

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
EM
ENGENHARIA ELÉTRICA

1210001089



Nº 23

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PZT/PU
PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR PARA
MEDIDA DE UMIDADE DE SOLO
ALUNO: SÉRGIO HENRIQUE FERNANDES
ORIENTADOR: WALTER KATSUMI SAKAMOTO

Te.1089

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PZT/PU PARA O
DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR PARA UMIDADE DE SOLO**

1210001089



DISSERTAÇÃO APRESENTADA À
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA
SOLTEIRA - UNESP PARA A OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA ELÉTRICA.

CANDIDATO: SERGIO HENRIQUE FERNANDES

ORIENTADOR: WALTER KATSUMI SAKAMOTO

JULHO DE 1998

Proc. 054/99-URD 99

UNESP - "CAMPUS" DE ILHA SOLTEIRA SERVIÇO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA <i>10/9/99</i>	DATA DE TOMBAMENTO <i>30/9/99</i>
REGISTRAL: <i>1089</i>	TOMBO <i>1089</i>
ADQUIÇÃO <i>Doacão R\$ 1000 Autor</i>	CLASSIFICAÇÃO <i>F303p</i>

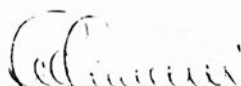
3040 104



**“PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PZT/PU
PARA O DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR PARA MEDIDA DE
UMIDADE DE SOLO”**

Sérgio Henrique Fernandes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA – UNESP – COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA (ME).

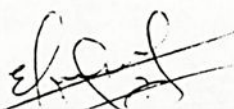


Carlos Roberto Minussi - Coordenador

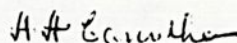
COMISSÃO EXAMINADORA:



Walter Katsumi Sakamoto - Orientador



Elson Longo da Silva



Aparecido Augusto de Carvalho

Ilha Solteira – SP, julho de 1998



Primeiramente, agradeço à "Deus" pela capacidade, ajuda, pelas realizações e as oportunidades que me foram dadas.

No Limite do Eterno a Vida é a Persistência da Memória.

Carl Sagan

Dedico este trabalho à minha esposa Arlete e ao meu filho Arthur.



AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Walter Katsumi Sakamoto pela orientação, pela grande ajuda durante todo o desenvolvimento deste trabalho e pela confiança depositada em mim.

À minha esposa Arlete Perini pelo amor, compreensão, companherismo, dedicação, estrutura emocional e ajuda na realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. José Antonio Malmonge , pela grande ajuda durante todo o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

À prof^ª. Dr^ª. Darcy H. Fujii Kanda, pela ajuda, discussões e amizade.

Aos professores Luiz F. Malmonge, Dante L. Chinaglia, Hermes A. Aquino e Cláudio L. Carvalho pela ajuda, discussões e pelo amigável ambiente de trabalho.

Aos técnicos, Erlon B. Nogueira e Mário Carneiro, pelos serviços prestado e amizade.

Às secretárias, Nancy Vilela e Lucimara, pelos serviços prestados e amizade.

Ao coordenador do curso de Pós Graduação em Eng. Elétrica prof. Dr. Nobuo Oki pela discussões, participação e ajuda.

A todos professores do Departamento de Engenharia Elétrica da Faculdade de Ilha Solteira, pelas disciplinas ministradas, esclarecimentos e discussões e pelo amigável ambiente de estudo.

Ao Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, principalmente ao grupo de polímeros, que permitiram a realização desse trabalho.

A todos os amigos e colegas pelo amigável ambiente de trabalho.

À FAPESP e Fundação do Banco do Brasil (FBB) pelo apoio financeiro.

Em particular à FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado.



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO-1 CONCEITOS BÁSICOS DO EFEITO DE PIEZOELETRICIDADE ..	3
1.1 DIELÉTRICO E TIPOS DE POLARIZAÇÃO	3
1.2 PIEZOELETRICIDADE.....	5
1.3 CRISTAIS INORGÂNICOS	6
1.4 POLÍMEROS SINTÉTICOS.....	7
1.5 DEFINIÇÕES BÁSICAS DA PIEZOELETRICIDADE	8
1.6 TÉCNICAS DE MEDIDAS	15
1.7 APLICAÇÕES	16
CAPÍTULO-2 TÉCNICAS DE MEDIDAS E DETERMINAÇÃO DE CURVAS DE	
RETENÇÃO DE UMIDADE DE SOLOS	19
2.1 INTRODUÇÃO.....	19
2.2 CONCEITO DE POTENCIAL TOTAL DA ÁGUA	20
2.3 POTENCIAL TOTAL DA ÁGUA DO SOLO	23
2.4 COMPONENTE DE PRESSÃO.....	25
2.5 COMPONENTE GRAVITACIONAL	27
2.6 COMPONENTE OSMÓTICA.....	27
2.7 COMPONENTE MATRICIAL.....	28
2.8 MEDIDAS DO POTENCIAL DA ÁGUA NO SOLO	32



2.9	TENSIÔMETRO	33
2.9.1	<i>Funcionamento do Tensiômetro</i>	34
CAPÍTULO-3 MATERIAIS E MÉTODOS		36
3.1	EXPERIMENTAL	36
3.2	PREPARO DAS AMOSTRAS	37
3.3	CÂMARA DE POLARIZAÇÃO	39
CAPÍTULO-4 TÉCNICAS E SISTEMAS DE MEDIDAS E CONCEITOS		
TEÓRICOS		42
4.1	ELETROMETRO DIFERENCIAL	42
4.2	MEDIDAS DO COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO TRANSVERSAL D_{31}	45
4.3	MEDIDAS DO COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO LONGITUDINAL D_{33}	47
4.4	MEDIDAS DA CONSTANTE E FATOR DE PERDA DIELÉTRICA	48
4.4.1	<i>Dielétricos e Perdas Dielétricas</i>	48
4.4.2	<i>A Polarização do Dielétrico e a Constante Dielétrica</i>	49
4.4.3	<i>Sistemas de Medidas</i>	51
4.4.4	<i>Cálculos da Constante Dielétrica</i>	52
CAPÍTULO-5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS		53
5.1	MEDIDAS DO COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO D_{31}	54
5.2	MEDIDAS DO COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO D_{33}	56
5.3	MEDIDAS DA CONSTANTE E FATOR DE PERDAS DIELÉTRICAS	58
5.4	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	66
5.5	RESULTADOS DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE PU, PU/PZT E PZT	68
5.6	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	72
CAPÍTULO-6 MEDIDAS DO SINAL ELÉTRICO DO SENSOR RELATIVO A		
VARIAÇÃO DE PRESSÃO		75
6.1	SISTEMA DE EXCITAÇÃO DO SENSOR PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO DIRETO COM TRANSDUTOR ELETROMAGNÉTICO	75
6.2	SISTEMA DE EXCITAÇÃO DO SENSOR PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO COM ACOPLAMENTO ELETROMECHANICO	78



6.3 SISTEMA DE EXCITAÇÃO DO SENSOR PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO SEM ACOPLAMENTO ELETROMECHANICO	82
6.4 TESTES EM CAMPO	86
6.5 SENSIBILIDADE DO SISTEMA	91
CAPÍTULO-7	93
7.1 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	93
7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
7.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95



