obtida em trabalho anterior para comparação, pois os elementos sensores foram caracterizados por outras técnicas. As análises foram realizadas nas superfícies externas das cerâmicas. Os pós foram compactados por prensagem uniaxial com 50 MPa e sinterizados em 1000 °C por 2 horas, de forma a se obter cerâmicas porosas. As cerâmicas porosas sinterizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), para a identificação das fases cristalinas presentes e por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV) com os objetivos de analisar a microestrutura e a morfologia dos poros presentes. Os resultados mostraram que as cerâmicas porosas sinterizadas foram compostas de ZrO_2 e SnO_2 . As porosidades foram determinadas utilizando imagens obtidas por MEV das superfícies das cerâmicas de ZrO_2 e SnO_2 . Neste trabalho os valores de área superficial específica foram estimados utilizando os dados de porosidade e o *software Image J*. O resultado deste trabalho permitirá a obtenção de valores de área superficial específica para a absorção/dessorção de umidade (moléculas de água) baseando-se em imagens da microestrutura obtidas por MEV. Assim, com a utilização dos resultados obtidos por DRX e área superficial específica será possível o estudo comparativo confiável para materiais diferentes, como o proposto neste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	1
SUMÁRIO	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVO DESTE TRABALHO	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1. Deslizamentos de encostas	4
3.2. Cerâmicas porosas para absorção de umidade ambiente	5
3.3. Sensores capacitivos cerâmicos	6
4. METODOLOGIA	8
4.1. Materiais	9
4.2. Procedimento Experimental	9
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	10
5.1. Identificação dos compostos cristalinos	10
5.2. Porosidade das cerâmicas	11
5.3. Morfologias das cerâmicas porosas	12
6. CONCLUSÕES	14
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15

1. INTRODUÇÃO

Anualmente, ocorrem diversos desastres naturais que estão associados a chuvas e inundações. Os deslizamentos, também chamados de movimento de massas, são oriundos desses desastres naturais que podem provocar grandes perdas sociais, econômicas e ambientais no mundo todo e, com maior intensidade, nos países pobres e/ou em desenvolvimento [1]. O Brasil, possui muitos relevos acidentados, na qual segundo um estudo realizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), os Estados mais afetados são: São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Pernambuco, Bahia, Santa Catarina e Espírito Santo [2].

Uma das razões da elevada frequência de deslizamentos no Brasil, é a ocupação de famílias menos favorecidas de forma irregular nas encostas removendo a vegetação existente, realizando obras de aterramento e corte de morro sem qualquer metodologia técnica, não executam obras de captação de águas e sistemas de drenagem, o que acaba sobrecarregando as encostas, aumentando a frequência dos deslizamentos de terra [3].

Para o monitoramento dessas ocorrências, o uso de sensores capazes de medir a quantidade de água no solo seria uma excelente alternativa que permitiria que a retirada dos habitantes das áreas de risco antes do deslizamento. Porém, o Brasil precisa de sensores baseados na “Regra dos 4s”. Essa regra é usada para qualificar sensores através dos seguintes parâmetros: (i) velocidade baixa de resposta, (ii) estabilidade física e química altas, (iii) seletividade ao estímulo proposto e (iv) capacidade sensitiva [4].

Estes requisitos motivaram vários membros do Grupo de Pesquisas em Micro e Nanotecnologias Espaciais e Ambientais (TECAMB), que integra o Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), a se dedicar ao desenvolvimento e otimização de elementos sensores que possam mensurar a quantidade de água no solo [4].

Assim, neste trabalho, pretende-se iniciar a investigação novos elementos sensores de cerâmicas porosas à base de ZrO_2 e SnO_2 .

2. OBJETIVO DESTE TRABALHO

Investigar a microestrutura das cerâmicas porosas de ZrO_2 e SnO_2 quanto aos tipos de poros, distribuição de tamanhos de poros tanto na superfície quanto no interior destas cerâmicas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Deslizamentos de encostas

O ciclo hidrológico tem como mecanismos básicos a precipitação da água das nuvens, a infiltração da água no solo ou seu escoamento para os cursos da água e rios, seguidos pela evaporação, que levam a água de volta para a atmosfera.

