



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS SENSORAS DE UMIDADE DE SOLO

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

**Rodrigo de Oliveira Matos (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: rodmatos@las.inpe.br**

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

COLABORADORES

**M.Sc. Carlos Kuranaga (LAS/CTE/INPE)
M.Sc. Sergio Luiz Mineiro (LAS/CTE/INPE)**

Junho de 2002

SUMÁRIO

1. OBJETIVOS.....	1
2. METODOLOGIA.....	1
3. SENSORES AMBIENTAIS E SUA IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA.....	1
4. MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS CERÂMICAS SENSORAS DE UMIDADE.....	3
5. SOLOS - INTRODUÇÃO	4
5.1. FATORES DE FORMAÇÃO DO SOLO.....	4
5.2. SOLOS DE MAIOR OCORRÊNCIA NO BRASIL	5
5.3. OCORRÊNCIA DE ÁGUA NO SOLO.....	5
5.4. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO SOLO.....	6
6. PROCEDIMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS.....	7
6.1. ANÁLISE DO SOLO.....	7
6.1.1. PENEIRAMENTO.....	7
6.1.2. LIMITE DE CONSISTÊNCIA.....	7
6.1.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS UTILIZADOS.....	8
6.2. PROCESSO DE FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÕES DOS SENSORES CERÂMICAS.....	10
6.2.1. OBTENÇÃO DAS CERÂMICAS E DO SENSOR DE UMIDADE DE SOLO.....	10
6.2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS.....	12
6.2.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	12
6.2.2.2. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	14
6.2.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	16
6.2.2.4. TÉCNICAS DE POROSIMETRI.....	17
6.2.2.5. TÉCNICAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	18
7. RESULTADO.....	18
7.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS.....	18
7.1.1. ANÁLISE DE POROSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	18
7.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	19
7.1.3. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA – EDS.....	22
7.1.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	23
7.2. CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA ZrO_2-TiO_2 COMO SENSORAS DE UMIDADE DE SOLO.....	23
8. CONCLUSÃO.....	25
AGRADECIMENTOS.....	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26

1. OBJETIVOS

- Caracterizar cerâmicas porosas de ZrO_2-TiO_2 através de medições de sua condutividade elétrica, quando imersas em diferentes tipos de solo com diferentes quantidades de umidade.
- Relacionar os valores de condutividade elétrica com a porosidade e a temperatura de sinterização das cerâmicas utilizadas como sensores de umidade de solo.

2. METODOLOGIA

Neste período foram cumpridas as atividades listadas abaixo:

- Estudo de textos básicos em Ciência e Engenharia dos Materiais
- Aulas teóricas em Ciência dos Materiais e processamento cerâmico
- 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:
 - Difratômetro de raios X convencional – Marca Philips – 1840 – LAS/CTE
 - MEV com EDX – Marca JEOL JSM – 5310 – LAS/CTE
- Seminários:
 - Título: “Abordagem experimental em aerodinâmica: metodologias e técnicas de medidas”;
Palestrante: Dr. Roberto da Mota Girardi – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) – Divisão de Engenharia Aeronáutica;
 - Título: “Porosidade e adsorção de materiais cerâmicos”;
Palestrante: Doutorando Sergio Luiz Mineiro – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) – Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS;
 - Título: “Medidas de porosidade de materiais cerâmicos”;
Palestrante: Doutorando Carlos Kuranaga – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) – Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS;
 - Aulas introdutórias de polímeros, metais, cerâmicas e vidros;
Ministradas pela Profa. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono;
 - Aulas introdutórias de Técnicas Experimentais em Ciência dos Materiais;
Ministradas pela Profa. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono;

3. SENSORES AMBIENTAIS E SUA IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA

A automação e controle de processos na indústria e no campo, bem como o crescente interesse pelo monitoramento ambiental, têm exigido cada vez mais esforços no desenvolvimento de sensores e sistemas sensores mais confiáveis, versáteis e de custo menor. Neste sentido, a busca de novos materiais, o estudo de modelamento de sensores e o desenvolvimento de novas técnicas de medidas e processamento de sinais têm norteado os avanços na área.

Existe no mercado, hoje, uma grande variedade de sensores de umidade para monitoramento da umidade relativa da atmosfera ambiente, que incluem materiais cerâmicos, poliméricos, eletrólitos e compostos. Entretanto, a disponibilidade desses dispositivos para monitoramento da umidade de solos é muito limitada devido às interações físicas e químicas do material do sensor com o solo.

O grupo Tecnologias Ambientais do LAS (TECAMB) tem se firmado, ao longo dos últimos 10 anos, na elaboração de técnicas de diagnóstico de materiais, desenvolvimento e caracterização de materiais e desenvolvimento de sensores e sistemas sensores de parâmetros ambientais; especificamente, em sensores de umidade, foram desenvolvidos elementos à base de gesso e acetato de celulose.

Existe no mercado, hoje, uma grande variedade de sensores de umidade, que incluem materiais cerâmicos, poliméricos, eletrólitos e compósitos. Entretanto, todos os tipos de sensores apresentam vantagens e limitações [1]. Os sensores de materiais poliméricos e eletrólitos podem ser aplicados apenas em uma faixa de temperatura entre 0 °C e 90 °C e faixas de umidade relativa que não desagreguem fisicamente o material. Os sensores de materiais cerâmicos já 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 [2,3].

Os sensores de umidade cerâmicos podem ser fabricados a partir de uma variedade enorme de óxidos semicondutores.

Os sensores de umidade de cerâmicos, segundo o princípio de detecção de umidade, podem ser de dois tipos: por impedância ou capacitância.

Os mecanismos primários associados a detecção da umidade envolvem dois processos básicos de absorção de água. Estes mecanismos são a absorção química e a absorção física da água. 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 influência 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.

O projeto do TECAMB em pesquisa e desenvolvimento de sensores de umidade de solo pretende-se desenvolver uma cerâmica porosa para compor um dispositivo inédito, que leva em conta as possíveis diferenças de porosidade e de composição química dos diversos tipos de solos, permitindo um controle eficiente em sistemas de irrigação na agricultura.

Trata-se de um assunto de grande originalidade em termos mundiais, principalmente quanto à influência da forma e distribuição de tamanho de poros na capacidade de interações químicas e físicas de moléculas de água com a superfície do material do sensor.

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 solo. As cerâmicas em estudo serão do tipo condutora iônica: ZrO_2-TiO_2 com e sem adições da mistura YTR (mistura de óxidos de ítrio e de terras raras), que já vem sendo estudadas como sensores de umidade do ar. 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.

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

Para os sensores de cerâmicas são conhecidos dois mecanismos de adsorção de água. São eles: a adsorção química e a adsorção física da água. 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: ZnCr₂O₄, Zeólitas porosas, vidros cerâmicos de La-Ti-V-O, apatita [Ca₁₀(PO₄)₆F₄], filmes finos de Zn₂Al(OH)₆Cl.nH₂O, MgCr₂O₄-TiO₂ dopados com V₂O₅, MgFe₂O₄ dopado com íons alcalinos, ZrO₂ - TiO₂ [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 como característica condutividade eletrônica são : óxidos do tipo perovskita (CaTiO₃, CaSnO₃), ZrO₂-MgO, ZrO₂TiO₂, SnO₂ e Nb₂O₅ dopada com TiO₂ [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 (H₃O⁺) e íons hidroxila (OH⁻); 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 estes 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 (H₃O⁺) 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] :

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

Onde r_k é o raio de Kelvin, γ é a tensão superficial (72,75 dyn cm⁻¹ a 20°C), ρ 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].

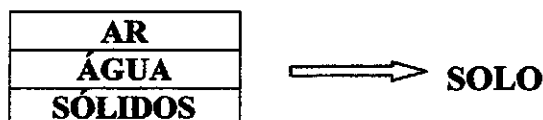
Os sensores de umidade do tipo condutividade eletrônica são os óxidos tipo perovskita. Nestes óxidos, a água é adsorvida quimicamente doando elétrons. A mudança na condutividade depende do tipo do material semicondutor (p ou n). Assim, esses sensores têm a vantagem serem utilizados à temperaturas altas (>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 são necessários o uso de dopantes que possam melhorar a estabilidade dos sensores de material semicondutor [4-6].

5. SOLOS - INTRODUÇÃO

5.1. FATORES DE FORMAÇÃO DO SOLO

O solo apresenta-se como um sistema trifásico constituído pelas fases: sólida (solo seco), líquida (água) e gasosa (ar) [9].



