



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE
UMIDADE DE SOLO DE CERÂMICAS POROSAS DE TiO_2-ZrO_2
DOPADOS COM NIÓBIA**

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

**Geraldo Pinto Britto Filho (EEL-USP/INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: geraldo@las.inpe.br**

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

COLABORADORES

Doutorando Rodrigo de Matos Oliveira (LAC/CTE/INPE)

INPE

São José dos Campos

Julho de 2007

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

**CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE TiO₂ – ZrO₂
DOPADAS COM NIÓBIA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
SENSORES DE UMIDADE DE SOLO.**

Autor: Geraldo Pinto Britto Filho

**Iniciação Científica na área de cerâmicas avançadas e sensores ambientais,
orientado pela Dr^a. Maria do Carmo de Andrade Nono**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela luz me dada para que eu pudesse alcançar tudo o que conquistei até hoje.

A minha família, pilar de tudo em minha vida sem os quais não estaria onde estou. A Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono, pela oportunidade dada ao meu desenvolvimento profissional, ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Centro de Tecnologias Espaciais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a todos meus amigos, parceiros de laboratório e àqueles que de alguma forma me ajudaram com palavras de amizade e incentivo

RESUMO

Existem no mercado uma vasta gama de sensores com o intuito de se determinar a umidade do solo, tais como sensores poliméricos e os de eletrólitos. A grande deficiência em relação a tais sensores é a limitação na sua utilização em largas faixas de temperatura bem como a interação físico-química com o solo nos quais acarreta a desagregação física do sensor. Sensores de materiais cerâmicos suportam temperaturas e umidades mais elevadas além de possuírem alta estabilidade química, porém apresentam problemas relacionados à estabilidade mecânica e ao controle da porosidade. De acordo com o princípio de detecção de umidade, estes elementos sensores podem ser de dois tipos: por impedância ou por capacitância. A maneira com que a corrente elétrica é conduzida na cerâmica está diretamente ligada com a quantidade de água adsorvida química ou fisicamente nos poros da superfície sensora, e pode ser de caráter eletrônico ou eletrolítico. 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.

O objetivo do trabalho em questão é encontrar um material cerâmico que possa indicar o grau de saturação do solo com a maior confiabilidade e tempo de resposta o mais baixo possível utilizando suas propriedades dielétricas e capacitivas para tal, já que a água interage com a superfície porosa do material modificando assim tais propriedades. Para isso é necessário possuir um controle de sua microestrutura, porosidade bem como sua estrutura química, além disso, é necessário avaliar como será a interação tanto física quanto química do sensor com o meio em que será utilizado. Anteriormente foram produzidas amostras de cerâmicas de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ com dopagem em massa de 1, 5, 10, 15 e 20% de Nb_2O_5 e prensagem uniaxial da mistura a uma pressão de 100 MPa que foi sinterizada em 1100 °C. No trabalho atual foram produzidas e caracterizadas amostras com valores de dopagem e pressão iguais, porém sinterizadas em 1000 e 1200 °C. As análises

microestruturais das amostras foram feitas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a determinação de fases cristalinas por difração de raios X.

ÍNDICE

Lista de figuras	7
Lista de tabelas.....	8
CAPÍTULO 1	9
Introdução.....	9
1.1 Sensores ambientais e as necessidades atuais.....	9
1.2. Objetivos	9
CAPÍTULO 2	11
Fundamentação teórica.....	11
2.1. Mecanismos de adsorção de água e condutividade elétrica nas cerâmicas sensoras de umidade.....	11
2.2. Ocorrência de água no solo.....	15
2.2.1. Movimentos de massa.....	17
2.2.2. Zonas de umidade do solo	18
CAPÍTULO 3	22
Metodologia	22
3.1. Processo de fabricação do sensor e caracterização das cerâmicas porosas	22
3.1.1. Obtenção das cerâmicas	24
3.1.2. Técnicas de caracterização das cerâmicas porosas....	24
3.1.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	24
3.1.2.2. Difração de raios X	26
CAPÍTULO 4.....	30
Resultados e discussão.....	30
4.1. Caracterização das cerâmicas porosas.....	30
4.1.1. Topográfica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
4.1.2. Determinação das fases cristalinas por difração de raios X.....	35
CAPÍTULO 5.....	38
CONCLUSÃO.....	38
CAPÍTULO 6	39
Referências bibliográficas	39

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: A), B), C) Ilustração do mecanismo de adsorção de moléculas de água:.....	13
FIGURA 2: Fluxograma do processo de fabricação e caracterização das cerâmicas porosas	24
FIGURA 3 : Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE	26
FIGURA 4: Desenho esquemático (em corte longitudinal) do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE	27
FIGURA 5: Geometria da difração de raios X	28
FIGURA 6: Relação entre o ângulo de Bragg (θ) e a medida experimental do ângulo de difração de raios X	29
FIGURA 7: A), B) Micrografias da composição de $TiO_2 - ZrO_2$ com 1% Nb_2O_5	30
FIGURA 8: A), B) Micrografias da composição de $TiO_2 - ZrO_2$ com 5% Nb_2O_5	31
FIGURA 9: A), B) Micrografias da composição de $TiO_2 - ZrO_2$ com 10% Nb_2O_5	31
FIGURA 10: A), B) Micrografias da composição de $TiO_2 - ZrO_2$ com 15% Nb_2O_5	32
FIGURA 11: A), B) Micrografias da composição de $TiO_2 - ZrO_2$ com 20% Nb_2O_5	32
FIGURA 12: Difratoograma da composição TiO_2, ZrO_2 dopada com 1% de Nb_2O_5 sinterizadas em 1000 e 1200°C.....	35
FIGURA 13: Difratoograma da composição TiO_2, ZrO_2 dopada com 5 % de Nb_2O_5 sinterizadas em 1000 e 1200°C.....	36
FIGURA 14: Difratoograma da composição TiO_2, ZrO_2 dopada com 10 % de Nb_2O_5 sinterizadas em 1000 e 1200°C.....	36
FIGURA 15: Difratoograma da composição TiO_2, ZrO_2 dopada com 15 % de Nb_2O_5 sinterizadas em 1000 e 1200°C.....	37
FIGURA 16: Difratoograma da composição TiO_2, ZrO_2 dopada com 20 % de Nb_2O_5 sinterizadas em 1000 e 1200°C.....	37

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Retração das pastilhas cerâmicas após a sinterização.....33

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 foi desenvolvido utilizando-se dos conceitos básicos necessários ao desenvolvimento do projeto, tais como, revisão bibliográfica, treinamento nas técnicas de obtenção e caracterização das cerâmicas porosas, análise da capacidade de adsorção de umidade pela cerâmica e conseqüentemente uma evolução na possível aplicação tecnológica do sensor. A variação da porosidade das cerâmicas foi obtida pela variação da temperatura de sinterização bem como o teor de nióbia presente, parâmetros estes que têm direta influencia na área superficial específica do material e desse modo na distribuição de poros que é o sítio ativo das reações superficiais entre a cerâmica e a água.

