



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-13013-PRE/8290**

## **CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS SENSORAS DE UMIDADE DE SOLO**

Marcel Wada\*

\*Bolsista UNITAU

Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE), orientado pela  
Dra. Maria do Carmo de A Nono

INPE  
São José dos Campos  
2005

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>3</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>5</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>5</b>
1.1 SENSORES AMBIENTAIS NOS TEMPOS ATUAIS .....	5
1.2. OBJETIVOS .....	6
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>7</b>
<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>7</b>
2.1. MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS CERÂMICAS SENSORAS DE UMIDADE .....	7
2.2. OCORRÊNCIA DE ÁGUA NO SOLO .....	8
2.2.1. ZONAS DE UMIDADE DO SOLO .....	9
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>12</b>
<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>12</b>
3.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO SENSOR E CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS .....	12
3.1.1. OBTENÇÃO DAS CERÂMICAS .....	13
3.1.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS .....	14
3.1.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	14
3.1.2.2. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) .....	16
3.1.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	18
3.1.2.4. TÉCNICAS DE POROSIMETRIA .....	20
3.1.2.5. TÉCNICAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA .....	20
3.2. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO SOLO .....	20
3.2.1. IDENTIFICAÇÃO TÁCTIL E VISUAL DO SOLO (IDENTIFICAÇÃO RÁPIDA DO SOLO) .....	20
3.2.2 ANÁLISE FÍSICA DO SOLO .....	23
3.2.2.1 PENEIRAMENTO .....	23
3.2.2.2 – SEDIMENTAÇÃO .....	23
3.2.3 - LIMITE DE CONSISTÊNCIA .....	24
3.3. OTIMIZAÇÃO DE SUPORTE PARA O SENSOR CERÂMICO DE UMIDADE DO SOLO .....	25
<b>CAPITULO 4</b> .....	<b>27</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>27</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS .....	27
4.1.1. TOPOGRÁFICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	27
4.1.2. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA POR EDS .....	29
4.1.3. IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	29
4.1.4. DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA DOS POROS DAS CERÂMICAS .....	29
4.1.5. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE POROS NAS CERÂMICAS .....	30
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS UTILIZADOS .....	31
4.2.1 Classificação Física .....	31
SOLO .....	31
4.2.2 Classificação Química .....	33
4.3 MEDIÇÕES DIELÉTRICAS .....	34
<b>CAPITULO 5</b> .....	<b>36</b>
<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>36</b>
<b>CAPITULO 6</b> .....	<b>37</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>37</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

1. Fluxograma do processo de fabricação e caracterização das cerâmicas porosas e do sistema sensor.....	13
2. Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE.....	15
3. Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE.....	16
4. Desenho esquemático do sistema EDS acoplado ao MEV.....	17
5. Curva espectral característica do aço inox austenítico 304.....	17
6. Geometria da difração de raios X [14].....	18
7. Relação entre o ângulo de Bragg ( $\theta$ ) e a medida experimental do ângulo de difração de raios X [15].....	19
8. Difratoograma de difração de raios X do alumínio puro [14].....	20
9. Gráfico representativo para a obtenção do limite de liquidez.....	25
10. Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies das cerâmicas porosas analisadas em diferentes aumentos: a) 100×, b) 500×, c) 1000 × e d) 2000×.....	27
11. Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies de fratura das cerâmicas porosas sinterizadas a 1100° C analisadas em diferentes aumentos: a) 100×, b) 500×, c) 1000 × e d) 2000×.....	28
12. Fotomicrografia da cerâmica sinterizada a 1100° C utilizada no sistema sensor nos aumentos de: a) 1000x, b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x.....	29
13. Área superficial específica das cerâmicas sinterizadas em 1000, 1100 e 1200 °C por 1 hora.....	30
14. Distribuição de volume de poros em função dos raios dos poros para cerâmicas de ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200°C.....	30
15. Gráfico granulométrico do solo utilizado.....	32
16. Avaliação gráfica dos resultados analíticos de solo.....	33
17. Curva de medidas de impedância para os elementos sensores de ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> , sinterizado em 1100° C.....	34
18. Curva de capacitância para o elemento sensor de ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> , sinterizado em 1100° C.....	35

## INDICE DE TABELAS

1. Características dos solos utilizados neste trabalho.....	31
2. Classificação dos componentes minerais (inorgânicos) presentes no solo.....	31
3. Análise química da amostra de solo utilizado no experimento.....	33
4. Tabela referente as medidas de impedância co-relacionadas com o teor de umidade.....	34

## ***AGRADECIMENTOS***

Primeiramente à Deus pela vida e pela família.

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

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

Ao M.Sc. Carlos Kuranaga pelas sugestões, discussões e pelas aulas no cotidiano.

Ao Dr. Antonio Pinto Neto pela cooperação e pelas boas informações diárias.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Centro de Tecnologias Especiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE), pela infra-estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus professores Álvaro Resende e Antonio Cláudio do Laboratório de Mecânica do Solo da UNITAU, pela paciência e apoio.

Ao Departamento de Ciências Agrárias da UNITAU, em especial o Laboratório de Química dos Solos e aos professores João Gadioli e Mauricio.

Aos meus companheiros e companheiras do laboratório por tanta atenção, solidariedade e amizade.

## RESUMO

Em busca do desenvolvimento de sensores e sistemas sensores mais confiáveis, versáteis e de menor custo, vem sendo realizadas pesquisas de novos materiais, estudo do design de sensores e o desenvolvimento de novas técnicas de medidas e processamento.

A disponibilidade de dispositivos para monitoramento da umidade de solos é muito limitada devido às interações físicas e químicas do material do sensor com o solo.

A escolha do material a ser utilizado para a fabricação de sensores recaiu sobre os materiais cerâmicos, cujos, materiais suportam temperaturas e umidades mais elevadas, porém trazem os problemas de estabilidade mecânica e controle de porosidade quando se deseja confeccionar filmes finos para diminuir o tempo de resposta.

Tendo ainda a vantagem de serem fabricados a partir de uma variedade enorme de óxidos semicondutores, segundo o princípio de detecção de umidade, eles podem ser de dois tipos: por impedância ou capacitância.

A natureza do óxido metálico e o processo de absorção da água (ou íons hidroxila) é que vai determinar o tipo de mudança de transporte gerado no material. Muitos sensores cerâmicos são policristalinos; portanto, o volume dos poros, os contornos de grãos e/ou reações de superfície vão determinar o comportamento. No caso de sensores de umidade cerâmicos a influencia das reações de superfície e contornos de grãos são de grande importância. Transporte elétrico no volume, entretanto, representa um papel significativo no comportamento semicondutor do óxido e a sua reatividade.