Estudos sobre solos demonstram que sua origem e evolução sofrem a influência de cinco fatores [10]:

- ⇒ **clima**, condicionando principalmente a ação da água da chuva e da temperatura;
- ⇒ **materiais de origem**, condicionando a circulação interna da água e a composição e conteúdo mineral;
- ⇒ **organismos: vegetais e animais**, interferindo no microclima, formando elementos orgânicos e minerais, e modificando as características físicas e químicas;
- ⇒ **relevo**, interferindo na dinâmica da água, no microclima e nos processos de erosão e sedimentação;
- ⇒ **tempo**, transcorrido sob ação dos demais fatores.

5.2. SOLOS DE MAIOR OCORRÊNCIA NO BRASIL

Um solo diferencia-se de outro por uma série de quesitos relacionados à morfologia dos horizontes e seus atributos diagnósticos. Com base nestas considerações, os solos são, então, classificados segundo uma taxonomia.

Existem vários sistemas de classificação de solos em uso atualmente. O Brasil tem uma classificação de solos, que é uma adaptação de outras de vários países, principalmente, da americana *SOIL TAXONOMY*.

Com base nestes critérios, pesquisas relatam a existência de 36 classes de solos em alto nível categórico de ocorrência no Brasil, que recebem denominações próprias, como por exemplo, Podzólicos, Cambissolos, etc.[11].

Apesar da existência dessas 36 classes, algumas são pouco representativas em termos de área. Os solos de maior ocorrência concentram-se, basicamente, nas seguintes classes: os Latossolos (± 50% dos solos); Podzólico Vermelho Amarelo (24% dos solos); Vertissolos e a Terra Roxa Estruturada.

5.3. 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[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: a) permanecer nos poros; b) ser absorvidas pelas raízes das plantas e transpiradas de volta à atmosfera; c) subir pelo processo de capilaridade e ser evaporada e d) 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), entre 4,8mm e 0,05mm
- **Silte**, entre 0,05mm e 0,005mm (5micra)
- **Argila**, 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 maioria no solo, por exemplo, silte arenoso, neste caso a maioria será de silte.

5.4. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO SOLO

Procedimento de análises laboratoriais:

- Identificação tátil 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
- b) Rigidez
- c) Resistência à seco
- d) Teste de sujar as mãos
- e) Teste de desagregação do solo submerso
- f) Teste de dispersão em água
- g) Cor
- h) Odor

- Massa específica aparente de solos

Relação entre o peso total de uma determinada amostra e seu volume total.

- Massa específica dos grãos de solos

Índice físico que relaciona a massa seca do solo com o volume ocupado por esse mesmo solo seco.

- 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.

- Análise granulométrica

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

- Limites 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) $\rightarrow IP = LL - LP$

6. PROCEDIMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

6.1. ANÁLISE DO SOLO

6.1.1. 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.

6.1.2. LIMITE DE CONSISTÊNCIA

O limite de consistência de um solo pode ser representado pelo limite de liquidez (LL), que é a umidade de um solo amolgado e saturado, acima do qual o solo se comporta como um fluido viscoso.

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. 1).

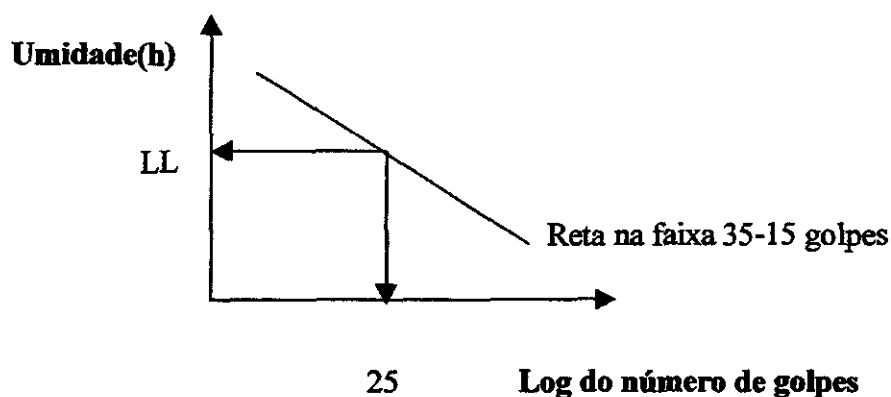


Figura 1. Gráfico representativo para a obtenção do limite de liquidez

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^2 de solicitação por cisalhamento. Então, 25gf/cm^2 é o valor onde o solo se rompe e escoava 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.

6.1.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS UTILIZADOS

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

Características	<u>SOLO A</u>	<u>SOLO B</u>
Classificação	latossolo amarelo	latossolo vermelho
Cor	amarelo	vermelho
Local de coleta	rodovia Carvalho Pinto, (S.J.C.)	Linhão do Broa, (SP)
LL (%)	37	32
IP (%)	14	15
ρ_s (g/cm^3)	2,65	2,70

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

Componentes minerais (inorgânicos) presentes no solo	SOLO A (%)	SOLO B (%)
areis grossa	0,9	1,10
areia média	16,60	12,83
areia fina	31,89	69,63
silte	5,86	7,47
argila	42,25	8,97

A razão da escolha destes dois tipos de solos tem como objetivo, obter resultados com maiores variações de parâmetros do tamanho dos grãos, pois, em ordem crescente, a granulometria obedece a seguinte seqüência de componentes: argila, silte e areia, ou seja, no solo A a quantidade de argila é maior que a de areia e silte. No solo B a quantidade de areia fina é maior que a de argila e silte.

Os solos escolhidos foram submetidos a uma análise granulométrica para identificar a quantidade de compostos minerais (inorgânicos) presentes nos mesmos, tais como, areia grossa, areia média, areia fina, silte e argila.

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.

Tabela 3. Dados e cálculos obtidos

MEDIDAS	SOLO A	SOLO B
Massa inicial do solo (g)	503,32	523,00
Umidade natural do solo (g)	4,6	2,9
Massa final do solo seco (g)	498,72	520,10
Massa de água adicionada (g)	184,53	166,4

A Tabela 3 acima relaciona a quantidade de massa utilizada dos solos nos experimentos com a respectiva proporção em massa de água adicionada, de acordo com o limite de liquidez de cada solo.

6.2. PROCESSO DE FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES CERÂMICOS

O fluxograma abaixo (Fig. 2) mostra as etapas de preparação adotadas para a fabricação e caracterização das cerâmicas utilizadas neste trabalho.

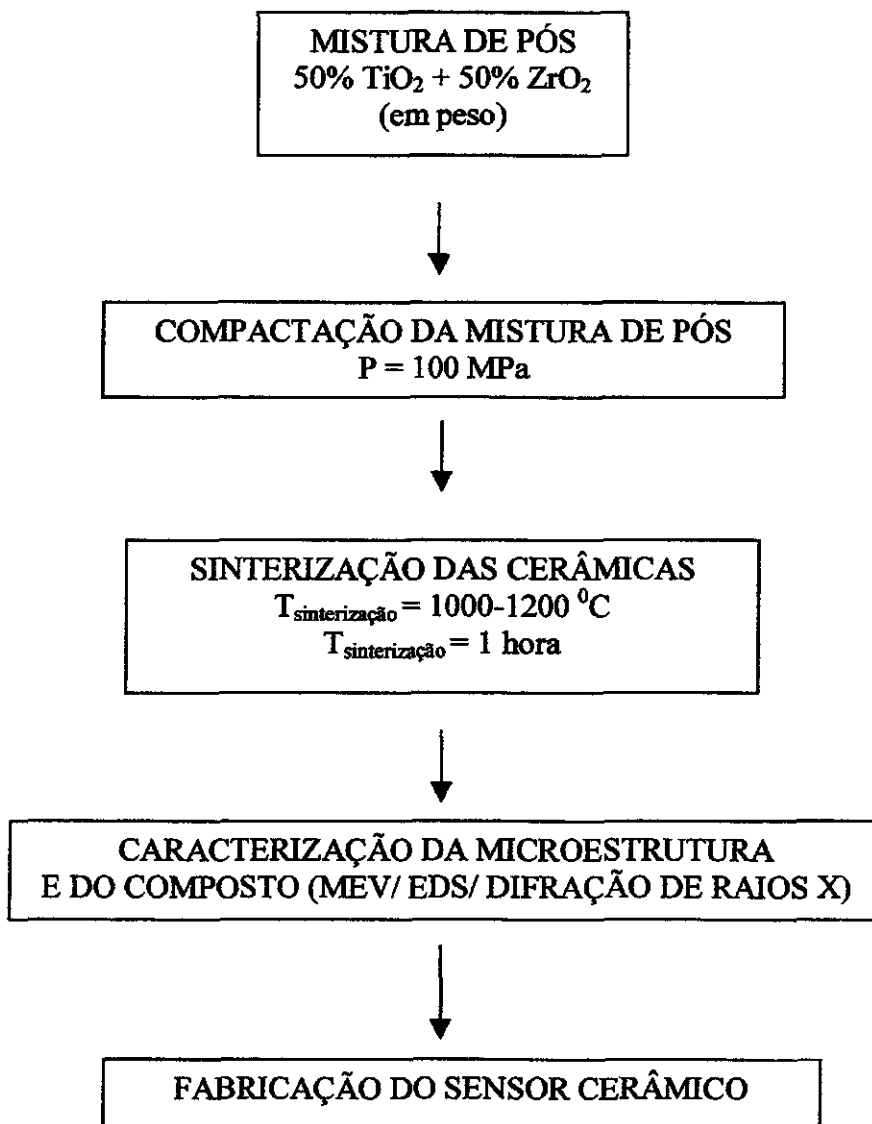


Figura 2. Fluxograma do processo de fabricação e caracterização das cerâmicas porosas

