

# DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE UMIDADE DE SOLO DE CERÂMICAS POROSAS DE $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ DOPADOS COM NIÓBIA

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

Mariana Rezende Moura (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: [mariana.r.moura@hotmail.com](mailto:mariana.r.moura@hotmail.com)

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, Orientadora)  
E-mail: [maria@las.inpe.br](mailto:maria@las.inpe.br)

Dr. Rodrigo de Matos Oliveira (LAS/CTE/INPE, Co-orientador)  
E-mail: [rodmatos@las.inpe.br](mailto:rodmatos@las.inpe.br)

### COLABORADOR

Dr. Sergio Luiz Mineiro (LAS/CTE/INPE)

**Julho de 2011**

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE – Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS, Centro de  
Tecnologias Especiais – CTE.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE  
UMIDADE DE SOLO DE CERÂMICAS POROSAS DE  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$   
DOPADOS COM NIÓBIA

Autor: Mariana Rezende Moura

Iniciação Científica na Área de **Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**, orientado  
pela Profa. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, e aos meus pais Luiz Henrique e Cláudia Regina sem os quais eu não estaria aqui hoje.

Agradeço aos mentores e mestres pelo aprendizado e em especial ao Prof. Dr. Evandro Luís Nohara pela oportunidade dada e por sua amizade.

Agradeço pelo conhecimento e confiança transmitidos pelo Dr. Rodrigo de Matos Oliveira e pela Profa. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono para meu desenvolvimento profissional no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Centro de Tecnologias Espaciais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE).

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a todos meus amigos, parceiros de laboratório e àqueles que de alguma forma me ajudaram com palavras de amizade e incentivo, como os amigos Mayra Ferrari de Souza, Adriano Cavalca, Rafael Toledo, José Vitor Candido de Souza, Sergio Luiz Mineiro, Silvelene Alessandra da Silva e Danielle Rabelo.

## RESUMO

Os materiais cerâmicos, tipo óxidos metálicos, apresentam propriedades químicas e físicas únicas, que aliadas à sua capacidade de absorção/adsorção superficial de moléculas de água os tornam excelentes candidatos para serem aplicados como elementos sensores do conteúdo de água em solos. O presente trabalho faz parte da Linha de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (TECAMB), que integra o Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), para o desenvolvimento e aprimoramento de instrumentação aplicada ao meio ambiente, mais precisamente elementos sensores de umidade do ar e do solo. Neste caso, buscou-se o monitoramento do conteúdo de água em amostras de solos coletadas em áreas com risco de deslizamentos de encostas, que têm ocorrido em várias regiões do Brasil, principalmente nas duas últimas décadas. Na primeira etapa deste trabalho, realizada no período de julho de 2010 a janeiro de 2011, foram selecionados elementos sensores cerâmicos confeccionados a partir de pós comerciais de  $\text{TiO}_2$  (titânia) e de  $\text{ZrO}_2$  (zircônia) com adições de 1, 5, 10, 15 e 20 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (nióbia), afim de gerar sítios ativos na solução sólida de  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , em seguida os pós misturados mecanicamente foram compactados na pressão de 100 MPa e sinterizados na temperatura de 1100 °C, visto que nos experimentos realizados anteriormente, esta foi a temperatura de sinterização cuja microestrutura gerada na pastilha cerâmica foi mais apropriada e, desse modo, o sensor respondeu de maneira mais próxima à ideal em seu propósito. Então, as pastilhas cerâmicas, em estudo, foram caracterizadas quanto às fases cristalinas presentes pela técnica da difratometria de raios x (DRX) e quanto à microestrutura pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras deformadas de solo foram coletadas no Km 30 da Rodovia Floriano Rodrigues Pinheiro (SP-123), localizada na região serrana do Estado de São Paulo, próximo ao município de Santo Antônio do Pinhal, em uma situação real de escorregamento de encosta. As caracterizações elétricas foram realizadas através de uma ponte RLC, acoplada a uma câmara climática, quando os elementos sensores cerâmicos estavam imersos em uma amostra de solo com diferentes teores de água, em diferentes temperaturas. Na segunda etapa deste trabalho, realizada no período de fevereiro a julho de 2011, foram realizadas novas medições em uma segunda amostra de solo deformada, coletada próxima ao local de

coleta da primeira amostra para, dessa forma, comparar os resultados e comprovar a confiabilidade dos elementos sensores em amostras diferentes de solos.

## Sumário

CAPÍTULO 1 .....	1
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.2. OBJETIVOS .....	2
CAPÍTULO 2 .....	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	3
2.1. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CERÂMICOS .....	3
2.1.1 MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS CERÂMICAS SENSORAS DE UMIDADE .....	4
2.2. OCORRÊNCIA DE ÁGUA NO SOLO .....	6
2.2.1. MOVIMENTOS DE MASSA .....	7
CAPÍTULO 3 .....	9
3. METODOLOGIA .....	9
3.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR .....	9
3.2. AMOSTRAS DE SOLOS .....	10
3.2.1. CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE SOLOS .....	11
3.2.2. ANÁLISES FÍSICAS DOS SOLOS .....	12
3.3. REALIZAÇÃO DE MEDIÇÕES DE UMIDADE DO SOLO COM OS SENSORES DE UMIDADE .....	13
3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	14
CAPÍTULO 4 .....	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	15
4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	15
4.2. MEDIDAS ELÉTRICAS OBTIDAS PELA PONTE RLC .....	16
CAPÍTULO 5 .....	20
5. CONCLUSÃO .....	20
CAPÍTULO 6 .....	21
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	21

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

Figura 2.1: Processo de adsorção da molécula de água na superfície cerâmica.....6

### CAPÍTULO 3

Figura 3.1: Pastilhas cerâmicas metalizadas com cola prata, em ambos os lados, e com fios de estanho acoplados.....9

Figura 3.2: Sensor de umidade de solo.....10

Figura 3.3: Localização da área de coleta das amostras de solos, que corresponde ao município de Santo Antônio do Pinhal, mostrado em relação ao Brasil e ao Estado de São Paulo .....11

Figura 3.4 - Local de coleta das amostras de solo, situado na rodovia Floriano Rodrigues Pinheiro (SP-123), km 30, no município de Santo Antônio do Pinhal, SP.....12