Lista de Figuras

FIGURA 1- DEFINIÇÃO DOS COEFICIENTES ELÉTRICOS DE ELASTICIDADE E DE PIEZOELETRICIDADE	11
FIGURA 2- EXEMPLOS DAS POLARIZAÇÕES POSITIVAS QUE RESULTAM DAS FORÇAS POSITIVAS	13
FIGURA 3- AUMENTO DO COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO DE TENSÃO TRANSVERSAL EM FUNÇÃO DAS MELHORIAS DE TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO EM RELAÇÃO AS ÚLTIMAS DÉCADAS	17
FIGURA 4- DEFINIÇÃO DE POTENCIAL DA ÁGUA DO SOLO	24
FIGURA 5- ESQUEMA DE BARRAGEM.....	26
FIGURA 6- CURVAS CARACTERÍSTICAS DE UMIDADE DE SOLOS.....	29
FIGURA 7- HISTERESE DA CURVA DE RETENÇÃO	30
FIGURA 8- TENSÍOMETRO	33
FIGURA 9- ESQUEMA DE BLOCOS DO PREPARO DAS AMOSTRAS	38
FIGURA 10- ARRANJO ESQUEMÁTICO DA CÂMARA.....	39
FIGURA 11- BASE DA CÂMARA	40
FIGURA 12- CÚPULA DA CÂMARA	40
FIGURA 13- PRINCÍPIO DO MÉTODO NULO APLICADO ÀS MEDIDAS DOS COEFICIENTES DA PIEZOELETRICIDADE	43
FIGURA 14- O MÉTODO NULO UTILIZANDO FORÇAS SENOIDAIS A FREQUÊNCIA ω	44
FIGURA 15- SISTEMA DA APLICAÇÃO DA DEFORMAÇÃO NO COMPÓSITO PARA A MEDIDA DO COEFICIENTE D_{31}	46
FIGURA 16- SISTEMA DE MEDIDA DO COEFICIENTE LONGITUDINAL D_{33}	47
FIGURA 17- ESQUEMA PRINCIPAL DO SISTEMA DE MEDIDA TSC	52
FIGURA 18- COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO D_{31} EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO. CAMPO DE POLARIZAÇÃO 10MV/M.	55
FIGURA 19- COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO D_{31} EM FUNÇÃO DO CAMPO DE POLARIZAÇÃO. TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO 383K.	56
FIGURA 20- COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO D_{33} EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO. CAMPO DE POLARIZAÇÃO 10MV/M.	57



FIGURA 21- COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO D_{33} EM FUNÇÃO DO CAMPO DE POLARIZAÇÃO. TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO 383K.	58
FIGURA 22- MEDIDA DA CONSTANTE DIELÉTRICA RELATIVA DO FILME DE COMPÓSITO PZT/PU NA PROPORÇÃO 66,7/33,3 (% PESO).	59
FIGURA 23- MEDIDA DA CONSTANTE DIELÉTRICA RELATIVA DO FILME DE COMPÓSITO PZT/PU NA PROPORÇÃO 80/20 (% PESO).	60
FIGURA 24- MEDIDA DA CONSTANTE DIELÉTRICA RELATIVA DO POLIURETANO PU.....	60
FIGURA 25- MEDIDA DA CONSTANTE DIELÉTRICA RELATIVA DA CERÂMICA PZT.....	61
FIGURA 26- MEDIDA DA CONSTANTE DIELÉTRICA RELATIVA EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE PZT NO COMPÓSITO PARA VÁRIAS FREQUÊNCIAS.....	62
FIGURA 27- MEDIDA DA PERDA DIELÉTRICA DO FILME DE COMPÓSITO PZT/ PU NA PROPORÇÃO 66,7/33,3 (% PESO).....	63
FIGURA 28- MEDIDA DA PERDA DIELÉTRICA RELATIVA DO FILME DE COMPÓSITO PZT/PU NA PROPORÇÃO 80/20 (% PESO).....	64
FIGURA 29- MEDIDA DA PERDA DIELÉTRICA RELATIVA DO FILME DE POLIURETANO PU.....	64
FIGURA 30- MEDIDA DA PERDA DIELÉTRICA RELATIVA DA CERÂMICA PZT.	65
FIGURA 31- MEV PZT/PU : 71,4/28,6 (PESO), AMPLIAÇÃO 500X.....	67
FIGURA 32- MEV PZT/PU : 71,4/28,6 (PESO), AMPLIAÇÃO DE 2000X.....	67
FIGURA 33- MEV PZT/PU : 71,4/28,6 (PESO), AMPLIAÇÃO 5000X.....	68
FIGURA 34- ESPECTRO NO INFRAVERMELHO POR TRANSMISSÃO DO POLIURETANO....	69
FIGURA-35. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA DO POLIURETANO.....	69
FIGURA 36- ESPECTRO NO INFRAVERMELHO POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA DO POLIURETANO ADICIONADO AO PZT.....	70
FIGURA 37- ESPECTRO NO INFRAVERMELHO POR TRANSMISSÃO DO PZT COM PASTILHA DE KBR.	70
FIGURA 38- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO FILME DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA.	72
FIGURA 39- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO FILME DE COMPÓSITO PZT/PU: 80/20 EM PESO.	73
FIGURA 40- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PÓ FINO DE CERÂMICA PZT.	74
FIGURA 41- CÉLULA ESPECIAL CONTENDO SENSOR COMO DIAFRAGMA.....	76
FIGURA 42- SIMULAÇÃO DE UM TENSÍOMETRO, PARA AS MEDIDAS RELATIVAS A TRANSDUÇÃO PIEZOELÉTRICA DO SENSOR EM RELAÇÃO A VARIAÇÃO DE PRESSÃO NO	



SISTEMA DE EXCITAÇÃO DO SENSOR PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO DIRETO COM TRANSDUTOR ELETROMAGNÉTICO.	77
FIGURA 43- RESPOSTA ELÉTRICA DO SENSOR PIEZOELÉTRICO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE PRESSÃO IMPLEMENTADO NO SISTEMA DE EXCITAÇÃO PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO DIRETO COM TRANSDUTOR ELETROMAGNÉTICO. TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO 363K E CAMPO DE POLARIZAÇÃO 10^6 V/M.....	78
FIGURA 44- VISTA GERAL DO SENSOR (COMPÓSITO) UTILIZANDO NO SISTEMA DE EXCITAÇÃO PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO COM ACOPLAMENTO ELETROMECHANICO.....	79
FIGURA 45- CONJUNTO DE CÉLULAS ESPECIAIS E ACESSÓRIOS UTILIZADO NO SISTEMA DE EXCITAÇÃO DO SENSOR PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO COM ACOPLAMENTO ELETROMECHANICO.....	80
FIGURA 46- SIMULAÇÃO DE UM TENSÍOMETRO, PARA AS MEDIDAS RELATIVAS A TRANSDUÇÃO PIEZOELÉTRICA DO SENSOR EM RELAÇÃO A VARIAÇÃO DE PRESSÃO NO SISTEMA DE EXCITAÇÃO DO SENSOR PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO COM ACOPLAMENTO ELETROMECHANICO.	81
FIGURA 47- RESPOSTA ELÉTRICA DO SENSOR PIEZOELÉTRICO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE PRESSÃO IMPLEMENTADO NO SISTEMA DE EXCITAÇÃO PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO COM ACOPLAMENTO ELETROMECHANICO. TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO 363K E CAMPO DE POLARIZAÇÃO 10^6 V/M.....	82
FIGURA 48- CÉLULA ESPECIAL COM SEUS SEGMENTOS UTILIZADO NO SISTEMA DE EXCITAÇÃO DO SENSOR PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO SEM ACOPLAMENTO...	83
FIGURA 49- SIMULAÇÃO DE UM TENSÍOMETRO, PARA AS MEDIDAS RELATIVAS A TRANSDUÇÃO PIEZOELÉTRICA DO SENSOR EM RELAÇÃO A VARIAÇÃO DE PRESSÃO NO SISTEMA DE EXCITAÇÃO DO SENSOR PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO SEM ACOPLAMENTO ELETROMECHANICO.	84
FIGURA 50- FORMA REPRESENTATIVA DE ONDA SENOIDAL UTILIZADA NOS SISTEMAS DE IMPLEMENTAÇÃO DO SENSOR.....	84
FIGURA 51- FORMA REPRESENTATIVA DE ONDA QUADRADA UTILIZADA NOS SISTEMAS DE IMPLEMENTAÇÃO DO SENSOR.	85
FIGURA 52- RESPOSTA ELÉTRICA DO SENSOR PIEZOELÉTRICO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE PRESSÃO IMPLEMENTADO NO SISTEMA DE EXCITAÇÃO PELO EFEITO PIEZOELÉTRICO INVERSO SEM ACOPLAMENTO ELETROMECHANICO. TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO 363K E CAMPO DE POLARIZAÇÃO 10^6 V/M.....	85