6.2.1. OBTENÇÃO DAS CERÂMICAS E DO SENSOR DE UMIDADE DE SOLO

Os elementos cerâmicos de ZrO₂-TiO₂ foram sintetizados a partir da mistura de 50% em mol de ZrO₂ e 50% em mol de TiO₂. Os pós foram misturados, em suspensão aquosa, em moinho centrífugo, marca Retsch, modelo S100. Após a mistura o material foi prensado uniaxialmente, 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 COMTEN INDUSTRIES, modelo 944KVC0100. As pastilhas foram sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C por aproximadamente 3 horas em forno tipo câmara, marca BRASIMET, modelo K150. Foi depositado uma camada de paládio nos dois lados da pastilha cerâmica, servindo como eletrodo para se criar o efeito capacitivo do sensor (Fig.3).

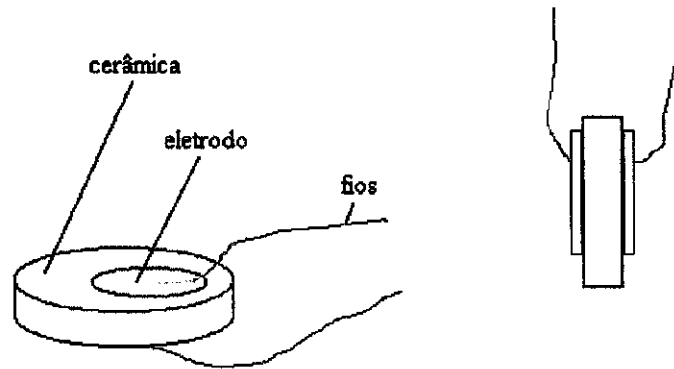
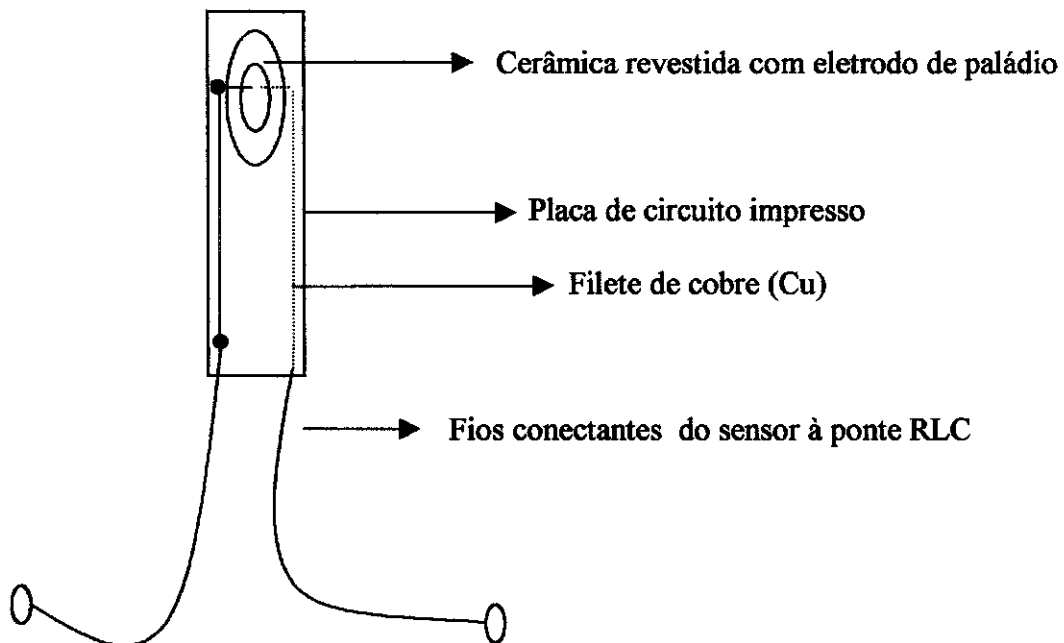


Figura 3. Pastilha cerâmica utilizada como sensor de umidade de solo

Na fase seguinte da sua obtenção, esta mesma cerâmica foi acoplada ao circuito impresso (Fig. 4) e introduzida no solo (Fig. 5).



Medidas do sensor:

- comprimento de 70 mm,
- largura de 15 mm,
- diâmetro da cerâmica 10mm

Figura 4. Esquematização do sensor de umidade feito neste trabalho

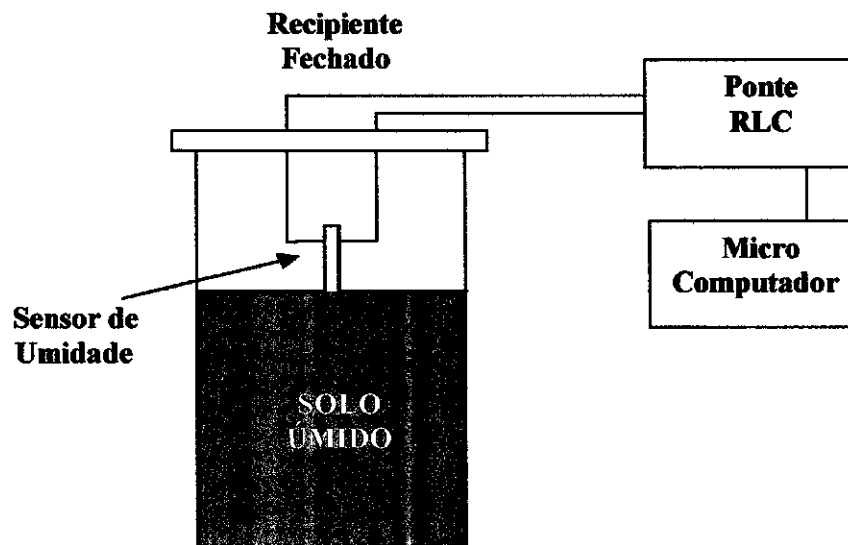


Figura 5. Dispositivo utilizado para a medida de umidade

Este circuito impresso de cobre (Cu) foi oxidado pela substância perclorato de ferro, deixando somente um filete do mesmo Cu, em uma das laterais de cada lado do sensor, para conduzir corrente elétrica, sem alteração, da cerâmica até os cabos, sendo estes conectados a ponte RLC (Fig. 6), que por sua vez, conectado ao terminal de computador, obtendo resultados de capacitância e resistência do sensor.

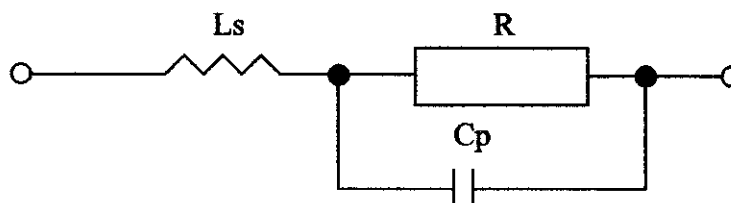


Figura 6. Configuração da ponte RLC, onde: L_s é indutância, R é a resistência e C_p é a capacitância do circuito

6.2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS

6.2.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Consiste na análise da topografia da superfície da amostra, com excelente resolução da imagem obtida [12]. 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 7 e 8 são mostrados desenhos esquemáticos do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) disponível no LAS/CTE/INPE.