Na superfície terrestre a água pode escoar superficialmente através de linhas de água, que se reúnem em rios até atingir os oceanos ou se infiltrar nos solos e nas rochas, através dos seus poros, fissuras e fraturas. Uma parte desta água precipitada pode ser retida pela vegetação. Posteriormente, a água estará sujeita a evaporação direta para a atmosfera ou pode ser absorvida pela vegetação, que transpira e devolve a água à atmosfera, sendo este processo chamado evapotranspiração [4].

Os deslizamentos estão relacionados com os fenômenos naturais como a variação climática e a ação da gravidade, na qual são desencadeados pela natureza e podem ser agravados pela ação humana. A ocorrência de chuvas intensas ou moderadas, aumentam o grau de saturação do solo pela água, afetando sua consistência e interferindo na sua plasticidade e fluidez e, conseqüentemente, contribuindo com processo de deslizamento de encostas [6].

A Tabela 3.1 mostra a classificação dos escorregamentos e suas características, proposta por Augusto Filho (1992), dos principais movimentos de massa presentes na dinâmica ambiental brasileira [7].

Tabela 3.1 - Principais tipos de movimento e suas características.

Fonte: [7]

Tipo de movimento	Características do movimento, material e geometria
Rastejos (<i>creep</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Vários planos de deslocamento (internos) • Velocidades muito baixas (cm/ano) a baixas e decrescentes com a profundidade • Movimentos constantes, sazonais ou intermitentes • Solo, depósitos, rocha alterada/fraturada • Geometria indefinida
Escorregamentos (<i>slides</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Poucos planos de deslocamento (externos) • Velocidades médias (m/h) a altas (m/s) • Pequenos a grandes volumes de material. • Geometria e materiais variáveis • Planares – solos pouco espessos, solo e rochas com um plano de fraqueza • Circulares – solos espessos homogêneos e rochas muito fraturadas • Em cunha – solos e rochas com dois planos de fraqueza
Quedas (<i>falls</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Sem planos de deslocamento • Movimentos tipo queda livre ou em plano inclinado • Velocidades muito altas (vários m/s) • Material rochoso • Pequenos a médios volumes • Geometria variável: lascas, placas, blocos, etc. • Rolamento de matacão • Tombamento
Corridas (<i>flows</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Muitas superfícies de deslocamento (internas e externas à massa em movimentação) • Movimento semelhante ao de um líquido viscoso • Desenvolvimento ao longo das drenagens • Velocidades médias a altas • Mobilização de solo, rocha, detritos e água • Grandes volumes de material • Extenso raio de alcance, mesmo em áreas planas

3.2. Cerâmicas porosas para absorção de umidade ambiente

A seleção do material apropriado para ser utilizado como elemento sensor de umidade deve estar relacionada com aqueles materiais que apresentam sensibilidade em adsorção de água em uma faixa de umidade ampla e de temperatura e estabilidade nos ciclos térmicos e de tempo. Um características também muito importante são as resistências mecânica e química à ambientes agressivos e a produtos químicos específicos [4-5,8-10]. Com essas características, as cerâmicas, em particular os óxidos

metálicos, têm mostrado grandes vantagens para aplicação como sensores ambientais (para ar e solos) quando comparados aos metais e polímeros [4,10].

As propriedades elétricas dos óxidos metálicos são alteradas quando há a adsorção da água, que por dissociação é obtido dois íons de hidroxilas (OH^-) para cada molécula de água. Esta capacidade de adsorção de água qualifica estes materiais como potenciais elementos sensores de umidade ambiente [4-5]. A primeira camada de água é adsorvida quimicamente e uma vez formada ela não é mais afetada pela umidade. Ela se forma a partir das hidroxilas adsorvidas pelos cátions metálicos na superfície dos poros, que reagem com o oxigênio de uma superfície adjacente para formar um segundo grupo de hidroxila [4]. Posteriormente, as outras camadas de moléculas de água são adsorvidas fisicamente pela camada de hidroxila, sendo que ocorrem mais camadas quando ocorre um aumento na pressão de vapor da água [4].

3.3. Sensores capacitivos cerâmicos

Os sensores são dispositivos sensíveis a alguma forma de energia do ambiente e que são capazes de converter uma grandeza física, que precisa ser mensurada, em outro sinal que possa ser transmitido e lido em um sistema de controle e assim permitindo a análise de uma determinada condição do ambiente. O sensor de umidade ambiente é um dispositivo que atua segundo o descrito acima [4,11].

