



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE  
TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> DOPADAS COM NIÓBIA PARA O  
DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE UMIDADE DE  
SOLO.**

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

Marcel Wada (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: marcel@las.inpe.br

Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/CTE/INPE, Orientadora)  
E-mail: maria@las.inpe.br

**COLABORADORES**

Dr<sup>o</sup>. José Vitor Candido de Souza (LAS/CTE/INPE)  
Doutorando Rodrigo de Matos Oliveira (LAS/CTE/INPE)  
Doutorando Sergio Luiz Mineiro (LAS/CTE/INPE)

**Julho de 2006**

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE – Laboratório associado de sensores e materiais – LAS, Centro de  
Tecnologias Especiais – CTE.

CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$   
DOPADAS COM NIÓBIA PARA O DESENVOLVIMENTO DE  
SENSORES DE UMIDADE DE SOLO.

Autor: Marcel Wada

Iniciação Científica na área de cerâmicas avançadas e sensores ambientais, orientado  
pela Dr<sup>a</sup>.prof<sup>a</sup>. Maria do Carmo de Andrade Nono.

A Carta da Terra...

“Estamos diante de um momento crítico  
da história da Terra,  
numa época em que a Humanidade deve  
escolher o seu futuro...  
ou formar uma aliança global para  
cuidar da Terra e uns dos outros,  
ou arriscar a nossa destruição e a da  
diversidade da vida...”

*A consciência,  
a minha família  
e aos meus amigos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente à Deus pela vida e pela família.

Ao meu pai e à minha mãe que se sacrificam pela formação da minha educação.

Ao meu irmão mais velho que foi para o céu para me contar como é que a vida é...

À professora Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo de Andrade Nono pela orientação, incentivo, oportunidade e aprendizado.

Ao professor Dr<sup>o</sup> Victor, pelas sugestões, discussões e pelas aulas no cotidiano.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Centro de Tecnologias Especiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE).

Aos meus companheiros e companheiras do laboratório que aqui estão e os que por qualquer motivo saíram, por tanta atenção, solidariedade e amizade.

## RESUMO

A objetividade, a praticidade e a reprodutibilidade no âmbito do monitoramento ambiental têm exigido cada vez mais esforços no desenvolvimento de sensores e sistemas sensores mais confiáveis, versáteis e de menor custo. Por esta razão, a busca de novos materiais, o estudo do *design* de sensores e o desenvolvimento de novas técnicas de medições e de processamento de sinais têm orientado os avanços na área. A disponibilidade de dispositivos para o monitoramento da umidade de solos é muito limitada devido às interações físicas e químicas do material do elemento sensor com o solo. Todos os tipos de sensores apresentam vantagens e limitações. Os sensores de materiais poliméricos e os de eletrólitos podem ser utilizados em apenas na faixa de temperatura compreendida entre 0°C e 90°C e em faixas de umidade relativa do ambiente (solo) que não desagreguem fisicamente o material. Os sensores de materiais cerâmicos suportam temperaturas e umidades mais elevadas, porém apresentam problemas relacionados à estabilidade mecânica e ao controle da porosidade quando se deseja confeccionar filmes finos para diminuir o tempo de resposta. Os sensores de umidade cerâmicos podem ser fabricados a partir de uma grande variedade de óxidos de elementos químicos semicondutores ou metálicos. De acordo com o princípio de detecção de umidade, estes elementos sensores podem ser de dois tipos: por impedância ou por capacitância. A natureza do óxido metálico e o processo de absorção da água (ou íons hidroxila) determinarão o tipo de transporte de carga elétrica no material. Muitos sensores cerâmicos são policristalinos; portanto, o volume dos poros, os contornos de grãos e/ou reações químicas de superfície determinarão a interação entre a água contida no solo e a cerâmica. Neste caso o conhecimento da influência das reações químicas nas superfícies dos poros e nos contornos de grãos é de importância fundamental para o seu estudo e desenvolvimento. Nesta investigação foram realizados estudos sobre a influência da quantidade de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1%, 5%, 10%, 15% e 20% em peso) nas características de sensibilidade à umidade de elementos sensores de cerâmicas porosas de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> do tipo condutora iônica. As misturas de pós foram compactadas por prensagem uniaxial e sinterizadas em 1100°C, por 3 horas. As cerâmicas porosas foram caracterizadas quanto à porosidade (porosimetria de mercúrio e de nitrogênio), à microestrutura (microscopia eletrônica de varredura) aos compostos químicos cristalinos presentes (difração de raios X). As medições de condutividade elétrica em função das umidades do solo foram realizadas em diferentes temperaturas para um tipo de solo com características argilosas. Estes resultados foram correlacionados à porosidade, à microestrutura e aos compostos químicos das cerâmicas e se mostraram promissores.

# ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE TABELAS .....	10
CAPÍTULO 1 .....	11
INTRODUÇÃO .....	11
1.1 SENSORES AMBIENTAIS E AS NECESSIDADES ATUAIS .....	11
1.2. OBJETIVOS .....	12
CAPÍTULO 2 .....	13
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	13
2.1. MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS CERÂMICAS SENSORAS DE UMIDADE .....	13
B) Esquema de absorção de água; C) ligações entre hidrogênio e oxigênio .....	14
2.2. OCORRÊNCIA DE ÁGUA NO SOLO .....	16
2.2.1. ZONAS DE UMIDADE DO SOLO .....	17
CAPÍTULO 3 .....	20
METODOLOGIA .....	20
3.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR E CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS .....	20
3.1.1. OBTENÇÃO DAS CERÂMICAS .....	23
3.1.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS ..	23
3.1.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	23
3.1.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	25
3.2. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO SOLO .....	27
3.2.1. IDENTIFICAÇÃO TÁCTIL E VISUAL DO SOLO (IDENTIFICAÇÃO RÁPIDA DO SOLO) .....	27
3.2.2 ANÁLISE FÍSICA DO SOLO .....	30
3.2.2.1 PENEIRAMENTO .....	30
3.2.2.2 – SEDIMENTAÇÃO .....	31
3.2.3 - LIMITE DE CONSISTÊNCIA .....	32
3.3. OTIMIZAÇÃO DO SUPORTE PARA O SENSOR CERÂMICO DE UMIDADE DO SOLO .....	33
CAPITULO 4 .....	34
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS .....	34
4.1.1. TOPOGRÁFICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	35
4.1.2. IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	40
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS UTILIZADOS .....	42
4.2.1. Classificação Física .....	42
TABELA 1. Características dos solos utilizados neste trabalho. ....	42
SOLO A .....	42
AREIA FINA SILTO-ARGILOSA .....	42
TABELA 2. Classificação dos componentes minerais (inorgânicos) presentes no solo .....	43

4.3 MEDIÇÕES DILÉTRICAS .....	44
CAPITULO 5 .....	45
CONCLUSÃO .....	45
CAPITULO 6 .....	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	46



## LISTA DE FIGURAS

<u>FIGURA 1: A) Fórmula de equilíbrio e dissociação entre duas moléculas de água;</u> .....	144
<u>FIGURA 2: Fluxograma do processo de fabricação e caracterização das cerâmicas porosas e do sistema sensor.</u> .....	211
<u>FIGURA 3: Sensor pronto para medições de impedância e de capacitância.</u> .....	221
<u>FIGURA 4: Sensores revestidos com resina, soterrados no solo de análise.</u> .....	222
<u>FIGURA 5: Aparato experimental desenvolvido para o teste com os sensores cerâmicos.</u> .....	222
<u>FIGURA 6: Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE</u> .....	244
<u>FIGURA 7: Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE</u> .....	255
<u>FIGURA 8: Geometria da difração de raios X [14]</u> .....	266
<u>FIGURA 9: Relação entre o ângulo de Bragg (<math>\theta</math>) e a medida experimental do ângulo de difração de raios X [15]</u> .....	277
<u>FIGURA 10: Gráfico representativo para a obtenção do limite de liquidez.</u> .....	322
<u>FIGURA 11: A), B), C) e D) Micrografias da composição de <math>TiO_2 - ZrO_2</math> com 1% <math>Nb_2O_5</math>.</u>	355
<u>FIGURA 12: A), B), C) e D) Micrografias da composição de <math>TiO_2 - ZrO_2</math> com 5% <math>Nb_2O_5</math>.</u>	366
<u>FIGURA 13: A), B), C) e D) Micrografias da composição de <math>TiO_2 - ZrO_2</math> com 10% <math>Nb_2O_5</math>.</u>	377
<u>FIGURA 14: A), B), C) e D) Micrografias da composição de <math>TiO_2 - ZrO_2</math> com 15% <math>Nb_2O_5</math>.</u>	388
<u>FIGURA 15: A), B), C) e D) Micrografias da composição de <math>TiO_2 - ZrO_2</math> com 20% <math>Nb_2O_5</math>.</u>	39
<u>FIGURA 16: <math>TiO_2, ZrO_2</math> dopada com 1% de <math>Nb_2O_5</math>.</u> .....	400
<u>FIGURA 17: <math>TiO_2, ZrO_2</math> dopada com 5 % de <math>Nb_2O_5</math>.</u> .....	411
<u>FIGURA 18: <math>TiO_2, ZrO_2</math> dopada com 10 % de <math>Nb_2O_5</math>.</u> .....	411
<u>FIGURA 19: <math>TiO_2, ZrO_2</math> dopada com 15 % de <math>Nb_2O_5</math>.</u> .....	411
<u>FIGURA 20: <math>TiO_2, ZrO_2</math> dopada com 20 % de <math>Nb_2O_5</math>.</u> .....	422
<u>FIGURA 21: Medidas realizadas, na ponte de RLC, nas cerâmicas de <math>ZrO_2 - TiO_2</math> dopadas com <math>Nb_2O_5</math> (1, 5, 10, 15 e 20%). a) Capacitância e b) Impedância.</u> .....	444

## LISTA DE TABELAS

<u>TABELA 1. Características dos solos utilizados neste trabalho.</u> .....	422
<u>TABELA 2. Classificação dos componentes minerais (inorgânicos) presentes no solo.</u> .....	43

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 SENSORES AMBIENTAIS E AS NECESSIDADES ATUAIS

Os integrantes do grupo de pesquisas 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 concentrou-se em estudos dos conceitos básicos necessários ao desenvolvimento do projeto, revisão bibliográfica, treinamento nas técnicas de obtenção e caracterização das cerâmicas porosas, análises dos solos e obtenção de curvas de capacidade de adsorção de umidade pela cerâmica, além disto, houve também, uma evolução na aplicação tecnológica a partir de pesquisas de novos materiais para o suporte do sistema sensor e uma nova composição para o elemento sensor.

A variação da porosidade das cerâmicas foi obtida pela utilização de três temperaturas de sinterização (1000, 1100 e 1200°C), mantendo-se os demais parâmetros constantes, sabendo-se que em trabalhos antecedentes a temperatura de 1100°C apresentou dados de área superficial específica e de volume e distribuição de poros mais adequada perante a área superficial específica disponível para as reações de superfície entre a cerâmica e a água, além de ter apresentado, também, medidas de capacitância e impedância mais coerentes. Portanto, neste trabalho a sinterização utilizada foi unicamente a de 1100°C, centralizando assim, o comportamento e o desempenho do elemento sensor cerâmico, desta vez, dopado com nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) na proporção de 1, 5, 10, 15 e 20% do total de massa. As caracterizações destas cerâmicas foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para observação da forma e do grau de intercomunicação dos poros e por difração de raios X para identificação dos compostos químicos presentes. A condutividade dos elementos sensores cerâmicos pode ser predominantemente eletrônica ou iônica. Os sensores de umidade do tipo condutividade eletrônica são os óxidos tipo perovskita. Nestes óxidos, a água é adsorvida quimicamente doando elétrons, por outro lado, sensores de condutividade iônica dependem da adsorção física e condensação da água por capilaridade. A água do solo consiste de uma solução contendo vários eletrólitos e outros componentes. Água do solo é a quantidade que fica fortemente retida nos colóides e solução do solo é aquela porção que contém eletrólitos e pode se movimentar e ser utilizada pelas plantas. A água penetra nos solos através dos poros, que nada mais são do que o resultado do arranjo das frações granulométricas, a partir deste arranjo das frações granulométricas pode originar dois tipos de poros: os macros e os microporos. Desta forma, se faz necessário a determinação da distribuição granulométrica além de outras propriedades dos solos.