A proposta deste trabalho de iniciação científica é realizar estudos básicos das características de sensibilidade à umidade de cerâmicas porosas em função da porosidade e da composição química em diferentes tipos de solos. As cerâmicas porosas e caracterizadas quanto à porosidade (porosimetria de mercúrio e nitrogênio), microestrutura (MEV), fases presentes (difração de raios X) serão submetidas à medição de condutividade em função das características e umidade do solo. Neste caso, as cerâmicas devem apresentar porosidade controlada em quantidade e em tamanho de poros, mantendo os parâmetros de resistência mecânica dentro de valores adequados para a aplicação como sensores de umidade de solo. Com o novo suporte obtivemos uma proteção melhor do sistema sensor, onde a água penetra apenas por uma face da cerâmica possibilitando um melhor desempenho com menos interferências. Realizada uma análise mais refinada no solo e uma série de melhorias no suporte do sensor obtivemos melhores resultados e curvas dielétricas mais confiáveis e coerentes.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 SENSORES AMBIENTAIS NOS TEMPOS ATUAIS

Atualmente, 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, vem se dedicando à ciência e à tecnologia de cerâmicas com porosidade controlada, assim como no desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de caracterização de sensores de umidade de solo. Este trabalho foi iniciado em janeiro de 2004 e se concentrou 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**, agora no ano de 2005 além disto, houve também, uma evolução na aplicação tecnológica. A variação da porosidade das cerâmicas foi obtida pela utilização de várias temperaturas de sinterização (1000, 1100 e 1200° C), mantendo-se os demais parâmetros constantes, sendo a cerâmica sinterizada a 1100° C, escolhida, devido aos conhecimentos empíricos adquiridos em trabalhos anteriores. As caracterizações destas cerâmicas foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para observação da forma e do grau de intercomunicação dos poros; análise química por energia de raios X dispersiva (EDS), para a estimativa de elementos químicos que atuem como impurezas e por difração de raios X para identificação dos compostos químicos presentes. As análises de superfície específica e de distribuição granulométrica permitiram determinar a quantidade de área superficial disponível para as reações de superfície entre a cerâmica e a água. A condutividade dos elementos sensores cerâmicos pode ser predominantemente eletrônica ou iônica. Os sensores de umidade do tipo condutividade eletrônica são os óxidos tipo perovisquita. 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 que 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 realizada análise química nas amostras de solo. 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  $ZrO_2-TiO_2$  quanto a sua microestrutura, composição química, porosidade e fases cristalinas;
- Caracterização física e química 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 contém 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].

A condutividade dos elementos sensores cerâmicos pode ser predominantemente eletrônica ou iônica [7,8]. Nos de natureza iônica, a mudança na condutividade se deve predominantemente à água adsorvida fisicamente nas superfícies expostas e à 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  $Zn_2Al(OH)_6Cl \cdot nH_2O$ ,  $MgCr_2O_4-TiO_2$  dopados com  $V_2O_5$ ,  $MgFe_2O_4$  dopado com íons alcalinos,  $ZrO_2 - TiO_2$  [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, 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 ( $H_3O^+$ ) e íons hidroxila (OH<sup>-</sup>); a dissociação da água pode ser descrita pela expressão :



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 se mover 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 ( $H_3O^+$ ) 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]:

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

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 e  $P$  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 freqüentemente 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 (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) 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 macroporos 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 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):

$$h_c = C/e_v D_{10} \quad (3)$$

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):

$$\mu = -\lambda_a h_c \quad (4)$$

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 e em 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:

- Difrátômetro de raios X convencional – Marca Philips – 1840 – LAS/CTE/INPE
- MEV com EDX – Marca JEOL JSM – 5310 – LAS/CTE/INPE

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

O fluxograma (Figura 1) mostra as etapas de preparação adotadas para a fabricação e caracterização das cerâmicas e do sistema sensor desenvolvido neste trabalho.

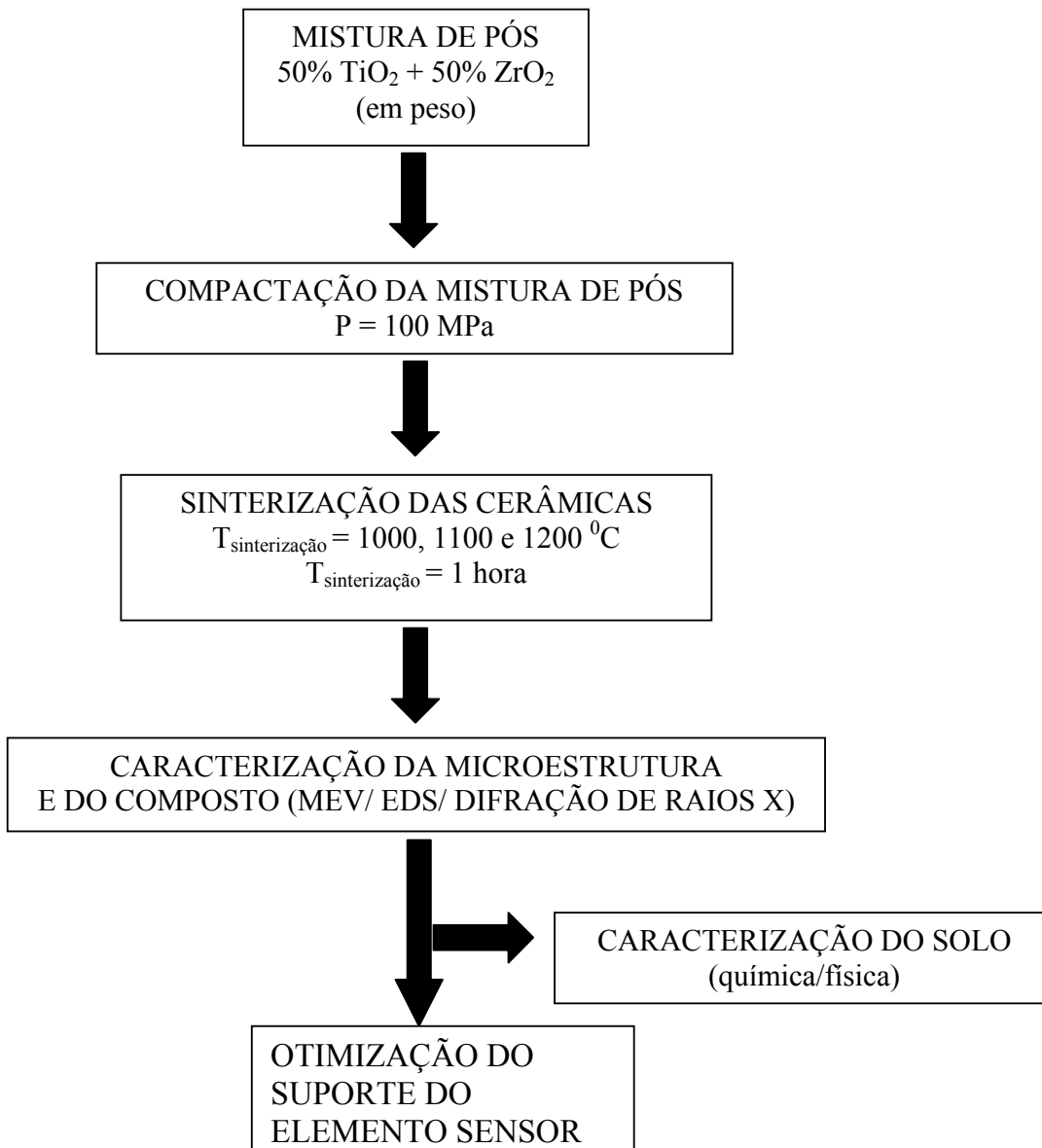


FIGURA 1. Fluxograma do processo de fabricação e caracterização das cerâmicas porosas e do sistema sensor.

### 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 100MPa 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 sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C por 3 horas em forno tipo câmara, marca BRASIMET, modelo K150, sendo utilizado no sistema sensor a

pastilha sinterizada a 1100° C, devido as curvas dielétricas terem apresentado maiores uniformidades em trabalhos anteriores.

### **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 2 e 3 são mostrados desenhos esquemáticos do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) disponível no LAS/CTE/INPE.