Existem tipos de sensores diferentes de sensores de umidade ambiente. Eles podem ser classificados de acordo com a variação de um parâmetro elétrico, como resistência, tensão, capacitância, de forma a se obter as respostas das alterações do parâmetro a ser medido [1,12].

Os sensores capacitivos têm seu princípio de funcionamento baseado na medição da variação da capacitância elétrica em função da quantidade de água adsorvida nas superfícies dos poros do material dielétrico. Este tipo de sensor vem sendo amplamente utilizado em pesquisas relacionadas ao monitoramento do teor de água no ar e em solos. O interesse na investigação deste tipo de sensor, para monitoramento da umidade de solos, é devido a sua grande capacidade de medir o conteúdo de água existente no solo em qualquer profundidade e com um grau de precisão relativamente alto [12].

O capacitor é um componente de um circuito elétrico que pode armazenar energia como resposta a um campo elétrico aplicado. O formato mais simples consiste

de duas placas paralelas de um material que seja condutor (metálico), que funcionarão como eletrodos, separadas por um material dielétrico. Quando uma voltagem é aplicada nos eletrodos, a capacitância (F) desse componente dielétrico pode ser expressa pela equação 3.1 [11-14].

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (3.1)$$

Onde:

ϵ_0 = permissividade do vácuo (F/m);

ϵ_r = permissividade relativa do material utilizado como dielétrico (F/m);

A = área do eletrodo (m²) e

d = distância entre os eletrodos (m).

Assim, um sensor capacitivo pode monitorar o teor de água do solo com base na variação da emissividade do material dielétrico. Isso pode ser obtido utilizando um material dielétrico poroso, que absorve, por difusão, uma determinada quantidade de água, proporcional à umidade presente no meio em que está inserido. Quando o ambiente está mais seco, o meio dielétrico também perde água, sendo esta variação do conteúdo de água a responsável pela alteração nos valores de emissividade do meio [8,10].

A Figura 3.1 mostra um desenho esquemático de um sensor capacitivo que foi desenvolvido, pelo Grupo de Pesquisas em Micro e Nanotecnologias Espaciais e Ambientais (TECAMB) do LAS/INPE.

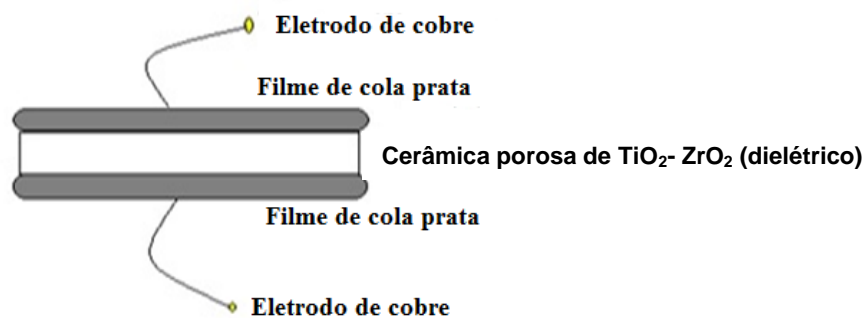


Figura 3.1 - Desenho esquemático de um elemento sensor cerâmico capacitivo desenvolvido no TECAMB/LAS/INPE.

Fonte: Adaptado de [4, 13].

As Figuras 3.2 mostra um elemento sensor para monitoramento da umidade relativa do ar, desenvolvido no TECAMB/LAS/INPE.