FIGURA 55- IMPLEMENTAÇÃO DO SENSOR PIEZOELÉTRICO NO TENSÍOMETRO PARA MEDIDA DA UMIDADE DO SOLO.	87
FIGURA 56- CURVA CARACTERÍSTICA DA RESPOSTA DO SINAL ELÉTRICO DO SENSOR PIEZOELÉTRICO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE PRESSÃO DO TENSÍOMETRO EM FUNCIONAMENTO.	88
FIGURA 57- CURVA CARACTERÍSTICA DE RETENÇÃO DE UMIDADE DO SOLO TESTE ESTIMADA EXPERIMENTALMENTE E FORNECIDA PELO DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA DA UNESP DA CIDADE DE ILHA SOLTEIRA.	90
FIGURA 58- CURVA DE RETENÇÃO DE UMIDADE DO SOLO TESTE ESTIMADA EXPERIMENTALMENTE COM O SENSOR PIEZOELÉTRICO IMPLEMENTADO NO TENSÍOMETRO.	91
FIGURA 53- ESQUEMA DE BLOCOS DO SISTEMA FINAL UTILIZADO NA IMPLEMENTAÇÃO DO SENSOR PIEZOELÉTRICO PARA A MEDIDA DA UMIDADE DO SOLO.	92
FIGURA 54- CIRCUITO ELETRÔNICO ELABORADO PARA O SISTEMA FINAL UTILIZADO NA IMPLEMENTAÇÃO DO SENSOR PIEZOELÉTRICO PARA A MEDIDA DA UMIDADE DO SOLO.	92



Lista de Tabelas

TABELA 1- DEFINIÇÕES DAS CONSTANTES PIEZOELÉTRICAS	14
TABELA 2- COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E PIEZOELÉTRICAS DOS MATERIAIS.....	16
TABELA 3- APRESENTAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS POLÍMEROS E COMPÓSITOS COM SEUS RESPECTIVOS MODOS VIBRACIONAIS E FREQUÊNCIAS.....	70
TABELA 4- VALORES DA UMIDADE VOLUMÉTRICA DO SOLO TESTE PARA DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	88
TABELA 5- PARÂMETROS DE SOLO UTILIZADO PARA AJUSTAR A CURVA DE RETENÇÃO DE UMIDADE DO SOLO TESTE.....	88



Resumo

Compósitos de polímero/cerâmica usando poliuretano derivado do óleo de mamona (PU) como matriz e Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), como pó cerâmico, foram preparados na forma de filmes finos pelo método "spin coating". A amostra foi polarizada com campo elétrico apropriado e sua atividade piezoelétrica foi observada em função da quantidade de cerâmica, tempo de polarização e temperatura de polarização.

Os coeficientes piezoelétricos d_{31} (transversal) e d_{33} (longitudinal) mostram que este compósito pode ser usado como sensor de pressão. Usando a propriedade piezoelétrica do compósito, resposta elétrica a uma variação de pressão, foi construído um sistema de detecção para, em substituição ao manômetro, medir a umidade do solo.



Abstract

Composites polymer/ceramic using polyurethane based on castor oil (PU) as matrix and Lead Zirconate Titanate (PZT) as ceramic powder were prepared in the thin films form by spin-coating method. The sample was poled by appropriated electric field and its piezoelectric activity were observed as a function of ceramic contents, time of polarization, field and temperature of polarization.

The d_{31} (transversal) and d_{33} (longitudinal) piezoelectric coefficients show that this composite can be used as sensor of pressure. Using the piezoelectric property of the composite, electrical response due the pressure variation, a detection system was made up, to substitute the manometer, to measure the soil humidity.



Introdução

Os compósitos ferroelétricos tem atraído grande interesse, de vários pesquisadores, por oferecerem vantagens nas aplicações piezoelétricas. Características como baixa densidade, resistência a choque mecânico e flexibilidade, fazem dos compósitos uma boa alternativa às cerâmicas nas aplicações como sensores, embora seus coeficientes piezoelétricos sejam relativamente menores. Em geral estes compósitos utilizam cerâmica PZT que apresenta forte piezoelectricidade em composições de solução sólida de PbTiO_3 . PbZrO_3 (Titanato Zirconato de Chumbo)^[1].

Neste trabalho, mostrou-se que o compósito poliuretano derivado do óleo de mamona/cerâmica de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) apresenta propriedades piezoelétricas.

Por este motivo é que se propõe caracterizar eletricamente um novo compósito de polímero/cerâmica. A utilização do poliuretano de origem vegetal, mais precisamente o óleo de mamona como matriz polimérica, teve como motivação as várias possibilidades de aplicações tecnológicas deste material, que oferece novas oportunidades de aplicação não realizáveis com cristais piezoelétricos.

Fazendo-se compósitos de pó cerâmico numa matriz polimérica é possível obter filmes flexíveis e maior precisão na forma, com boas propriedades elétricas.

Utilizou-se, como compósito, a mistura de poliuretano (PU), derivado do óleo de mamona, e cerâmica PZT na forma de filme fino.

O motivo da escolha do poliuretano, que é a mistura do Éster do Ácido Ricinoleico (óleo vegetal derivado da mamona), ou simplesmente polioli, com o 4-4-Difenil-metano Diisocianato (pré-polímero), é o fato de apresentar boa estabilidade térmica, flexibilidade, resistência e comportamento elétrico análogo ao dos isolantes. E o motivo da escolha do PZT, é que as cerâmicas perovskitas, à base de chumbo, compõem uma família de materiais com amplo horizonte de aplicações incluindo capacitores de multicamadas, sensores e transdutores piezoelétricos, atuadores eletrostrictivos, detectores piroelétricos e componentes



eletroópticos e por apresentar alta atividade piezoelétrica em larga faixa de temperatura, devido ao seu elevado ponto de Curie.