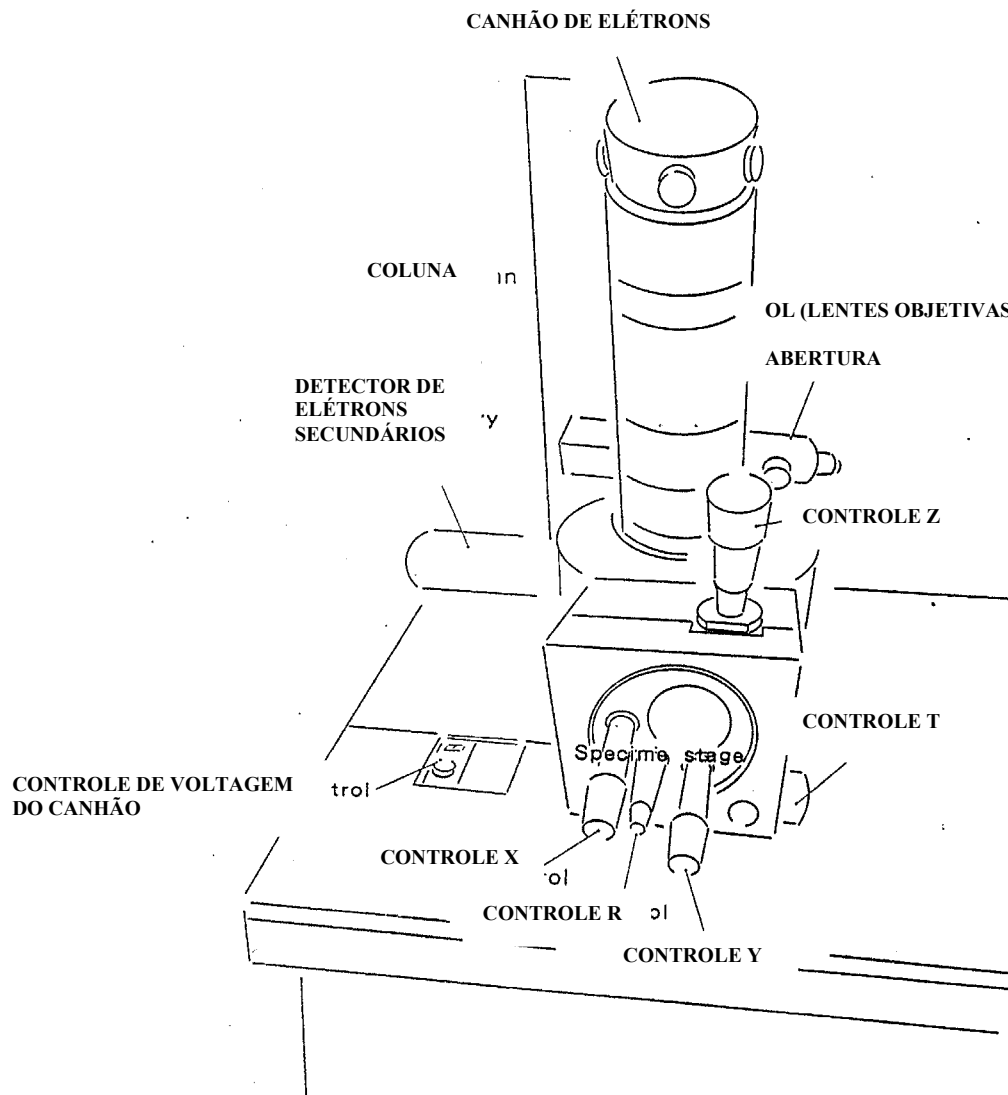


FIGURA 2. Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE.

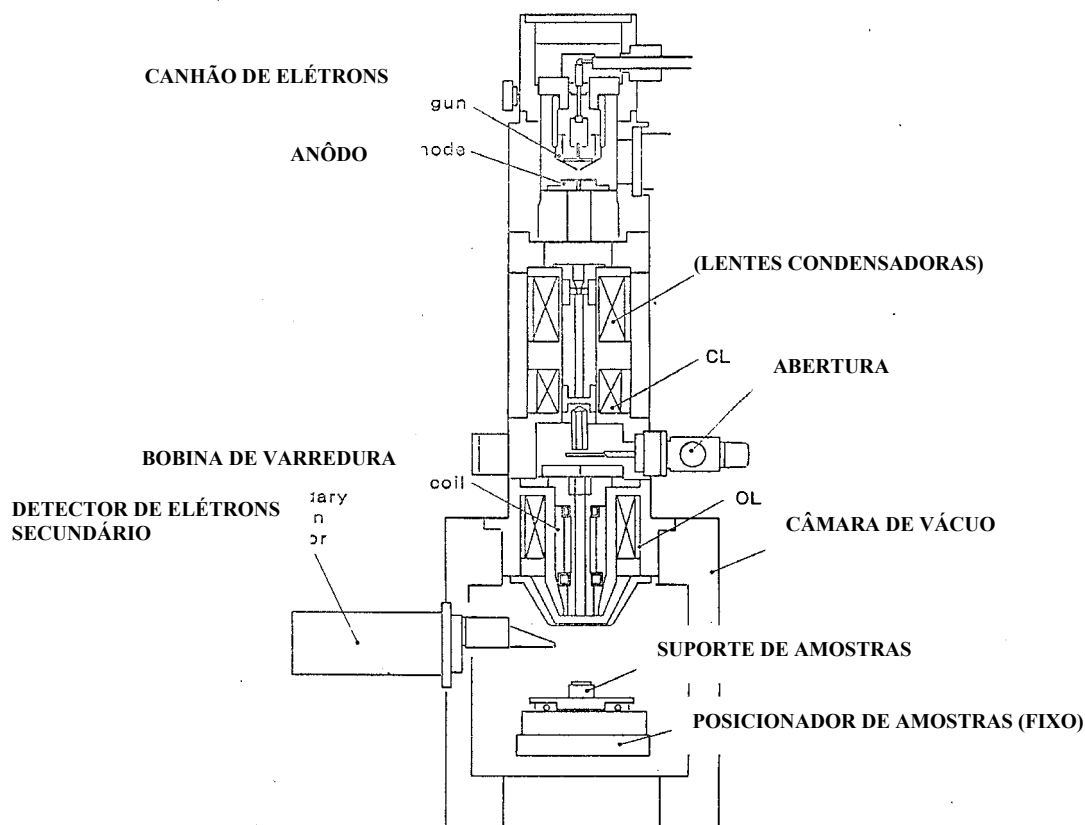


FIGURA 3. Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE

### 3.1.2.2. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Esta técnica permite a análise dos elementos químicos presentes nas amostras analisadas.

O sistema de detecção por EDS (Figura 4), funcionando em conjunto com o microscópio eletrônico de varredura (MEV), fornece um espectro ordenado que permite a identificação de um grande número de elementos eventualmente presentes. Este espectro é também chamado de curva espectral[13,14].

As curvas espectrais baseiam-se normalmente em uma curva que mostra picos de intensidade dos elementos identificados conforme sua energia de geração de raios X (Figura 5).