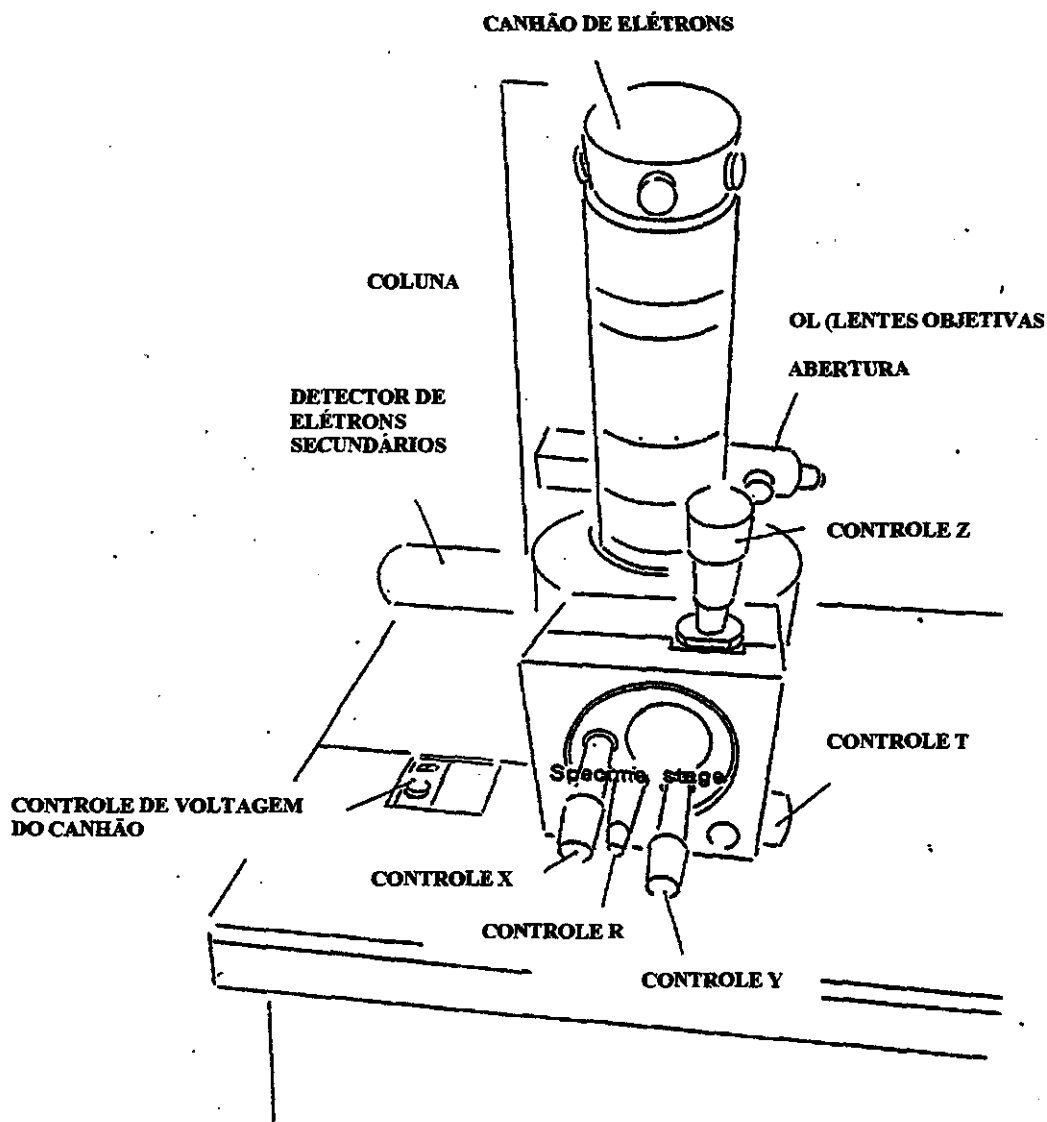


Figura 7. Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE

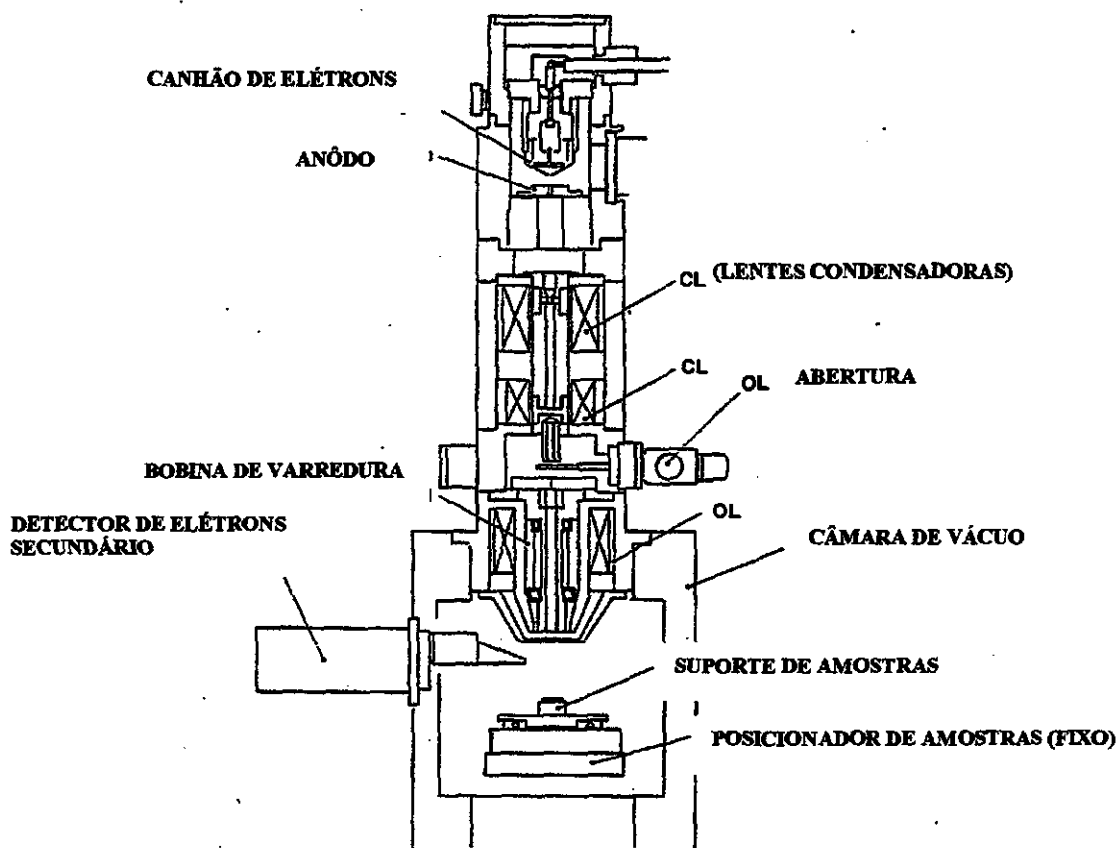


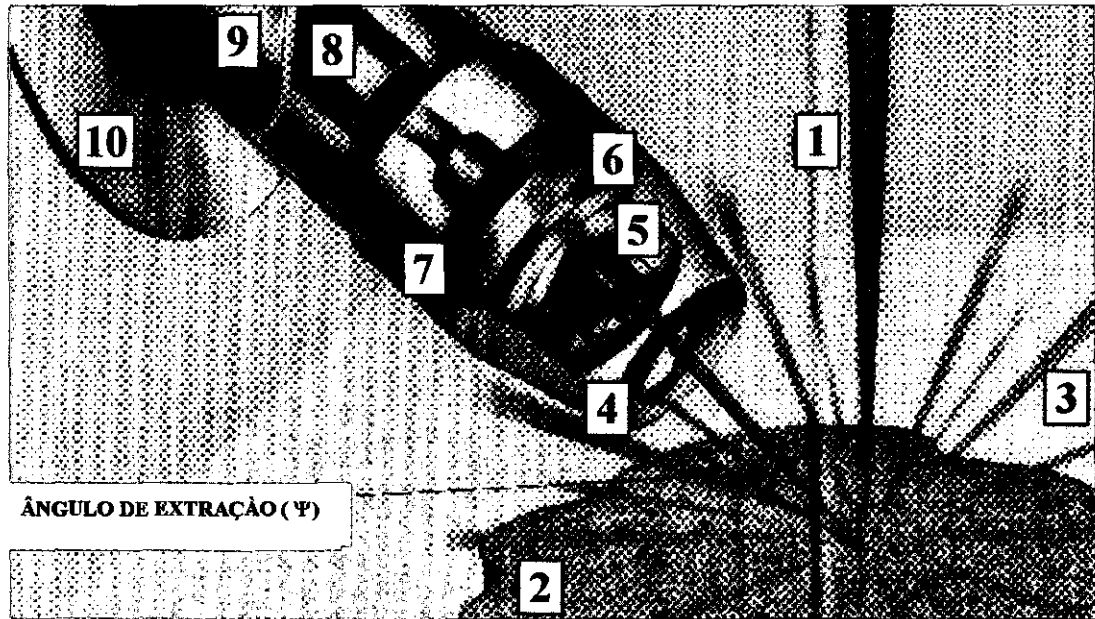
Figura 8. Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em operação no LAS/CTE

6.2.2.2. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

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

O sistema de detecção por EDS (Fig. 9), 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[12,13].