As cerâmicas sensoras foram obtidas através da mistura dos pós convencionais de titânia e zirconia dopados posteriormente com 1, 5, 10, 15 e 20% de nióbia (porcentagem em massa) que em seguida foram sinterizadas nas temperaturas de 1000 e 1200°C. Após processadas, as cerâmicas foram analisadas quanto a microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para que fosse possível visualizar a distribuição e tamanho dos poros além da forma e do grau de intercomunicação entre eles, e quanto as fases cristalinas presentes, por difração de raios X (DRX) para constatar se houve ou não formação de nova fase.

A condutividade inicialmente . A natureza do transporte elétrico é determinada pela espessura da camada adsorvida de água nos poros onde inicialmente, em baixas umidades, ocorre o transporte de caráter eletrônico que ocorre nas hidroxilas da camada quimiossorvida, com o aumento da umidade ocorre o transporte eletrolítico

onde cada molécula de água reage com um próton gerando os íons hidroxônio que são os principais portadores de carga quando começa ocorrer condensação de água líquida nos poros.

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;
- Desenvolver com base nesse material um sensor de umidade de solo confiável e que possua um tempo de resposta o mais rápido possível.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Mecanismos de adsorção de água e condutividade elétrica nas cerâmicas sensoras de umidade

Os materiais geralmente usados como sensores de umidade são aqueles que variam seus parâmetros elétricos quando submetidos a ambientes com variação de umidade. Os sensores de umidade podem ser agrupados em dois grupos distintos: os resistivos (superfície) e os capacitivos (placas paralelas), de acordo com a forma do sensor.

Os mecanismos de sensibilidade nos dois tipos de sensores ocorrem com o decréscimo da impedância do material e aumento da capacitância, conforme se aumenta a umidade relativa no solo. Íons e elétrons, ou ambos, são responsáveis pelo transporte de carga nos sensores do tipo resistivo. As propriedades dielétricas do material cerâmico estão intimamente associadas com a estrutura dos cristais.

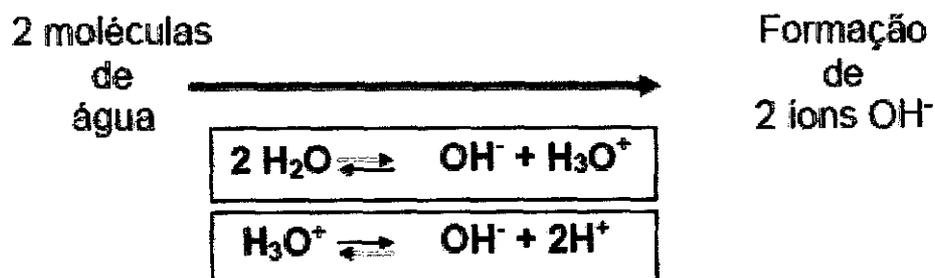
Os sensores de cerâmicas contêm dois tipos de mecanismos de adsorção de água: a adsorção química e a adsorção física. A natureza do material cerâmico e do mecanismo de adsorção de água, ou do grupo Hidroxila (OH^-), são fatores que irão determinar os tipos de alterações nos parâmetros físicos do elemento 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 [1,2].

A condutividade dos elementos sensores cerâmicos pode ser de dois tipos: eletrônica ou iônica [3]. A natureza do transporte elétrico é determinada pela espessura da camada adsorvida de água nos poros onde inicialmente, em baixas umidades, ocorre o transporte elétrico através do salto de prótons entre as hidroxilas da camada quimiossorvida, é um sistema de condução onde é necessária elevada energia de ativação para que a ligação covalente entre o hidrogênio e o oxigênio seja quebrada para que desse modo o H^+ seja

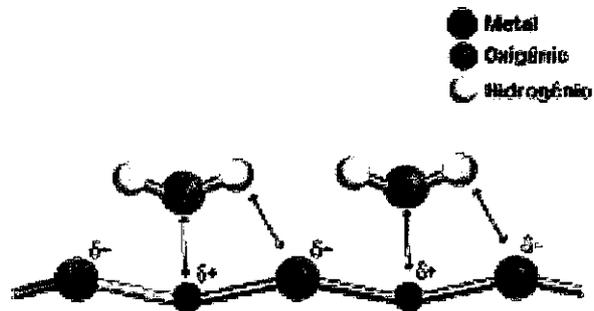
desprendido. Com o aumento da umidade ocorre, o transporte eletrolítico de acordo com a reação química denominada *Grotthus chain* onde os prótons saltam entre moléculas de água da camada fisiossorvida, é um processo onde a energia necessária para que haja condução elétrica é menor já que esse mecanismo de transporte é energeticamente favorável em água líquida. Uma vez formada a camada fisiossorvida esta não mais será afetada pelo aumento da umidade. No caso da anatase, que é a fase da titânia utilizada neste trabalho, é estimada que a temperatura na qual dessorção da camada quimiossorvida ocorre situa-se em torno de 200°C. Por volta de uma umidade relativa em torno de 20% a primeira camada fisiossorvida completa-se e muitas outras podem ser formadas de acordo com o aumento da umidade. Quando os poros se tornam saturados com vapor de água começa a ocorrer a condensação por capilaridade.