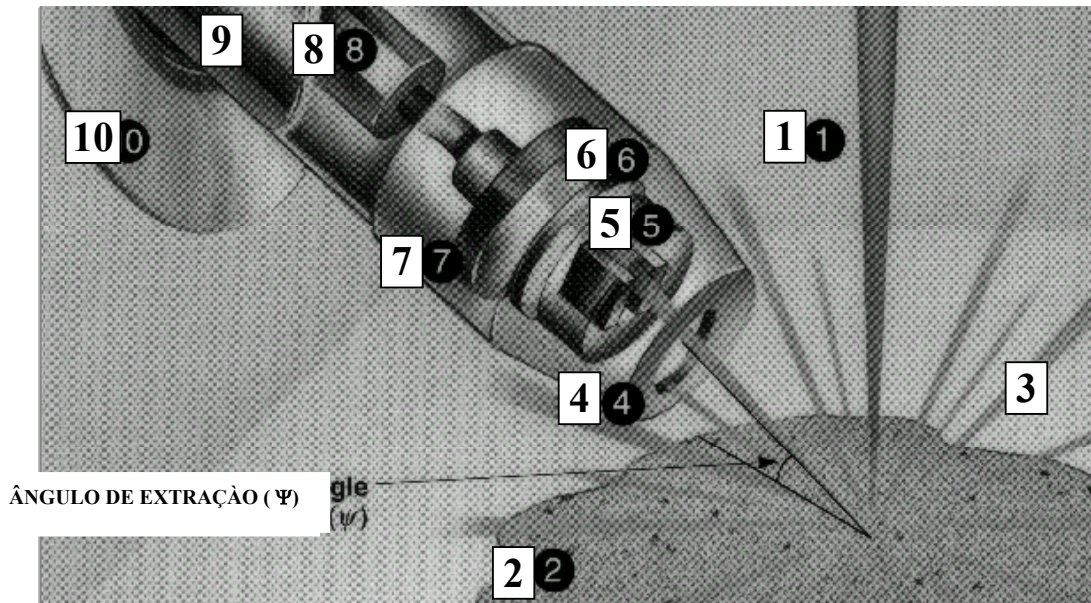


FIGURA 4. Desenho esquemático do sistema EDS acoplado ao MEV.

$$\Psi = 25^\circ$$

- 1-FEIXE DE ELÉTRONS
- 2-AMOSTRA
- 3-EMIÇÃO DE RAIOS X PELA AMOSTRA
- 4-COLIMADOR DE RAIOS X
- 5-FILTRO DE ELÉTRONS
- 6-JANELA *NORVAR*
- 7-CRISTAL DE DETECÇÃO DE RAIOS X
- 8-ANEL FRIO
- 9-SONDA DE AÇO INOX
- 10-FILTRO DE VÁCUO

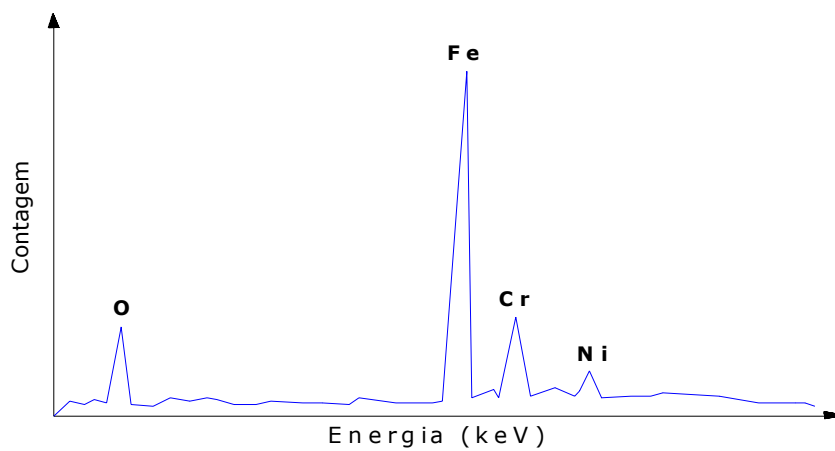


FIGURA 5. Curva espectral característica do aço inox austenítico 304.

### 3.1.2.3. 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 6 é mostrada a geometria da difração de raios X utilizada por Bragg para demonstrar a Equação 3.1.

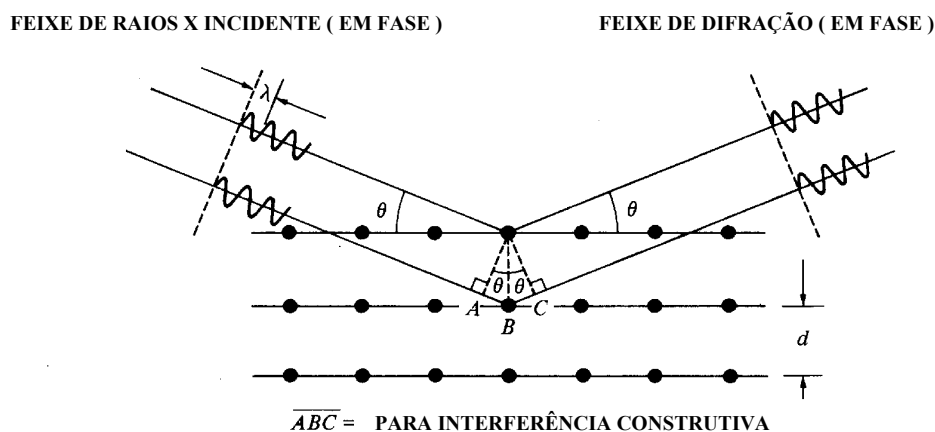


Figura 6. Geometria da difração de raios X [14].

#### Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \theta \quad (3.1)$$

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 frequência incidir sobre um átomo isolado, elétrons desse átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando, emitirão raios-X em e todas as direções com a mesma frequência 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:

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

Na Figura 7 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.

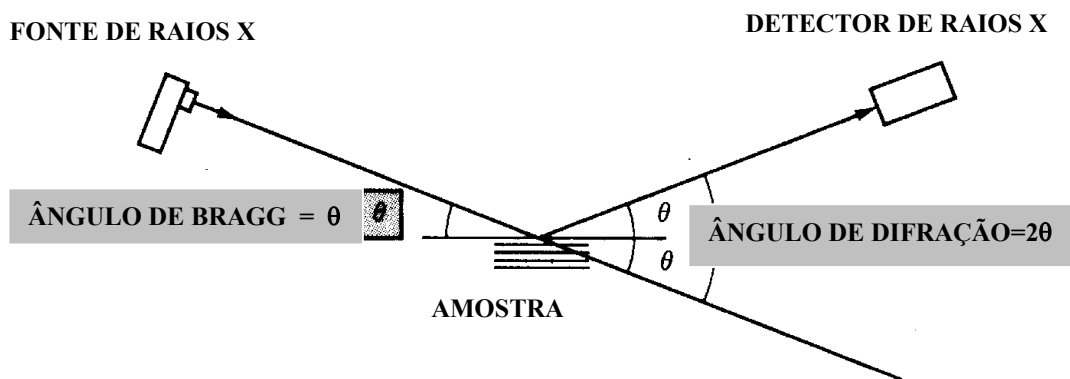


Figura 7. Relação entre o ângulo de Bragg ( $\theta$ ) e a medida experimental do ângulo de difração de raios X [15].

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). O difratograma mostrado na Figura 8 mostra um difratograma indexado que permite identificar o material como sendo alumínio.

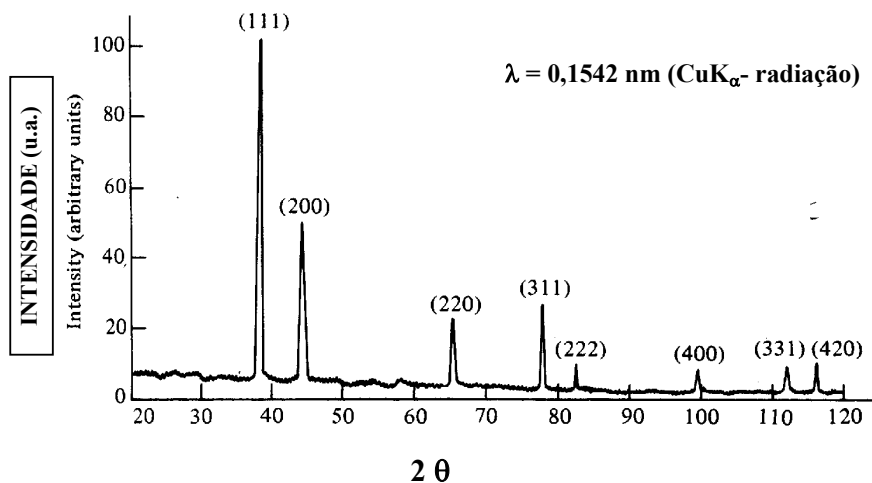


Figura 8. Difratoograma de difração de raios X do alumínio puro [14].