Figura 3.5: Sensores e solo onde foram efetuadas as medidas e Câmara climática onde foram realizadas as medidas.....13

Figura 3.1: Esquema da realização das medições de umidade do solo.....14

### CAPÍTULO 4

Figura 4.1: Fotomicrografias das superfícies de fratura dos elementos sensores de  $TiO_2 - ZrO_2$  dopados com: **a)** 1 %, **b)** 5 %, **c)** 10 %, **d)** 15 % e **e)** 20 % de  $Nb_2O_5$ , sinterizados em  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .....16

Figura 4.2: Difractogramas de raios X das composições de  $TiO_2-ZrO_2$  dopadas com 1, 5, 10, 15 e 20 % de  $Nb_2O_5$  e sinterizadas em  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .....17

Figura 4.3: Curvas de capacitância em função do conteúdo de água em amostra de solo, previamente selecionada, utilizando elementos sensores cerâmicos de  $ZrO_2-TiO_2$  sem e com dopagens de 1, 5, 10, 15 e 20 % de  $Nb_2O_5$ , sinterizados na temperatura de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , realizadas nas temperaturas ambiente de **a)**  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , **b)**  $15\text{ }^\circ\text{C}$ , **c)**  $30\text{ }^\circ\text{C}$  e **d)**  $45\text{ }^\circ\text{C}$ .....19

## **LISTA DE TABELAS**

### **CAPÍTULO 3**

<b>TABELA 3.1 - Análise física da amostra de solo.....</b>	<b>12</b>
--	-----------

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. SENSORES DE UMIDADE E SUAS NECESSIDADES ATUAIS AMBIENTAIS

Os integrantes do Grupo de Pesquisas em Ciência e Engenharia de Superfícies e Cerâmicas Avançadas (SUCERA), que atua na área de Tecnologias Ambientais (TECAMB) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE, vêm se dedicando a inovações no âmbito da ciência e da tecnologia em cerâmicas com porosidade controlada, assim como no desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de sensores, dentre eles, o sensor de umidade de solo. Este trabalho foi desenvolvido utilizando-se dos conceitos básicos necessários ao desenvolvimento do projeto, tais como, revisão bibliográfica, treinamento nas técnicas de obtenção e caracterização das cerâmicas porosas, análise da capacidade de adsorção de umidade pela cerâmica e conseqüentemente uma evolução na possível aplicação tecnológica do sensor. A variação da porosidade das cerâmicas foi obtida pela variação da temperatura de sinterização bem como o teor de nióbia presente, parâmetros estes que têm direta influência na área superficial específica do material e desse modo na distribuição de poros que é o sítio ativo das reações superficiais entre a cerâmica e a água. As cerâmicas sensoras foram obtidas através da mistura dos pós comerciais de titânia e zircônia dopados posteriormente com 1, 5, 10, 15 e 20 % de nióbia (em massa) que em seguida foram sinterizadas nas temperaturas de 1100°C. Após processadas, as cerâmicas foram analisadas quanto à microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para que fosse possível visualizar a distribuição e tamanho dos poros além da forma e do grau de intercomunicação entre eles, e quanto às fases cristalinas presentes, por difração de raios X (DRX) para constatar se houve ou não formação de nova fase. A natureza do transporte elétrico é determinada pela espessura da camada adsorvida de água nos poros, com o aumento da umidade ocorre o transporte eletrolítico onde cada molécula de água reage com um próton gerando os íons hidroxônios

que são os principais portadores de carga quando começa ocorrer condensação de água líquida nos poros <sup>1</sup>.

## **1.2. OBJETIVOS**

- Caracterizar cerâmicas com porosidade controlada, confeccionadas a partir de pós iniciais de zircônia ( $ZrO_2$ ), titânia ( $TiO_2$ ) e nióbia ( $Nb_2O_5$ ), por DRX e MEV;
- Caracterizar estas cerâmicas porosas através de medições de sua condutividade elétrica, quando imersas em uma amostra de solo deformada, com diferentes quantidades de umidade;
- Relacionar os valores de condutividade elétrica com a porosidade, a composição das cerâmicas e da amostra de solo testada.

## CAPÍTULO 2

### 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Cerâmicas são formadas por materiais metálicos e não-metálicos para quais as ligações interatômicas são ou totalmente iônicas ou predominantemente iônicas <sup>2</sup>.

Os materiais cerâmicos têm propriedades dielétricas muito superiores às dos metais. E são muito mais estáveis que os metais nos desempenhos químicos e térmicos. Tal generalização pode ser justificada com base na energia livre muito menor dos compostos cerâmicos. Os materiais cerâmicos são normalmente muito mais resistentes à compressão do que à tração <sup>3</sup>. A maioria dos materiais cerâmicos é isolante, mas alguns possuem semicondutividade aplicável ao uso técnico. Os isoladores cerâmicos são projetados para serem eletricamente inertes. Os íons constituintes, entretanto, podem responder a campos elétricos. Isto fornece uma polarização interna no dielétrico <sup>4</sup>.

A conformação dos produtos cerâmicos tem início na preparação da matéria-prima: (1) aglomeração das partículas e (2) deformação viscosa. As matérias-primas necessárias à fabricação dos produtos cerâmicos originam-se na natureza. Algumas são incorporadas aos produtos em sua forma natural, outras são previamente beneficiadas e processadas. A fabricação por pressão chamada de ‘prensagem a seco’ é um importante método de conformação de produtos cerâmicos. Descrevendo a sucintamente, podemos dizer que as partículas das matérias-primas são comprimidas até um volume tão pequeno quanto possível.<sup>1</sup> Para aglomerar ou sinterizar pequenas partículas em volumosos materiais, o processo requer aquecimento. O processo de sinterização parte de partículas finamente divididas que serão aglomeradas até o formato desejado; isto é geralmente seguido de um aquecimento que visa produzir uma ligação entre as partículas. A sinterização sem a

formação de um líquido requer difusão de um sólido e isto ocorre mais rapidamente em altas temperaturas. Antes da sinterização há duas superfícies entre quaisquer duas partículas, depois da sinterização, apenas um único contorno de grão. As duas superfícies são contornos de alta energia, o contorno de grão possui muito menos energia. Assim sendo, esta reação ocorre naturalmente se a temperatura for alta o bastante para que um número significativo de átomos se mova. No mecanismo real da sinterização os pontos de contato entre as partículas crescem pela difusão dos átomos. A rede de difusão produz uma contração e uma simultânea redução de porosidade <sup>4</sup>.