A uma temperatura de 23°C começa a ocorrer a condensação nos mesoporos com tamanhos de 20Å quando a umidade relativa situa-se por volta de 15%, essa condensação continua até atingir poros de diâmetros de 1000 Å sob uma atmosfera saturada.[8]

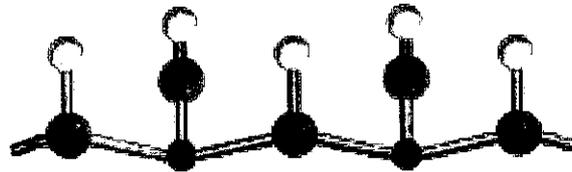
Abaixo é mostrada a fórmula de equilíbrio e dissociação entre duas moléculas de água;



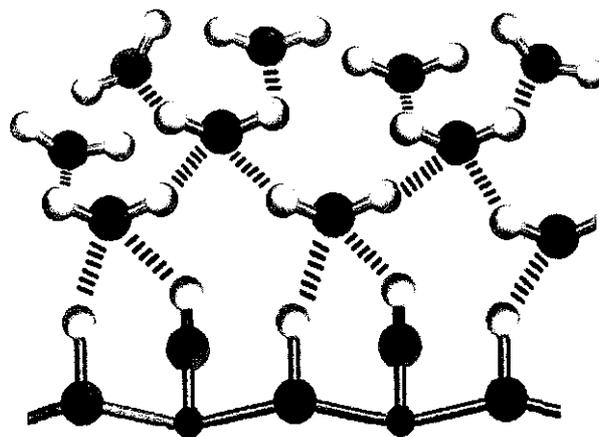
A FIGURA 1 mostra o processo de adsorção da molécula de água na superfície cerâmica, vale ressaltar que não existe compartilhamento de elétrons entre o metal e o oxigênio da cerâmica já que se trata de ligação iônica.



A) Aproximação de uma molécula de água na superfície cerâmica, observa-se a diferença de densidade de carga dos átomos constituintes da superfície bem como o início da dissociação das moléculas de água.



B) Formação da camada quimiossorvida, camada esta formada apenas por hidroxilas.



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

As moléculas de água da primeira e segunda camada adsorvida fisicamente estão ligadas duplamente em duas superfícies de hidroxilas, portanto não podem se mover livremente mesmo quando há um campo elétrico aplicado a ela. A partir da terceira camada adsorvida fisicamente as ligações por pontes de hidrogênio são simples e desse modo possuem uma maior mobilidade. Sendo assim, a adsorção física da molécula de água muda da segunda para as demais camadas, ou seja, passa de uma estrutura ordenada do gelo, para líquidos absorvidos a medida que a umidade relativa aumenta.[1,2].

Com esse aumento da umidade relativa a espessura da camada fisiossorvida se torna muito grande o que leva a preencher sucessivamente poros com diâmetros maiores de acordo com a equação de Kelvin:

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

onde:

r_k = raio de Kelvin

γ = tensão superficial

M = peso molecular da água

ρ = densidade da água

R = constante dos gases

P_s = pressão de vapor da água na saturação

P = pressão de vapor

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. 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 [1,2].

2.2. Ocorrência de água no solo

A água do solo consiste de uma solução contendo vários eletrólitos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , 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 [4]. 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

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.

2.2.1. Movimentos de massa

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

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

A morfologia do terreno também é um dos principais fatores que condicionam a ocorrência de movimentos. A declividade favorece o rápido deslocamento de massa de solo e blocos de rocha ao longo das encostas pelo efeito da gravidade. A forma de uso do solo é outro fator decisivo na deflagração desse fenômeno, especialmente em áreas ocupadas. A retirada de vegetação contribui para rápida saturação do solo durante as chuvas intensas; instalações de casas e prédios em áreas inclinadas podem desestabilizar a cobertura superficial, além de contribuir para a concentração de fluxos de água gerando zonas de saturação.

Um fator interferente na movimentação é a profundidade da região saturada com água. A água escoar e se infiltra no solo (através dos poros) até encontrar uma superfície que interrompa seu fluxo descendente, por exemplo uma camada mais impermeável. À medida que a água se acumula preenchendo os poros, define a região saturada; quanto mais próximo à superfície essa região maior é a instabilidade do talude. A vegetação ajuda a evitar tais movimentos já que o entrelaçamento das raízes aumenta a agregação das partículas no solo; a retenção de água de chuva pelas folhas e a absorção pelas raízes diminui ou

retarda a infiltração. Porém em alguns casos a vegetação pode também promover a instabilidade da encosta, por exemplo, o peso das árvores pode em alguns casos favorecer a instabilidade do talude dependendo da declividade da encosta e das características do solo.

2.2.2. 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.[5]

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.

A maneira com que a água interage com solo recebe denominações tais como:

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 o 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):

$$h_c = C/ev D^{10}$$

Sendo:

h_c = altura de ascensão capilar;

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

e_v = índice de vazios;

D10 = diâmetro efetivo do solo.

μ = pressão de sucção;

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)

$$\mu = -\lambda_a hc$$

Sendo:

μ = pressão de sucção;

λ_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 pressões 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, congênitas 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
- Caracterização das cerâmicas por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

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

Materiais utilizados:

- ZrO₂ - 0,5 – 10 micrometro “Zhong Shun”
- TiO₂ “Certronic”
- Nb₂O₅ (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