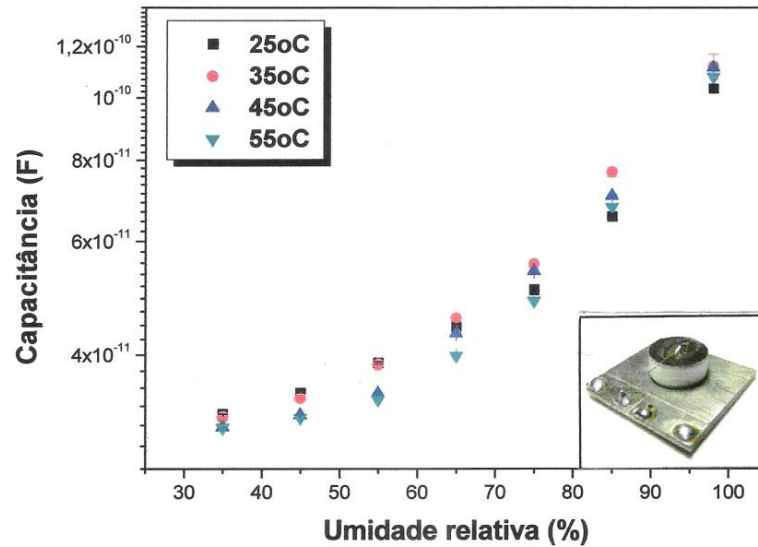


Figura 3.2 – Curvas de capacitância em função da umidade relativa ambiente, em várias temperaturas, para um sensor de cerâmica poros para monitoramento da umidade do ar desenvolvido no TECAMB.

Fonte: [13]

Os elementos sensores de cerâmicas porosas para monitoramento de umidade relativa de solos são mostrados na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Sensores de cerâmica porosa de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ para monitoramento da umidade relativa de solos, desenvolvidos no TECAMB.

Fonte: [4]

4. METODOLOGIA

As cerâmicas estudadas neste trabalho deverão ser utilizadas para a fabricação de elementos sensores do tipo capacitivo para monitoramento de umidade ambiente (ar e solos).

4.1. Materiais

Os materiais, na forma de pós, utilizados neste trabalho foram:

- Zircônia (ZrO_2), fabricada pela Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd., China, do tipo Nano-zirconic powder ZS-1 e
- Estância (SnO_2), fornecida pela certronic Ltda., Diadema, SP, Brasil.

4.2. Procedimento Experimental

A Figura 4.1 mostra o fluxograma geral adotado neste trabalho.

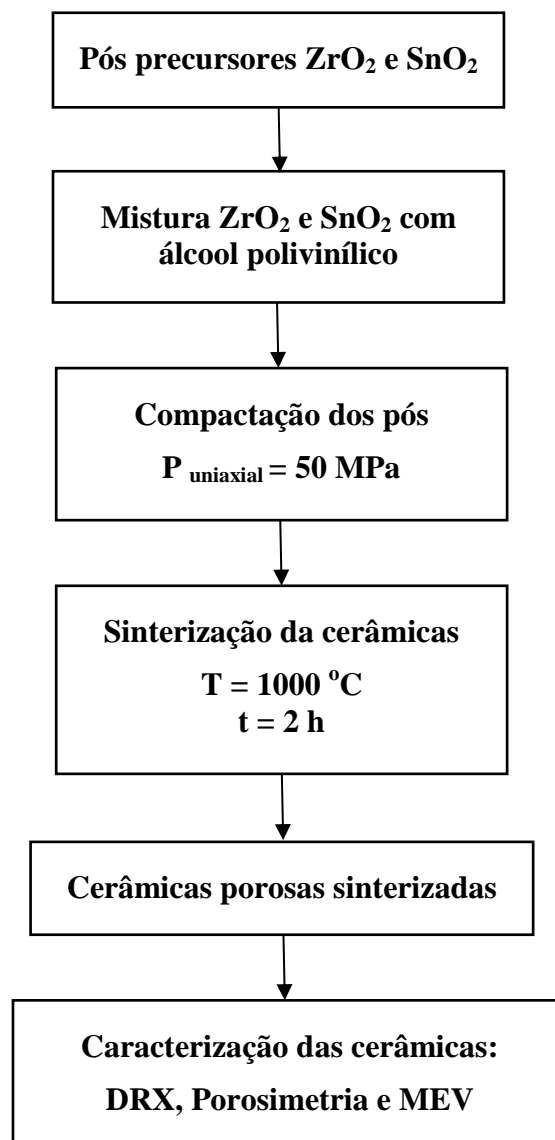


Figura 3.1. Fluxograma mostrando as etapas utilizadas neste trabalho.

Cada um dos pós precursores de zircônia (ZrO_2) e de estânha (SnO_2) foram misturados mecanicamente com solução de álcool polivinílico em álcool etílico a 5% em moinho de bolas, para melhorar a resistência mecânica a verde dos compactados. As misturas foram compactados por prensagem uniaxial de 50 MPa, em um molde cilíndrico para a obtenção de compactados com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 3 mm de altura.

Os compactados foram sinterizados sob as seguintes condições: i) aquecimento com taxa de 10 °C/min com um patamar de 200 °C por meia hora, ii) aquecimento com taxa de 10 °C/min até atingir 1000 °C com patamar de 2 horas e iii) resfriamento característico do forno utilizado após o seu desligamento.