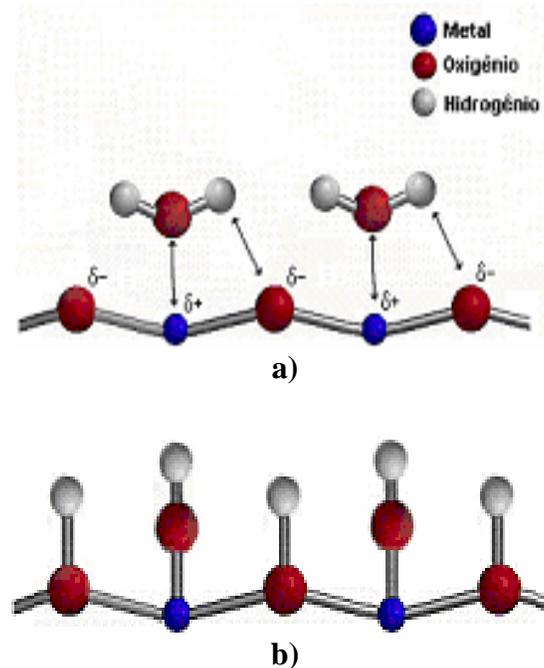
### **2.1.1 MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS CERÂMICAS SENSORAS DE UMIDADE**

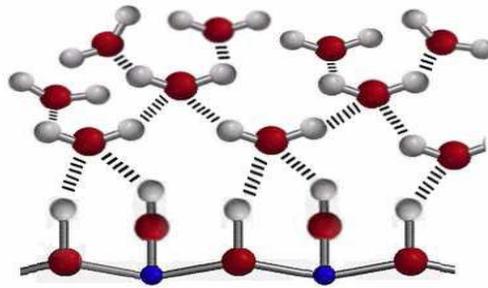
Os materiais geralmente usados como sensores de umidade são aqueles que variam seus parâmetros elétricos quando submetidos a ambientes com variação de umidade. Os sensores de umidade podem ser agrupados em dois grupos distintos: os resistivos (superfície) e os capacitivos (placas paralelas), de acordo com a forma do sensor. Os mecanismos de sensibilidade nos dois tipos de sensores ocorrem com o decréscimo da impedância do material e aumento da capacitância, conforme se aumenta a umidade relativa no solo. Íons e elétrons, ou ambos, são responsáveis pelo transporte de carga nos sensores do tipo resistivo. As propriedades dielétricas do material cerâmico estão intimamente associadas com a estrutura dos cristais. Os sensores de cerâmicas contêm dois tipos de mecanismos de adsorção de água: a adsorção química e a adsorção física. A natureza do material cerâmico e do mecanismo de adsorção de água, ou do grupo Hidroxila (OH<sup>-</sup>), são fatores que irão determinar os tipos de alterações nos parâmetros físicos do elemento sensor. A influência das reações de superfície e contornos de grão é de grande importância; o transporte elétrico no volume também representa um papel significativo no comportamento semicondutor do óxido e a sua reatividade <sup>5,6</sup>.

A condutividade dos elementos sensores cerâmicos pode ser de dois tipos: eletrônica ou iônica <sup>8</sup>. A natureza do transporte elétrico é determinada pela espessura da camada adsorvida de água nos poros onde inicialmente, em baixas umidades, ocorre o transporte elétrico através do salto de prótons entre as hidroxilas da camada quimiossorvida, é um sistema de condução onde é necessária elevada energia de ativação para que a ligação covalente entre o hidrogênio e o oxigênio seja quebrada para que desse

modo o  $H^+$  seja desprendido. Com o aumento da umidade ocorre, o transporte eletrolítico de acordo com a reação química denominada *Grotthus chain* onde os prótons saltam entre moléculas de água da camada fisiossorvida, é um processo onde a energia necessária para que haja condução elétrica é menor já que esse mecanismo de transporte é energeticamente favorável em água líquida. Uma vez formada a camada fisiossorvida esta não mais será afetada pelo aumento da umidade. No caso da anatase, que é a fase da titânia utilizada neste trabalho, é estimada que a temperatura na qual dessorção da camada quimiossorvida ocorre situa-se em torno de 200 °C. Por volta de uma umidade relativa em torno de 20 % a primeira camada fisiossorvida completa-se e muitas outras podem ser formadas de acordo com o aumento da umidade. Quando os poros se tornam saturados com vapor de água começa a ocorrer a condensação por capilaridade. A uma temperatura de 23 °C começa a ocorrer a condensação nos mesoporos com tamanhos de 20 Å quando a umidade relativa situa-se por volta de 15 %, essa condensação continua até atingir poros de diâmetros de 1000 Å sob uma atmosfera saturada <sup>9</sup>.

A Figura 2.1 mostra o processo de adsorção da molécula de água na superfície cerâmica, vale ressaltar que não existe compartilhamento de elétrons entre o metal e o oxigênio da cerâmica já que se trata de ligação iônica.





c)

Figura 2.1: Processo de adsorção da molécula de água na superfície cerâmica (a) Aproximação de uma molécula de água na superfície cerâmica, observa-se a diferença de densidade de carga dos átomos constituintes da superfície bem como o início da dissociação das moléculas de água. (b) Formação da camada quimiossorvida, camada esta formada apenas por hidroxilas. (c) Quimiossorção e fisiossorção. Fonte: [1]

As duas primeiras camadas fisiossorvidas não possuem mobilidade, isso ocorre devido às pontes duplas de hidrogênio, após estas, e até a condensação nos poros existem apenas pontes de hidrogênio simples.

As moléculas de água da primeira e segunda camada adsorvida fisicamente estão ligadas duplamente em duas superfícies de hidroxilas, portanto não podem se mover livremente mesmo quando há um campo elétrico aplicado a ela. A partir da terceira camada adsorvida fisicamente as ligações por pontes de hidrogênio são simples e desse modo possuem uma maior mobilidade. Sendo assim, a adsorção física da molécula de água muda da segunda para as demais camadas, ou seja, passa de uma estrutura ordenada do gelo, para líquidos absorvidos a medida que a umidade relativa aumenta <sup>5,6</sup>.