Neste trabalho também foi realizado a análise química nas amostras de solo para uma classificação mais completa e adquirindo assim mais parâmetros para o estudo. A sensibilidade à umidade das cerâmicas porosas foi determinada a partir da impedância e capacitância medidas na ponte de RLC, mostrando a influência da porosidade das cerâmicas na capacidade de adsorção de água.

## **1.2. OBJETIVOS**

- Processar e caracterizar cerâmicas porosas do tipo  $ZrO_2-TiO_2$ , dopadas com nióbia, quanto a sua microestrutura, composição química, porosidade e fases cristalinas;
- Caracterização da amostra de solo.
- Otimização do suporte para o sensor com isolamento elétrico adequado.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1. MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS CERÂMICAS SENSORAS DE UMIDADE

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), 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 [4-6].

Os materiais geralmente usados como sensores de umidade são aqueles que variam seus parâmetros elétricos quando submetidos a ambientes com variação de umidade. Estes sensores se encaixam em três grupos distintos: eletrolíticos, poliméricos orgânicos e cerâmicos.

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. Sendo que, estas propriedades magnéticas dos materiais cerâmicos dependem dos arranjos dos cátions e dos seus elétrons que não pertencem à camada de valência.

A condutividade dos elementos sensores cerâmicos pode ser predominantemente eletrônica ou iônica [7,8]. Nos de natureza iônica, a mudança na condutividade acontece devido a ocorrência da adsorção física da água nas superfícies expostas e a condensação de água nos microporos por capilaridade [4,7,8]. Os materiais cerâmicos utilizados como sensores de umidade, cuja condutividade é de natureza iônica são:  $ZnCr_2O_4$ , Zeólitas porosas, vidros cerâmicos de La-Ti-V-O, apatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6F_4]$ , filmes finos de  $Zn_2Al(OH)_6Cl.nH_2O$ ,  $MgCr_2O_4-TiO_2$  dopados com  $V_2O_5$ ,  $MgFe_2O_4$  dopado com íons alcalinos e  $ZrO_2 - TiO_2$  [1,4].

Os sensores de umidade do tipo semicondutor são aqueles onde a condutividade eletrônica se modifica com a adsorção química da água. Os materiais cerâmicos utilizados que apresentam-se como característica condutividade eletrônica são: óxidos do tipo perovskita ( $CaTiO_3$ ,  $CaSnO_3$ ),  $ZrO_2-MgO$ ,  $ZrO_2TiO_2$ ,  $SnO_2$  e  $Nb_2O_5$  dopada com  $TiO_2$  [4,7,8].

Nos sensores cerâmicos para os quais o mecanismo de transporte de cargas elétricas é de natureza iônica, inicialmente, a baixas umidades, as moléculas de água são

adsorvidas quimicamente na superfície, devido à alta densidade de cargas e aos altos campos elétricos locais dos sítios catiônicos ou aniônicos. Após a formação desta primeira camada ligada quimicamente, à medida que a umidade aumenta e os poros vão sendo preenchidos, as moléculas de água passam a ser adsorvidas fisicamente para a formação das sucessivas camadas. Nas vizinhanças da camada adsorvida quimicamente, ocorre a dissociação das novas moléculas de água que se aproximam, pois trata-se de uma região de alta densidade de troca de elétrons e de campo eletrostático, produzindo hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ); abaixo na FIGURA 1 é mostrado a dissociação da água descrita pela expressão, seguido pelo esquema de adsorção de água pela cerâmica:

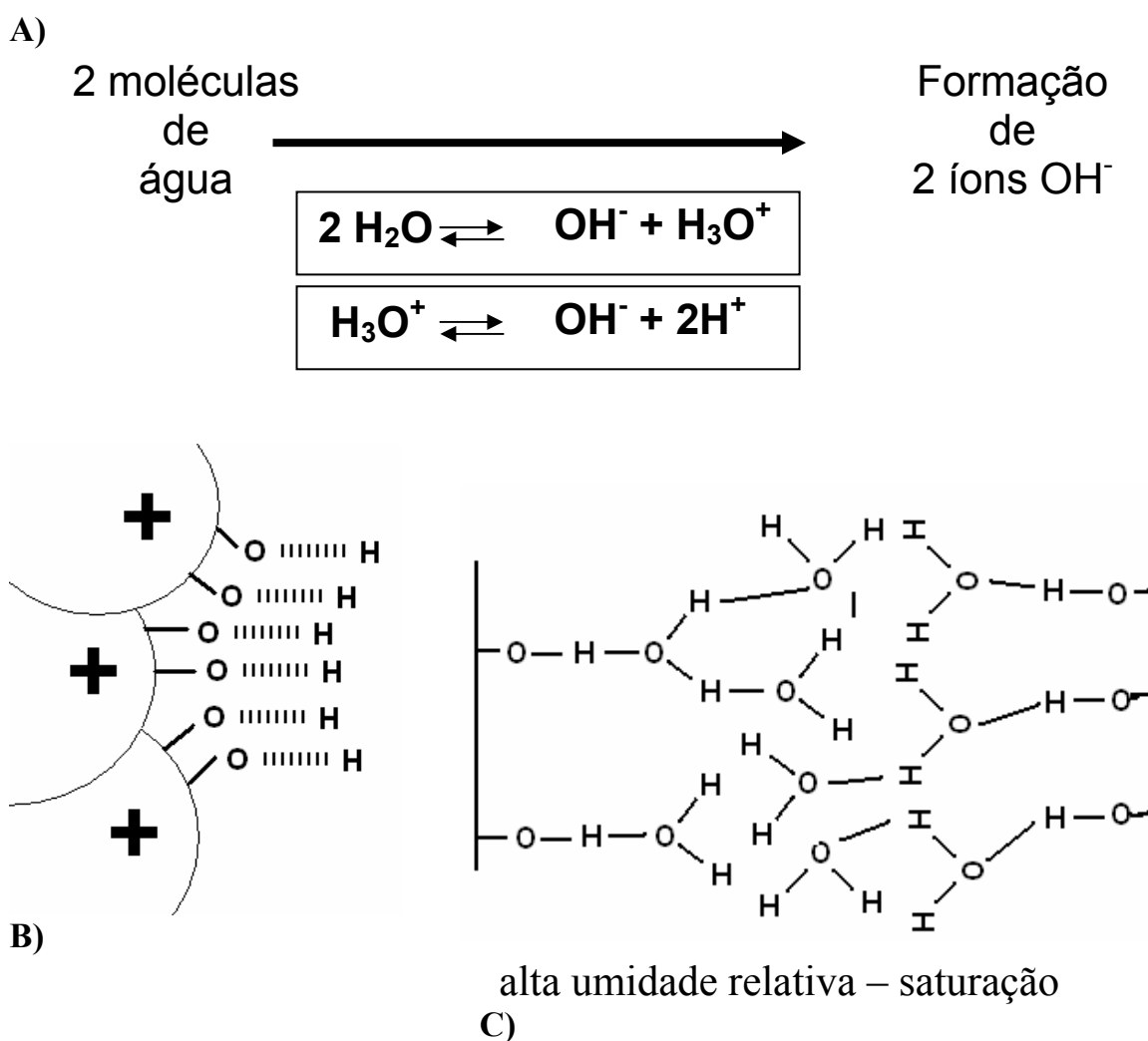


FIGURA 1: A) Fórmula de equilíbrio e dissociação entre duas moléculas de água; B) Esquema de absorção de água; C) ligações entre hidrogênio e oxigênio.

As moléculas de água da primeira camada adsorvida fisicamente, que estão ligadas duplamente em duas superfícies de hidroxilas, não podem se mover livremente.

As moléculas de água da segunda camada adsorvida fisicamente, são ligadas simplesmente por pontes de hidrogênio na primeira camada e estas podem mover-se livremente. Dessa forma, a adsorção física da molécula de água muda da primeira para as demais camadas, ou seja, passa de uma estrutura ordenada do gelo para líquidos absorvidos a medida que a umidade relativa aumenta.[4-6].

A mudança no transporte ocorre quando o hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) libera um próton para uma molécula de água quase ionizada e formando um outro íon hidrônio, resultando em um salto de hidrônio a partir de uma molécula para outra. Este processo refere-se a uma reação em cadeia de Grotthuss, que ocorre na água e sobre a superfície do óxido sensível a umidade. Em umidades relativas acima de 40%, além do transporte de hidrônio nas camadas adsorvidas, começa a ocorrer condução eletrolítica devido a condensação por capilaridade nos microporos, de acordo com a equação de Kelvin [4-6]:

$$r_k = 2\gamma M / \rho RT \ln P_s / P$$

Onde:

$r_k$  é o raio de Kelvin

$\gamma$  é a tensão superficial (72,75 dyn cm<sup>-1</sup> a 20°C)

$\rho$  é a densidade

$M$  é o peso molecular da água

$P_s$  é a pressão de vapor saturado

$P$  é a pressão do gás

Este modelo aplica-se a condensação por capilaridade da água em elementos com poros cilíndricos fechados em um dos lados. No caso de poros abertos em ambos os lados, é observada histerese na condensação por capilaridade. Normalmente os materiais porosos são compostos de poros abertos e poros fechados. Cada tipo de poro consiste de algumas unidades de poros com diferentes raios, constituindo estruturas de redes tridimensionais. A condensação por capilaridade em uma unidade de poro não depende somente do raio do poro, mas também se nas unidades de poros adjacentes contém água condensada ou não. Uma simulação do processo de condensação por capilaridade em um modelo de poros tridimensionais mostra que mais da metade dos poros com raio  $r_k$ , particularmente os poros maiores, estão preenchidos com água via equação de Kelvin.

O controle da microestrutura é de suma importância para os sensores de umidade de materiais cerâmicos, pois para sensibilidade acentuada é desejável uma área superficial grande, o que pode comprometer a estabilidade mecânica. Para que os sensores de umidade de óxidos metálicos tenham uma acentuada estabilidade e sensibilidade, são frequentemente sinterizados para ter uma acentuada conectividade e condutividade. É desejável que estes sensores tenham a capacidade de saída fácil da água. A sensibilidade é função da taxa de difusão da água no corpo do poro; portanto, tamanho de poro, distribuição do tamanho de poro, e conectividade são importantes. A presença de pescoço dentro do corpo dos poros pode conduzir para um ponto de

condensação não reprodutível, o que pode afetar as respostas do sensor e sua precisão [4-6].

Os sensores de umidade do tipo condutividade eletrônica são os óxidos tipo perovskita. Nestes óxidos, a água é adsorvida quimicamente doando elétrons. A mudança na condutividade depende do tipo do material semicondutor (p ou n). Assim, esses sensores têm a vantagem serem utilizados à temperaturas altas (>150°), em relação aos sensores de condutividade iônica, que dependem da presença de adsorção física e condensação da água por capilaridade. Entretanto, existe um problema significativo neste tipo de sensor, pois, sendo um processo de transferência de elétrons, pode ocorrer a redução de gases, que envolve a transferência de elétrons entre a molécula do gás e a cerâmica semicondutora. Isto pode afetar a sensibilidade à umidade do sensor [4-6].

A exposição da superfície do material sensor por um longo período de tempo, sem a devida regeneração, pode resultar em mudanças nas respostas de umidade causada pela adsorção de moléculas de água via ativação térmica nos sítios de baixa energia. As reações de superfície, causadas pela adsorção de outras moléculas de gases, também podem modificar as respostas à umidade. Para minimizar estes efeitos é necessário o uso de dopantes que possam melhorar a estabilidade dos sensores de material semicondutor [4-6].

## 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 [11].

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 0,05mm e os microporos diâmetros menores do que 0,05mm.

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.



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.

Componentes característicos de solos e suas respectivas medidas:

Pedregulho - quando as partículas têm diâmetros entre 7,6mm e 4,8mm

Areia (grossa, média e fina) – diâmetros de partículas entre 4,8mm e 0,05mm

Silte - diâmetros de partículas entre 0,05mm e 0,005mm (5 micra)

Argila - diâmetros de partículas com diâmetro menor que 0,005mm

Estes componentes do solo podem aparecer isolados, por exemplo, somente areia ou somente argila, etc., ou podem aparecer juntos, como por exemplo, silte arenoso, areia argilosa, ou areia silto argilosa. O primeiro nome citado é sempre o de maior quantidade no solo, por exemplo, silte arenoso, neste caso o silte prevalece.