As cerâmicas sinterizadas de zircônia e estânha foram caracterizadas por:

- Difractometria de raios (DRX), para as identificações das fases cristalinas das cerâmicas (LAS/INPE),
- Porosimetria de nitrogênio (BET), para a obtenção da curva de distribuição de tamanho de poros (LCP/INPE) e
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a análise morfológica das microestruturas das superfícies da patilha e de fratura (LAS/INPE).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Identificação dos compostos cristalinos

Os difratogramas de raios X, mostrados nas Figuras 5.1 e 5.2, indicam que as cerâmicas sinterizadas apresentam os compostos químicos cristalinos zircônia (ZrO_2) e estânha (SnO_2). As identificações foram realizadas por comparações com os padrões de DRX das fichas JPDF números 01-83-0943, para zircônia e 00-041-1445 para estânha.

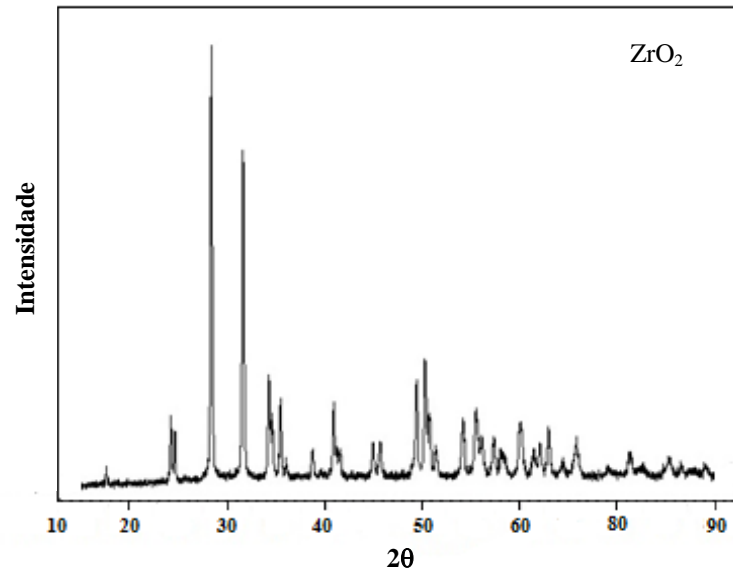


Figura 5.1 - Difratoograma de raios X da cerâmica de zircônia sinterizada em 1000 °C por 2 horas.

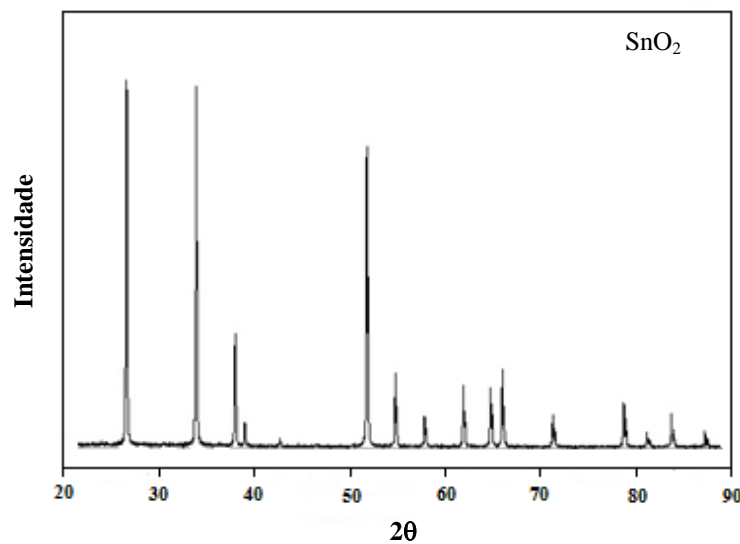


Figura 5.2 - Difratoograma de raios X da cerâmica de estânia sinterizada em 1000 °C por 2 horas.

5.2. Porosidade das cerâmicas

As curvas de distribuição de tamanho de poros apresentadas na Figura 5.3 indicam que não ocorreu variação significativa nos volumes de poros das cerâmicas estudadas quando comparadas. As distribuições de tamanhos de poros foram diferentes mostraram uma menor faixa de tamanhos de poros para a cerâmica de SnO₂. No entanto, os valores dos diâmetros médios de poros são muito próximos, como mostrados na Tabela 5.1.