Os compósitos foram preparados na forma de filmes finos por centrifugação. As amostras do compósito foram polarizadas em função da temperatura, do campo e do tempo, visando a maior eficiência do processo de polarização. Para a caracterização dos compósitos, foram determinados os coeficientes piezoelétricos de deformação d_{31} (transversal) e d_{33} (longitudinal). Medidas da permissividade dielétrica e perda dielétrica foram obtidas em função da temperatura para várias frequências, também para caracterização do novo material. Para as medidas relativas à variação do sinal piezoelétrico com a pressão hidrostática, utilizou-se uma célula especial onde o filme foi interposto como um diafragma na qual, com conexões apropriadas, pode-se simular a variação de pressão que ocorre quando a água flui do tensiômetro para o solo. Para finalizar o estudo, aplicou-se o sensor (compósito) num sistema para medida da umidade do solo.



Capítulo-1

Conceitos Básicos do Efeito de Piezoeletricidade

Neste capítulo será apresentado a definição de dielétricos, tipos de polarização, conceitos de piezoeletricidade, técnicas de medidas e aplicações de materiais com tais características.

1.1 Dielétrico e Tipos de Polarização

Quando certos materiais são colocados na presença de um campo elétrico, suas cargas negativas se deslocam para o eletrodo positivo e as cargas positivas se deslocam para o eletrodo negativo^[2]. Este processo é chamado de polarização e está ligado às propriedades dielétricas do material.

Os materiais piezoelétricos, possuem dipolos elétricos, os quais estão desorientados. Mas quando colocado na presença de um campo elétrico, haverá um alinhamento dos seus dipolos elétricos.

Existem diversos mecanismos possíveis para polarização, que será explicado a seguir:

- *polarização eletrônica*: onde a aplicação de um campo elétrico ocasiona uma mudança do centro de massa da nuvem eletrônica em relação ao núcleo atômico positivo. Desta forma o átomo fica ligeiramente distorcido tendo um momento de dipolo elétrico induzido.

- *polarização iônica*: consiste no deslocamento de íons negativos e positivos quando sujeito a um campo elétrico externo.



- *polarização por orientação*: algumas moléculas por possuírem uma estrutura não simétrica, possuem momento de dipolo elétrico intrínseco mesmo na ausência de campo elétrico externo. Nessas moléculas, os centróides da distribuição de cargas negativas e positivas estão permanentemente separadas por uma determinada distância. Essas moléculas são chamadas de moléculas polares. Um exemplo de molécula polar é a molécula da água (H_2O). Essa molécula tem um momento de dipolo permanente porque as ligações do Hidrogênio com o Oxigênio formam um ângulo de 105° , ou seja, não é uma ligação linear.

- *polarização por carga espacial*: é um tipo de mecanismo de polarização que ocorre em dielétricos multifásicos como polímeros policristalinos e cerâmicas heterogêneas. Quando uma das fases presentes possui resistividade muito diferente da outra, a aplicação de um campo elétrico externo leva ao acúmulo de cargas elétricas nas interfaces entre as faces.

A soma total de todos esses tipos de polarização, é denominado polarizabilidade total e é indicado como constante dielétrica (k).

Todos os tipos de polarização que podem ocorrer em um dielétrico possuem uma certa inércia de movimento, isto é, existe um certo tempo necessário para que os dipolos sejam induzidos a se alinharem com o campo elétrico aplicado. Esse tempo é denominado de tempo de relaxação da polarização. Desse modo, esses mecanismos podem não ocorrer se houver uma inversão suficientemente rápida da tensão aplicada. Quando a frequência do campo elétrico excede à necessária para ocorrer a polarização, os dipolos não conseguem mais reorientar-se e o processo cessa. Como o tempo de relaxação dos processos de polarização citados são diferentes, é possível separar experimentalmente as contribuições de cada processo ao valor da constante dielétrica^[3].



1.2 Piezoeletricidade

O tratamento matemático da piezoeletricidade tem sido completamente formulado com base nas considerações da simetria espacial da distribuição das cargas elétricas no interior do material^[4]. Para cristais inorgânicos, o modelo geral aceito para a piezoeletricidade, supõe que cada célula unitária contém dipolos elétricos cuja soma vetorial é zero para um cristal não deformado, mas quando girado, o cristal é deformado de tal modo que sua soma não é mais zero^[5]. O cristal polarizado, quando deformado, pode influenciar cargas a se moverem em um circuito externo apropriado. Esse modelo tem sido também usado para explicar a piezoeletricidade em polímeros e cerâmicas sintéticas que possuem momento de dipolo elétrico cuja soma vetorial afasta-se de zero durante uma deformação mecânica.

Substâncias ferroelétricas são materiais que possuem uma polarização elétrica residual. Porque seus dipolos elétricos podem girar ou mudar a densidade durante a deformação, há uma polarização elétrica incrementada devido a deformação. Então, estes materiais sempre mostram piezoeletricidade.

Seja qual for o mecanismo para produzir efeito elétrico linear em um material piezoelétrico por deformação mecânica, estes materiais piezoelétricos também exibem um efeito inverso: o material se deformará quando colocado em um campo elétrico. O efeito inverso pode ser detectado pela medida da tensão, o qual é linearmente proporcional ao campo elétrico aplicado.

A existência de um efeito linear identifica o material como piezoelétrico.



1.3 Cristais Inorgânicos

Muitos cristais inorgânicos não apresentam efeito piezoelétrico devido a sua estrutura simétrica.

Um cristal cúbico como o NaCl, não pode induzir um fluxo de cargas elétricas em um circuito externo, não importa como ele é deformado.

Estruturas com baixa simetria, entretanto, podem ter efeito piezoelétrico e cristais com alta atividade piezoelétrica, tais como quartzo e sal de Rochelle, tem sido extensivamente estudados. Estes materiais parecem conter relativamente grande número de dipolos elétricos o qual se reorientam com o resultado de uma deformação macroscópica do cristal^[4].

Porém, as propriedades finais dos materiais ferroelétricos são fortemente afetadas pela pureza do material utilizado e pelo procedimento na manufatura e na sinterização do material cerâmico^[6].

É importante salientar que todos os cristais ferroelétricos são piezoelétricos, mas existem cristais não ferroelétricos que apresentam piezoeletricidade^[2].

Em cristais ferroelétricos, cada célula unitária da rede cristalina polariza-se espontaneamente em várias direções até a temperatura de Curie. Na presença de um campo elétrico externo, o dipolo tende a se alinhar na direção do campo aplicado. Então, se o cristal for tensionado, a rede cristalina será distorcida, induzindo uma mudança no momento de dipolo elétrico do cristal, ou seja, efeito piezoelétrico^[4].



1.4 Polímeros Sintéticos

Como outros materiais amorfos isotrópicos, os polímeros sintéticos ordinariamente não apresentam efeito piezoelétrico. Mesmo se o monômero tiver um forte momento de dipolo elétrico, estes dipolos ordinariamente são aleatoriamente orientados e uma deformação no material não pode produzir um efeito piezoelétrico. Entretanto, quando os dipolos elétricos intrínsecos são de algum modo induzidos a se alinharem, ou parcialmente alinhados, ao longo de uma direção definida, essa mudança na polarização elétrica intrínseca causa uma deformação. Materiais com tal polarização elétrica intrínseca são ditos como estado de eletreto.