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 (Fig. 10).



$$\Psi = 25^\circ$$

- 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 9. Desenho esquemático do sistema EDS acoplado ao MEV

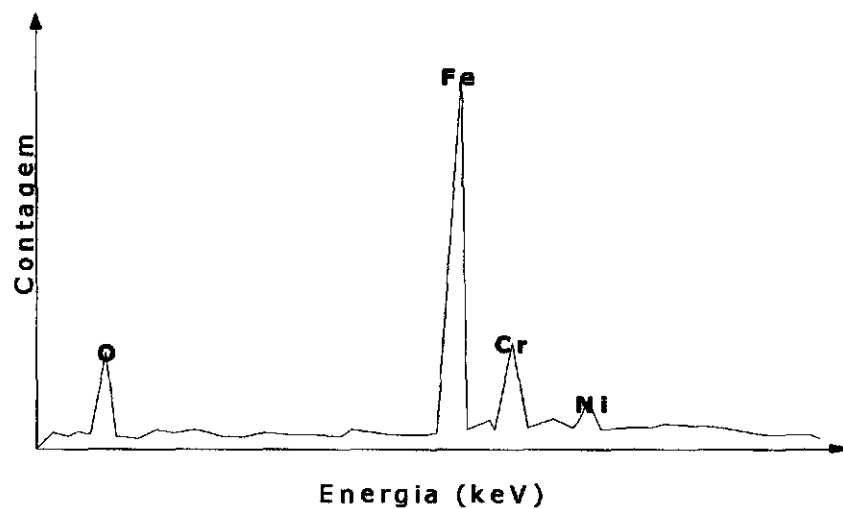


Figura 10. Curva espectral característica do aço inox austenítico 304

6.2.2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de difratogramas de difração de raios X permite a identificação de elementos dos compostos químicos e fases cristalográficas presentes em materiais cristalinos. 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[14,15]. Na Figura 11 é mostrada a geometria da difração de raios X utilizada por Bragg para demonstrar a Equação 1.

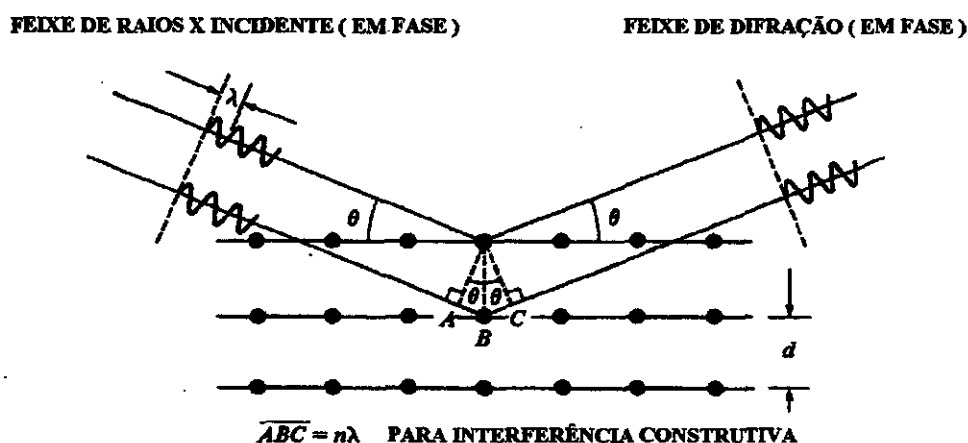


Figura 11. Geometria da difração de raios X [14]

Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

onde:

n - ordem de difração = 1

λ - comprimento de onda da radiação X (Ângstrom)

d - espaçamento entre planos cristalinos paralelos (Ângstrom)

θ - ângulo de difração

Na Figura 12 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.

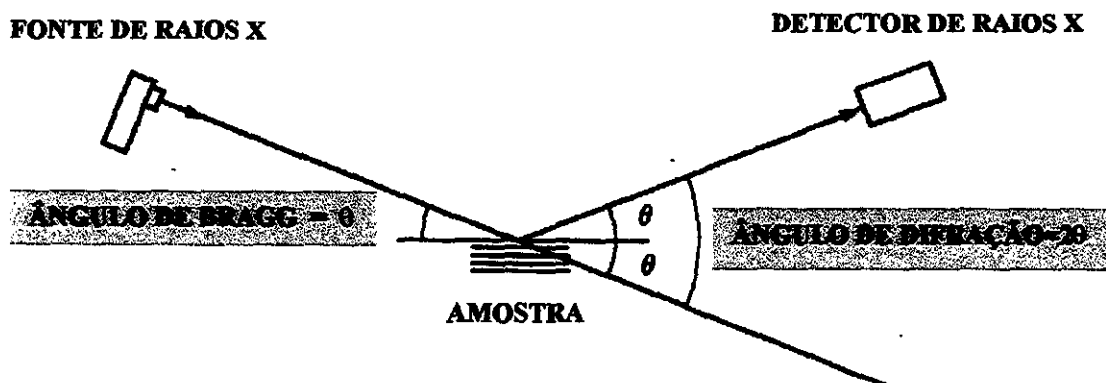


Figura 12. Relação entre o ângulo de Bragg (θ) e a medida experimental do ângulo de difração de raios X [14]

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 13 mostra um difratograma indexado que permite identificar o material como sendo alumínio.

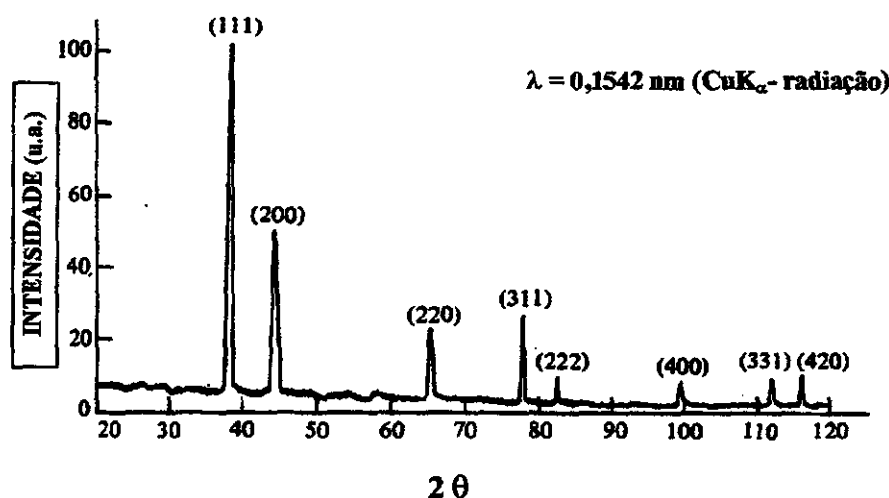


Figura 13. Difratograma de difração de raios X do alumínio puro [14]

6.2.2.4. TÉCNICAS DE POROSIMETRIA

A porosimetria de mercúrio [16,17] é uma técnica que permite observar a distribuição porosa em corpos sólidos [18]. 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 [19].

6.2.2.5. 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.

7. RESULTADOS

7.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS

7.1.1. ANÁLISE DE POROSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A distribuição de tamanhos de poros das cerâmicas sinterizadas foi analisada através da técnica de porosimetria de mercúrio. Os gráficos obtidos (Fig. 14) mostram a distribuição de tamanhos de poros em relação ao volume de mercúrio penetrado nas amostras em estudo.