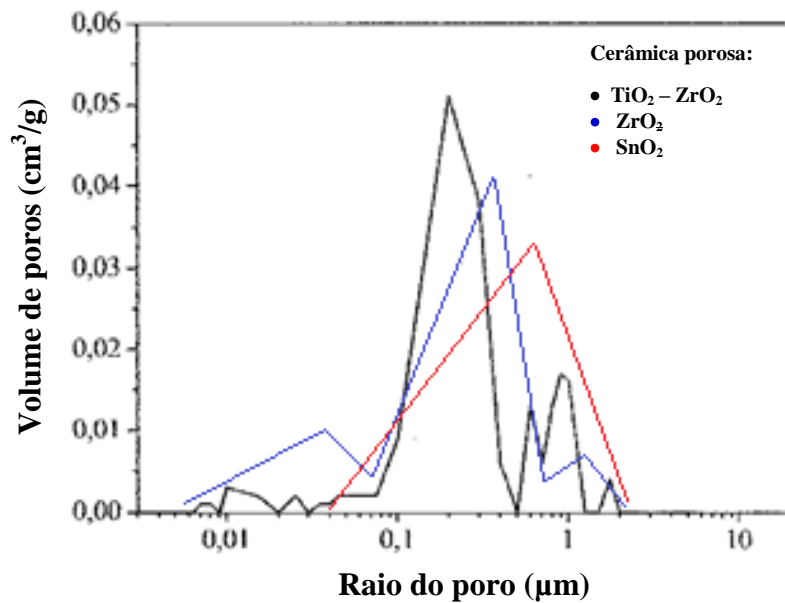


Figura 5.3. Curvas de distribuição de tamanhos de poros das cerâmicas porosas do compósito TiO₂-ZrO₂, ZrO₂ e SnO₂

Tabela 5.1. Valores dos diâmetros médios de poros determinados para cada cerâmica porosa sinterizadas.

CERÂMICA POROSA SINTERIZADA	DIÂMETRO MÉDIO DE POROS (µm)
Compósito TiO ₂ - ZrO ₂	0,3
ZrO ₂	0,4
SnO ₂	0,5

Estes resultados indicam que é necessário um pequeno ajuste nos parâmetros de processamento das cerâmicas (pressão de compactação e/ou temperatura de sinterização), para que as curvas de distribuição de tamanho de poros apresente distribuições mais semelhantes e, conseqüentemente, as curvas de umidade relativa em função condutância possam ser comparáveis.

5.3. Morfologias das cerâmicas porosas

As imagens obtidas por MEV das cerâmicas investigadas e mostradas nas Figuras 5.4 a 5.6 indicam que a quantidade e tamanhos de poros são coerentes com os dados obtidos por porosimetria.

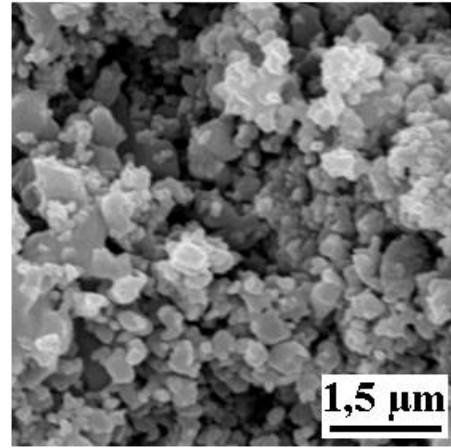
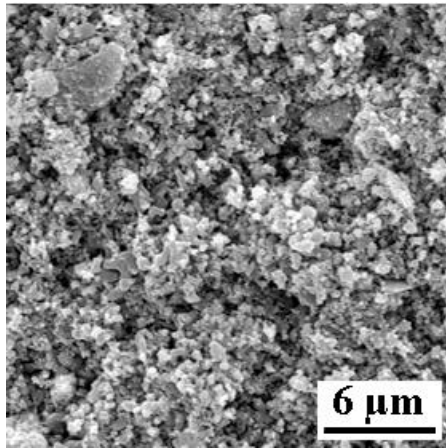
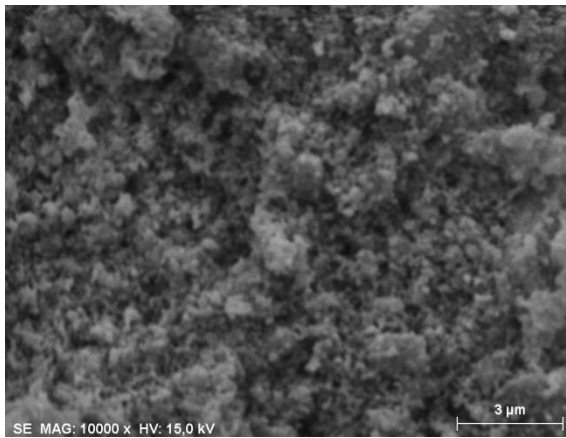
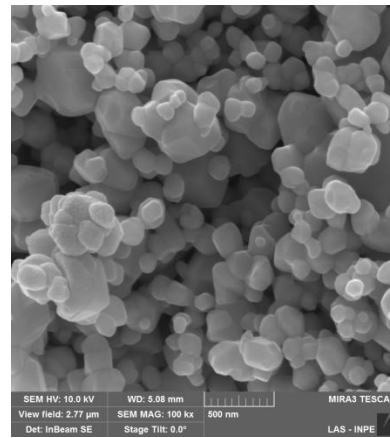