## 2.2. OCORRÊNCIA DE ÁGUA NO SOLO

A água do solo consiste de uma solução contendo vários eletrólitos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e outros componentes. Alguns autores consideram como sendo água do solo a quantidade que fica fortemente retida nos colóides, portanto sem ter movimento e sem poder ser utilizada pelas plantas e, solução do solo, aquela porção que contém eletrólitos e pode se movimentar e ser utilizada pelas plantas <sup>8</sup>.

A água que penetra nos solos através dos poros, que nada mais são do que o resultado do arranjo das frações granulométricas, agregadas por agentes cimentantes. A

partir deste arranjo das frações granulométricas podem-se originar dois tipos de poros: os macros e os microporos que são assim classificados em função dos seus diâmetros. Os macroporos apresentam diâmetros maiores do que 0,05 mm e os microporos diâmetros menores do que 0,05 mm. A água que penetra no solo poderá ter diversos destinos: permanecer nos poros; ser absorvida pelas raízes das plantas e evapo-transpiradas de volta à atmosfera; subir pelo processo de capilaridade e ser evaporada e percolar através do solo para uma maior profundidade no perfil do solo, processo conhecido como drenagem profunda. De acordo com o conteúdo e a natureza de retenção de umidade, reconhecem-se três estados de solo: molhado, úmido e seco. Solos molhados são aqueles em que os poros estão cheios de água e o ar está praticamente ausente. Solos úmidos contêm ar nos macroporos e água nos microporos <sup>1</sup>.

Segundo Lepsch (1976), os microporos funcionam como tubos capilares e, por esta razão, a água é referida como água capilar. Ela está retida no solo com tal força que consegue manter-se no solo mesmo contra a ação da gravidade. Nem todos os solos têm a mesma capacidade de reter água, variando em função de diversas características tais como: textura, estrutura e conteúdo de matéria orgânica. Solos arenosos e com pouco húmus têm menor capacidade de reter água do que solos argilosos ricos em húmus <sup>10</sup>.

### **2.2.1. MOVIMENTOS DE MASSA**

Movimentos de massa, segundo Selby (1990:117), é o movimento do solo ou material rochoso encosta abaixo sob influência da ação da gravidade sem a contribuição de direta de fatores como água, gelo, ar, etc. Entretanto estes estão envolvidos em tais movimentos já que reduzem a resistência dos materiais e interferindo na plasticidade e fluidez dos solos <sup>11</sup>.

Os movimentos estão ligados à alteração do equilíbrio entre as tensões no interior da massa (Cruz, 1974:156). O equilíbrio é controlado principalmente pelo teor de água e pela estrutura interna das argilas, ou seja, pela interação e coesão entre os grãos que formam o solo em questão. Os movimentos podem ser deflagrados por eventos chuvosos extremos, chuvas prolongadas de intensidade moderada, terremotos, erupções vulcânicas e derretimento de geleiras. Na maior parte dos casos a chuva é o principal agente deflagrador já que aumenta o grau de saturação do solo <sup>12</sup>.

A morfologia do terreno também é um dos principais fatores que condicionam a ocorrência de movimentos. A declividade favorece o rápido deslocamento de massa de solo e blocos de rocha ao longo das encostas pelo efeito da gravidade. A forma de uso do solo é outro fator decisivo na deflagração desse fenômeno, especialmente em áreas ocupadas. A retirada de vegetação contribui para rápida saturação do solo durante as chuvas intensas; instalações de casas e prédios em áreas inclinadas podem desestabilizar a cobertura superficial, além de contribuir para a concentração de fluxos de água gerando zonas de saturação. Um fator interferente na movimentação é a profundidade da região saturada com água. A água escoar e se infiltra no solo (através dos poros) até encontrar uma superfície que interrompa seu fluxo descendente, por exemplo uma camada mais impermeável. À medida que a água se acumula preenchendo os poros, define a região saturada; quanto mais próximo à superfície essa região maior é a instabilidade do talude. A vegetação ajuda a evitar tais movimentos já que o entrelaçamento das raízes aumenta a agregação das partículas no solo; a retenção de água de chuva pelas folhas e a absorção pelas raízes diminui ou retarda a infiltração. Porém em alguns casos a vegetação pode também promover a instabilidade da encosta, por exemplo, o peso das árvores pode em alguns casos favorecer a instabilidade do talude dependendo da declividade da encosta e das características do solo <sup>1</sup>.

## CAPÍTULO 3

### 3. METODOLOGIA

Os materiais e métodos utilizados na caracterização das cerâmicas porosas de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  sem e com dopagem de porcentagens controladas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , através de medições de sua condutividade elétrica, em uma câmara climática, quando imersas no solo com diferentes quantidades de umidade são descritos a seguir:

- Pastilhas cerâmicas de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dopadas com 1, 5, 10, 15, 20 % (%m/m) de nióbia e sinterizadas em 1100 °C que foram previamente analisadas por MEV e DRX;
- Câmara climática da marca WEISS – WKL 100;
- Microcomputador ligado a uma ponte RLC da marca PHILIPS – PM 6304.

#### 3.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR

Os elementos sensores de umidade do solo foram confeccionados a partir de pastilhas cerâmicas, metalizadas com cola prata, em ambos os lados, onde fios de estanho foram acoplados (Figura 3.1) e isolados com resina polimérica apropriada.

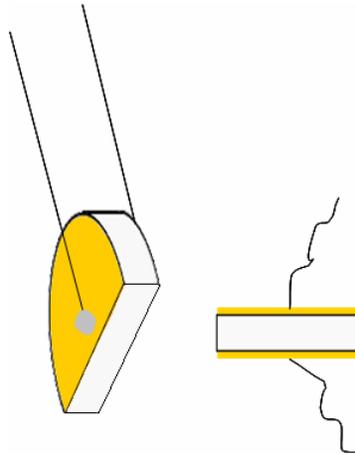


Figura 3.0-1: Pastilhas cerâmicas metalizadas com cola prata, em ambos os lados, e com fios de estanho acoplados. Fonte: [13].