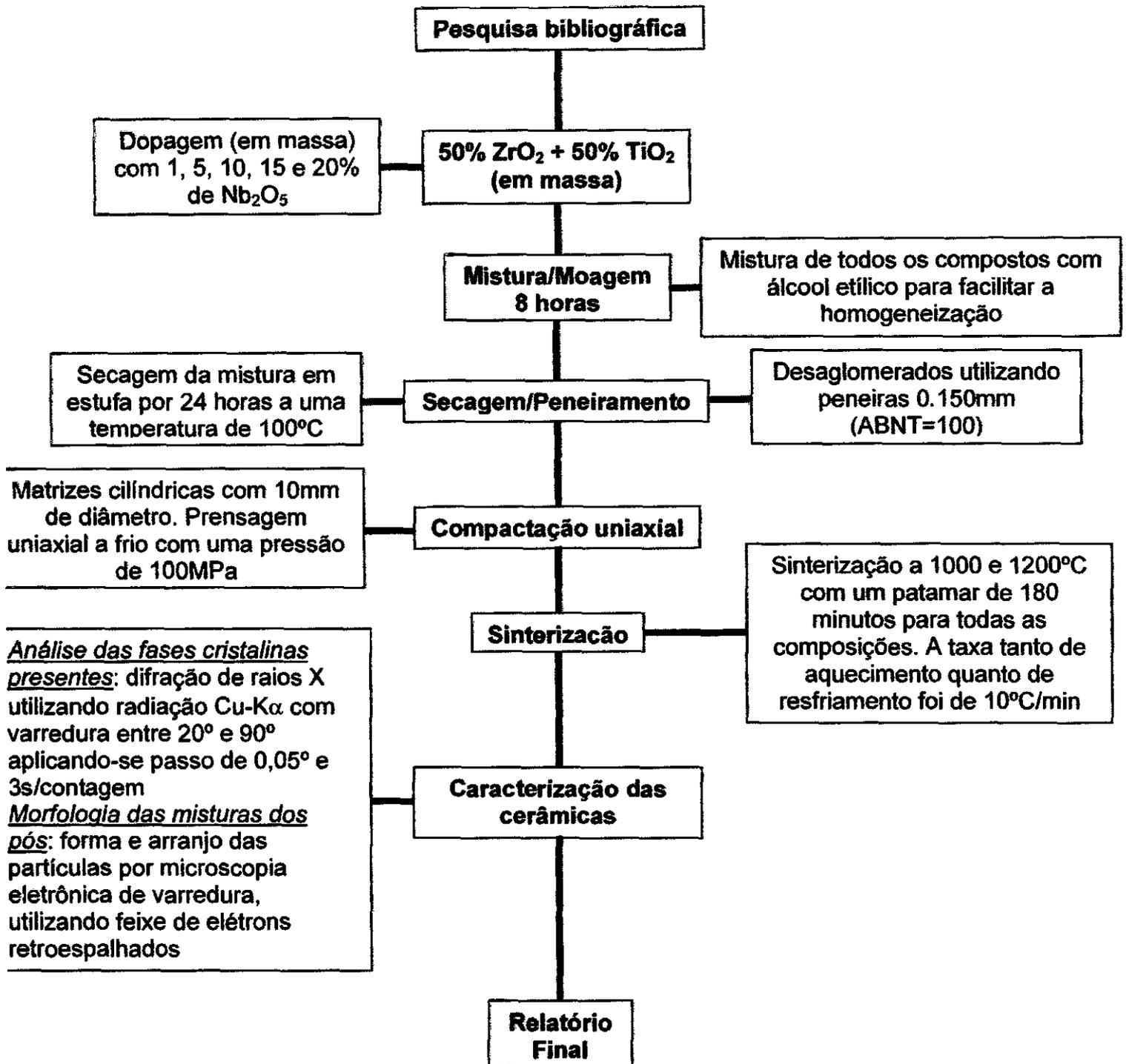


FIGURA 2 : Fluxograma do processo de fabricação e caracterização das cerâmicas porosas.

3.1.1. Obtenção das cerâmicas

Os elementos cerâmicos de ZrO_2 - TiO_2 foram sintetizados a partir da mistura de 50% em massa de ZrO_2 e 50% em massa de TiO_2 . Os pós foram misturados, em suspensão 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 em uma bancada de testes mecânicos, marca TECNAL, modelo: TE-098. As pastilhas foram sinterizadas na temperatura de 1000 e 1200°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. 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), porém neste trabalho foi utilizada cola prata como metal condutor.

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

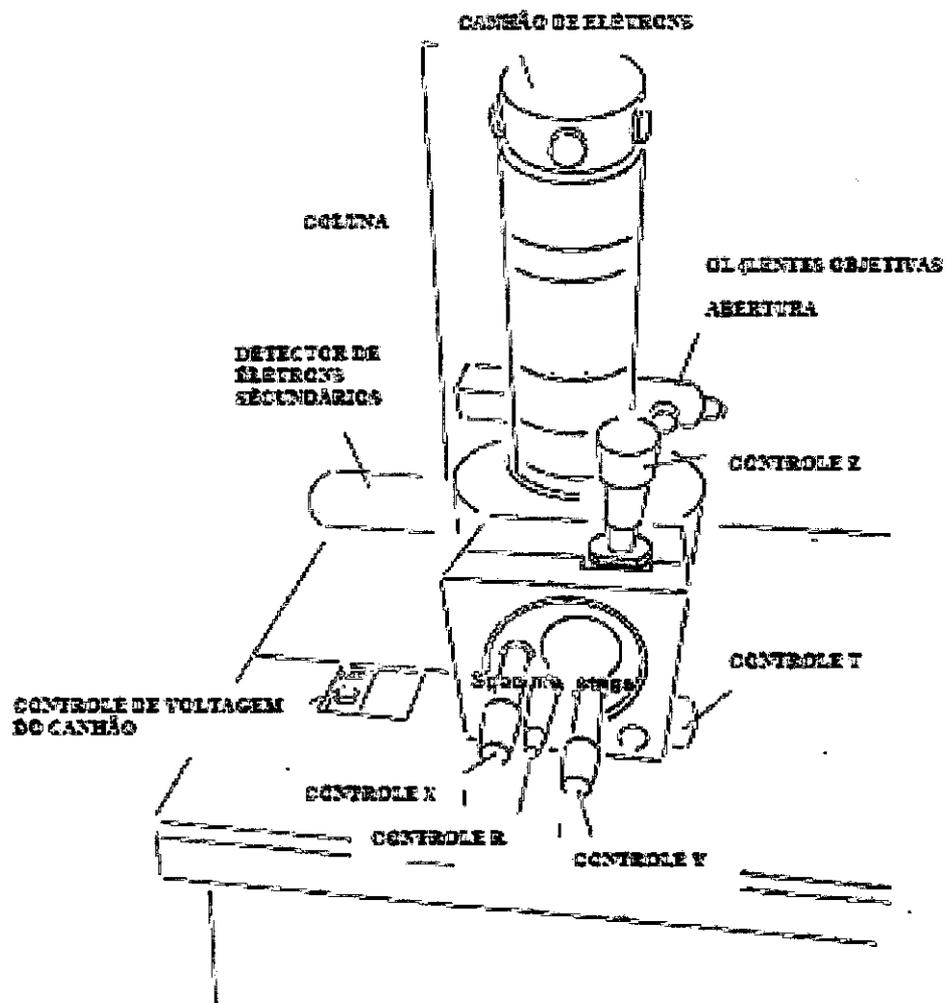


FIGURA 3: Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE/INPE.