O pó de cerâmica ferroelétrica, tal como $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ou titanato zirconato de chumbo (PZT), quando resfriado acima da sua temperatura de Curie na presença de um campo elétrico, e polímeros assimétricos, tal como cloreto de polivinil (PVC), quando resfriados acima da sua temperatura de transição na presença de um campo elétrico, resulta em um material eletretizado^[7].

O campo elétrico usado para polarizar o material é chamado de campo de polarização, e o material resultante, quando resfriado e removido do campo elétrico é dito ser polarizado. Muitos polímeros sintéticos se mantêm em estado de eletreto mesmo quando aquecido e resfriado várias vezes ou aquecidos a temperaturas elevadas sem a presença de um campo elétrico.

O polímero PVDF (fluoreto de poli vinilideno) é preparado desta forma. O coeficiente de tensão piezoelétrico do PVDF não é maior que o do PZT e sal de Rochelle, mas por outro lado, o PVDF apresenta uma maior deformação para uma dada força em relação ao PZT e sal de Rochelle. Esta é uma das razões de se utilizar o PVDF na fabricação de alto falantes e microfones^[8].



1.5 Definições Básicas da Piezoeletricidade

Certos materiais polarizados, quando deformados mecanicamente, geram uma modificação na sua densidade do momento dipolar e cargas de piezoeletricidade aparecem, movimentando-se em um circuito e estes materiais piezoelétricos sofrem uma deformação quando colocados em um campo elétrico. Quando o efeito é linearmente proporcional à causa, o fenômeno é chamado piezoeletricidade e o material é dito piezoelétrico^[4], isto por sua vez relata a propriedade dielétrica do material^[9].

As convenções nos símbolos e nas dimensões são mostradas nas equações independentes elétricas e mecânicas;

$$P = \eta E \quad \text{coulombs/m}^2 \quad (1)$$

$$S = sT \quad \text{m/m} \quad (2)$$

onde a polarização, ou densidade volumétrica do momento de dipolo elétrico P e a deformação mecânica S , estão relacionados ao campo elétrico E (volts/m) e a tensão mecânica T (newton/m), respectivamente. A susceptibilidade elétrica η é relacionada ao coeficiente dielétrico;

$$\eta = \varepsilon_0 (k_e - 1) \quad \text{farads/m} \quad (3)$$

$$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \quad \text{farads/m}$$

onde k_e é a constante dielétrica e ε_0 é a permissividade do meio.

O módulo elástico s (m^2/newton), é para substâncias isotrópicas, o recíproco da rigidez elástica c (newton/m^2).

Pela Lei de Hooke; $T = -cS$, onde c é o coeficiente da constante elástica.

Estas equações definem os coeficientes elétricos e mecânicos comuns operacionalmente. Nota-se que η é definida numa amostra sem forças mecânicas (amostra livre) e s é definida numa amostra sem campo elétrico (amostra em curto-circuito). Deve-se lembrar que existem três direções para a aplicação do campo elétrico, e três direções para aparecer a polarização, fazendo-se necessários 9 coeficientes na equação (1), dos quais 6 coeficientes podem ser independentes em algumas substâncias;

$$\begin{array}{cccc}
 & E_1 & E_2 & E_3 \\
 P_1 & \eta_{11} & \eta_{12} & \eta_{13} \\
 P_2 & \eta_{21} & \eta_{22} & \eta_{23} \\
 P_3 & \eta_{31} & \eta_{32} & \eta_{33}
 \end{array} \tag{4}$$

onde o primeiro índice refere-se a direção na qual aparece a polarização, por causa do campo elétrico aplicado na direção representada pelo segundo índice. Convenientemente 1, 2, 3 = x, y, z.

O aparecimento de todos estes coeficientes é a consequência das peculiaridades da estrutura molecular que causam os dipolos elétricos de alinharem-se, ou de serem induzidos, nas direções além das do campo elétrico. Nos materiais onde não há vínculos do alinhamento dos dipolos elétricos, o material é eletricamente isotrópico, e somente $\eta_{11} = \eta_{22} = \eta_{33}$ são diferente de zero.

Do mesmo modo, existem seis deformações, dilatações ao longo dos três eixos e cisalhamento em volta destes três eixos, para cada uma das seis forças mecânicas aplicadas, tensões ao longo e cisalhamentos em volta de cada um dos três eixos. Portanto, substâncias anisotrópicas, que tem vínculos internos, quando se deformam, nas direções além das direções das forças aplicadas, tem $6 \times 6 = 36$ coeficientes elásticos, 21 deles independentes em algumas substâncias;

$$\begin{array}{cccccc}
 & T_1 & T_2 & T_3 & T_4 & T_5 & T_6 \\
 S_1 & s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\
 S_2 & s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\
 S_3 & s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\
 S_4 & s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\
 S_5 & s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\
 S_6 & s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66}
 \end{array} \tag{5}$$

Estas relações, mostradas em (4) e (5), valem para todas as substâncias, gasosas, líquidas e sólidas. A ordem nos estados líquidos e sólidos causa os vínculos direcionais de polarização elétrica e a deformação mecânica que necessita a notação tensorial para s e η . Porém, os coeficientes ainda são apenas constantes de proporcionalidade expressando relações físicas lineares, facilmente entendidas entre as forças mecânicas e elétricas e as suas deformações mecânicas e elétricas.

Do mesmo modo, é fácil entender que os dipolos elétricos permanentes no material, podem ser alinhados numa direção nova quando o material é sujeito a força mecânica T . Este alinhamento novo causa uma nova polarização P , mesmo que o campo elétrico aplicado seja zero (amostra em curto-circuito);

$$P = dT \quad \text{ou} \quad d = dP/dT \tag{6}$$

Esta relação linear expressa o efeito piezoelétrico direto. O coeficiente d é chamado de coeficiente de piezoeletricidade de tensão.

Analogamente, a imposição de um campo elétrico E numa substância com dipolos elétricos permanentes deformará a substância devido às forças elétricas agindo nestes dipolos, mesmo que não tenha forças mecânicas (amostra livre);



$$S = dE \quad \text{ou} \quad d = dS/dE \quad (7)$$

Este efeito é chamado de efeito inverso de piezoelectricidade, por motivos históricos. A igualdade das constantes proporcionais d nos efeitos de piezoelectricidade é uma consequência da conservação da energia.

Outros coeficientes piezoelétricos podem ser utilizados ocasionalmente, notavelmente relacionando-os à polarização P que resultará de uma deformação mecânica S ;

$$P = eS \quad \text{ou} \quad e = dP/dS \quad (8)$$

onde e é chamado de coeficiente de piezoelectricidade de deformação. Evidentemente;

$$d = es \quad (9)$$

relaciona os dois coeficientes de piezoelectricidade através do módulo de elasticidade $s = dS/dT$.

A figura (1) ilustra a parametrização entre as variáveis independentes E e T às deformações que resultam deles P e S .