### 3.1.2.4. TÉCNICAS DE POROSIMETRIA

A porosimetria de mercúrio [17,18] é uma técnica que permite observar a distribuição porosa em corpos sólidos [19]. Nesta técnica, através da aplicação de pressão, o mercúrio líquido é introduzido nos poros da amostra. Determinando-se os volumes de mercúrio penetrado na amostra, que varia com o aumento da pressão aplicada sobre a mesma, pode ser construído um gráfico de distribuição de tamanhos de poros. O poro é considerado como um cilindro, cujo valor de diâmetro é inversamente proporcional à pressão que atua sobre o mercúrio.

O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome, modelo Autoscan 33, alocado ao LCP/INPE/Cachoeira Paulista. Embora esse equipamento permita medições de poros com diâmetros na faixa de 60 Å até 6 µm, foram utilizados os resultados obtidos acima de 200 Å, devido à baixa confiabilidade do porosímetro nas medidas abaixo deste valor [20].

### 3.1.2.5. TÉCNICAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Para a determinação da área superficial específica das cerâmicas sinterizadas foi utilizada a técnica B.E.T. de adsorção de nitrogênio. Nesta técnica o nitrogênio penetra nos poros existentes na amostra, sendo possível a determinação da área específica através da relação com o volume deste gás condensado na superfície da amostra.

## 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 siltoso 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 é 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

escuras podem ser indicativas 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.

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

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) → 
$$\text{IP} = \text{LL} - \text{LP}$$

## 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 (Fig. 9).

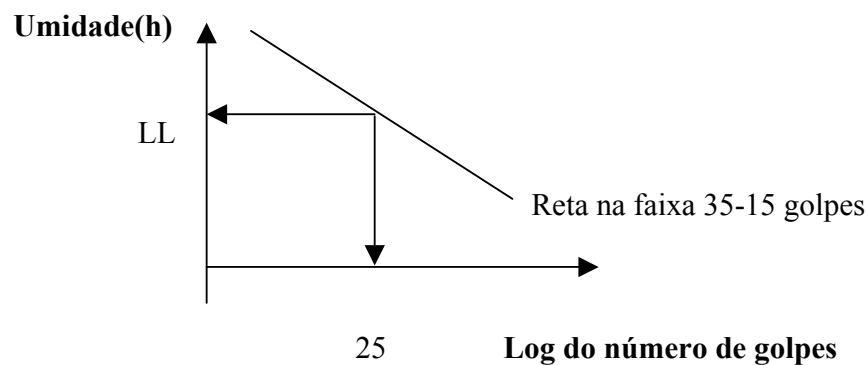


FIGURA 9. Gráfico representativo para a obtenção do limite de liquidez.

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 escoá 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 DE 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.

O suporte inicialmente utilizado era 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. Estes materiais são os seguintes: circuito impresso, acrílico, polyepox (massa epóxi), 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. Estes materiais são os seguintes: esmalte, silicone e verniz impermeabilizante utilizados no suporte testado com o circuito impresso; super bonder, araldite (normal 24 horas), tinta acrílica impermeabilizante e cola 3M multiuso utilizados no suporte de acrílico.

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

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

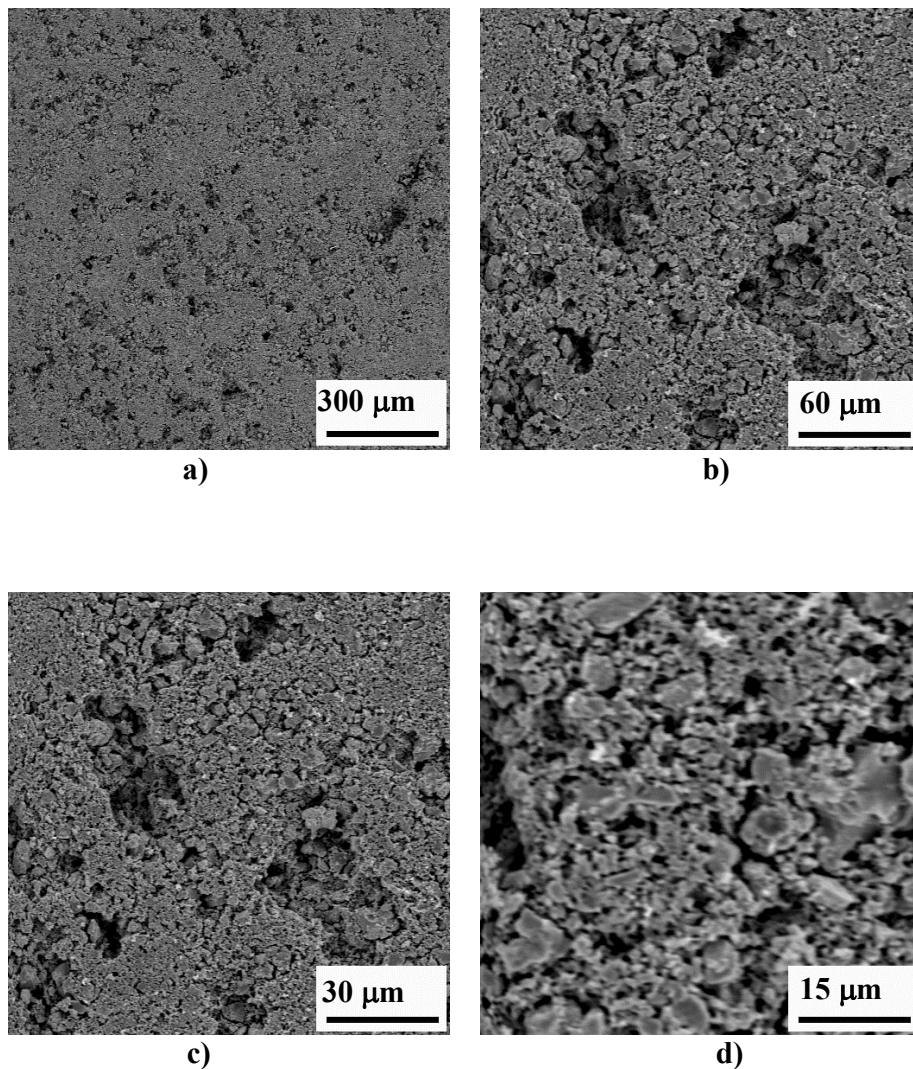


FIGURA 10. Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies das cerâmicas porosas analisadas em diferentes aumentos: a) 100×, b) 500×, c) 1000 × e d) 2000×.

O MEV mostra uma análise topográfica da superfície da cerâmica sinterizada em 1100 °C e de sua superfície de fratura (Figuras 10 e 11). O objetivo desta análise foi observar a presença de macro e microporos.

A Figura 10a, que corresponde a um aumento de 100×, mostra os maiores poros da microestrutura da cerâmica e os menores poros podem ser observados na Figura 16d.

Na Figura 11, a imagem com aumento de 100× mostra 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.