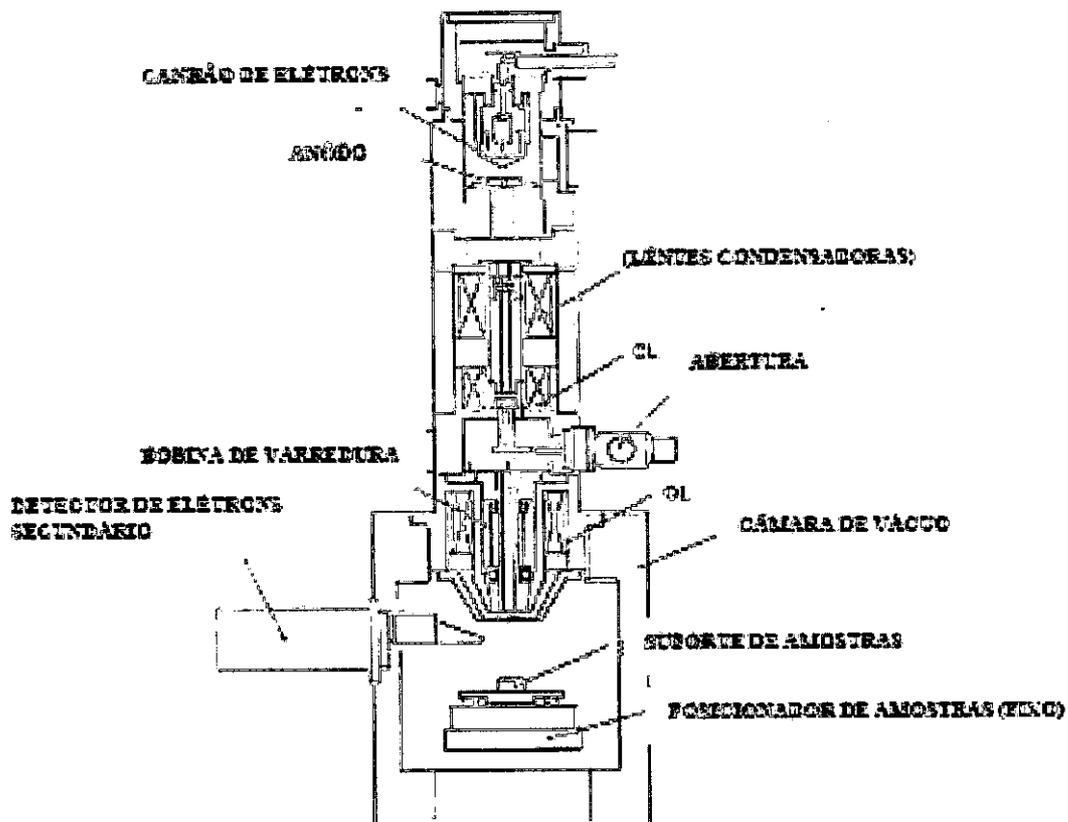


FIGURA 4: Desenho esquemático em corte longitudinal do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE

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 semiquantitativas de fases presentes nestes materiais. E 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[6,7]. Na FIGURA 8 é mostrada a geometria da difração de raios X utilizada por Bragg para demonstrar a equação abaixo:

Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Sendo:

n - ordem de difração = 1,

λ - comprimento de onda da radiação X (Ångstron)

d - espaçamento entre planos cristalinos paralelos (Ångstron)

θ - ângulo de difração

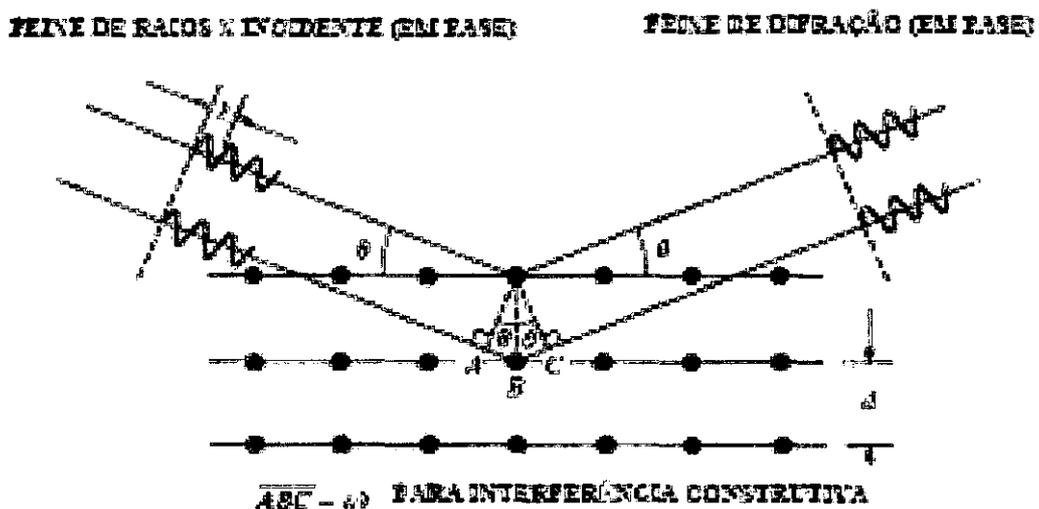


FIGURA 5: Geometria da difração de raios X

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 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 8 mostra um feixe monocromático de raios-X, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ (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 λ . 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:

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

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 (θ) e a medida experimental do ângulo de difração de raios X.

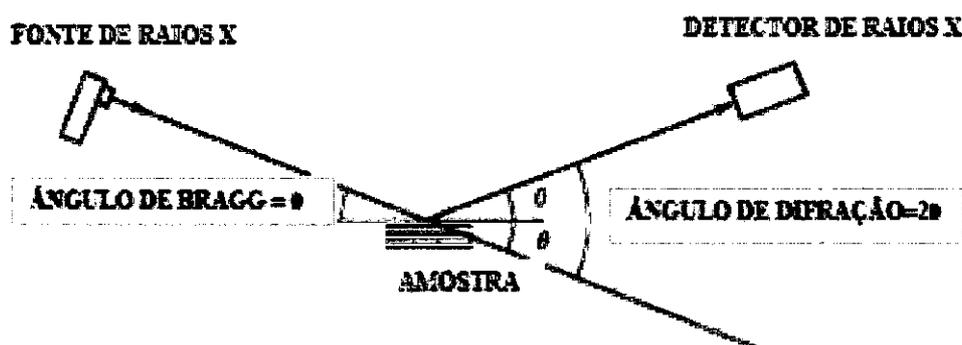


FIGURA 6: Relação entre o ângulo de Bragg (θ) e a medida experimental do ângulo de difração de raios X .