No caso das pastilhas do estudo complementar, realizados anteriormente, os elementos cerâmicos de  $ZrO_2-TiO_2$  foram sintetizados a partir da mistura de 50% em massa de  $ZrO_2$  e 50% em massa de  $TiO_2$ . Os pós foram misturados, em suspensão alcoólica, em moinho centrífugo. Após a mistura ser seca em estufa, o material foi prensado, em prensa uniaxial, a pressões de 100 MPa em matriz de aço na forma de pastilhas. As pastilhas foram sinterizadas em temperaturas de 1100 °C por 3 horas. Após essa etapa, na pastilha cerâmica foi, em ambos os lados, depositada uma fina camada de cola prata para que desse modo fossem criadas duas placas condutoras paralelas separadas pela cerâmica que tem a função do dielétrico do capacitor gerado. Em seguida foi soldado com o auxílio de cola de prata, nas faces do capacitor fios de estanho como anteriormente.

Após a etapa anterior o elemento sensor foi isolado por resina polimérica como mostra a Figura 3.2. Esta se apresentou excelente para tal propósito já que possui alta constante de isolamento, além de elevada resistência tanto mecânica quanto ao ataque químico proveniente do meio agressivo onde será aplicada. A resina juntamente com seu catalisador e o sistema “fio-capacitor” foram então inseridos em um molde metálico onde após 24 horas foram retirados.



Figura 3.0-2: Sensor de umidade de solo. Fonte: [13]

Houve extrema cautela nessa fase, já que é necessário que apenas a cerâmica esteja em contato com o solo em que se deseja mensurar o teor de água ali contido, além disso, em hipótese alguma pode ocorrer o curto circuito entre os fios dentro da resina.

### 3.2. AMOSTRAS DE SOLOS

A amostra deformada de solo, proveniente de um deslizamento de terra, foi coletada no Km 30 da rodovia Floriano Rodrigues Pinheiro (SP-123), localizado na região serrana do Estado de São Paulo, microrregião da Serra da Mantiqueira, próximo ao município de Santo Antônio do Pinhal (Figura 3.3), em setembro de 2006.

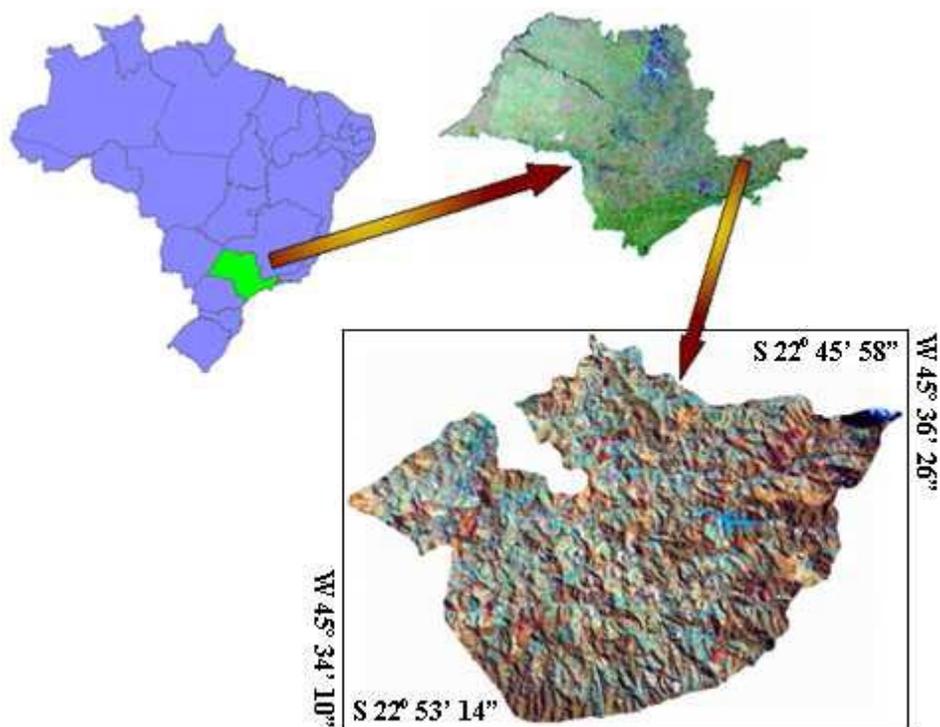


Figura 3.0-3: : Localização da área de coleta das amostras de solos, que corresponde ao município de Santo Antônio do Pinhal, mostrado em relação ao Brasil e ao Estado de São Paulo. Fonte: [14]

De acordo com a Base de Dados Geoambientais do Estado de São Paulo, elaborada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), a região de coleta das amostras de solos apresenta de alta a muito alta suscetibilidade a processos de escorregamentos <sup>14</sup>.

### 3.2.1. CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE SOLOS

A amostra de solo foi coletada próximo ao município de Santo Antônio do Pinhal, região serrana do Estado de São Paulo (microrregião da Serra da Mantiqueira), como mostra na Figura 3.4 o local da extração da amostra.



Figura 3.0-4: Local de coleta das amostras de solo, situado na rodovia Floriano Rodrigues Pinheiro (SP-123), km 30, no município de Santo Antônio do Pinhal, SP. Fonte: [14]

### 3.2.2. ANÁLISES FÍSICAS DOS SOLOS

A Tabela 3.1 mostra os resultados obtidos da análise física da amostra de solo, referentes à classificação textural ou granulométrica e aos teores de umidade que as definem (limites de consistência de Atterberg).

TABELA 3.1- Análises físicas da amostra de solo.

<b>Índices físicos</b>	<b>Amostra de solo A</b>
<b>Solo</b>	Latossolo amarelo
<b>Cor</b>	Amarelo
<b>Limite de liquidez</b>	32,2 %
<b>Limite de plasticidade</b>	Não plástico (N.P.)
<b>Silte + Argila (%)</b>	13,60
<b>Areia fina (%)</b>	52,34
<b>Areia média (%)</b>	34,06
<b>Areia grossa (%)</b>	0,00
<b>Pedregulho (%)</b>	0,00

Fonte: [14]

### 3.3. REALIZAÇÃO DE MEDIÇÕES DE UMIDADE DO SOLO COM OS SENSORES DE UMIDADE

- Dos sensores dopados com nióbia

O solo em que se efetuaram as medidas foi colocado em um béquer com volume de 2 litros. Então o béquer foi colocado em estufa na temperatura de 120 °C até que não houvesse mais variação de sua massa. Indicando assim que não havia teor de água algum na primeira medição. O valor do grau de saturação do solo em questão foi previamente determinado, e esse valor foi dividido em 5 alíquotas sendo que na décima alíquota o solo encontrar-se-ia totalmente saturado.