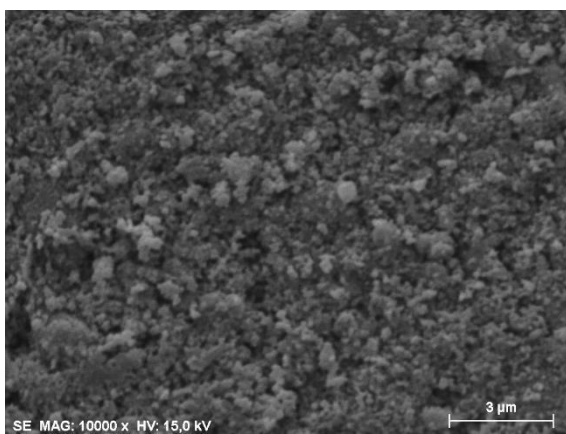
Figura 4.4 - Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sinterizada na temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$.
Fonte: [Rodrigo]



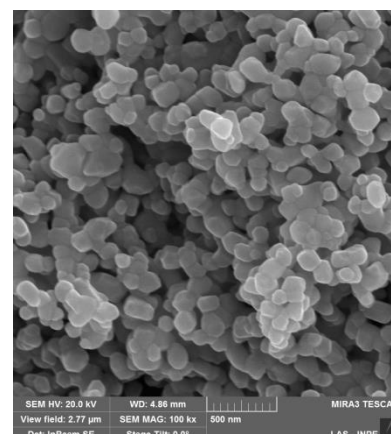
a)



b)

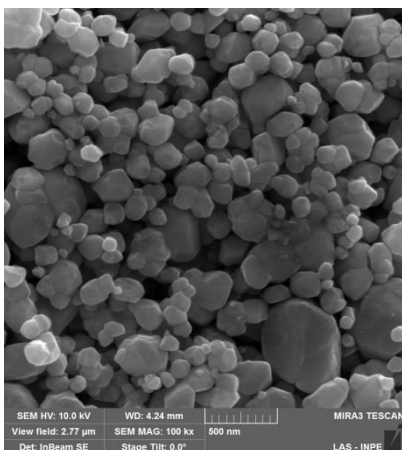


c)

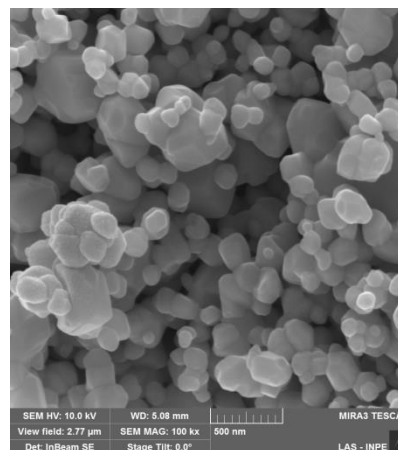


d)

Figura 4.5 - Imagens obtidas por MEV das cerâmicas porosas sinterizadas de ZrO_2 em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas: a) e b) superfície externa da pastilha, c) e d) superfície de fratura da pastilha.



a)



b)

Figura 4.6 - Imagens obtidas por MEV das cerâmicas porosas sinterizadas de SnO₂ em 1000 °C por 2 horas: a) superfície externa da pastilha e b) superfície de fratura da pastilha.