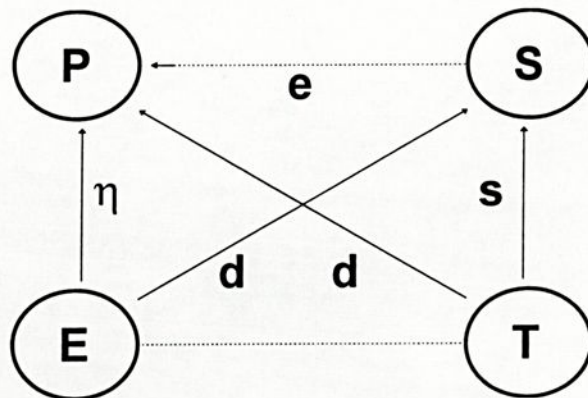


Figura 1- Definição dos coeficientes elétricos de elasticidade e de piezoelectricidade.

Não como η e s , que tem valores não nulos em todas as substâncias, muitas substâncias não tem piezoeletricidade alguma. Valores não nulos dos coeficientes d e e dependerão da substância, havendo momentos de dipolos elétricos permanentes capazes de acoplar os campos de força mecânica e elétrica. Mais ainda, estes dipolos não devem ser caoticamente orientados; ou o acoplamento eletro-mecânico teria uma média nula.

Os três componentes de P , e as seis componentes de T , necessitam que d e e tenham $3 \times 6 = 18$ componentes, as quais podem ser organizadas na matriz;

$$\begin{array}{cccccc}
 & T_1 & T_2 & T_3 & T_4 & T_5 & T_6 \\
 P_1 & d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\
 P_2 & d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\
 P_3 & d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36}
 \end{array} \tag{10}$$

onde 1, 2, 3 = x, y, z e 4, 5, 6 se referem ao cisalhamento em volta das direções x, y, z.

As forças são consideradas positivas, no caso da T_1 , T_2 e T_3 , agindo para aumentar as dimensões nas respectivas direções. T_4 , T_5 e T_6 são positivas quando agem para aumentar a dimensão ao longo da linha $\pi/4$ no primeiro quadrante dos eixos complementares. Deformação positiva resulta de força positiva. A figura (2) ilustra a nomenclatura e convenções. Nota-se que as forças mecânicas T estão aplicadas em pares de tal forma que não haja translação nem rotação^[10].



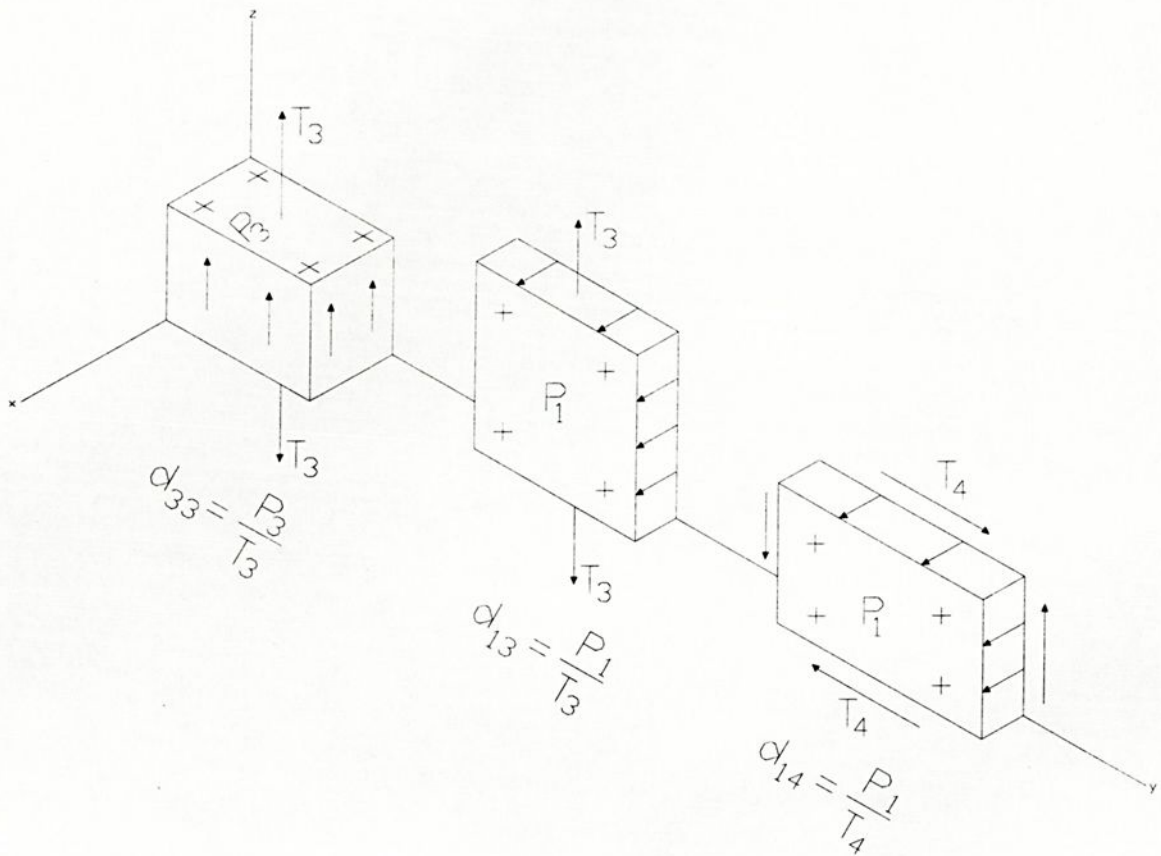


Figura 2- Exemplos das polarizações positivas que resultam das forças positivas. Cada um dos coeficientes piezoelétricos nestes exemplos seria um número positivo de *coulombs/newton*.

Para materiais dielétricos; $D=k\varepsilon_0 E$, o valor de k depende da constante dielétrica e T e S são algumas vezes incluídos na notação. Similarmente, E e D são conectados aos símbolos de c e s para distinguir entre a constante elástica de materiais eletricamente em curto-circuito ou circuito aberto, respectivamente.

Geralmente um material piezoelétrico é inflexível quando em circuito aberto porque tanto a energia elétrica como a energia elástica estão armazenadas pela deformação.

Para dielétricos as quatro constantes piezoelétricas podem ser relacionadas com as constantes elétricas e elásticas como a seguir;

$$d = gk^T \varepsilon_0 \quad h = ek^S \varepsilon_0$$

$$d = es^E \quad g = hs^D$$

$$e = dc^E \quad h = gc^D$$

Estas expressões são úteis quando há somente uma componente não nula na matriz das constantes piezoelétricas.

Na tabela (1), encontram-se as relações das constantes piezoelétricas.

Tabela 1- Definições das Constantes Piezoelétricas

$$d = -\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_E = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_T \text{ (coulomb/newton ou metro/volt)}$$

$$e = \frac{\partial P}{\partial S} \Big|_E = -\frac{\partial T}{\partial E} \Big|_S \text{ (coulomb/metro}^2 \text{ ou newton/volt-metro)}$$

$$g = -\frac{\partial E}{\partial T} \Big|_D = \frac{\partial S}{\partial D} \Big|_T \text{ (volt-metro/newton ou metro}^2 \text{/coulomb)}$$

$$h = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_D = -\frac{\partial T}{\partial D} \Big|_S \text{ (volt/metro ou newton/coulomb)}$$

$$D = \varepsilon_0 E \text{ (coulomb/metro}^2 \text{)}$$

$$s = -\frac{\partial S}{\partial T} \text{ (metro}^2 \text{/newton)}$$

$$c = -\frac{\partial T}{\partial S} \text{ (newton/metro}^2 \text{)}$$

Na prática a aplicação de materiais piezoelétricos são importantes para definir e maximizar a relação da energia de saída com a energia de entrada. A raiz quadrada desta relação é chamada de coeficiente de acoplamento eletromecânico K . Por exemplo, para um transdutor tipo alto falante, um campo

elétrico E aplicado é esperado para causar a deformação S não compelida ao material. O quadrado da constante de acoplamento eletromecânico é;

$$\frac{\text{Densidade de Energia Mecânica}}{\text{Densidade de Energia Elétrica}} = \frac{1/2 c^E S^2}{1/2 k^T \varepsilon_0 E^2} = \frac{d^2 c^E}{k^T \varepsilon_0} = K^2$$

onde o uso tem sido feito da equação (7) a qual relaciona a deformação S com o campo elétrico E em um material piezoelétrico^[8].