O sistema no béquer (solo-sensores) foi então colocado na câmara climática (Figura 3.5) onde se estipulou uma temperatura de 45, 30, 15, 0 °C, desconsiderando a umidade relativa do ar.



Figura 3.5: Sensores e solo onde foram efetuadas as medidas e Câmara climática onde foram realizadas as medidas.

A cada ciclo de medidas, 20 pontos foram medidos em cada um dos sensores, com o auxílio de uma Ponte RLC, como mostra a Figura 3.6, sendo determinado que o parâmetro elétrico analisado fosse o valor da capacitância.

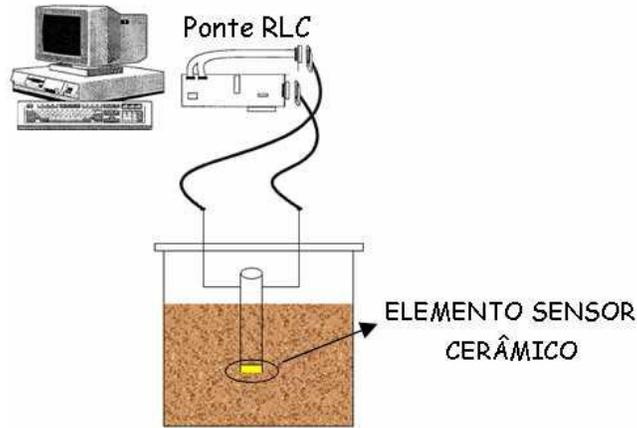


Figura 3.5: Esquema da realização das medições de umidade do solo. Fonte: [13]

### 3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

- **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Consiste na análise da topografia da superfície da amostra, com excelente resolução da imagem obtida. A imagem é obtida por reflexão de feixe de elétrons pela superfície da amostra <sup>13</sup>.

- **DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

É o espalhamento de uma onda (como a luz) em fontes regularmente repetidas (como as linhas de uma grade de difração). As muitas sondas que se espalham se reforçam em direções específicas e produzem um feixe (difratado) intenso. Os métodos de difração (difração de raios X) são de grande importância na análise micro estrutural. “O método fornece informações importantes sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais”. Esta técnica é utilizada principalmente para análises qualitativas e semiquantitativas de fases presentes nestes materiais. É baseada na lei de Bragg de difração de raios X por planos cristalinos do material. O conjunto de difração de raios X é característico para cada elemento ou composto químico cristalino <sup>13</sup>.

## CAPÍTULO 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os resultados das análises topográficas das superfícies de fratura das pastilhas cerâmicas, mostradas nas Figuras 4.1a, 4.1b, 4.1c, 4.1d e 4.1e, indicam que ocorreram uma aproximação entre as partículas adjacentes e a formação de empescoamentos ao longo das regiões de contato e, conseqüentemente, a coalescência parcial dos grãos formando uma microestrutura porosa.

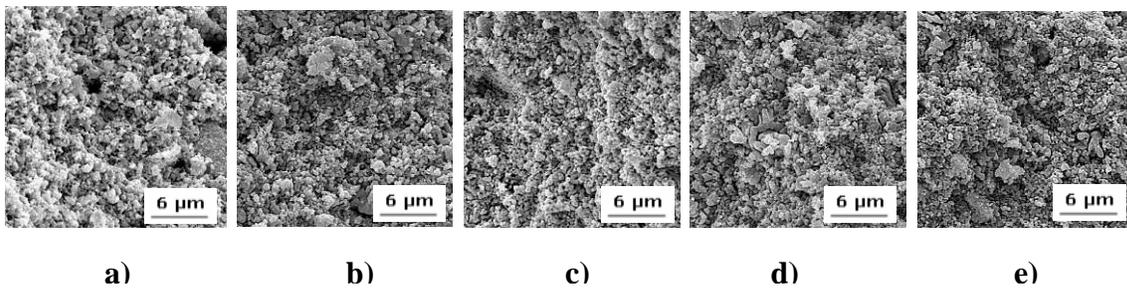


Figura 4.1: Fotomicrografias das superfícies de fratura dos elementos sensores de  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  dopados com: a) 1 %, b) 5 %, c) 10 %, d) 15 % e e) 20 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sinterizados em  $1100^\circ\text{C}$ .

- **DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Pelos difratogramas de raios X das pastilhas cerâmicas apresentados (Figura 4.2), foi possível identificar três fases distintas:  $\text{TiO}_2$  (tetragonal),  $\text{ZrO}_2$  (monoclínica) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (monoclínica).