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).

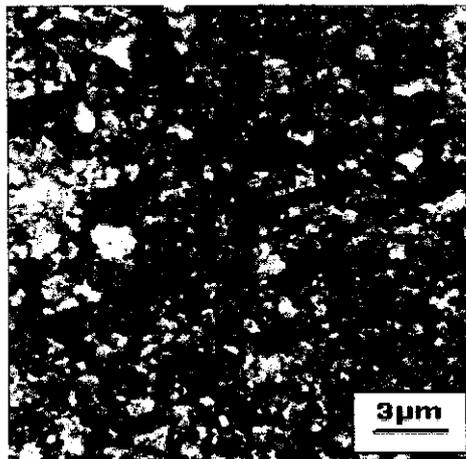
CAPITULO 4

Resultados e discussões

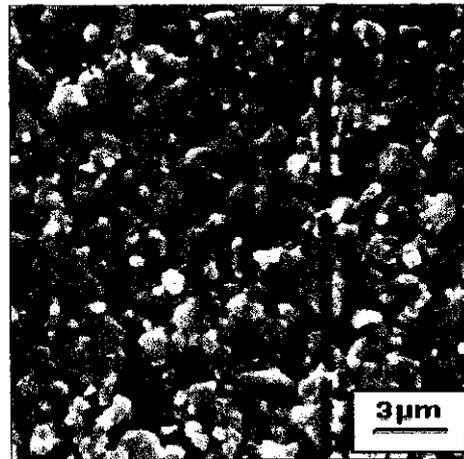
4.1. Caracterização das cerâmicas porosas

O trabalho desenvolvido além de reunir conhecimento e resultados dos trabalhos anteriores atribuiu, também, uma pesquisa com micrografias e raios x 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)

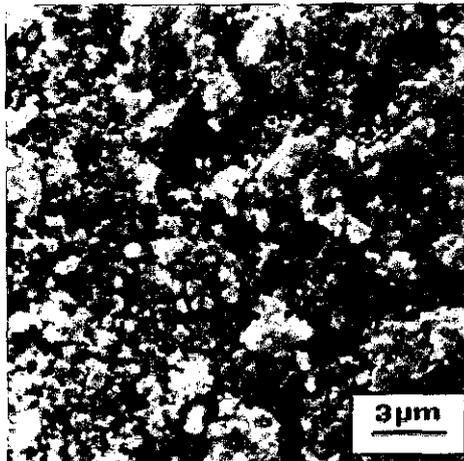


A) Superfície da cerâmica
sinterizada em 1000°C

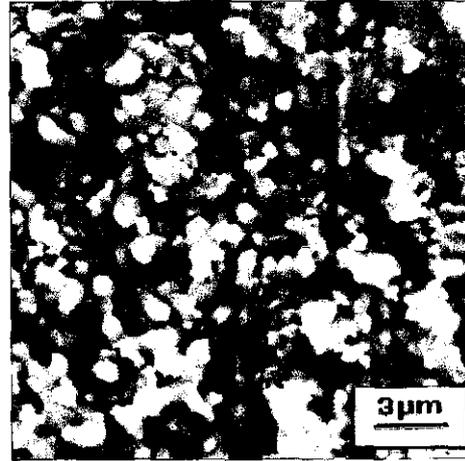


B) Superfície da cerâmica
sinterizada em 1200°C

FIGURA 7 : A) e B) Micrografias com um aumento de 10000x da composição de $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ com 1% Nb_2O_5 .

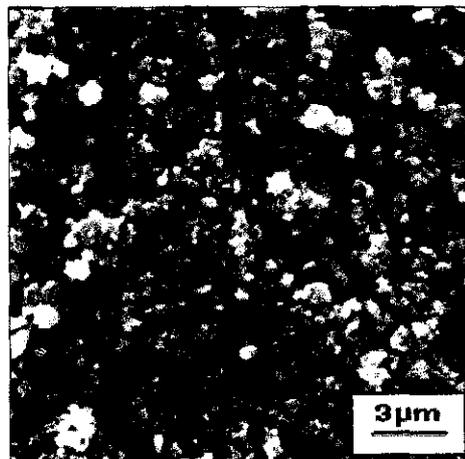


A) Superfície da cerâmica sinterizada em 1000°C

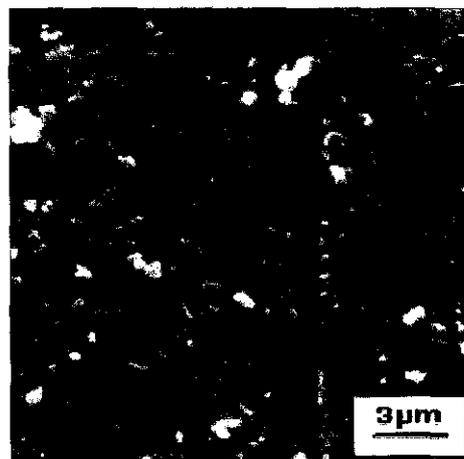


B) Superfície da cerâmica sinterizada em 1200°C

FIGURA 8: A) e B) Micrografias com um aumento de 10000x da composição de TiO_2 - ZrO_2 com 5% Nb_2O_5 .