### **2.2.1. ZONAS DE UMIDADE DO SOLO**

O solo, onde se inicia a penetração da água através da infiltração, pode ser compartimentado em duas zonas, de acordo com o seu teor de umidade. A capacidade de infiltração de um solo é definida como sendo a taxa máxima pela qual a água pode ser absorvida pelo solo.[10]

O primeiro compartimento, imediatamente abaixo da superfície do terreno, corresponde à zona de aeração, assim denominada pelo fato de que uma parte dos espaços intergranulares está preenchida com água e a outra parte, com ar. Esta zona não-saturada é também conhecida como zona-vadosa.

O segundo compartimento ocorre abaixo do limite inferior da zona de aeração, onde todos os espaços intergranulares estão ocupados por água, o que permite denominá-lo zona de saturação.

A água que penetra no solo irá constituir, abaixo do limite superior da zona de saturação a água subterrânea. O limite de separação entre estas duas zonas de umidade é conhecido como nível d'água subterrânea ou nível freático.

A zona de aeração corresponde à faixa de trânsito da parcela da água do ciclo hidrológico que penetra no solo através da infiltração e se direciona para porções mais inferiores do maciço. A espessura desta zona varia desde menos de 1 m, em áreas alagadiças, até mais de 100 m em regiões desérticas.

A infiltração é condicionada por vários fatores, tais como tamanho e tipo dos vazios intergranulares, grau de intercomunicação entre os mesmos, presença ou não de obstáculos em superfície, condições de umidade e estado de tensões capilares na zona de aeração.

O movimento da água nesta zona se dá essencialmente devido à força da gravidade, porém esta sujeita a diversas outras forças, quais sejam, forças moleculares e tensões superficiais que resultam em higroscópicas peliculares e capilares.

▪ **Água higroscópica** é aquela que envolve o grão do solo, particularmente dos solos argilosos, formando uma camada muito fina, da ordem de grandeza de algumas moléculas, devida à atração molecular. Esta água está fortemente presa ao grão do solo e sujeita a pressões elevadíssimas de tal modo que não se movimenta, exceto se submetida a temperaturas superiores a 100 °C. Forças gravitacionais ou de capilaridade não conseguem movê-la.

▪ **Água pelicular** é aquela que forma uma película de espessura variável, da ordem de  $0,5 \times 10^{-3}$  cm, envolvendo o grão de solo, estando submetida a atrações moleculares e a tensões superficiais. Forças gravitacionais não a movimentam, porém ela pode migrar de um grão (onde a película é mais espessa) para outro (onde é menos espessa). A espessura destes filmes de água é que determina algumas das propriedades físicas dos solos, tais como a coesão e a capilaridade.

▪ **Água capilar** se encontra, por meio das tensões superficiais, retida em espaços intergranulares diminutos, conhecidos como capilares, formando películas contínuas em torno das partículas do solo. Na zona de aeração podem ocorrer movimento da água capilar, no sentido contrário ao da ação da gravidade, no fenômeno conhecido como **ascensão capilar** ou **sucção**. Este fluxo, que ascende a partir da zona de saturação, é devido às tensões superficiais atuantes na água, na interface ar-água, no interior dos capilares. A altura de ascensão da água depende do raio do capilar, da tensão superficial, do ângulo de contato do menisco no capilar e da presença de impurezas na água.

Para solos, a altura capilar pode ser determinada empiricamente pela seguinte equação (Attewell e Farmer, 1979):

$$h_c = C/e_v D_{10}$$

Sendo:

$h_c$  = altura de ascensão capilar;

$C$  = constante empírica, que depende do tamanho das partículas e de impurezas presentes na água (em  $\text{cm}^2$ , varia de 0,1 a 0,5);

$e_v$  = índice de vazios;

$D_{10}$  = diâmetro efetivo do solo.

Em solos arenosos, a ascensão capilar raramente ultrapassa 30 cm de altura, porém em solos argilosos pode atingir até cerca de 80 cm.

A pressão de sucção na zona capilar pode ser calculada por (Attewell e Farmer, 1979):

$$\mu = -\lambda_a h_c$$

sendo:

$\mu$  = pressão de sucção;

$\lambda_a$  = massa específica da água.

O sinal negativo indica que a pressão capilar é menor que a atmosférica, tendendo a aproximar as partículas do solo entre si, intervindo, desta forma, em diversas propriedades e comportamentos dos solos e das rochas, assim como na própria percolação da água nesses meios. É esta pressão capilar a responsável pela coesão aparente verificada no comportamento de alguns solos.

Na zona de saturação e na parte inferior da zona capilar, o movimento da água, conhecido por percolação, é governado por pressão hidrostáticas (também gravitacionais) e, portanto, pode ocorrer em qualquer direção, sendo a componente lateral a mais importante. Apesar de ambas as zonas citadas serem saturadas, é importante diferenciá-las em termos de comportamento geotécnico: as pressões intersticiais, negativa na zona capilar e positiva na zona saturada, levam a diferentes efeitos nos solos e nas rochas.

Apesar de existirem águas de diferentes origens, tais como águas conatas, congênicas ou fósseis (aquelas preservadas nos interstícios da rocha desde sua formação) e águas juvenis (originadas nas profundezas da crosta terrestre e que ascendem à superfície por processos magmáticos), é a água originada pela infiltração da chuva no solo que corresponde à maior parcela da água subterrânea.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

Neste período foram cumpridas as atividades listadas abaixo:

- Estudo de textos básicos em Ciência e Engenharia dos Materiais
- Treinamento em caracterização e processamento cerâmico
- Treinamento e caracterização de solos
- Aulas experimentais em caracterização de solos (UNITAU) e das cerâmicas por Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS (Espectroscopia de elétrons).

Equipamentos utilizados:

- Moinho de homogeneização (mistura mecânica) – Restsch S100
- Bancada de testes mecânicos, marca TECNAL, modelo: TE-098
- Forno tipo câmara, marca BRASIMET, modelo K150
- Difrátômetro de raios X convencional – Marca Philips – 1840 – LAS/CTE/INPE
- MEV com EDX – Marca JEOL JSM – 5310 – LAS/CTE/INPE

Materiais utilizados:

- $ZrO_2$  - 0,5 – 10 micrometro “Zhong Shun”
- $TiO_2$  “Certronic”
- $Nb_2O_5$  (CBMM 18-08-04)

### 3.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR E CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS

O fluxograma (FIGURA 2) mostra as etapas de preparação adotadas para a fabricação e caracterização das cerâmicas e do sistema sensor desenvolvido neste trabalho.

## Fluxograma do procedimento experimental do Projeto

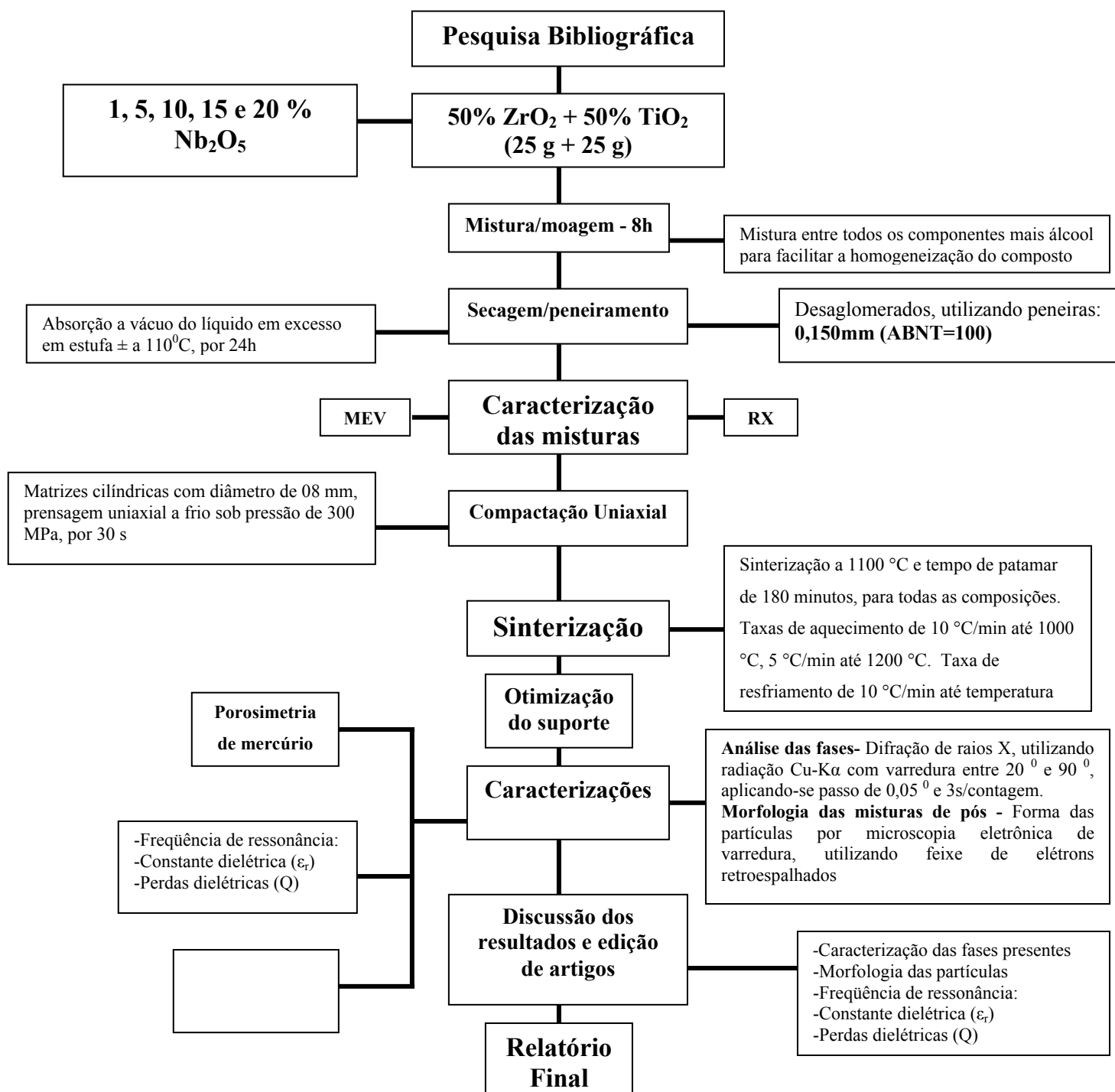


FIGURA 2: Fluxograma do processo de fabricação e caracterização das cerâmicas porosas e do sistema sensor.

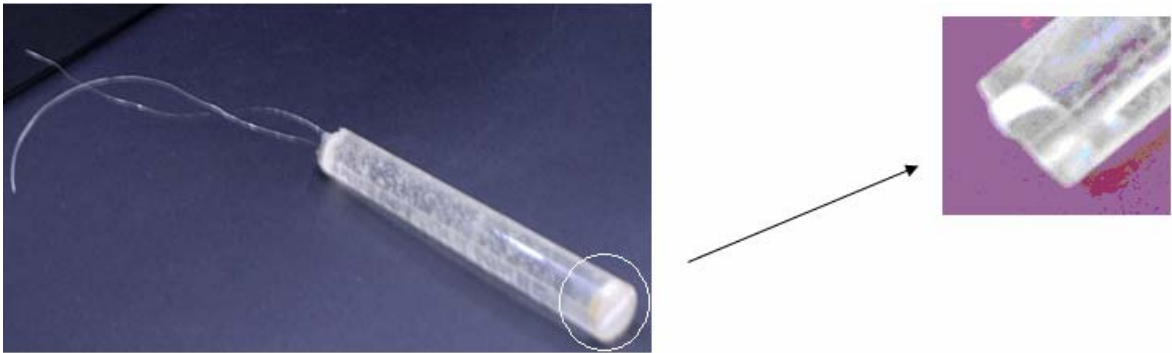


FIGURA 3: Sensor pronto para medições de impedância e de capacitância.



FIGURA 4: Sensores revestidos com resina, soterrados no solo de análise.