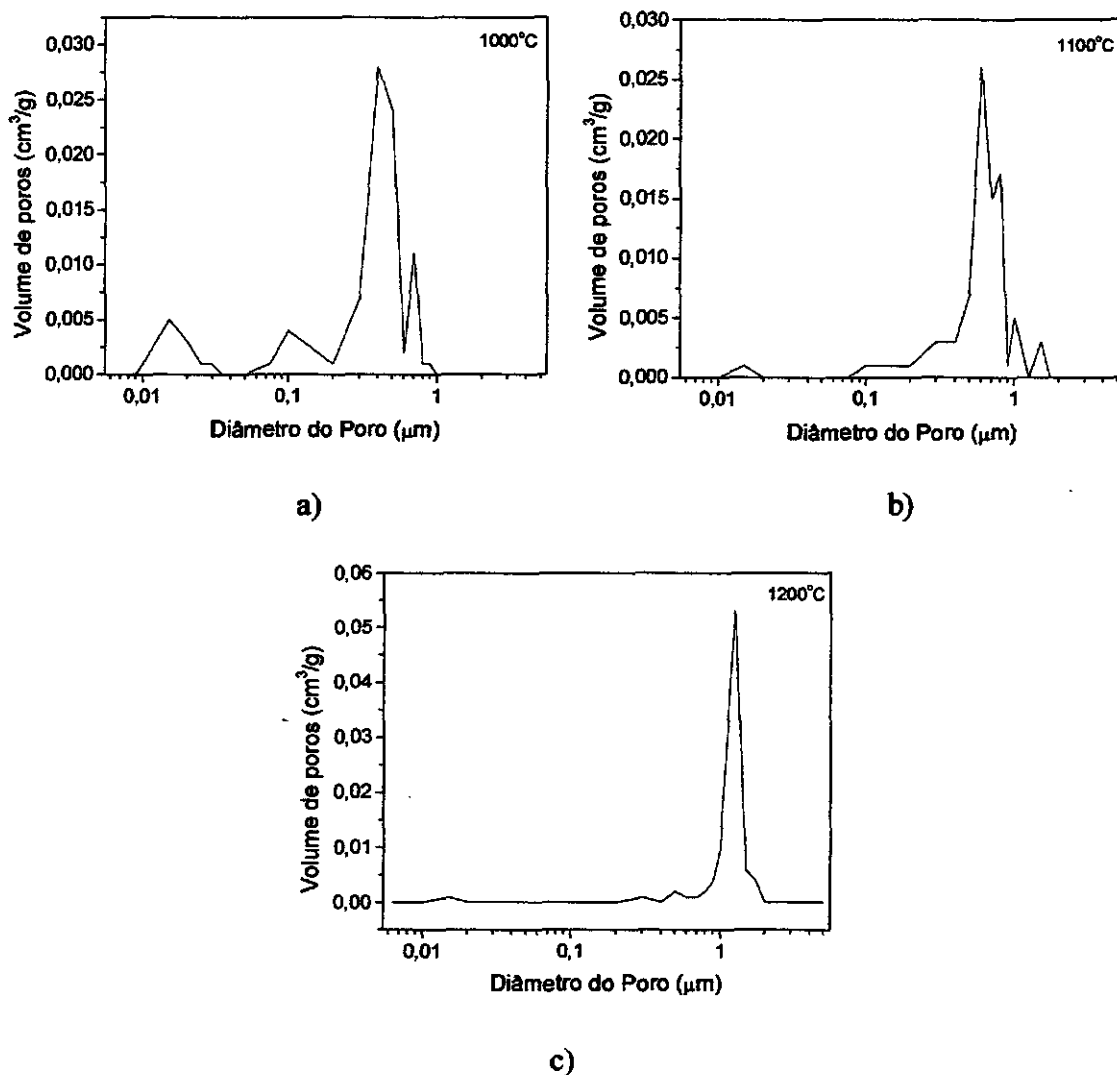


Figura 14. Curvas de distribuição de tamanhos de poros das cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas: a) 1000 °C, b) 1100 °C e c) 1200 °C

Na cerâmica sinterizada em 1000 °C os diâmetros de poros encontrados estão abaixo de 1 µm, sendo que o maior volume de poros situa-se na faixa entre 0,3 a 0,9 µm. Na cerâmica sinterizada em 1100 °C o volume medido de poros está na faixa entre 0,07 a 2 µm aproximadamente, sendo que o maior volume medido, assim como na cerâmica sinterizada em 1000 °C, também está na faixa entre 0,3 a 0,9 µm. A cerâmica sinterizada em 1200 °C praticamente apresenta poros distribuídos somente entre 0,9 e 2 µm.

Analisando os gráficos conjuntamente, observa-se que o volume de poros diminui com o aumento da temperatura de sinterização, ocorrendo também uma diminuição na faixa de distribuição dos diâmetros dos poros. Este comportamento é coerente, uma vez que aumentando-se a temperatura, a tendência é ocorrer uma maior aproximação das partículas e o preenchimento dos espaços vazios, reduzindo a quantidade e o diâmetro dos poros.

A curva da área específica superficial confirma os resultados obtidos na análise de porosidade das cerâmicas. No gráfico (Fig. 15), pode-se observar que o aumento da temperatura de sinterização está relacionada diretamente à diminuição da área específica, ou seja, a cerâmica torna-se mais densa e conseqüentemente com menor porosidade.

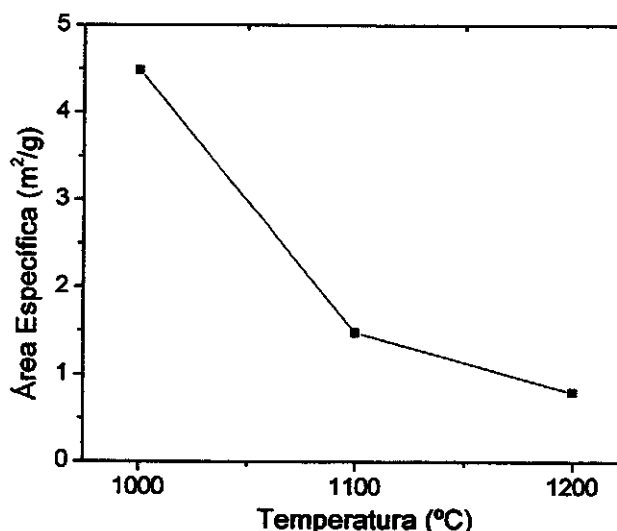


Figura 15. Curva da área específica superficial das cerâmicas sinterizadas

7.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

O MEV nos mostra uma análise topográfica da superfície da cerâmica sinterizada em 1100 °C e de sua superfície de fratura (Figuras 16 e 17). O objetivo desta análise foi observar a presença de macro e microporos, usando para isto aumentos de: 100×, 500×, 1000×, 2000×.

A Figura 16a), 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).

No caso da Figura 17, 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 da cerâmicas.

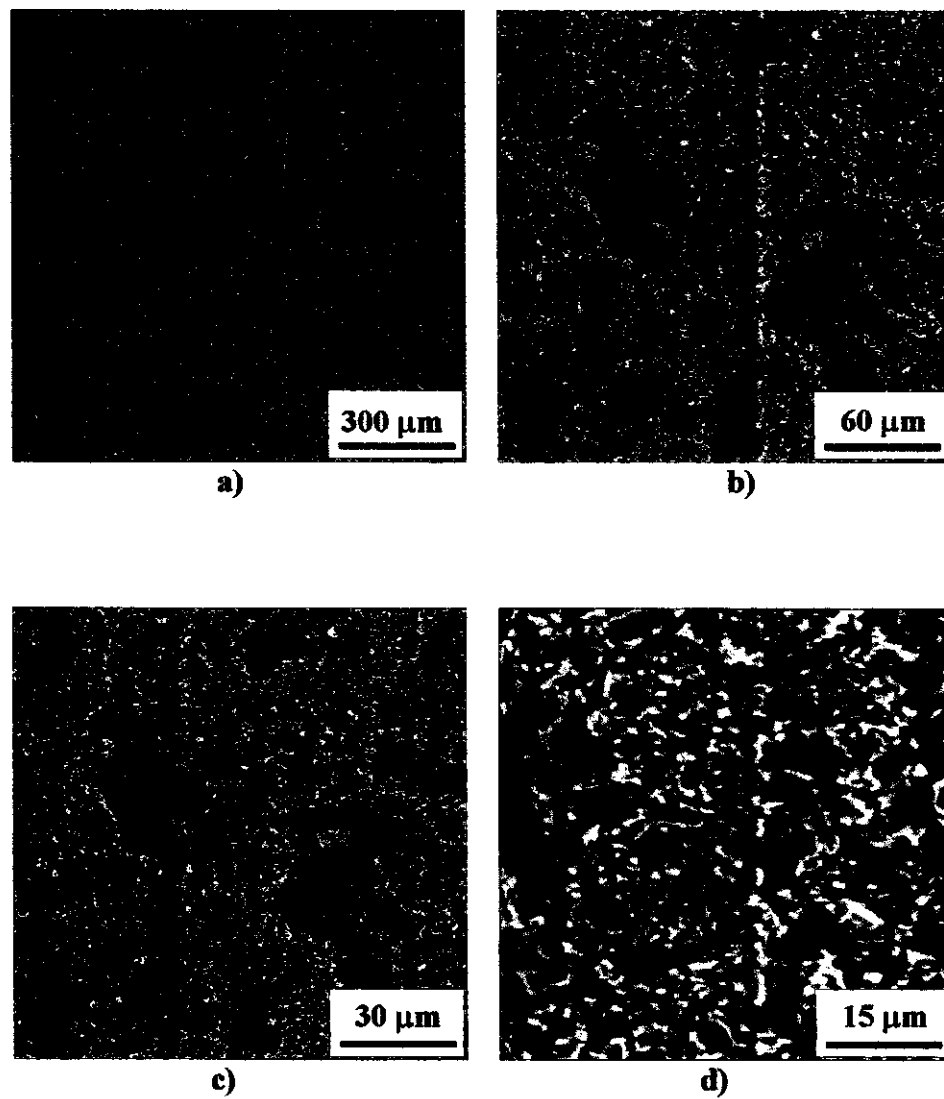


Figura 16. Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies das cerâmicas porosas analisadas em diferentes aumentos: a) 100×, b) 500×, c) 1000 × e d) 2000×