1.6 Técnicas de Medidas

Uma variedade de métodos tem sido desenvolvido para medir a constante piezoelétrica de filmes de polímeros. A mais típica medida piezoelétrica é aplicar uma tensão ou uma força senoidal constante ao filme e observar a corrente de curto-circuito ou a voltagem do circuito aberto através dos eletrodos que são depositados na superfície do filme. O limite superior da frequência é limitado pela ressonância mecânica do condutor mecânico. O limite inferior pode ser estendido abaixo de 10^{-3} Hz.

A piezoeletricidade inversa é observada aplicando-se um campo elétrico senoidal na amostra e medindo a tensão ou força induzida com a mesma frequência.

A tensão piezoelétrica é medida aplicando-se uma tensão (pressão) estática na amostra.

Em cristais, a constante d é obtida através de análise de raio-x na presença de um campo elétrico estático.

Um filme piezoelétrico, cortado em uma forma apropriada, pode ser excitado na vibração de ressonância aplicando-se um campo elétrico de alta frequência^[9,10].

1.7 Aplicações

Desde a descoberta da piezoelectricidade do eletreto PVDF, há aproximadamente vinte anos atrás, estes materiais tem recebido grande atenção como transdutores.

Os materiais piezoelétricos a base de polímeros, oferecem novas oportunidades de aplicação ainda não realizadas por substâncias cristalinas convencionais. Na tabela (2), encontram-se os valores da constante piezoelétrica de vários materiais. Os valores das constantes para os polímeros dependem muito das condições de preparo, e espera-se que possa aumentar no futuro.

Tabela 2- Comparação das Propriedades Físicas e Piezoelétricas dos Materiais.

Material	Densidade (10^3 kg/m^3)	Módulo Elástico (10^{10} N/m^2)	Constante Dielétrica ϵ/ϵ_0	Constante Piezoelétrica (10^{-12} C/N)	Constante de Acoplamento Eletromecânico(%)	Impedancia Acústica ($10^6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$)
Quartzo	2.65	7.7	4.5	2.3	10	14.3
Sal de Rochelle	1.77	1.8	350	275	73	5.7
Sulfato de triglicina	1.69	3	45	25	-	-
Cerâmica BaTiO ₃	5.7	11	1700	78	21	25
Cerâmica PZT	7.5	8.3	1200	110	30	25
PVDF	1.78	0.3	12	20	11	2.3



A figura (3) ilustra o aumento do coeficiente de tensão d_{31} (10^{-12} C/N) do PVDF relatado na literatura científica durante a década passada. Este aumento é devido a melhorias nas técnicas de preparação.

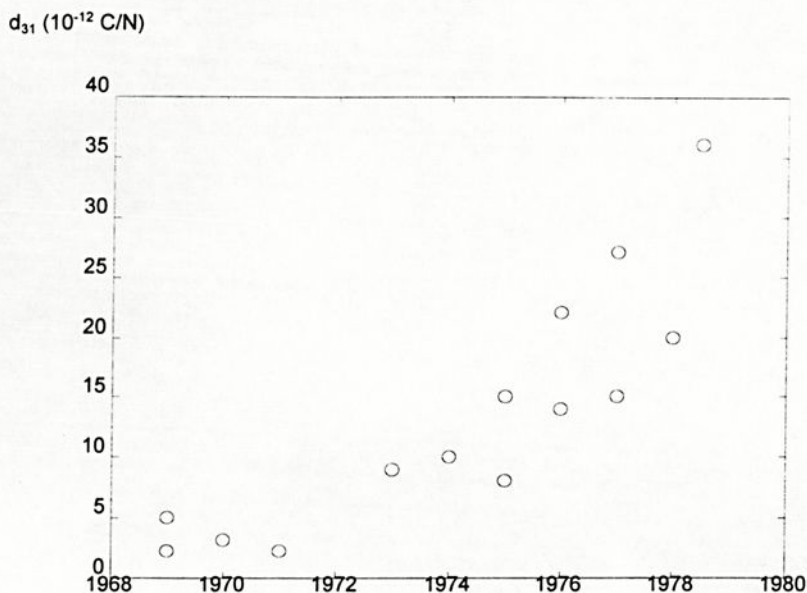


Figura 3- Aumento do coeficiente piezoelétrico de tensão transversal em função das melhorias de técnicas de preparação em relação às últimas décadas.

Com respeito aos cristais piezoelétricos convencionais, os filmes de polímeros oferecem as seguintes vantagens^[9]:

- são flexíveis e resistentes;
- podem ser obtidos com espessura inferiores a $10\mu\text{m}$;
- podem ser obtidos com áreas grandes;
- podem ter vários formatos como, cilíndrico, cônico e esférico;
- possuem baixa impedância mecânica e por isso exibem bom acoplamento acústico;
- podem ser feitos localmente ou heterogeneamente ativo por processo apropriado chamado de polarização;
- as propriedades mecânicas dos filmes de compósitos de polímeros e cerâmicas podem ser controlados sobre uma ampla faixa.

Para se obter tais materiais piezoelétricos, faz-se os compósitos de pós cerâmicos numa matriz polimérica, desta forma é possível obter filmes flexíveis e com maior precisão e com altas propriedades elétricas.

Numerosas aplicações de polímeros e materiais piezoelétricos tem sido explorado, tais como^{[2][6][9]},

- microfones;
- hidrofones;
- sensores de pressão;
- transdutores ultra sônicos;
- mecanismos de emissão acústica;
- sistemas de radar;
- sistemas de comunicação telefônico;
- relógios a quartzo.



Capítulo-2

Técnicas de Medidas e Determinação de Curvas de Retenção de Umidade de Solos.

Neste capítulo será apresentado os conceitos básicos da determinação das curvas característica de umidade de solos e de suas respectivas técnicas de medidas.

2.1 Introdução

A água do solo, da planta, da atmosfera etc, assim como qualquer corpo na natureza, podem ser caracterizadas por um estado de energia. Diferentes formas de energia podem determinar este estado. A física clássica reconhece duas formas principais de energia; cinética e potencial. Como o movimento de água nas diferentes partes do sistema solo-planta-atmosfera é muito lento, sua energia cinética, que é proporcional ao quadrado da velocidade, é, na maioria dos casos, desprezível. Por outro lado, a energia potencial, que é uma função da posição e condição interna da água no ponto em consideração, é de primordial importância na caracterização do seu estado de energia. Este estado de energia da água pode ser descrito pela função termodinâmica "energia livre de Gibbs"^[12], que no sistema solo-planta-atmosfera recebe o nome particular de potencial total da água. Diferenças deste potencial da água entre diferentes pontos no sistema dão origem a seu movimento. A tendência espontânea e universal de toda matéria na natureza é assumir um estado de energia mínima, procurando equilíbrio com o meio ambiente. A água obedece a esta tendência universal e move-se constantemente no sentido de diminuição de seu potencial total. A taxa de decréscimo de potencial ao longo de uma direção é uma medida da força responsável pelo movimento.