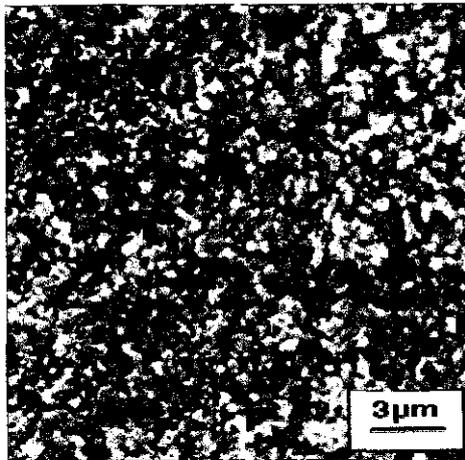


A) Superfície da cerâmica sinterizada em 1000°C

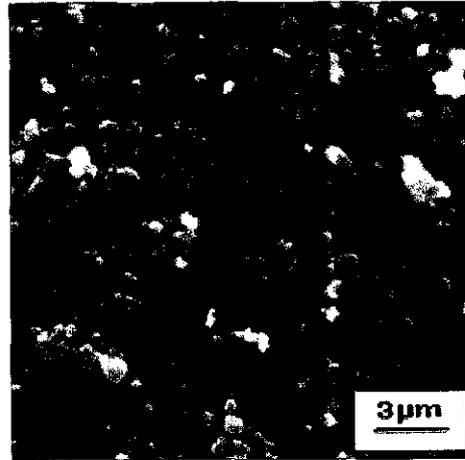


B) Superfície da cerâmica sinterizada em 1200°C

FIGURA 9: A) e B) Micrografias com um aumento de 10000x da composição de TiO_2 - ZrO_2 com 10% Nb_2O_5 .

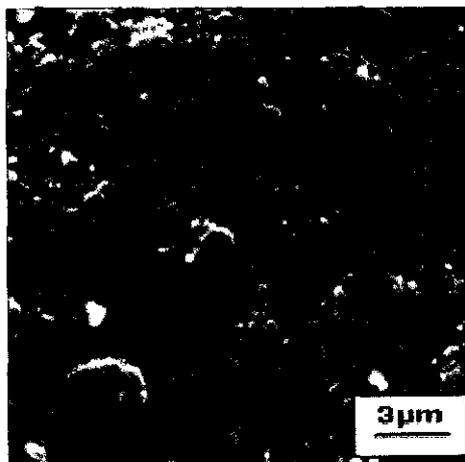


A) Superfície da cerâmica
sinterizada em 1000°C

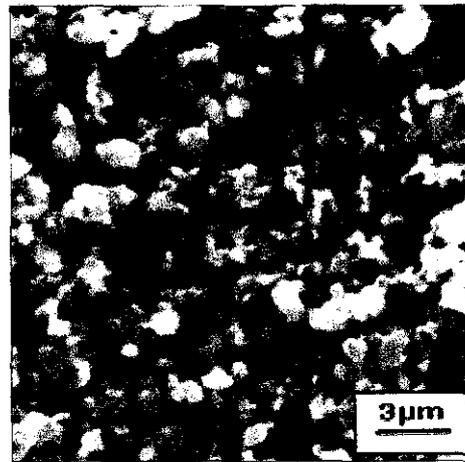


B) Superfície da cerâmica
sinterizada em 1200°C

FIGURA 10: A) e B) Micrografias com um aumento de 10000x da composição de TiO_2 - ZrO_2 com 15% Nb_2O_5 .



A) Superfície da cerâmica
sinterizada em 1000°C



B) Superfície da cerâmica
sinterizada em 1200°C

FIGURA 11 : A) e B) Micrografias com um aumento de 10000x da composição de TiO_2 - ZrO_2 com 20% Nb_2O_5 .

MEV mostra uma análise superficial da cerâmica sinterizada em 1000e 1200°C. O objetivo desta análise foi observar a presença de macro e microporos. Com o aumento de 10000 vezes foi observado também a presença de nano poros, fato esse que se deve, provavelmente, por existir partículas em escala nanométrica nos pós iniciais de TiO₂ e ZrO₂ a coalescência e o empescoçamento das partículas também foi notada quando houve aumento na temperatura de sinterização e, conseqüentemente, o início da redução da porosidade e da área específica superficial do material. Esta retração do material foi medida para a sinterização a 1200°C e pode ser visualizada através da TABELA 1.

➤ Antes da sinterização – pastilhas “verdes”

<i>Pastilhas</i>				
		I	II	III
% de Nb ₂ O ₅				
	1%	d= 1,008	d= 1,008	d= 1,008
		e= 0,282	e= 0,294	e= 0,288
	5%	d= 1,008	d= 1,008	d= 1,008
		e= 0,278	e= 0,280	e= 0,280
	10%	d= 1,006	d= 1,008	d= 1,016
		e= 0,286	e= 0,280	e= 0,288
	15%	d= 1,006	d= 1,008	d= 1,008
		e= 0,270	e= 0,266	e= 0,268
	20%	d= 1,012	d= 1,006	d= 1,006
		e= 0,266	e= 0,266	e= 0,266

d= diâmetro da pastilha (cm)

e= espessura da pastilha (cm)

- Depois da sinterização – pastilhas sinterizadas em 1200°C

<i>Pastilhas</i>					
% em Nb ₂ O ₅		I	II	III	
	1%	d= 0,978	d= 0,970	d= 0,972	
		e= 0,280	e= 0,292	e= 0,290	
	5%	d= 0,970	d= 0,966	d= 0,966	
		e= 0,270	e= 0,270	e= 0,270	
	10%	d= 0,918	d= 0,984	d= 0,916	
		e= 0,268	e= 0,254	e= 0,266	
	15%	d= 0,874	d= 0,878	d= 0,880	
		e= 0,238	e= 0,236	e= 0,244	
	20%	d= 0,898	d= 0,902	d= 0,894	
		e= 0,236	e= 0,240	e= 0,248	

d= diâmetro da pastilha (cm)

e= espessura da pastilha (cm)

TABELA 1: Dimensões da pastilha cerâmica antes e após sinterização a 1200°C

Nota-se que pastilhas de ZrO_2 - TiO_2 dopadas com 15 e 20% de Nb_2O_5 apresentaram uma visível retração além de se apresentarem amareladas quando comparadas às dopadas com 1, 5 e 10%. Isso ocorreu, provavelmente, devido a maior concentração de Nb_2O_5 em sua estrutura.

Uma retração semelhante ocorre também nas pastilhas sinterizadas em $1000^\circ C$, porém os valores de retração são menores.

4.1.2. Identificação das fases cristalinas presentes por difração de raios X (DRX)

Os resultados das análises dos difratogramas de raios X das cerâmicas em estudos mostraram a presença dos compostos químicos TiO_2 , ZrO_2 e Nb_2O_5 indicando que as temperaturas utilizadas foram insuficiente para a formação de uma nova fase entre estes componentes, apenas há a formação de uma solução sólida.