As cerâmicas são formadas por poros intercomunicantes e os tamanhos de grãos são semelhantes em ambas as cerâmicas investigadas.

As microestruturas da superfície das superfícies externas e de fratura de ambas as cerâmicas não apresentam diferenças quando a quantidade e tamanho de poros e quanto ao tamanho de grãos.

No entanto, não foi possível a análise das imagens pelo *software Image J*. Para a confiabilidade desta análise as superfícies precisam ser planas. Devido à fragilidade destas cerâmicas porosas não foi possível aplicar as técnicas de preparação das amostras por polimento.

6. CONCLUSÕES

As cerâmicas sinterizadas e porosas apresentaram as fases cristalinas correspondentes aos compostos químicos zircônia (ZrO₂) e estânica (SnO₂). A temperatura de sinterização não promoveu qualquer alteração das fases cristalinas dos pós precursores destes materiais.

As curvas de tamanhos de poros em função do volume de poros apresentaram comportamentos aproximadamente semelhantes.

As análises das imagens obtidas por MEV confirmaram que as cerâmicas possuem poros interconectantes, com tamanhos e quantidades coerentes com a porosidade determinada por porosimetria de nitrogênio.

As análises das características das cerâmicas investigadas, no entanto, indicaram que os parâmetros de processamento precisam de ajustes para que os elementos sensores capacitivos possam apresentar resultados comparáveis aos sensores de $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ já desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisas TECAMB.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BUSTAMANTE, T. G. C. **Impactos da chuva na ocorrência de deslizamento de terra e inundações no estado de São Paulo**. Tese Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, SP, 2010, 106 p. [http:// sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/08.20.17.56-TDI](http://sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/08.20.17.56-TDI)
- [2] AUGUSTO FILHO, O. Caracterização geológico-geotécnica voltada à estabilização de encostas: Uma proposta metodológica. In: Anais da Conferência Brasileira sobre Estabilidade de Encostas, n.1, 1992, Rio de Janeiro, p. 721-733.
- [3] CARVALHO, C. S.; MACEDO, E. S.; OGURA, A. T. (organizadores). **Mapeamento de riscos em encostas e margens de rios**. Ed. Brasília: Ministério das Cidades/Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 2007, 176p. ISBN 978-85-60133-81-9.
- [4] OLIVEIRA, R. M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmica porosa de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos**. Tese de doutorado. Curso de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, INPE, São José dos Campos, 2010, 176 p. INPE-16723-TDI/1661-TDI
- [5] TRAVERSA, E. Ceramic sensors for humidity detection: The state-of-the-art and future developments. **Sensors and Actuators B**, v.23, p.135-156, 1995.
- [6] DIAS, F. P.; DE PAULA HERRMANN, M. L. Susceptibilidade a deslizamentos: estudo de caso no bairro Saco Grande. **Caminhos de Geografia**, v. 3, n. 6, 2006.
- [7] DE CAMPOS, T. M. P. **Desenvolvimento de um modelo matemático transiente para previsão de escorregamentos planares em encostas**. 2012. Tese de Doutorado. PUC, Rio de Janeiro, RJ, 2012.

- [8] BARSOUM, M.; BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics. CRC Press, New York, 2002**
- [9] KULWICKI, B. M. Humidity sensors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, p. 697-708, 1991.
- [10] 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.
- [11] PATSKO, L. F. Tutorial – Aplicações, Funcionamento e Utilização de Sensores. **Maxwell Bohr Instrumentação Eletrônica e Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos**, v. 200, 2006.
- [12] CRUZ, T. M. L. et al. Avaliação de sensor capacitivo para o monitoramento do teor de água do solo. Engenharia Agrícola, 2010.
- [13] PIRES, M. C. **Estudo de cerâmicas porosas de titânia e zircônia mono e multicamadas para aplicação como sensores de umidade do ar.** Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, INPE – São José dos Campos, INPE, São José dos Campos, 2010.
- [14] BORIM, A. C. A; PINTO, C. A. R. Medição de umidade no solo através de sensores capacitivos. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 51-60, 2015.