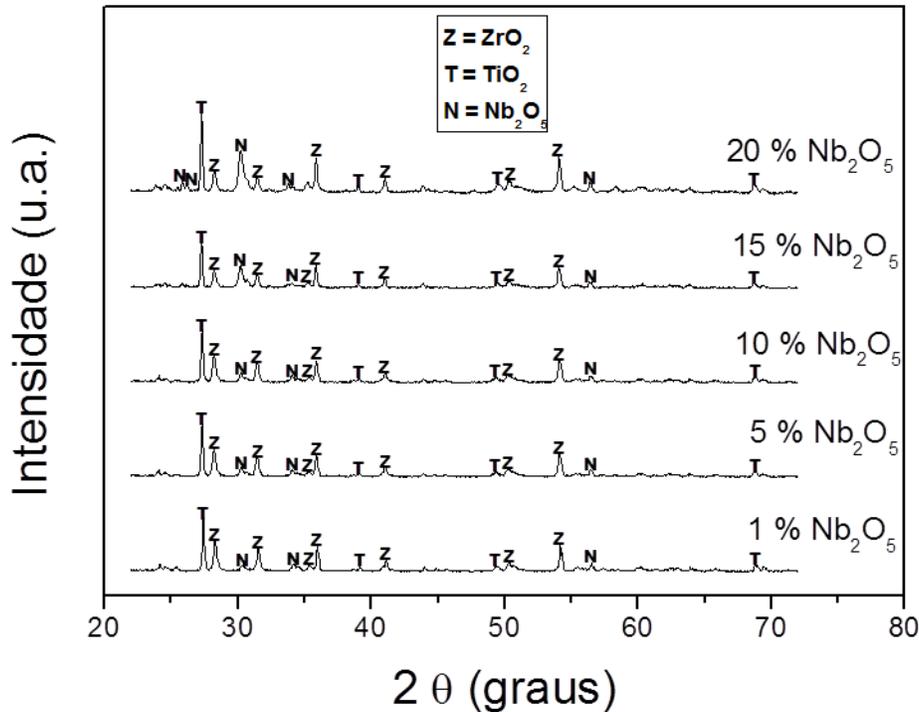


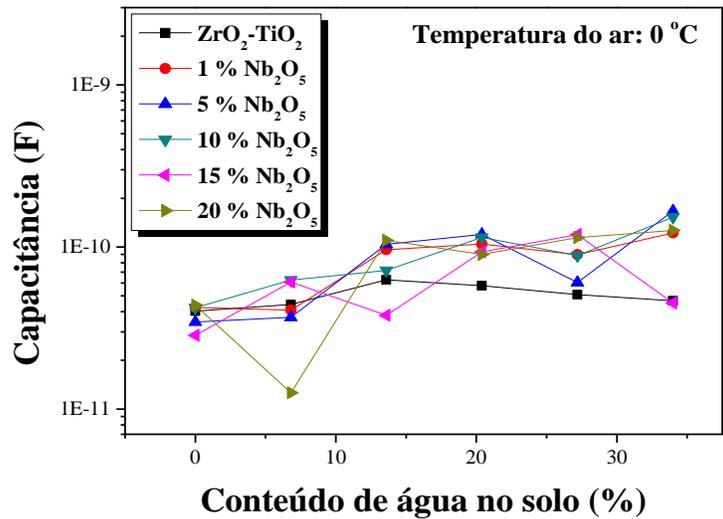
Figura 4.2: Difratogramas de raios X das composições de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dopadas com 1, 5, 10, 15 e 20 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e sinterizadas em 1100 °C. Fonte: [13].

Observa-se que com o aumento das porcentagens de 1 até 20 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na solução sólida de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  ocorre, também, o aumento, na mesma proporção, dos números de picos padrão do dopante.

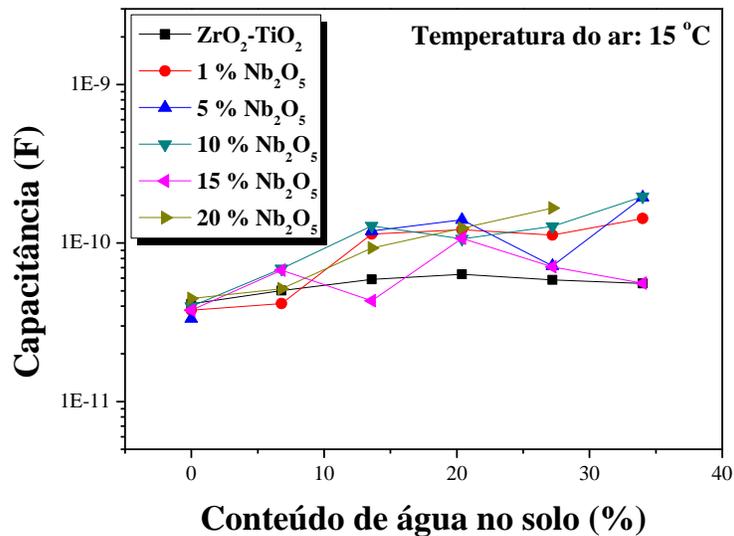
#### 4.2. MEDIDAS ELÉTRICAS OBTIDAS PELA PONTE RLC

As pastilhas cerâmicas, confeccionadas a partir de pós iniciais de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), foram caracterizadas eletricamente através de medições da variação da capacitância, quando imersas em uma amostra de solo deformada, com

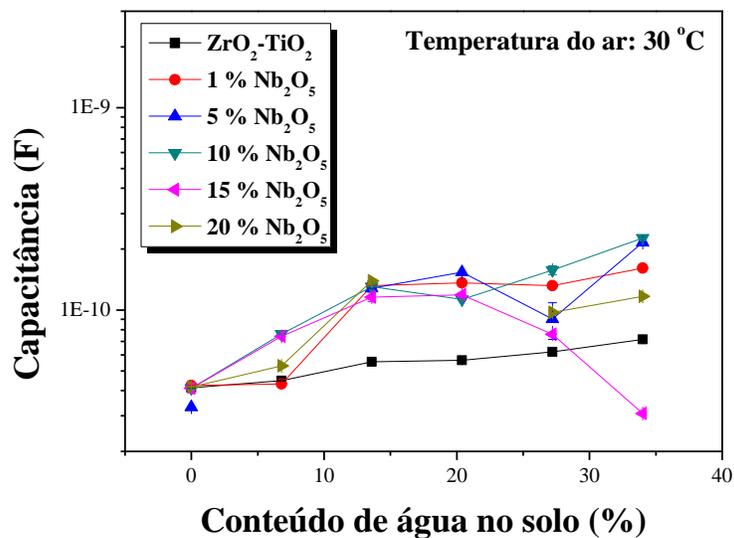
diferentes quantidades de umidade, conforme mostradas a seguir (Figura 4.3).



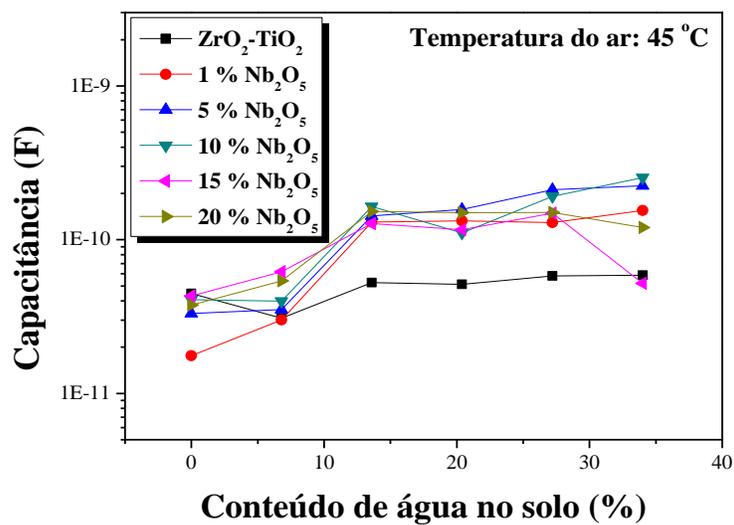
a)



b)



c)



d)

Figura 4.3: Curvas de capacitância em função do conteúdo de água em amostra de solo, previamente selecionada, utilizando elementos sensores cerâmicos de  $ZrO_2-TiO_2$  sem e com dopagens de 1, 5, 10, 15 e 20 % de  $Nb_2O_5$ , sinterizados na temperatura de 1100 °C, realizadas nas temperaturas ambiente de **a)** 0 °C, **b)** 15 °C, **c)** 30 °C e **d)** 45 °C.