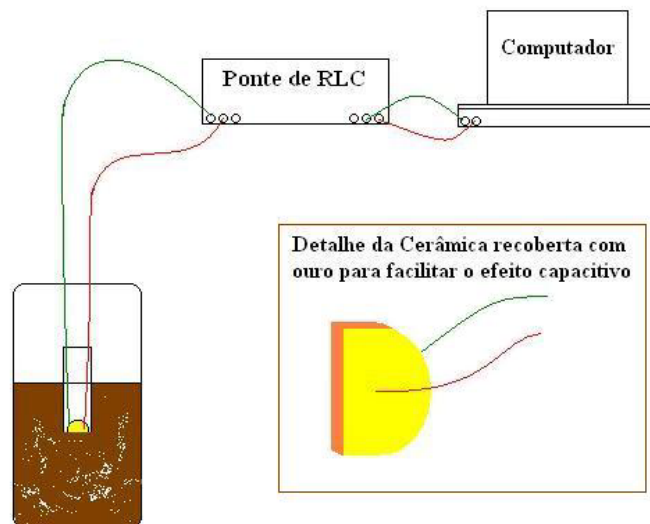


FIGURA 5: Aparato experimental desenvolvido para o teste com os sensores cerâmicos

### **3.1.1. OBTENÇÃO DAS CERÂMICAS**

Os elementos cerâmicos de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  foram sintetizados a partir da mistura de 50% em mol de  $ZrO_2$  e 50% em mol de  $TiO_2$ . Os pós foram misturados, em suspensão aquosa, em moinho centrífugo, marca Retsch, modelo S100. Após a mistura o material foi prensado uniformemente, a uma pressão de 100 MPa em matriz de aço, na forma de pastilhas (diâmetro aproximado de 10 mm e espessura com aproximadamente 1 mm) em uma bancada de testes mecânicos, marca TECNAL, modelo: TE-098. As pastilhas foram sinterizada na temperatura 1100 °C por 3 horas em forno tipo câmara, marca BRASIMET, modelo K150.

### **3.1.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS**

#### **3.1.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Consiste na análise da topografia da superfície da amostra, com excelente resolução da imagem obtida [13]. A imagem é obtida por reflexão de feixe de elétrons pela superfície da amostra. No entanto, é necessário que esta superfície seja condutora. As amostras de materiais não condutores necessitam de recobrimento com uma fina camada de um metal condutor (0, a 5 nm) e pouco suscetível à oxidação (geralmente ouro).

Nas FIGURAS 6 e 7 são mostrados desenhos esquemáticos do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) disponível no LAS/CTE/INPE.

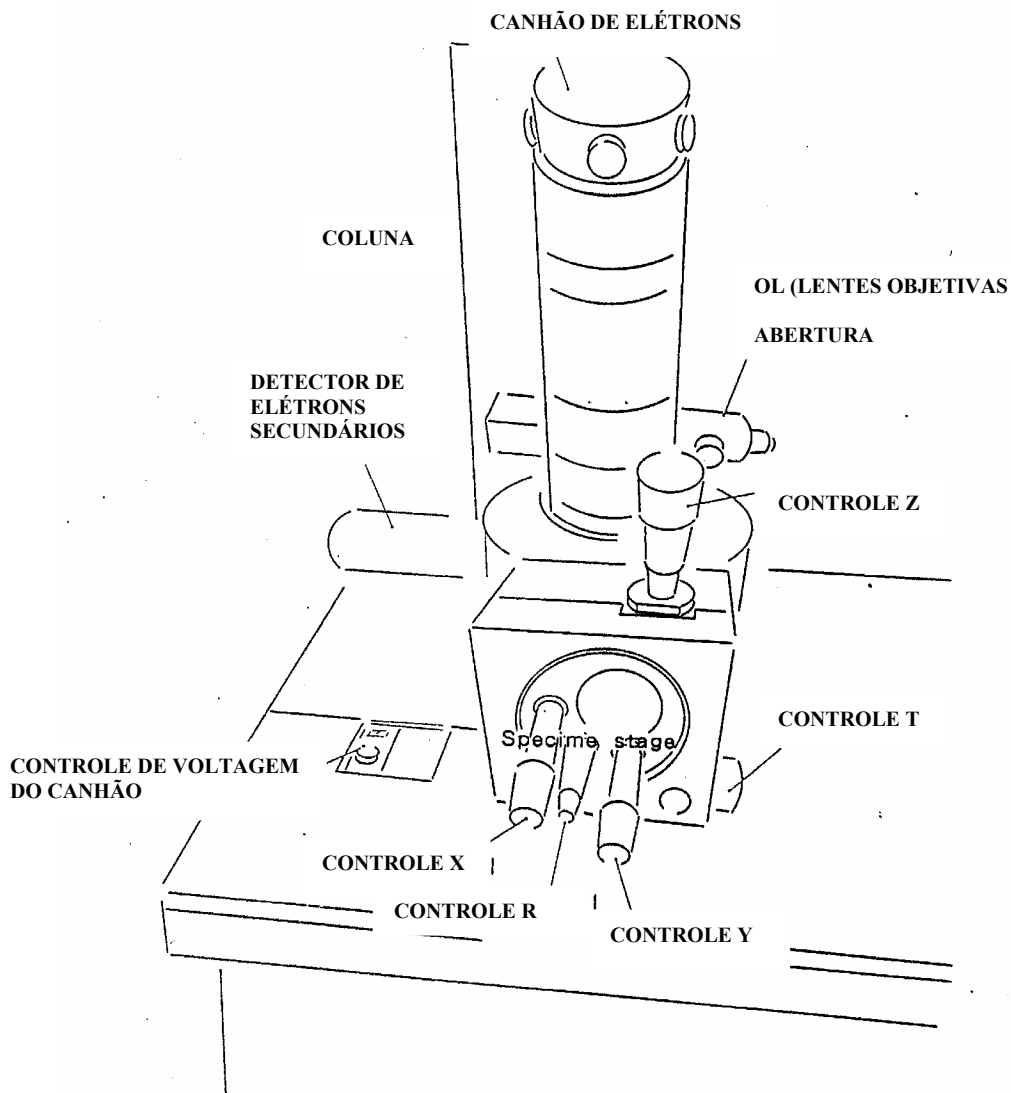


FIGURA 6: Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE



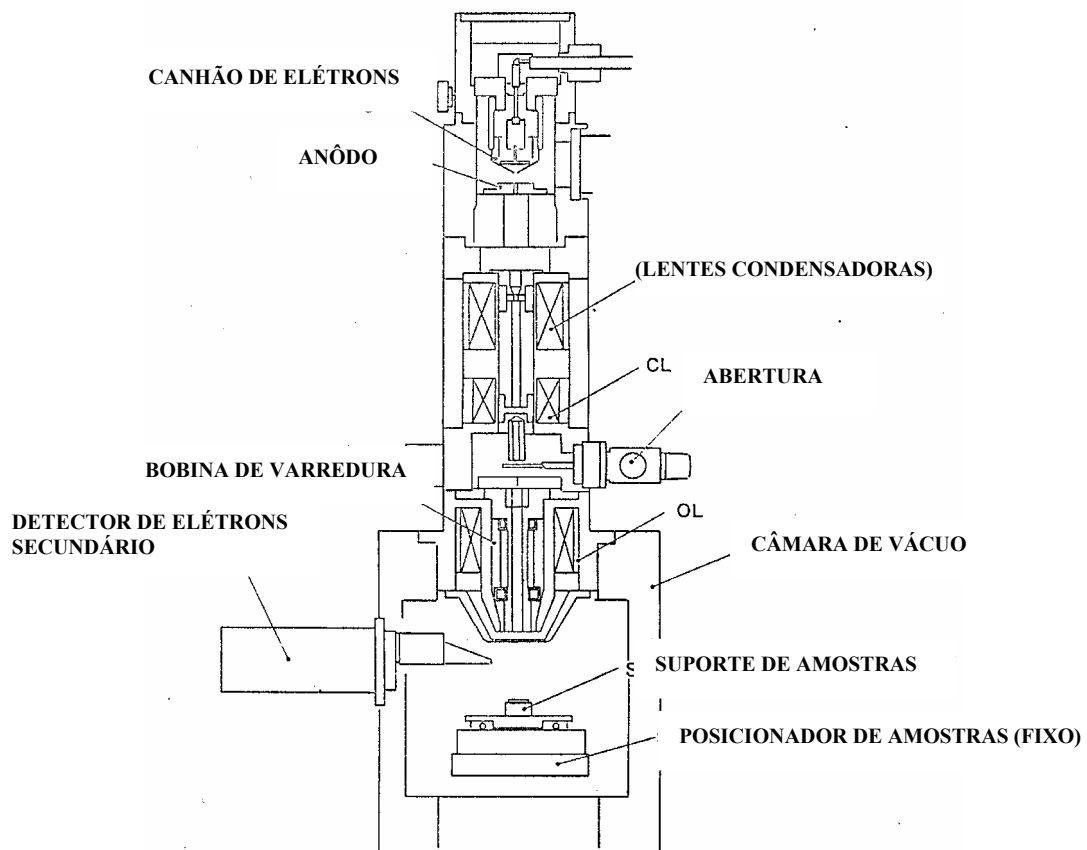


FIGURA 7: Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE

### 3.1.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

**Conceito de difração** - O espalhamento de uma onda (como a luz) em fontes regularmente repetidas (como as linhas de uma grade de difração). As muitas ondas que se espalham se reforçam em direções específicas e produzem em 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 semi-quantitativas 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[15,16]. Na FIGURA 8 é mostrada a geometria da difração de raios X utilizada por Bragg para demonstrar a Equação abaixo.

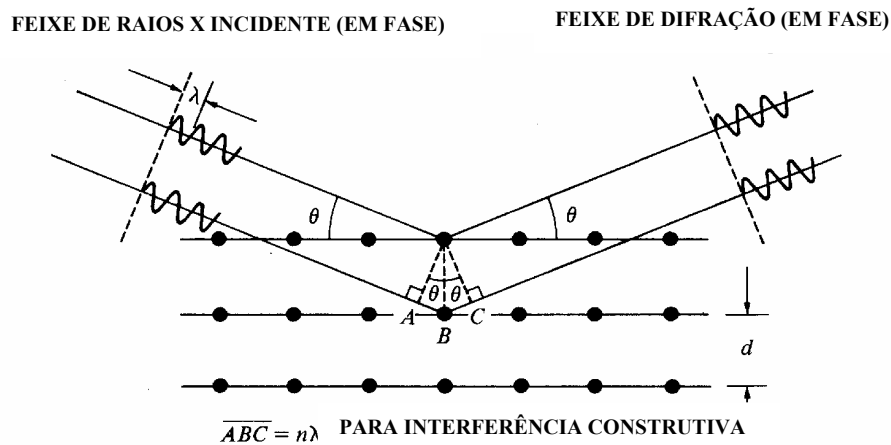


FIGURA 8: Geometria da difração de raios X [14]

**Lei de Bragg:**

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

sendo:

n - ordem de difração = 1

$\lambda$  - comprimento de onda da radiação X (Ângstrom)

d - espaçamento entre planos cristalinos paralelos (Ângstrom)

$\theta$  - ângulo de difração

Se um feixe de raios-X com uma dada freqüência incidir sobre um átomo isolado, elétrons desse átomo serão excitados e vibrarão com a freqüência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando, emitirão raios-X em e todas as direções com a mesma freqüência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios-X em todas as direções.

Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras.

A figura abaixo mostra um feixe monocromático de raios-X, com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um ângulo  $\theta$  (teta) em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d.

Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de  $\lambda$ .

Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância PO + OQ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ \Rightarrow n \cdot \lambda = 2 d \text{ sem } \theta \text{ onde } n= 1,2,3,4..$$

Na FIGURA 9 é mostrado um desenho esquemático do difratômetro de raios X em operação no LAS/CTE, onde é observada a relação entre o ângulo de Bragg ( $\theta$ ) e a medida experimental do ângulo de difração de raios X.

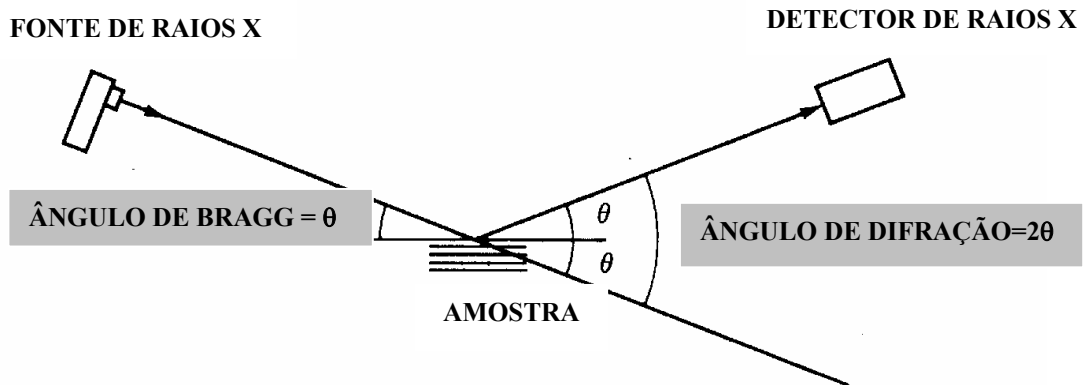


FIGURA 9: Relação entre o ângulo de Bragg ( $\theta$ ) e a medida experimental do ângulo de difração de raios X [15]

Para a identificação do material analisado é necessário a comparação das posições relativas dos picos de difração de raios X e de suas intensidades relativa com padrões contidos em arquivos elaborados para este fim (JPDF files)

### 3.2. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO SOLO

#### 3.2.1. IDENTIFICAÇÃO TÁCTIL E VISUAL DO SOLO (IDENTIFICAÇÃO RÁPIDA DO SOLO)

A identificação permite prever-se, de forma qualitativa [9], as propriedades mecânicas e hidráulicas do solo atribuídas ao grupo que pertence; são eles:

##### a) Dilatância

Usa-se uma porção de solo umedecida o suficiente para que adquira uma consistência macia, porém não pegajosa, deve ser agitada na palma da mão e golpeada secamente contra a outra mão, mantendo-a apertada entre os dedos. Um solo siltoso adquire uma superfície brilhante indicativa de água livre em sua superfície.