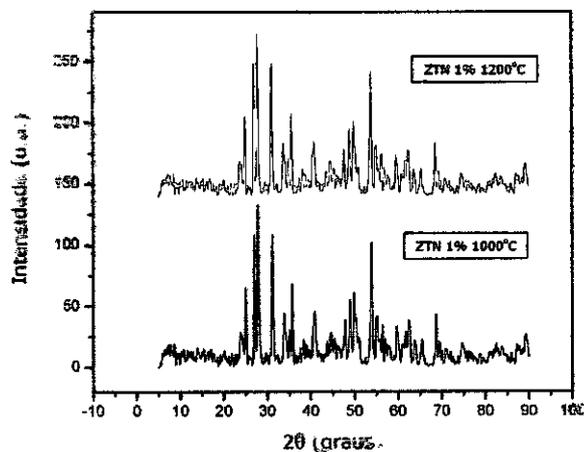


FIGURA 12: Difratograma da composição TiO_2 - ZrO_2 dopada com 1% de Nb_2O_5 sinterizadas em 1000 e $1200^\circ C$

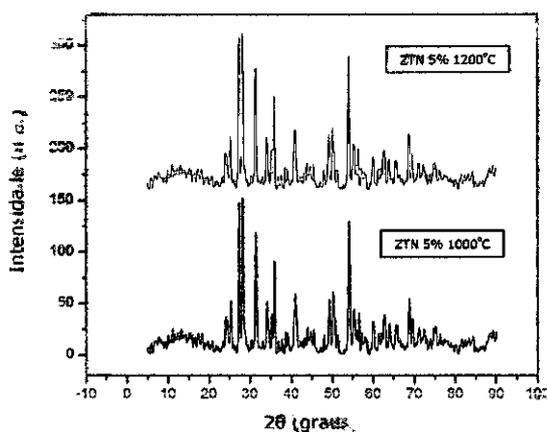


FIGURA 13: Difratoograma da composição TiO_2 - ZrO_2 dopada com 5% de Nb_2O_5 sinterizadas em 1000 e 1200°C

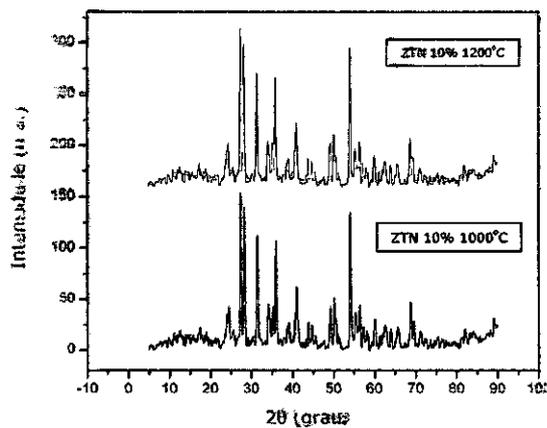


FIGURA 14: Difratoograma da composição TiO_2 - ZrO_2 dopada com 10% de Nb_2O_5 sinterizadas em 1000 e 1200°C

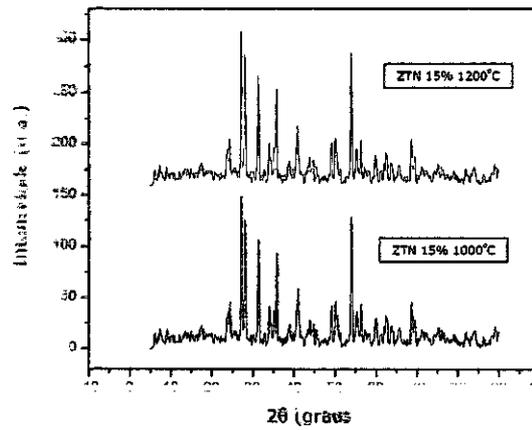


FIGURA 15: Difratoograma da composição $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopada com 15% de Nb_2O_5 sinterizadas em 1000 e 1200°C

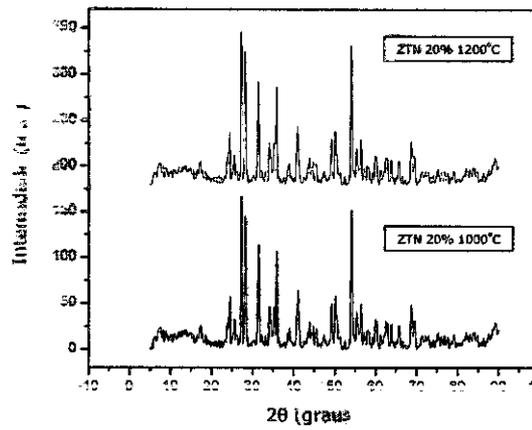


FIGURA 16: Difratoograma da composição $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopada com 20% de Nb_2O_5 sinterizadas em 1000 e 1200°C

CAPÍTULO 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 1000 e 1200 °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.

Conclui-se que, através das análises de MEV e difração de raios X, as cerâmicas de zircônia e titânia dopadas com nióbia apresentam um grande potencial para serem aplicadas como sensores de umidade de solo. A área específica superficial reativa da microestrutura da cerâmica, juntamente com sua distribuição de poros adequadas, e as propriedades de seus componentes são capazes de adsorver e condensar moléculas de água.

CAPÍTULO 6

Referências bibliográficas

- [1] D.A. Chang and T.Y. TSENG; "*Humidity-Sensitivity Characteristics of CaTiO₃ Porous Ceramics*", J. Mater Sci. Letters, 9, 943, (1990)
- [2] D. Bicanic; "*Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1992)
- [3] S. Yang and J. WU; "Ceramic Humidity Sensors", J. Mater Sci. 26, 631, (1991)
- [4] 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
- [5] ABGE. 2001 - Geologia de Engenharia: Solos em Pedologia. CNPq-FAPESP, São Paulo, SP, 1998, p. 584
- [6] 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
- [7] Varela, J.A., Whitemore, O.J. Uso de porosimetria de mercúrio para caracterização física durante a sinterização de compactos cerâmicos. *Cerâmica*, 28 (152), agosto 1982
- [8] Isik Onal, Sezen Soyer, Selim Senkan. Adsorption of water and ammonia on TiO₂-anatase cluster models, 2006