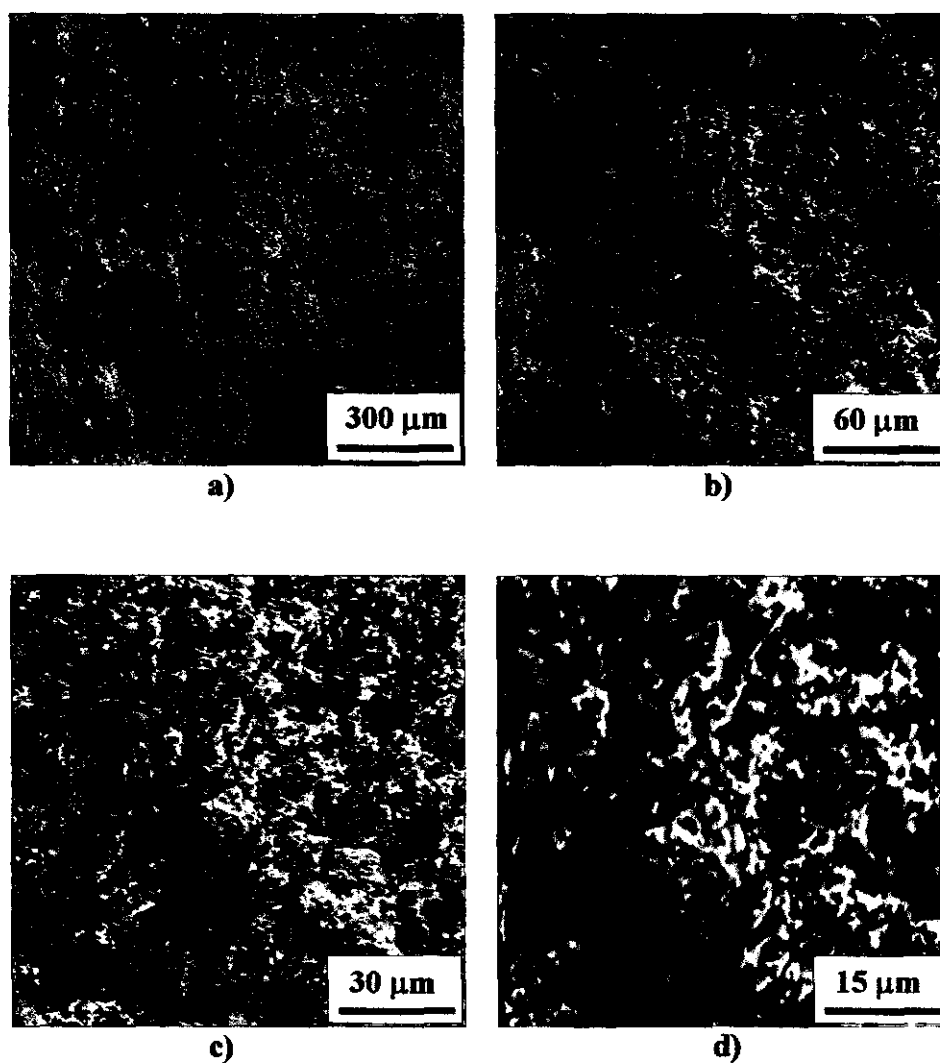


Figura 17. Fotomicrografias obtidas em MEV das superfícies de fratura das cerâmicas porosas analisadas em diferentes aumentos: a) 100×, b) 500×, c) 1000 × e d) 2000×

7.1.3. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA – EDS

O espectro de EDS resultante da análise de amostra de cerâmica de ZrO_2-TiO_2 é mostrado na Figura 18, onde pode ser observada a presença dos elementos químicos Si, Al, Au, Zr, Ti e O. O ouro é proveniente da camada condutora depositada, não fazendo parte da composição da cerâmica.

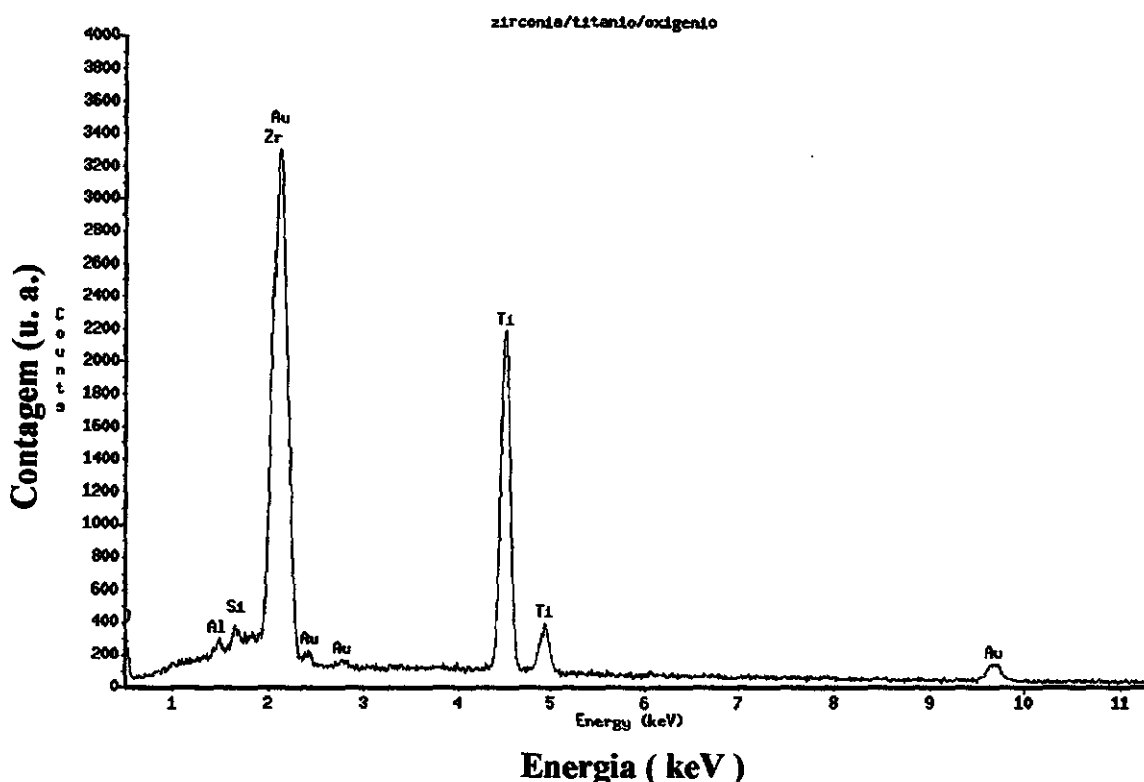


Figura 18. Espectro resultante da análise por EDS da imagem mostrada na figura 12a)

Nas Tabelas 4 e 5 são apresentados os resultados das análises por EDS da cerâmica proveniente da análise do espectro mostrado na Figura 18. Como pode ser observado os valores das quantidades dos óxidos de Zr e de Ti não correspondem às quantidades originalmente adicionadas para a fabricação desta cerâmica. Desta forma, este resultado não pode ser considerado quantitativo.

Tabela 4. Apresentação dos resultados da análise por EDS em porcentagem atômica

ELEMENTOS	PORCENTAGEM ATÔMICA (%)	PORCENTAGEM EM PESO (%)
Al - K	0,48	0,43 ± 0,06
Si - K	0,08	0,07 ± 0,06
Ti - K	24,04	37,92 ± 0,37
Zr - L	8,82	26,50 ± 0,75
O - K	66,59	35,08 S

Tabela 5. Apresentação dos resultados da análise por EDS em porcentagem dos compostos na forma de óxidos

COMPOSTO	PORCENTAGEM EM PESO (%)
Al ₂ O ₃	0,81
Si O ₂	0,15
Ti O ₂	63,24
Zr O ₂	35,80

7.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Considerando ainda a mesma cerâmica, foi feito um teste de difração de raios X, cujo difratograma (Fig. 19) permitiu identificar os compostos presentes, obtendo-se ZrO₂ e TiO₂.