#### **b) Rigidez**

O teste se realiza sobre uma porção de solo de consistência suave, semelhante a uma massa de modelar. Molda-se essa porção até formar um rolinho de aproximadamente 3mm de diâmetro. Quanto mais argiloso for o solo, mais rígido e tenaz torna-se o rolinho perto do limite plástico e mais rígida também se apresenta a amostra ao se romper-se entre os dedos abaixo desse limite. Os solos siltosos produzem rolinhos pouco rígidos ao serem manipulados com as mãos, apresentam-se soltos e desmancham-se facilmente se o conteúdo de água for menos que o correspondente ao limite plástico.

#### **c) Resistência a seco**

Uma amostra de solo amassada com água e posta a secar ao romper-se devido à pressão exercida pelos dedos, é um índice do caráter argiloso do solo.

Os siltes isentos de plasticidade não apresentam praticamente nenhuma resistência no estado seco e se desmancham com pouca pressão dos dedos.

#### **d) Teste de sujar as mãos**

Esfrega-se uma pasta de solo mais água nas mãos, colocando em seguida sob água corrente:

- o solo mais arenoso lava-se facilmente;
- o solo mais siltooso só se limpa depois que bastante água correu sobre as mãos;
- o solo mais argiloso, distingue-se pela dificuldade de se desprender da palma das mãos.

#### **e) Teste de desagregação do solo submerso**

Coloca-se um torrão de solo em um recipiente de água sem deixar o torrão imerso por completo. A desagregação da amostra é rápida quando os solos são siltosos e lenta quando os solos são argilosos.

#### **f) Teste de dispersão em água**

Para esse teste, o solo deve estar completamente desagregado, por isso, deve-se desfazer os torrões com o auxílio de almofariz e mão de borracha. Com os agregados de solo fino muitas vezes resistentes a desagregação mecânica é necessário para uma desagregação perfeita a adição de defloculante.

Coloca-se uma pequena quantidade da amostra numa proveta com água; agita-se o conjunto, provocando assim uma dispersão homogênea do solo na água. Deixa-se em repouso e observa-se o tempo de deposição da maior parte das partículas constituintes da amostra.

- os solos mais arenosos assentam suas partículas em 30 a 60 segundos;
- os solos siltosos em 15 a 60 segundos;
- os solos argilosos podem levar horas em suspensão.

#### **g) Cor**

Complementando a identificação, a cor dos solos podem ser um dado útil para distinguir os diferentes extratos e identificar tipos de solo quando se possui experiência

local. A cor negra e tons escuros podem ser indicativos de matéria orgânica enquanto que as cores claras e brilhantes são próprias de solos inorgânicos, a cor avermelhada indica a presença de óxido de ferro.

#### **h) Odor**

Os solos orgânicos possuem, de um modo geral, um cheiro de matéria orgânica em decomposição. O odor é particularmente intenso quando o solo está úmido.

A presença de minerais e outros tipos de matérias (raízes, conchas, etc.) também devem ser citados numa identificação de solo.

#### **- Massa específica aparente de solos ( $\rho$ )**

Relação entre a massa total de uma determinada amostra e seu volume total.

$$\rho = M_{(total)}/V_{(total)} \rightarrow (\text{kN/m}^3)$$

A norma do ensaio é a NBR 10838.

#### **- Massa específica dos grãos de solos**

Índice físico que relaciona a massa seca do solo ( $M_d$ ) com o volume ( $V_d$ ) ocupado por esse mesmo solo seco.

$$\rho_s = M_d / V_d \rightarrow (\text{kN/m}^3)$$

#### **- Teor de umidade**

É o peso da água contida em uma determinada porção de solo úmido, expresso como uma porcentagem do peso das partículas sólidas (solo seco) existentes nessa porção.

$$W = M_a/M_d (\%) = (M_w - M_d)/ M_d \rightarrow M_d = M_w/ (1+w)$$

#### **- Análise granulométrica**

É um processo padrão de análise para a obtenção da curva granulométrica.

Conhecendo a curva padrão de um solo, pode-se obter as frações dos vários constituintes (areias, silte e argila), saber se um solo é ou não uniforme, classificá-lo, etc.

A análise granulométrica é efetuada através de dois processos: sedimentação e peneiramento.

## - Limites de consistência

Os solos arenosos são facilmente identificáveis por meio de suas curvas granulométrica, pois quando possuem curvas similares comportam-se na prática, semelhantemente, entretanto, o mesmo não acontece com os solos finos, pois o simples conhecimento da curva granulométrica não é suficiente para prever o seu comportamento, fazendo-se necessário determinar o limite de consistência.

- a) Limite de Liquidez (LL) - é a umidade de um solo amolgado e saturado, acima do qual o solo se comportará como um fluido viscoso
- b) Limite de Plasticidade (LP) - é a umidade acima do qual o solo se comporta como plástico
- c) Limite de contração (LC) - é a umidade abaixo da qual o solo se comporta como sólido
- d) Índice de Plasticidade (IP) →  $IP = LL - LP$

## 3.2.2 ANÁLISE FÍSICA DO SOLO

### 3.2.2.1 PENEIRAMENTO

A análise granulométrica efetuada foi o peneiramento, por ser mais exato e representativo. Foi adotado o procedimento a seguir:

- a- a amostra a ser ensaiada deverá permanecer na estufa o tempo necessário para ser considerada seca;
- b- tomar 100 a 150g de material seco na estufa, e deixar resfriar até a temperatura ambiente;
- c- escolhido o conjunto de peneiras, mais conveniente para cada solo, colocar o solo na peneira superior (maior abertura) e levar o conjunto para o peneirador;
- d- deixar vibrar o conjunto por um tempo não inferior a 10 minutos;
- e- determinar a massa de sólidos retido em cada peneira e no prato ;
- f- obter a soma das massas de sólidos retido nas diversas peneiras;
- g- com as massas retidas em cada peneira e com a massa total, obtida no item anterior, calcular as porcentagens retidas em cada peneira;

Para esta análise granulométrica foi utilizado um conjunto de peneiras USBS, desde a #4 (4,76 mm) a #200 (0,074 mm) e um peneirador automático.

### 3.2.2.2 – SEDIMENTAÇÃO

1º - a sedimentação foi realizada com as partículas das frações silte e argila (material que passa na peneira 200);

2º a amostra não deve ter sido seca, anteriormente, em estufa ou ao sol direto. Se possível deve estar em condições naturais;

3º a sedimentação foi realizada com uma amostra de solo, com uma massa entre 40 a 70 g de sólidos;

4º para isto, determinou sua umidade e calculou a massa de solo, necessária para fornecer uma massa de sólidos dentro do intervalo;

5º juntou-se água destilada (aproximadamente 300 cm<sup>3</sup>) à amostra, e um defloculante de qualidade e quantidade mais adequado;

6º os defloculantes mais comuns são o silicato de sódio e hexametáfosfato de sódio.

7º levou a solução a um dispersor e deixou que a dispersão agisse de um modo conveniente;

8º transferiu toda a suspensão para uma proveta graduada, e juntou-se água destilada até completar o volume de 1000 cm<sup>3</sup>;

9º misturou-se com técnica adequada, a suspensão contida na proveta;

10º colocou rapidamente a proveta sobre uma mesa e iniciou a contagem dos tempos;

11º Introduziu o densímetro na suspensão, realizando leituras no menisco formado junto a haste do mesmo, após decorridos 15, 30, 60, 120, 240 segundos, do instante inicial;

12º determinou a temperatura da suspensão;

13º realizou- se leituras após decorridos 2, 4, 8, 15, 30 minutos; 1, 2, 4, 8 e finalmente 24 horas do instante inicial;

14º para as leituras realizadas conforme item 13º, o densímetro foi colocado antes e retirado após a leitura;

15º para as leituras muito espaçadas foi determinada a temperatura da suspensão;

16º entre as leituras, o densímetro e o termômetro foram deixados em uma proveta com água destilada;

### 3.2.3 - LIMITE DE CONSISTÊNCIA

O limite de consistência de um solo pode é também representado pelo limite de liquidez (LL), para a determinação do limite de liquidez, uma amostra de solo é posta a secar ao ar e após o destorroamento é passada na peneira 40. Do material que passa nessa peneira, é coletada uma amostra de 70g aproximadamente. A essa amostra, junta-se água destilada até se obter uma massa plástica homogeneizando-se bem. A seguir, parte da massa é transferida para a concha do aparelho de Casagrande, moldando-se o solo.

Para se fazer o sulco (canelura) deve-se usar o cinzel, dividindo-se a massa de solo em duas partes. Feito isso, golpeia-se a concha acionando a manivela à razão de 2 golpes por segundo, até que a rachadura se feche numa extensão de cerca de 1,2 cm (1/2"). Em torno do ponto de fechamento coleta-se o material para a determinação da umidade.

Junta-se o material que sobrou na concha ao resto da amostra, adiciona-se mais água e repete-se o ensaio. Deve-se obter 5 pontos na faixa de 15-35 golpes de modo a construir o gráfico da umidade versus o log do número de golpes (FIGURA 10).

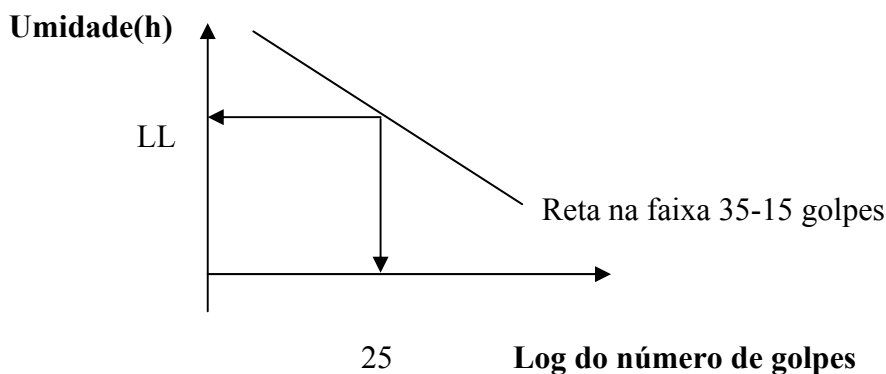


FIGURA 10: Gráfico representativo para a obtenção do limite de liquidez.

O limite de liquidez obtido do gráfico é a umidade correspondente a 25 golpes. A razão de se tomar esses 25 golpes é que cada golpe aplica 1gf/cm<sup>2</sup> de solicitação por cisalhamento. Então, 25gf/cm<sup>2</sup> é o valor onde o solo se rompe e escoia plasticamente. No LL a coesão é igual a zero. Logo, com 25 golpes a plasticidade desaparece e as partículas escorregam umas sobre as outras, escoando o material.



### **3.3. OTIMIZAÇÃO DO SUPORTE PARA O SENSOR CERÂMICO DE UMIDADE DO SOLO**

Este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de um suporte para o sensor que fosse isolante e inerte quando submetido à umidade do solo e de fácil manuseio.

O suporte inicialmente utilizado, uma placa de circuito impresso, composto de filetes de cobre isolados com esmalte, apresentou problemas de condutividade entre os filetes devido ao envelhecimento precoce do esmalte quando exposto às agressividades do solo.