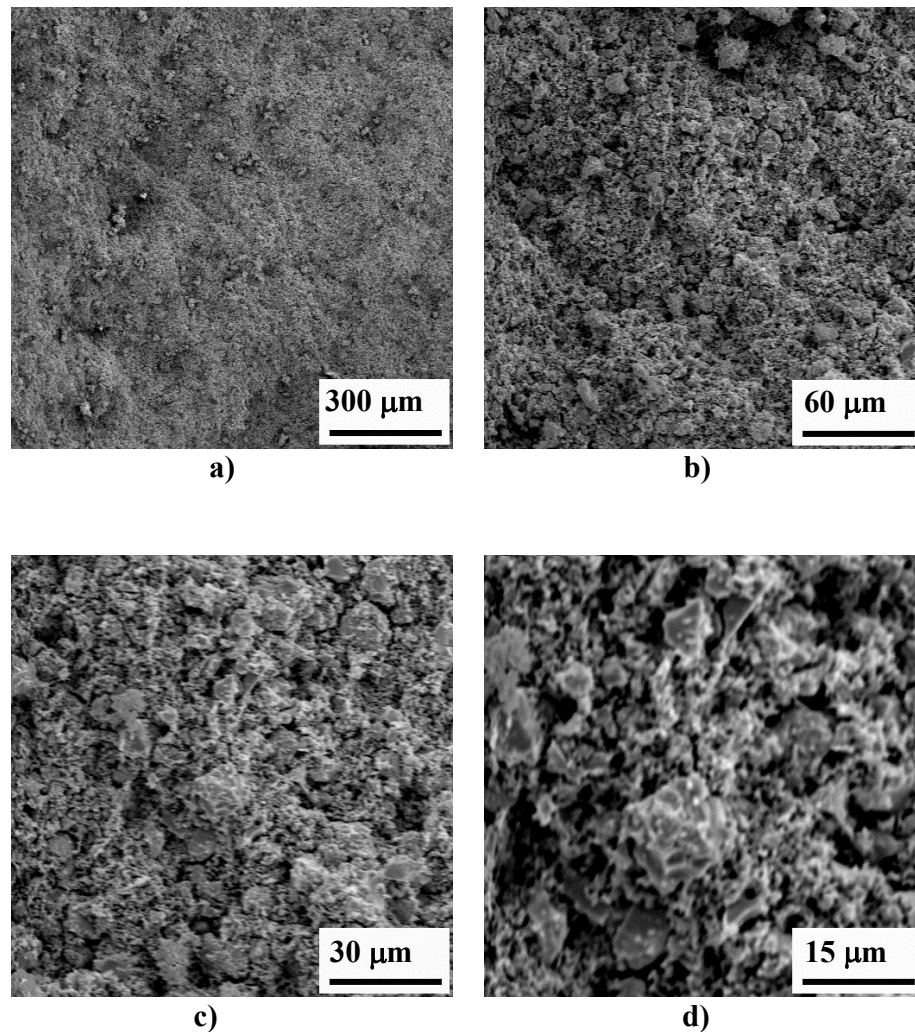


Figura 11. Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies de fratura das cerâmicas porosas sinterizadas a 1100° C analisadas em diferentes aumentos: a) 100×, b) 500×, c) 1000 × e d) 2000×

Foram tiradas também fotomicrografias de superfície (Fig. 12) nos aumentos: a) 1000x, b) 5000x, c)10000x e d) 20000x, numa amostra de cerâmica sinterizada a 1100° C, a qual, foi utilizada como sensor.

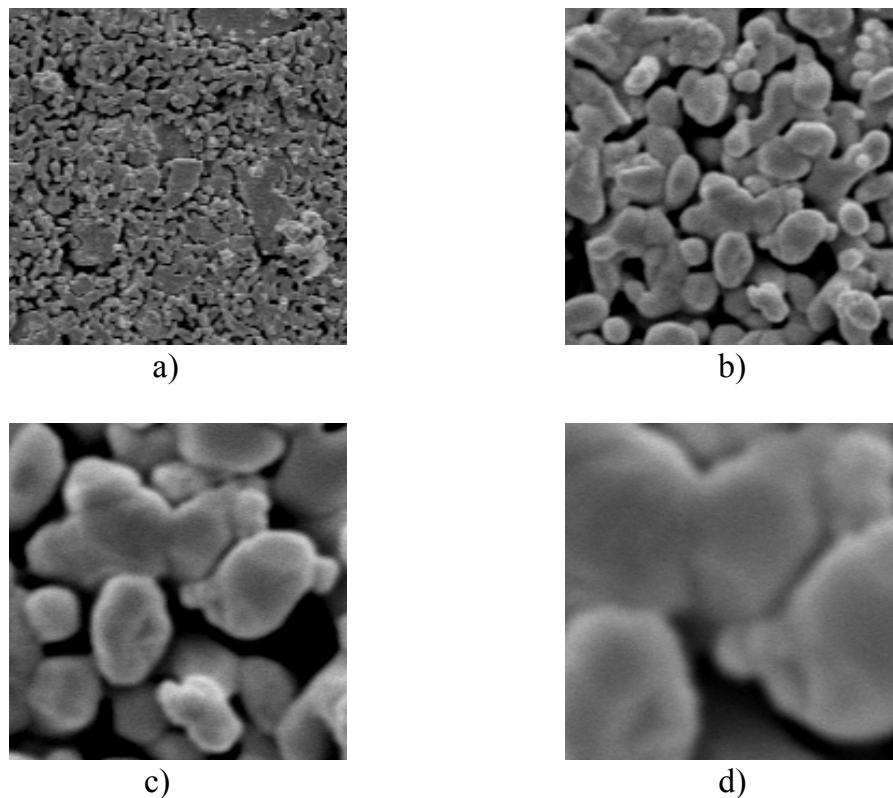


FIGURA 12: Fotomicrografia da cerâmica sinterizada a 1100° C utilizada no sistema sensor nos aumentos de: a) 1000x, b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x

#### 4.1.2. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA POR EDS

Os resultados das análises químicas semiquantitativas das cerâmicas mostraram a presença de Ti e Zr, como elementos químicos majoritários e pequenas quantidades de SiO<sub>2</sub>.

#### 4.1.3. 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 TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, indicando que as temperaturas utilizadas foram insuficientes para a formação de outros compostos entre estes dois componentes.

#### 4.1.4. DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA DOS POROS DAS CERÂMICAS

Na Figura 13 é mostrado o comportamento da curva de variação da área específica dos poros interconectantes em função da temperatura de sinterização das cerâmicas. Como pode ser observado, a área específica destes poros diminuem com o aumento do grau de densificação das cerâmicas.

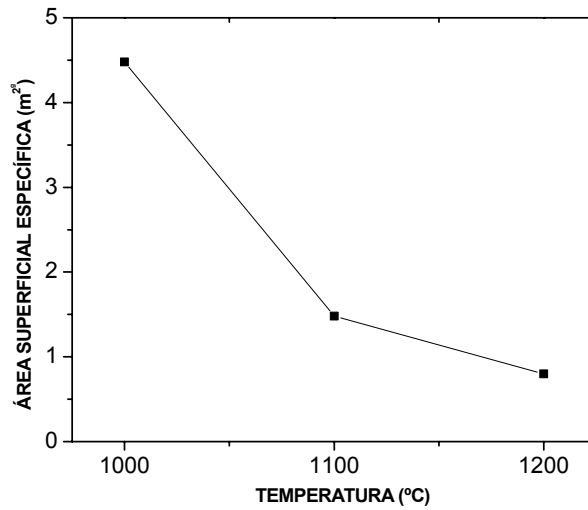


FIGURA 13. Área superficial específica das cerâmicas sinterizadas em 1000, 1100 e 1200 °C por 1 hora.

#### 4.1.5. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE POROS NAS CERÂMICAS

O comportamento das curvas de distribuição de volume de poros em função dos raios dos poros para cerâmicas de ZrO₂-TiO₂ mostram que este volume diminui em função das temperaturas de sinterização.