Pode se notar a sensibilidade dos elementos sensores em diferentes temperaturas, mesmo não respondendo linearmente, observa-se uma resposta elétrica crescente, em sua maioria, para o aumento do conteúdo de água na amostra de solo.

- O elemento sensor de  $ZrO_2-TiO_2$  que não foi dopado apresentou um comportamento constante em todas as temperaturas.

- O elemento sensor de  $ZrO_2-TiO_2$  dopado com 1 % de  $Nb_2O_5$  apresentou um comportamento crescente no geral, após um pico da ausência de água no solo para o primeiro conteúdo de água no solo em todas as temperaturas.
- O elemento sensor de  $ZrO_2-TiO_2$  dopado com 5 % de  $Nb_2O_5$  apresentou um comportamento de crescimento não uniforme, com quedas em todas as temperaturas, este sensor não apresentou um resultado satisfatório, que deve ser repetido posteriormente.
- O elemento sensor de  $ZrO_2-TiO_2$  dopado com 10 % de  $Nb_2O_5$  apresentou um comportamento crescente mais uniforme, mas com pequenas quedas do que o dopado com 5 % em todas as temperaturas.
- O elemento sensor de  $ZrO_2-TiO_2$  dopado com 15 % de  $Nb_2O_5$  apresentou um comportamento decrescente na maioria das temperaturas, este sensor não apresentou um resultado satisfatório, que deve ser repetido posteriormente.
- O elemento sensor de  $ZrO_2-TiO_2$  dopado com 20 % de  $Nb_2O_5$  apresentou um comportamento crescente com algumas quedas em todas as temperaturas, este sensor não apresentou um resultado satisfatório, que deve ser repetido posteriormente.

## CAPÍTULO 5

### 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram apresentados os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X, realizados anteriormente, e de medições da variação de capacitância das cerâmicas de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  sem e com dopagens de 1, 5, 10, 15 e 20 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sinterizadas em  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , quando imersas em uma amostra de solo deformada, com diferentes quantidades de umidade e temperatura, afim de comprovar a potencialidade destes materiais como elementos sensores do conteúdo de água no solo para aplicação no monitoramento de áreas com risco de deslizamento de encostas. Nas fotomicrografias, obtidas pelo MEV, conclui-se que a escolha adequada dos pós comerciais de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a prensagem de compactação de 100 MPa e a temperatura de sinterização de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  formaram microestruturas porosas nas pastilhas estudadas. Nota-se, também, que o aumento das porcentagens de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não alterou a microestrutura dos elementos sensores. As análises de difração de raios X mostraram a presença de três fases distintas:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , conforme discutido. Através desta análise, comprovou-se que a temperatura de sinterização de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizada neste trabalho, não foi suficiente para formar uma nova fase e os três compostos presentes formaram uma solução sólida. Com isso, estes compostos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mantiveram suas propriedades individuais. As medições de capacitância mostraram o comportamento tendendo ao linearizável, coerente com a literatura, dos elementos sensores cerâmicos porosos, quando imersos em uma amostra de solo, previamente caracterizada, com diferentes conteúdos de água em diferentes temperaturas. No entanto, novos testes deverão ser realizados.

## CAPÍTULO 6

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BRITTO, G. P. **Desenvolvimento e caracterização de sensores de umidade de solo de cerâmicas porosas de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dopados com nióbia**. Relatório Final, INPE – São José dos Campos, 2007.

[2] NASCIMENTO, C. F., **Introdução a Ciência dos Materiais**.

[3] VAN VLACK, L. H., **Propriedades dos Materiais Cerâmicos** (1920); tradução, Cid Silveira e Shioyuki Oniki. São Paulo, Edgar Blücher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1973.

[4] VAN VLACK, L. H., **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. Editora Campus, 5ª edição, Rio de Janeiro, 1994.

[5] D.A. CHANG and T.Y. TSENG; **“Humidity-Sensitivity Characteristics of CaTiO<sub>3</sub> Porous Ceramics”**, J. Mater Sci. Letters, 9, 943, (1990).

[6] D. BICANIC; **“Photoacoustic and Photothermal Phenomena III”**, Spring-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1992).

[7] S. YANG and J. WU; **“Ceramic Humidity Sensors”**, J. Mater Sci. 26, 631, (1991).

[8] MOREIRA, M. A. - **Sensoriamento Remoto: Noções Básicas de solo e a interação com a radiação solar**. INPE, São José dos Campos, SP, 2001, p. 46-47.

[9] ISIKONAL, SEZENSOYER, SELIMSEKCAN. **Adsorption of water and ammonia on TiO<sub>2</sub>-anatase cluster models**, 2006.

[10] LEPSCH, Igo F. **Solos: formação e conservação**. 2. ed. São Paulo: Edições Melhoramentos, 1976.

[11] SELBY, M.J. (1990). **Hillslope Materials & Processes**. Oxford : Oxford University Press.

[12] CRUZ, O. (1974). **A Serra do Mar e o Litoral na Área de Caraguatatuba - Contribuição à Geomorfologia Tropical Litorânea**. São Paulo: IGEO/USP.

[13] BRITTO, G. P. **Desenvolvimento e caracterização de sensores de umidade de solo de cerâmicas porosas de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dopados com nióbia**. Relatório Final, INPE – São José dos Campos, 2009.

[14] OLIVEIRA, R. M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos**, Tese Doutorado, INPE – São José dos Campos, 2010.