Foram testados diversos materiais como suporte do sensor de umidade de solo, dentre eles, além do circuito impresso, acrílico, polyepox (massa epóxi) e polipropileno. Realizou-se, também, medidas com materiais cuja função é isolar os filetes de cobre localizados em cada uma das laterais do suporte, que tem como papel conduzir corrente elétrica, sem alteração, da cerâmica até os cabos conectados a ponte RLC. O esmalte, o silicone e o verniz impermeabilizante forma utilizados no suporte testado com o circuito impresso; O “super bonder”, araldite (normal 24 horas), tinta acrílica impermeabilizante e cola “3M multiuso” utilizados no suporte de acrílico.

Dentre estes materiais, o isolante elétrico mais eficiente perante as propriedades dielétricas mais adequadas, foi o polipropileno, entretanto, para se moldar o suporte no elemento sensor o material apresentou várias dificuldades de manuseio. Em busca de materiais mais adequados e de melhor desempenho este trabalho realizou, também, testes com novas resinas: a primeira foi a SQ 2119 intitulada como Encapsulante Epóxi Bicomponente de cor preta e a segunda foi a SQ 2001 denominada como resina Epóxi Básica apresentando uma cor transparente, ambas foram utilizadas o Endurecedor SQ 3131, entretanto, a escolha recaiu sobre a resina SQ 2001, por apresentar uma cor transparente e possibilitar assim, a visibilidade do sistema, dando maior confiabilidade no circuito.

As medidas de capacitância e impedância foram realizadas enterrando o suporte em um determinado solo úmido, onde os filetes do suporte foram isolados com os diferentes materiais.

## **CAPITULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS**

O trabalho desenvolvido além de reunir conhecimento e resultados dos trabalhos anteriores atribuiu, também, uma pesquisa com micrografias, raios x e medidas de impedância e capacitância nas diversas composições de nióbia, este capítulo é contemplado com pesquisas bibliográficas e análises pertinentes ao desenvolvimento do projeto.

#### 4.1.1. TOPOGRÁFICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

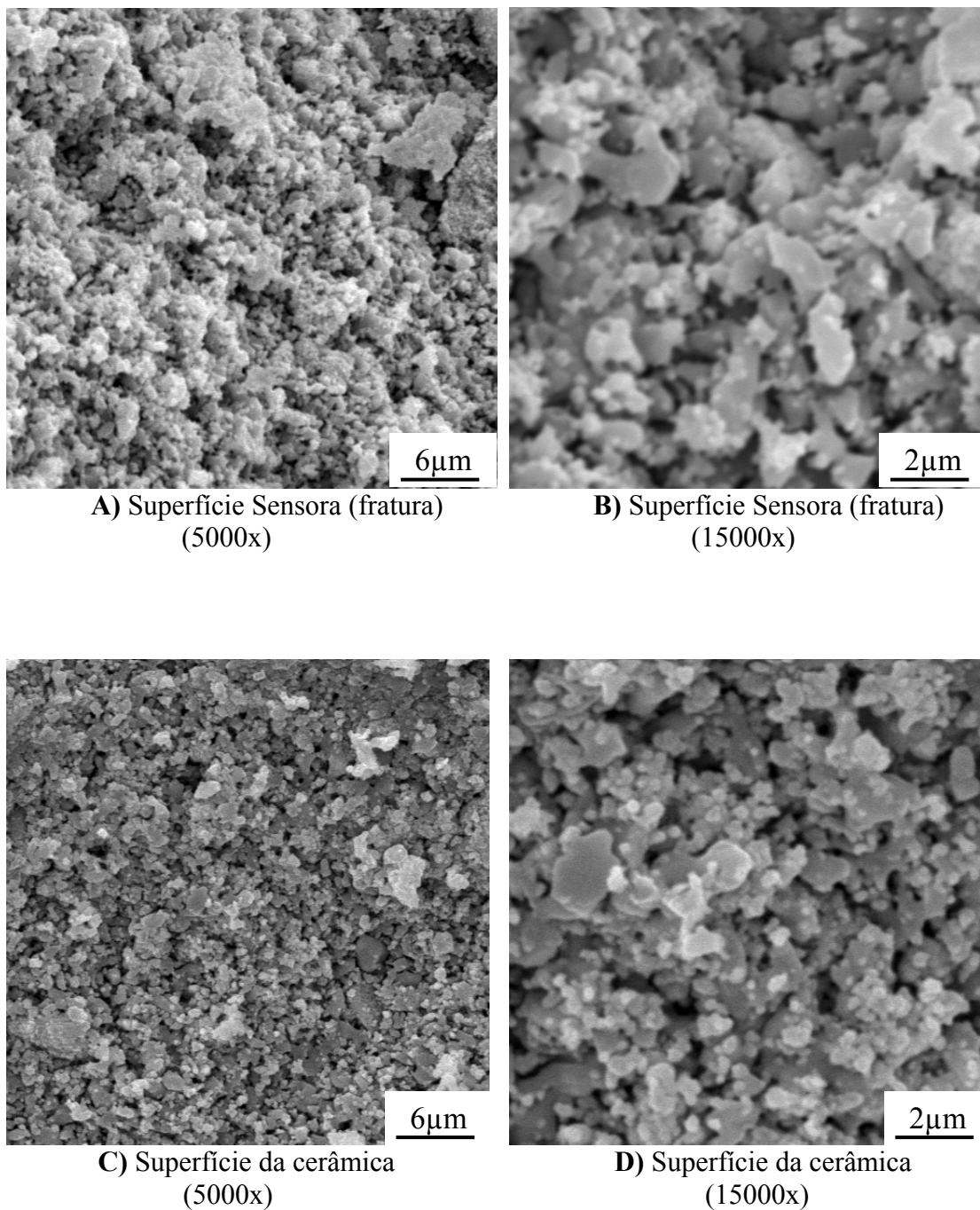
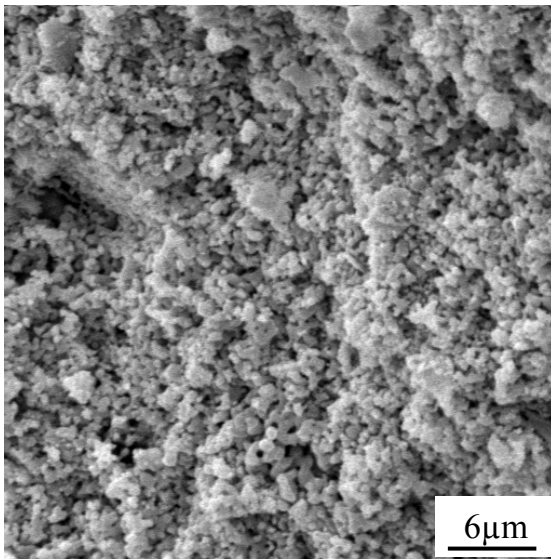
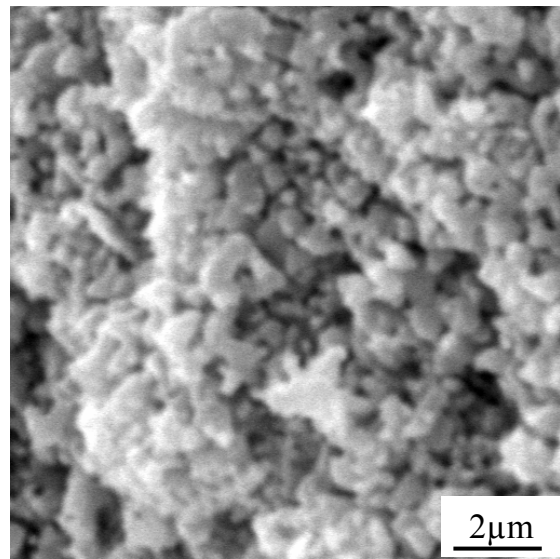


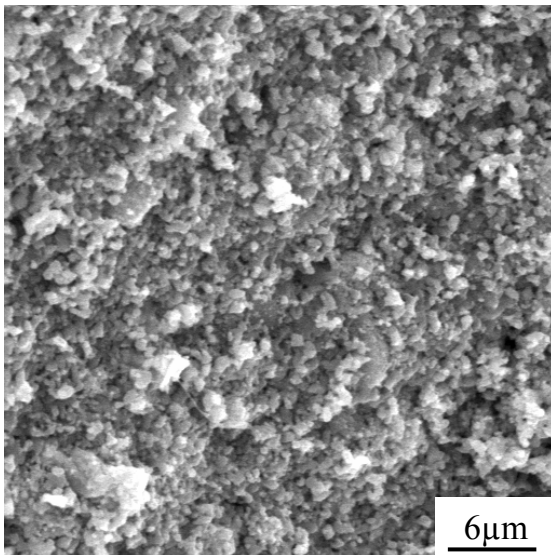
FIGURA 11: A), B), C) e D) Micrografias da composição de  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  com 1%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



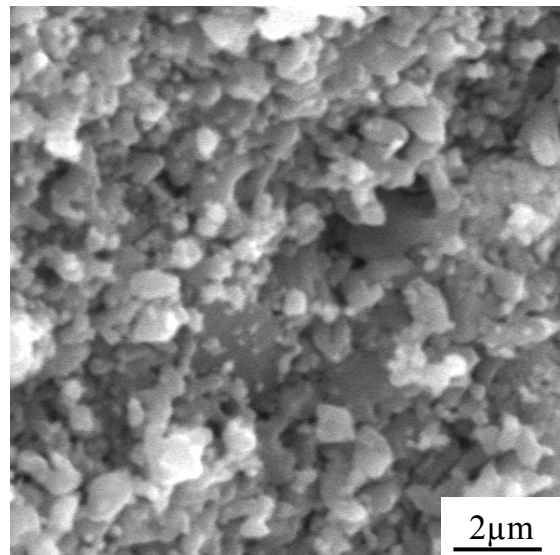
**A)** Superfície Sensora (fratura)  
(5000x)



**B)** Superfície Sensora (fratura)  
(15000x)

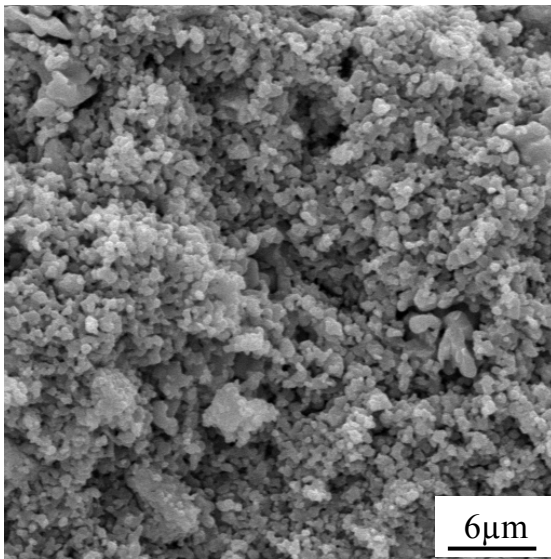


**C)** Superfície da cerâmica  
(5000x)

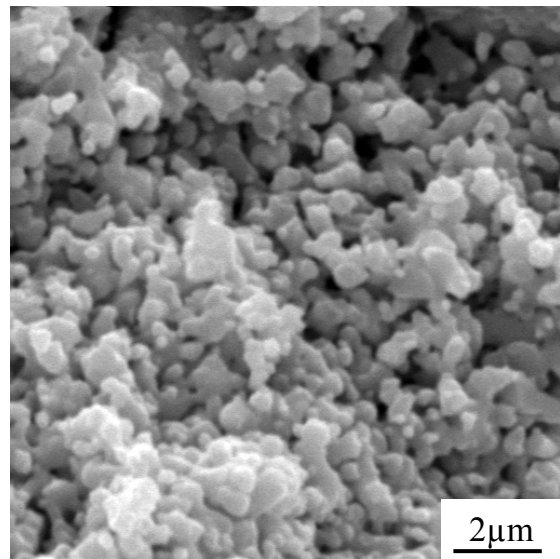


**D)** Superfície da cerâmica  
(15000x)

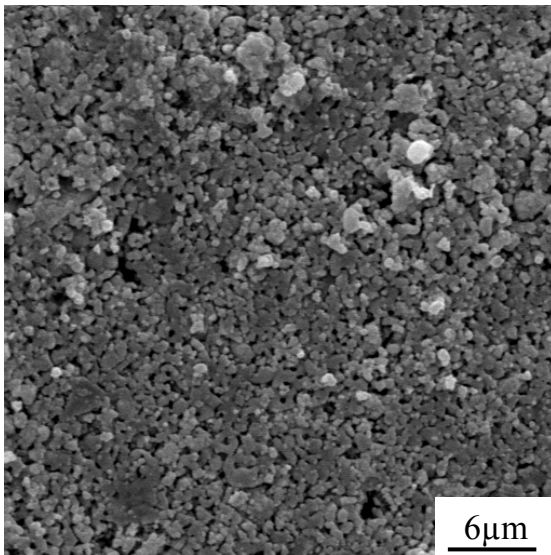
FIGURA 12: A), B), C) e D) Micrografias da composição de  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  com 5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