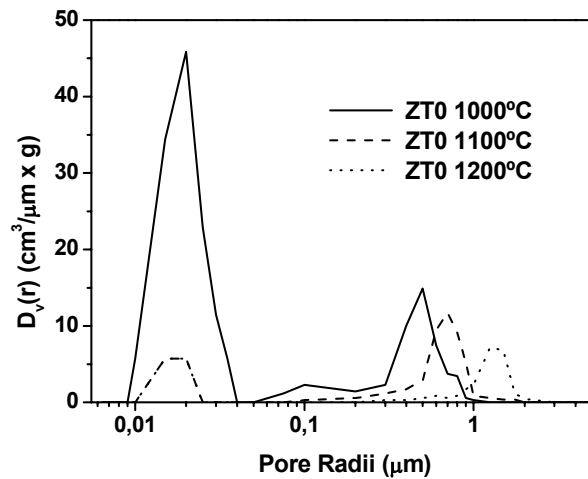


FIGURA 14. Distribuição de volume de poros em função dos raios dos poros para cerâmicas de ZrO₂-TiO₂ sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200°C.



## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS UTILIZADOS

### 4.2.1 Classificação Física

Foram escolhidos, para a caracterização das cerâmicas sensoras de umidade, dois tipos de solos, identificados como solo A e solo B. As características desses dois solos utilizados neste trabalho são mostradas nas Tabelas 1 e 2.

TABELA 1. Características dos solos utilizados neste trabalho.

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

O solo escolhido apresenta características e propriedades não plásticas, isso significa que o mesmo não absorve água, resultando em maiores quantidades de água livre e, conseqüentemente, tornando-se um fluido viscoso com mais facilidade, impossibilitando a sua moldagem.

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

<b>Componentes minerais (inorgânicos) presentes no solo</b>	<b>SOLO (%)</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

O solo escolhido foi submetido a uma análise granulométrica para identificar qualitativamente os compostos minerais (inorgânicos) presentes nos mesmos, tais como, areia grossa, areia média, areia fina, silte e argila, seguindo essa ordem decrescente de granulometria.

Na amostra, a quantidade de areia fina é predominante, em seguida silte e com uma quantidade bem inferior a areia média.

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.

Na ausência do limite de liquidez do solo foi adotado um valor médio de 35 %, baseado em valores encontrados em solos anteriormente analisados. A Figura 15 mostra a distribuição granulométrica do solo, onde pode-se observar a composição dos grãos. Apresentando 13,42% de argila, 19,03% de silte, 63,39% de areia fina e 4,16% de areia média.

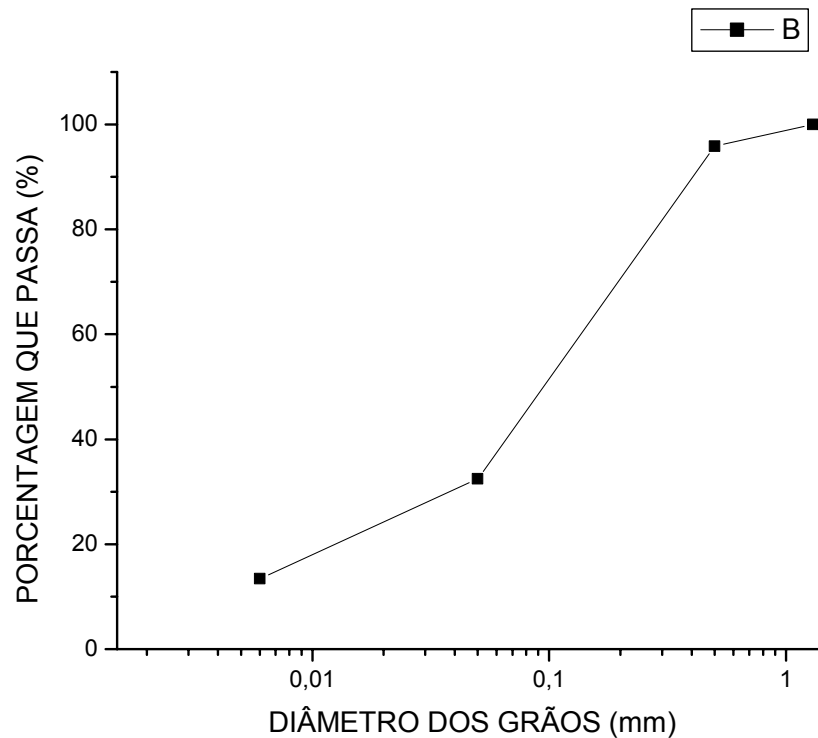


FIGURA 15. Gráfico granulométrico do solo utilizado.

## 4.2.2 Classificação Química

### Resultados Analíticos de solo

Tabela 3. Análise química da amostra de solo utilizado no experimento.

<b>pH</b> Acidez	<b>M.O.</b> Mat. Org. g/dm <sup>3</sup>	<b>P</b> Fósforo mmolc/dm <sup>3</sup>	<b>K</b> Potássio mmolc/dm <sup>3</sup>	<b>Ca</b> Cálcio mmolc/dm <sup>3</sup>	<b>Mg</b> Magnésio mmolc/dm <sup>3</sup>	<b>Na</b> Sódio mmolc/dm <sup>3</sup>	<b>Al</b> Alumínio mmolc/dm <sup>3</sup>	<b>H+Al</b>	<b>S.B.</b> Soma mmolc/dm <sup>3</sup>	<b>CTC</b> Cap. Troca mmolc/dm <sup>3</sup>	<b>V</b> Sat. Bases (%)
4,2	7	2	1,1	14	3	0,0	0	52	18,1	70,1	26
<b>K/CTC</b> K na CTC (%)	<b>Ca/CTC</b> (%)	<b>Mg/CTC</b> (%)	<b>m</b> Sat. Al (%)	<b>Ca/Mg</b>	<b>Ca/K</b>	<b>Mg/K</b>	<b>Areia</b>	<b>Silte</b>	<b>Argila</b>		
1,6	20,0	4,3	0,0	5	13	3	1000	0	0		

De acordo com a análise realizada, pode-se verificar a presença de uma grande variedade de sais dissolvidos no solo em questão, porém, de forma quantitativo observou-se que o solo apresenta baixo percentual de fósforo, P, potássio, K e magnésio, Mg, como representado abaixo.

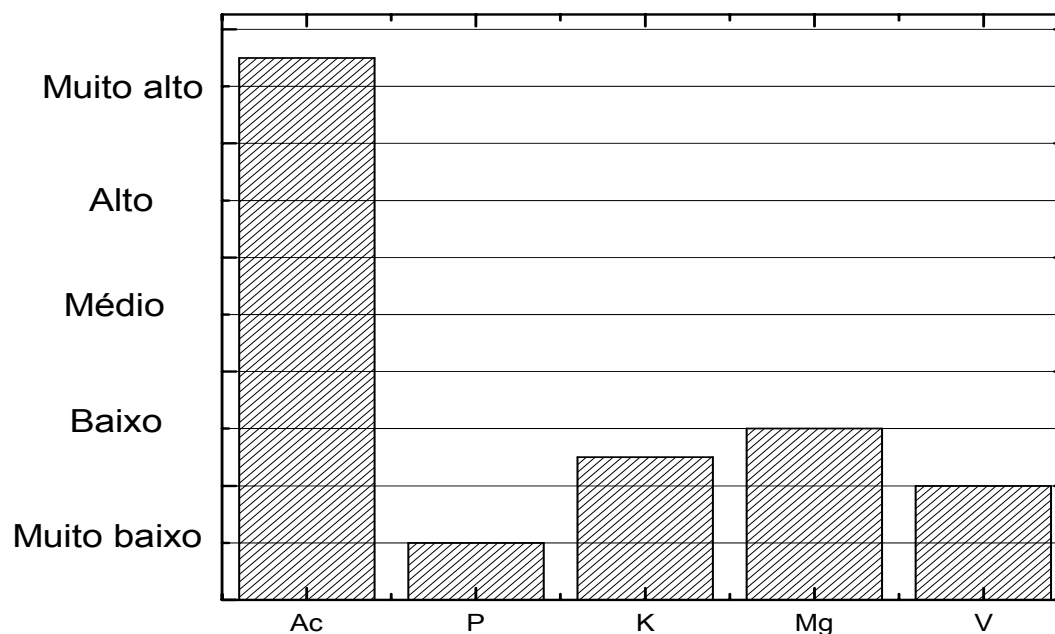


Figura 16. Avaliação gráfica dos resultados analíticos de solo.