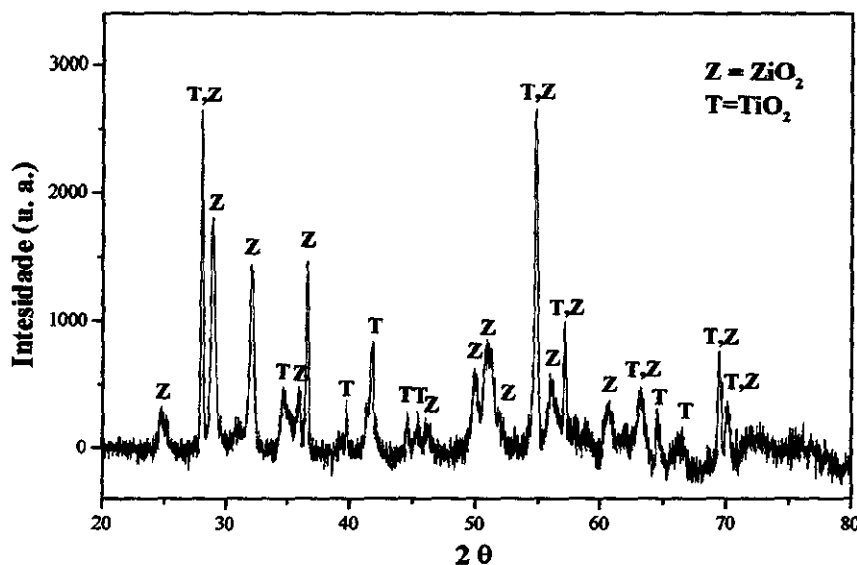


Figura 19. Difratograma de raios X da cerâmica analisada

7.2. CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA ZrO₂-TiO₂ COMO SENSORAS DE UMIDADE DE SOLO

Na medida de impedância no solo A para o elemento sensor de ZrO₂-TiO₂ sinterizado nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, mostrada na Figura 20 a), verificamos que os elementos sensores são sensíveis à umidade, entretanto podemos notar que as curvas não são linearizáveis.

Na medida de capacitância no solo A, mostrada na Figura 20 b), podemos notar que somente no elemento sensor sinterizado na temperatura de 1200 °C a curva é linearizável. Comparando as respostas do elemento sensor com as curvas de distribuição de diâmetro de

poros e área específica, mostradas nas Figuras 14 e 15, nota-se uma tendência de melhora na sensibilidade do elemento sensor com menor faixa de distribuição de diâmetro de poros e com uma área específica menor.

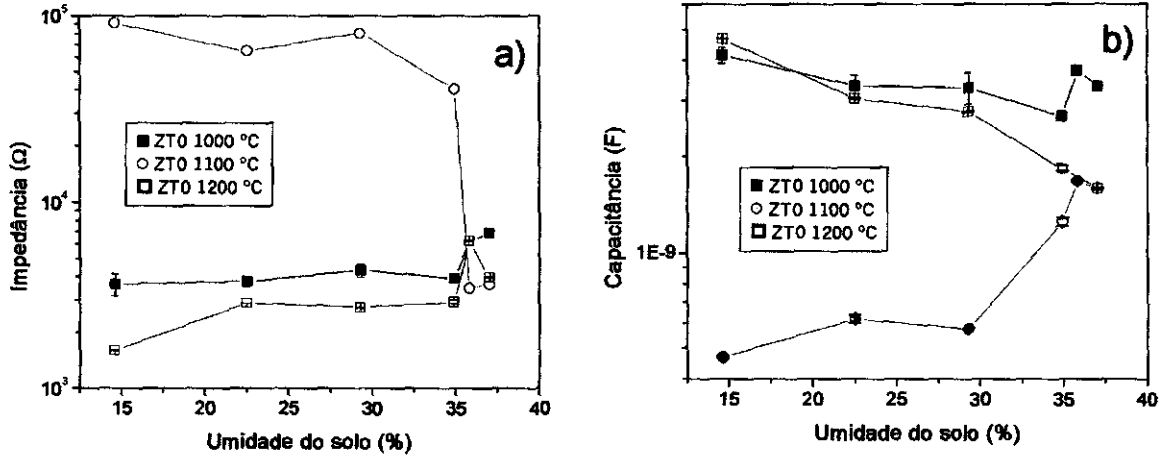


Figura 20. Curvas de medidas de (a) impedância e (b) capacitância para o solo A para os elementos sensores de ZrO_2-TiO_2

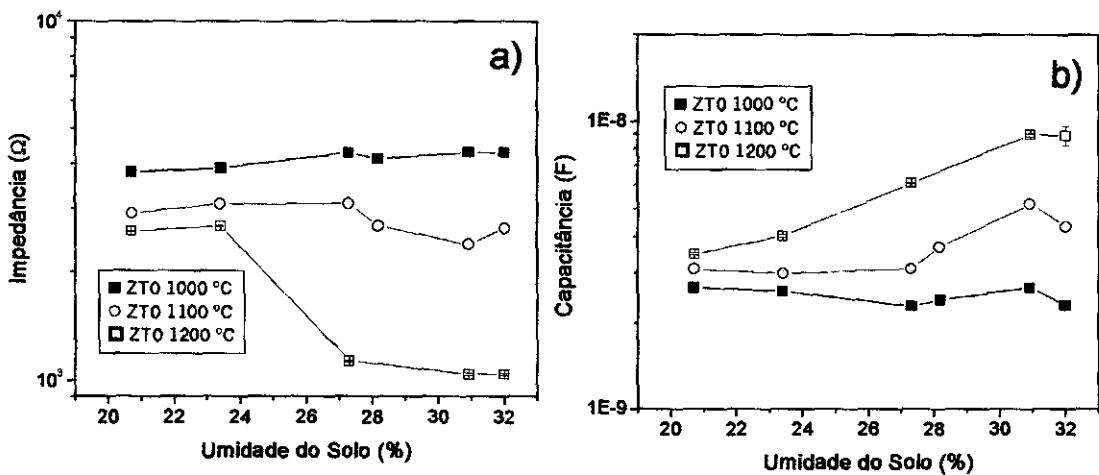


Figura 21. Curvas de medidas de (a) impedância e (b) capacitância para o solo B para os elementos sensores de ZrO_2-TiO_2

Na medida de impedância no solo B para o elemento sensor de ZrO_2-TiO_2 sinterizados nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, mostrada na Figura 21 a), verificamos que os elementos sensores são sensíveis à umidade, onde podemos notar que a curva do elemento sensor sinterizado na temperatura de 1000 °C é linearizável. Observando este gráfico podemos notar que há um certo comportamento das curvas em tender para uma curva linearizável. Este comportamento pode ser explicado pelas curvas de distribuição de diâmetro de poros e área específica mostrados nas Figuras 14 e 15, onde, em termos de impedância, o elemento sensor deve ter uma faixa maior de distribuição de diâmetro de poros e uma área específica maior.

Na medida de capacitância no solo B para o elemento sensor de ZrO_2-TiO_2 , mostrada na Figura 21 b), podemos notar que somente no elemento sensor sinterizado na temperatura de 1200 °C a curva é linearizável. Observando este gráfico podemos notar que há certo comportamento das curvas em tender para uma curva linearizável. Este comportamento pode ser explicado pelas curvas de distribuição de diâmetro de poros e área específica mostrados

nas Figuras 14 e 15, onde, em termos de capacitância, o elemento sensor deve ter uma faixa menor de distribuição de diâmetro de poros e uma área específica menor.

8. CONCLUSÃO

Neste relatório foram apresentados os resultados de análise de porosidade, área superficial específica, microscopia eletrônica de varredura, análise por espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios X e medidas de impedância e capacitância para as amostras cerâmicas de ZrO_2-TiO_2 sinterizada nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C.

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.

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 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.

Os resultados obtidos através das medidas de impedância e capacitância mostraram que o elemento sensor é sensível a variação da umidade do solo.

Serão necessárias novas medidas de caracterização para comprovar a real eficiência do elemento sensor de ZrO_2-TiO_2 no monitoramento da variação da umidade do solo. Tais medidas serão realizadas em amostras cerâmicas com características diferentes das amostras usadas nesta primeira etapa. Essas características referem-se a temperatura de sinterização e dopagem da cerâmica de ZrO_2-TiO_2 .

AGRADECIMENTOS

À Prof.^ª Dr.^ª Maria do Carmo de Andrade Nono pela orientação e incentivo

Ao M.Sc. Carlos Kuranaga pelas sugestões, discussões e pelo fornecimento da cerâmica ZrO_2-TiO_2 utilizada neste trabalho.

Ao M.Sc. Sergio Luiz Mineiro e ao M.Sc. Rogério de Almeida Vieira pela cooperação, companheirismo e amizade cultivada.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Centro de Tecnologias Especiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE), em especial ao Prof. Dr. Marcos Dias da Silva, por ter disponibilizado a infra-estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de estudo oferecida durante a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KURANAGA, C. - Relatório Final de Atividades de Bolsa PCI/CNPq- INPE, São José dos Campos, SP, 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 CaTiO₃ 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