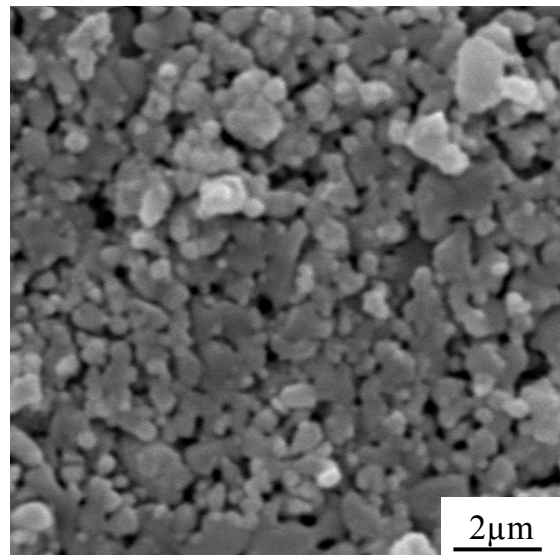
**A)** Superfície Sensora (fratura)  
(5000x)



**B)** Superfície Sensora (fratura)  
(15000x)

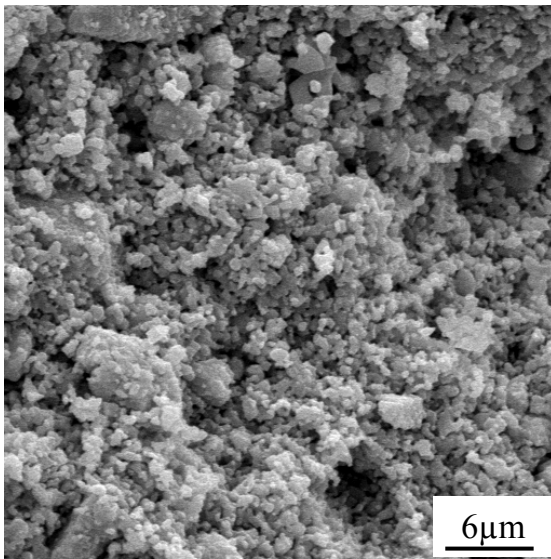


**C)** Superfície da Cerâmica  
(5000x)

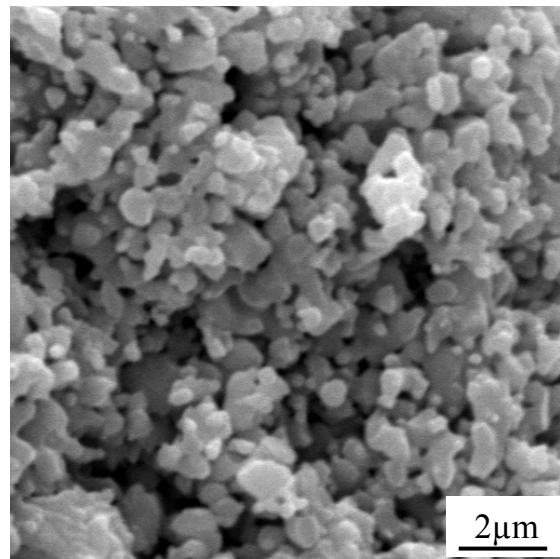


**D)** Superfície da Cerâmica  
(15000x)

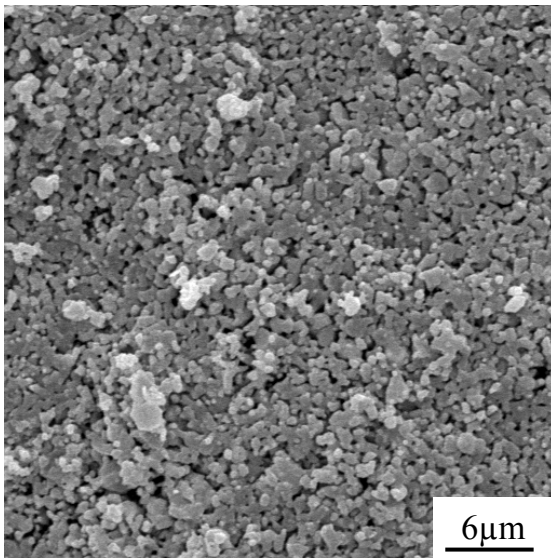
FIGURA 13: A), B), C) e D) Micrografias da composição de  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  com 10%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



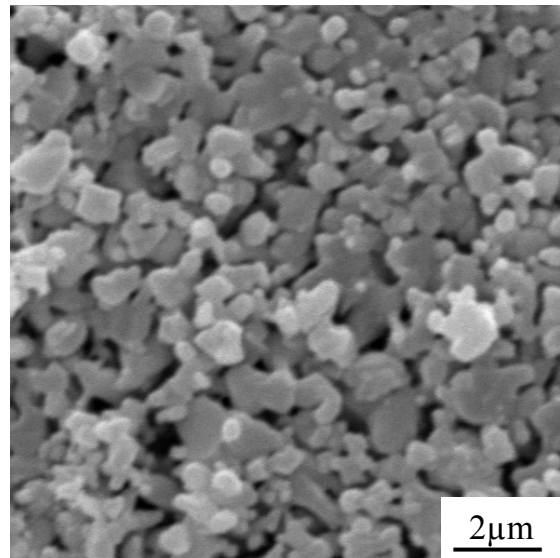
**A)** Superfície Sensora (fratura)  
(5000x)



**B)** Superfície Sensora (fratura)  
(15000x)

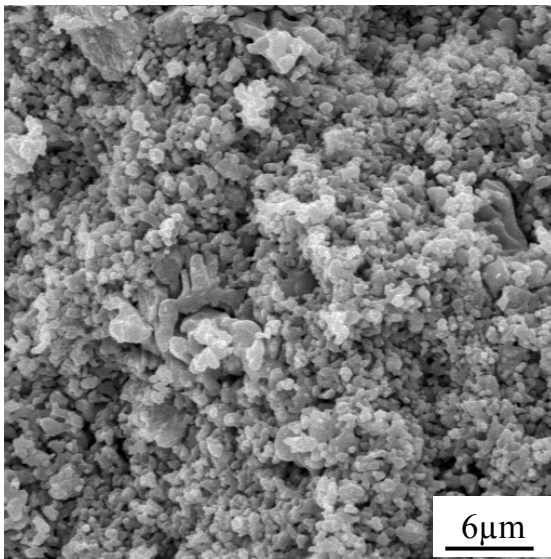


**C)** Superfície da Cerâmica  
(5000x)

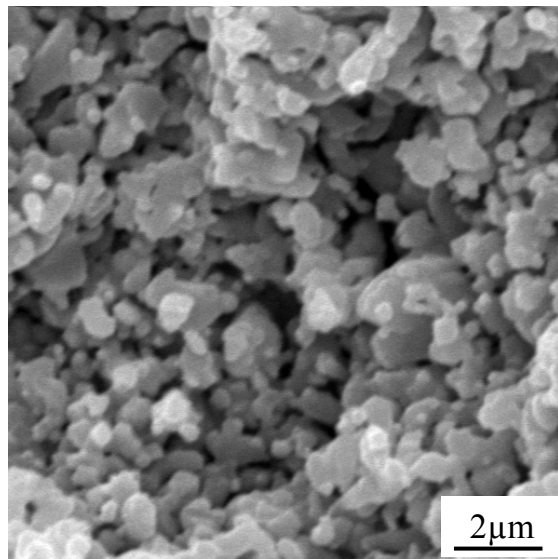


**D)** Superfície da Cerâmica  
(15000x)

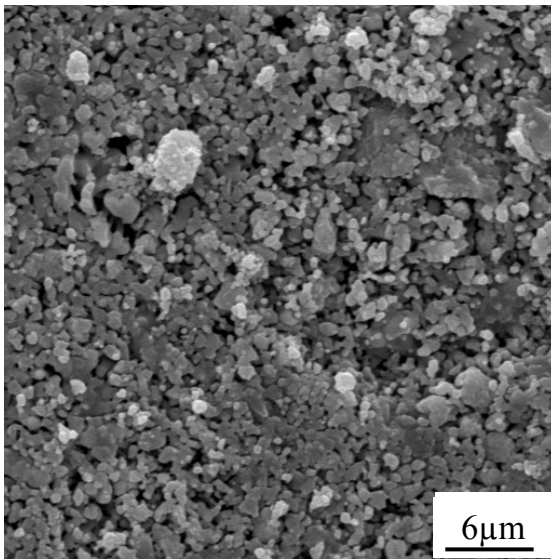
FIGURA 14: A), B), C) e D) Micrografias da composição de  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  com 15%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



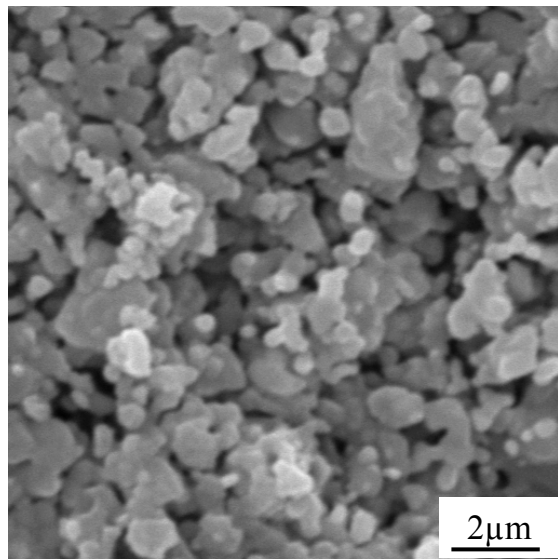
**A)** Superfície Sensora (fratura)  
(5000x)



**B)** Superfície Sensora (fratura)  
(15000x)



**C)** Superfície da Cerâmica  
(5000x)



**D)** Superfície da Cerâmica  
(15000x)

FIGURA 15: A), B), C) e D) Micrografias da composição de  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  com 20%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



O MEV mostra uma análise topográfica da superfície da cerâmica sinterizada em 1100 °C e de sua superfície de fratura e de superfície. O objetivo desta análise foi observar a presença de macro e microporos.

As figuras que correspondem a um aumento de 5000×, mostram os maiores poros da microestrutura da cerâmica e os menores poros podem ser observados nos aumentos de 15000x.

Nas imagens com aumento de 5000× mostram a presença de uma menor quantidade de poros grandes quando comparada a superfície desta cerâmica. Quanto aos poros menores são bastante semelhantes em tamanho e forma àqueles observados nas superfícies das cerâmicas.

#### 4.1.2. IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados das análises dos difratogramas de raios X das cerâmicas em estudos mostraram a presença dos compostos químicos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  indicando que a temperatura utilizada foi insuficiente para a formação de outros compostos entre estes componentes.