### 4.3 MEDIÇÕES DIELÉTRICAS

Abaixo estão mostradas as curvas referentes as medidas dielétricas realizadas na ponte de RLC, sendo a curva de impedância, figura 17, e de capacitância, figura 18, sendo estas, seguidas por suas respectivas tabelas de valores, 4 e 5.

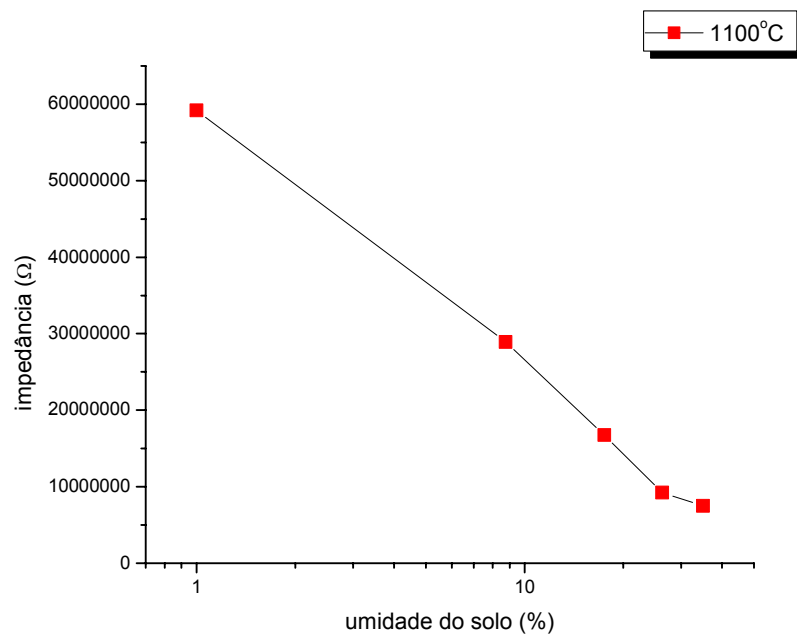


Figura 17. Curva de medidas de impedância para os elementos sensores de  $ZrO_2-TiO_2$ , sinterizado em  $1100^\circ C$ .

Tabela 4. Tabela referente as medidas de impedância co-relacionadas com o teor de umidade.

Teor de Umidade (%)	Impedância (Ω)
Tendendo a zero	5,91733E7
8,75	2,893E7
17,5	1,6738E7
26,25	9,20981E6
35	7,47757E6

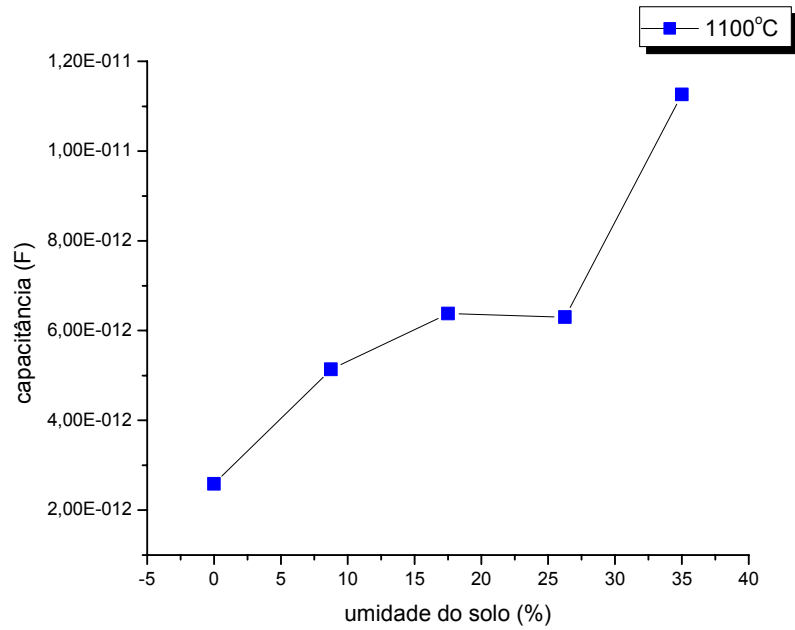


Figura 18. Curva de capacitância para o elemento sensor de  $ZrO_2-TiO_2$ , sinterizado em  $1100^\circ C$ .

Tabela 4. Tabela dos valores das medidas de capacitância co-relacionadas com o teor de umidade.

TEOR DE UMIDADE (%)	CAPACITÂNCIA (F)
Tendendo a zero	2,584E-12
8,75	5,13767E-12
17,5	6,37933E-12
26,25	6,30062E-12
35	1,12637E-11

## CAPITULO 5

### CONCLUSÃO

Neste relatório foram apresentados os resultados de análise de porosidade, área superficial específica, microscopia eletrônica de varredura, análise por espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios X das amostras cerâmicas de  $ZrO_2-TiO_2$  sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, cuja escolha do elemento sensor recaiu sobre a cerâmica sinterizada a 1100° C, devido aos conhecimentos empíricos adquiridos em trabalhos anteriores, mostrando-se melhor eficiência nas medidas.

Os resultados obtidos através das análises de porosidade e área superficial específica mostraram que a porosidade e área superficial específica diminuíram com o aumento da temperatura, resultados confirmados nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Estes resultados confirmam que a temperatura de sinterização é uma forma eficiente de controle de tamanhos de poros nestas cerâmicas.

Os resultados obtidos através da análise por espectroscopia de energia dispersiva demonstraram que a cerâmica, de forma qualitativa, contém zircônio, titânio e oxigênio como principais elementos. Foi detectado ainda uma pequena porcentagem de outros elementos.

A análise de difração de raios X mostrou a presença de duas fases:  $ZrO_2$  e  $TiO_2$ . Comprovou-se que nas temperaturas de sinterização os dois compostos formaram uma solução sólida.

O solo escolhido foi submetido a uma análise granulométrica que nos forneceu um resultado qualitativo e quantitativo.

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.

Os resultados obtidos através da caracterização do solo mostraram uma capacidade mínima de absorção de água, devido a menor quantidade de argila e maior quantidade de areia fina, sua composição mineral impossibilita a moldagem e a agregação das partículas, facilitando a ocorrência de água livre.

Nas medidas de capacitância e de impedância realizados com o suporte do sensor feito de polipropileno, quando colocado no solo, os resultados obtidos foram adequados, principalmente, devido a tendência linear das curvas, ocasionando com isso, valores coerentes. Na curva de impedância observou-se um comportamento linear até 26,25% de umidade e, a partir disso, nota-se uma tendência a estabilização da curva devido a saturação de água no solo. Na curva de capacitância observou-se um comportamento linear até 17,5% de umidade e, a partir disso, nota-se uma tendência a estabilização da curva até o teor de umidade de 26,25% e a partir desta medida verificou-se um comportamento incoerente que será averiguado futuramente.

## 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