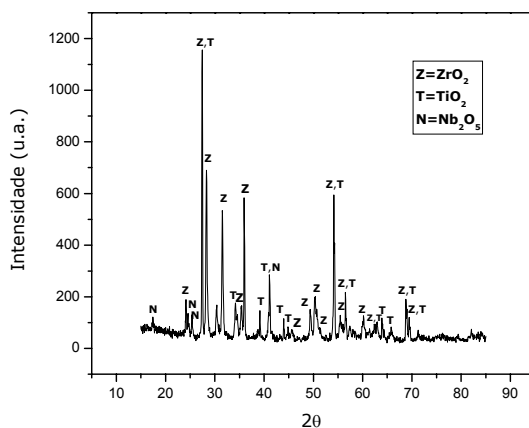


FIGURA 16:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  dopada com 1% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



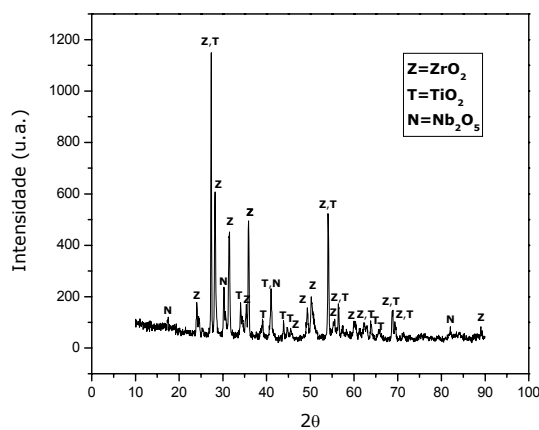


FIGURA 17:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  dopada com 5 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

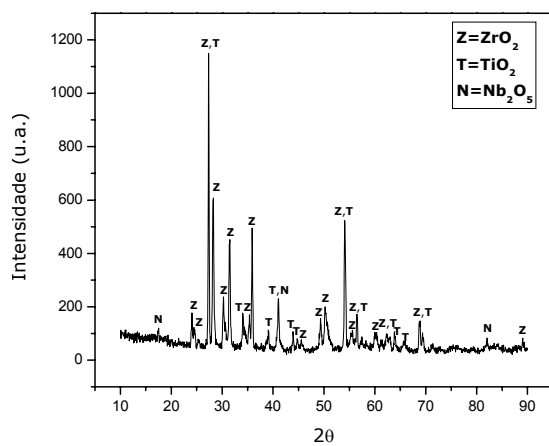


FIGURA 18:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  dopada com 10 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

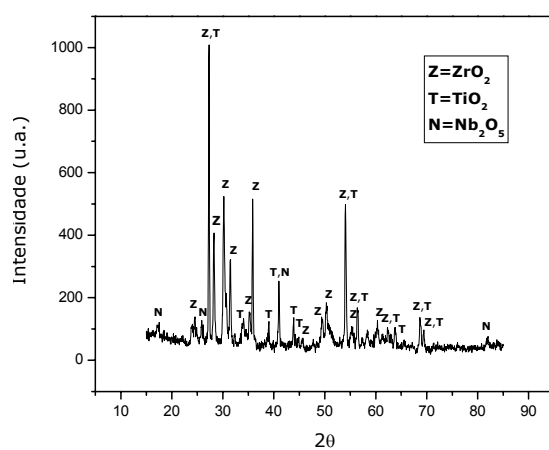


FIGURA 19:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  dopada com 15 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

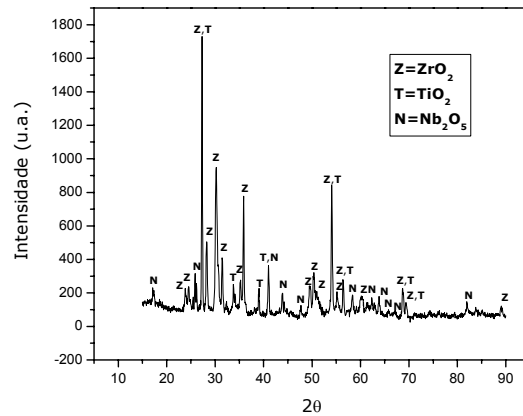


FIGURA 20: TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> dopada com 20 % de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS UTILIZADOS

### 4.2.1. Classificação Física

Foi escolhido para a caracterização das cerâmicas sensoras de umidade, um solo previamente caracterizado no campo, identificado como solo A. As características desse solo utilizado no trabalho são mostradas nas Tabelas 1 e 2.

TABELA 1. Características dos solos utilizados neste trabalho.

Características	SOLO A
Cor	Róseo
Local de coleta	Campos do Jordão
LL (%)	NP
IP (%)	NP
$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,66
MCT-M	NG'
USCS	SC
<b>AREIA FINA SILTO-ARGILOSA</b>	

TABELA 2. Classificação dos componentes minerais (inorgânicos) presentes no solo.

<b>Componentes minerais (inorgânicos) presentes no solo</b>	<b>SOLO A (%)</b>
<b>areia grossa</b>	---
<b>areia média</b>	4,16
<b>areia fina</b>	63,39
<b>silte</b>	19,03
<b>argila</b>	13,42

A razão da escolha deste tipo de solo recaiu devido ao teste táctil-visual feita em campo, a qual, tinha pré-estabelecido uma tendência arenosa e pouco argilosa, uma amostra de solo, obter resultados com maiores variações de parâmetros do tamanho dos grãos, pois, em ordem crescente, a granulométrica obedece a seguinte seqüência dos tamanhos dos grãos: argila, silte e areia.

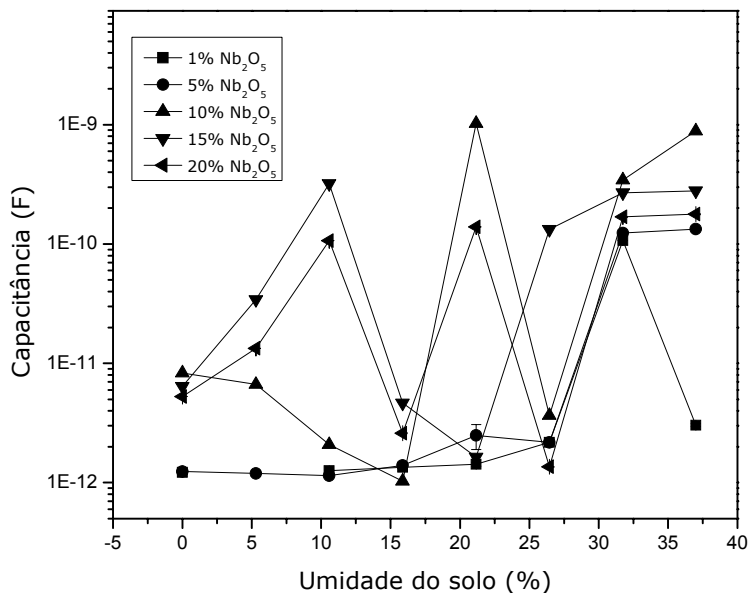
No solo A, a quantidade de areia fina é predominante, em seguida silte e com uma quantidade inferior a argila.

O solo escolhido foi submetido a uma análise granulométrica para identificar qualitativamente os compostos minerais (inorgânicos) presentes no mesmo, tais como, areia grossa, areia média, areia fina, silte e argila, seguindo essa ordem decrescente de granulometria.

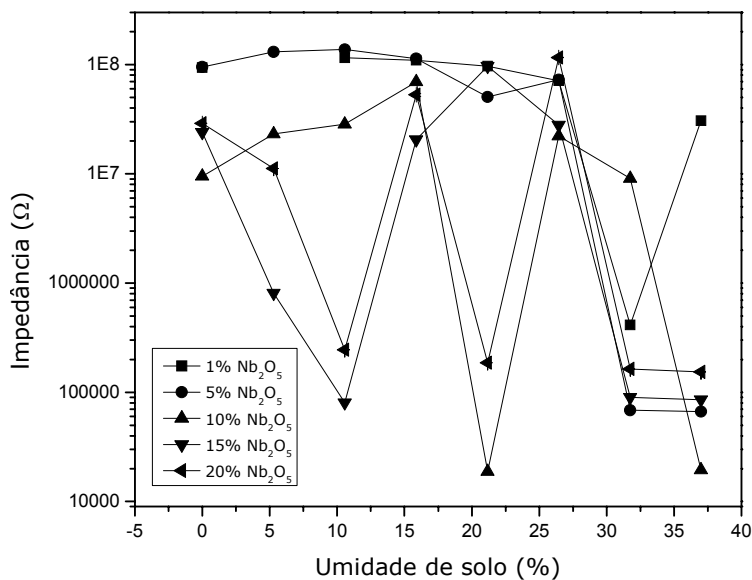
Quanto ao limite de consistência (referente a umidade), a escolha recaiu sobre o limite de liquidez (estado líquido viscoso do solo, com características de fluido viscoso). A razão da escolha foi pelo fato do limite de liquidez possuir maior umidade no solo e se exatamente o ponto máximo que o solo chega antes de se tornar viscoso.

### 4.3 MEDIÇÕES DILÉTRICAS

Abaixo segue as medidas realizadas na ponte de RLC no solo previamente caracterizado, com as variações de dopagem de nióbia.



a)



b)

FIGURA 21: Medidas realizadas, na ponte de RLC, nas cerâmicas de ZrO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> dopadas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1, 5, 10, 15 e 20%). a) Capacitância e b) Impedância.

## CAPITULO 5

### CONCLUSÃO

Neste relatório foram apresentados os resultados de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X das amostras cerâmicas de  $ZrO_2-TiO_2$  dopadas com 1, 5, 10, 15 e 20% de  $Nb_2O_5$  sinterizada na temperatura de 1100 °C.

A análise de difração de raios X mostrou a presença de três fases:  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$ . Comprovou-se que na temperatura de sinterização os três compostos formaram uma solução sólida.

O solo escolhido foi submetido a uma análise granulométrica que nos forneceu um resultado quantitativo, mostrando-se um solo areia fina silto-argilosa.

Quanto ao limite de consistência, a escolha recaiu sobre o limite de liquidez pelo fato deste parâmetro apresentar maior quantidade de água e, conseqüentemente, maior absorção de água pelo solo.

A escolha do material do suporte foi a SQ 2001 denominada como resina Epóxi Básica apresentando uma cor transparente, que possibilitou a visibilidade do sistema, dando maior confiabilidade no circuito e, também, a alta rigidez dielétrica quando comparada com a resina SQ 2119.

As curvas dielétricas dos sensores, quando enterradas no solo, apresentaram-se mais coerentes na composição de 1 e 5% de  $Nb_2O_5$  devido ao aumento da capacitância e a diminuição da impedância, simetricamente, com o aumento da umidade. Pelos gráficos apresentados podemos concluir que a nióbia modifica os sinais elétricos e as propriedades dielétricas das cerâmicas.

## CAPITULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kuranaga, C. - **Relatório final de atividades de bolsa PCI/CNPq-**, São José dos Campos: INPE, 2000.
- [2] Van Vlack, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. Editora Campus, 5ª edição, Rio de Janeiro, 1994
- [3] Nono, M.C.A **Metais, Cerâmicas, Vidros, Polímeros: Características e Propriedades. Apostila para disciplina Ciência dos Materiais**, São José dos Campos, 2001
- [4] D.A. Chang and T.Y. TSENG; **“Humidity-Sensitivity Characteristics of CaTiO<sub>3</sub> Porous Ceramics”**, J. Mater Sci. Letters, 9, 943, (1990)
- [5] L. Ketron; **“Ceramic Sensors”**, Ceram. Bull. 68(4), 860, (1989)
- [6] D. Bicanic; **“Photoacoustic and Photothermal Phenomena III”**, Spring-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1992)
- [7] J.G. Fagan AND V.R.W. Amarakoon; **“Humidity Sensors”**, Am. Cer. Soc. Bull. 72(3), 119, (1993)
- [8] S. Yang and J. WU; **“Ceramic Humidity Sensors”**, J. Mater Sci. 26, 631, (1991)
- [9] Rezende, A. A. de - **Apostila de Laboratório de Mecânica dos Solos**. UNITAU, Taubaté, SP, 1995
- [10] ABGE. 2001 - **Geologia de Engenharia: Solos em Pedologia**. CNPq-FAPESP, São Paulo, SP, 1998, p. 584
- [11] 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
- [12] Manual do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de modelo JEOL JSM - 5310
- [13] Nono, M.C.A. **Análises por EDS (Energy Dispersive Spectrometry) Caracterização de Materiais por Difração de Raios X. Apostila para disciplina Técnicas Experimentais em Ciência dos Materiais**, São José dos Campos, 2001

- [14] Shackelford, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. MacMillan Publishing Company, New York, U.S.A., 1992
- [15] Nono, M.C.A. Caracterização de Materiais por Difração de Raios X. **Apostila para disciplina Técnicas Experimentais em Ciência dos Materiais**, São José dos Campos, 2001
- [16] Varela, J.A., Whittemore, O.J. **Uso de porosimetria de mercúrio para caracterização física durante a sinterização de compactos cerâmicos**. *Cerâmica*, 28 (152), agosto 1982
- [17] Whittemore, O.J **Mercury Porosimetry of Ceramics**. *Powder Technology*, 29 (1981) 167-175
- [18] LU, P., Lannutti, J.J., KLOBES, P., MEYER, K. **X-ray Computed Tomography and Mercury Porosimetry for Evaluation of Density Evolution and Porosity Distribution**. *Journal of the American Ceramics Society*, v.83, [3], 518-22 (2000)
- [19] Mineiro, S.L. **Processamento E Caracterização De Cerâmicas De Zircônia Tetragonal Policristalina Estabilizada Com Mistura De Óxidos De Ítrio e de Terras Raras**. Dissertação de Mestrado, FAENQUIL, 2000