O conceito de potencial total da água é, por isso, de fundamental importância. Para o caso do solo, ela elimina as categorias arbitrárias nas quais a água do solo foi classicamente subdividida; água gravitacional, água capilar e água higroscópica. Na verdade, toda água do solo é afetada pelo campo gravitacional terrestre, de tal forma que toda ela é gravitacional. Além disso, as leis da capilaridade não explicam, por completo, o fenômeno da retenção da água do solo. Deve ser frisado que a água é a mesma em qualquer posição e tempo dentro do solo. Ela não difere na forma, mas sim em seu estado de energia^[13].

2.2 Conceito de Potencial Total da Água

O primeiro princípio da Termodinâmica associado ao conceito de entropia pode ser escrito da seguinte forma para um sistema de composição variável^[13]:

$$dU = TdS - P_e dV + \sum_{i=1}^n x_i dy_i + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (22)$$

onde dU representa sua variação de energia interna, TdS a entrada ou saída de calor (T = temperatura e S = entropia), $P_e dV$ o trabalho de expansão contra pressão externa (P_e = pressão externa e V = volume), $\sum x_i dy_i$ qualquer outra forma de energia ou de trabalhos conservativos, realizado pelo sistema, tal como trabalho gravitacional e, $\sum \mu_i dn_i$, o trabalho químico devido à variação do número de moles de cada componente i . Como se pode verificar, a equação (22) é um balanço de energia, sendo os sinais convencionais.

Em termodinâmica, além da função energia interna U , definem-se outras funções de energia, denominadas potenciais termodinâmicos^[12]:

- Função Entalpia $H = U + P_e V$ (23)

- Função energia livre de Helmholtz $F = U - TS$ (24)

- Função energia livre de Gibbs $G = H - TS = U + P_e V - TS$ (25)

Esta última é muito conveniente na descrição do estado de energia da água. O G é uma propriedade termodinâmica do sistema, assim como a entropia e a energia interna. É uma função de ponto, isto é, seu valor depende apenas do estado do sistema, da mesma forma como a energia interna. Isto significa que, se um sistema em um estado A , possuindo energia livre G_A , passa a outro estado B com energia livre G_B , a diferença $G_A - G_B$ é idêntica para todos os processos que levam o sistema do estado A para o estado B . Esta é a definição de função de ponto; G_A e G_B caracterizam os estados A e B e, por isto, são propriedades do sistema. Esta propriedade nos permite calcular a grandeza $\Delta G = G_B - G_A$ por qualquer processo que ligue os estados A e B . Assim, particularmente sob condições de T e P_e constantes (processos isobáricos-isotérmicos) a energia livre de Gibbs pode ser estimada com maior facilidade. Uma vez calculado o ΔG ele serve para qualquer outro processo, pois é uma função de ponto. Tornou-se natural o fato de se encarar a energia livre G como um potencial termodinâmico, com a certeza de que qualquer mudança espontânea do estado de um sistema dá-se em termos de uma diminuição de G . Para o caso da água no sistema solo-planta-atmosfera, G é o potencial total Ψ .

Diferenciando a equação (25) e substituindo no resultado na equação (22), obtém-se a equação diferencial da energia livre de Gibbs;

$$dG = SdT - VdP_e + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^n X_i dY_i \quad (26)$$

ou escrevendo a mesma equação utilizando derivadas parciais, teremos;

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P_e, Y_i, n_i} dT + \left[\frac{\partial G}{\partial P_e} \right]_{T, Y_i, n_i} dP_e + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P_e, T, Y_i} dn_i + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial G}{\partial Y_i} \right]_{P_e, T, n_i} dY_i \quad (27)$$

onde;

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P_e, Y_i} = -S$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P_e} \right]_{TY_i} = V$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{TP_e Y_p n_i} = \mu_i$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial Y_i} \right]_{P_e T Y_p n_i} = -x_i$$

Devemos lembrar que $G = \Psi$ e que de todos os outros trabalhos $X_i dY_i$ que determinam o potencial total da água, estão representados pelo somatório na equação (27). Os de maior importância são; o trabalho gravitacional, que determina o potencial gravitacional Ψ_g , e que é uma função da altura z , medida em relação a um referencial arbitrário, e o trabalho que resulta da interação entre partículas sólidas do sistema e a água (fenômenos capilares, de adsorção, etc.), que determina o potencial matricial Ψ_m e que é uma função do teor θ de água no sistema. Se os demais componentes variarem, o somatório de $\partial\Psi/\partial n_i$ se reduz ao potencial osmótico da água, que é uma função da concentração de sais na água, assim;

$$d\Psi = s dT + v dP_e + g dz + \omega d\theta + \mu dn \quad (28)$$

onde s e v são respectivamente, entropia e volume específico, g a aceleração da gravidade, n número de moles de água, ω uma grandeza intensiva que relaciona com as interações água/ar/solo e μ o potencial químico da água, desta forma;

$$\Psi = \Psi(T, P_e, z, n, \theta) \quad (29)$$

O potencial total da água em dado estado Ψ_i , dificilmente pode ser determinado na forma absoluta. Determina-se então a sua diferença entre um

estado tomado como padrão e o referido estado no sistema. Toma-se como padrão, o estado no qual o sistema água acha-se em condições normais de T e P_e , livre de sais minerais e outros solutos, situado em dado referencial de posição. A este estado é atribuído o valor arbitrário $\Psi_0 = 0$. Assim, o potencial Ψ_i da água em dado estado no sistema, é dado por:

$$\Delta\Psi = \int_{\Psi_0}^{\Psi_i} d\Psi = [\Psi_i - \Psi_0] = \Psi_i \quad (30)$$

ou ainda:

$$\Psi_i = \int_{T_0}^{T_i} -s dT + \int_{P_0}^{P_i} -v dP + \int_0^{z_i} -g dz + \int_0^{n_i} -\mu dn + \int_{\theta_0}^{\theta_i} -\omega d\theta \quad (31)$$

O índice inferior da última integral é o teor de saturação, pois a água em um sistema saturado acha-se livre de tensões ou pressões, como a água do padrão.

A equação (31) nos mostra que o potencial total da água é a soma de cinco componentes: térmica, pressão, gravitacional, osmótica e matricial. O potencial térmico Ψ_T é de difícil medida, mas em geral desprezível. As pequenas variações de T que ocorrem no sistema solo-planta-atmosfera implicam, na maioria das vezes, em variações desprezíveis desse potencial, de tal forma que os processos podem ser considerados isotérmicos. As outras quatro componentes podem assumir importância considerável de situação para situação.

2.3 Potencial Total da Água do Solo

O potencial da água do solo Ψ representa a diferença da energia livre de Gibbs entre o estado da água no solo e um estado padrão. A fim de determinar esta diferença uma unidade de massa de água deve ser levada do estado padrão para o estado no solo, e como G , ou Ψ são funções de ponto, dependendo apenas do estado inicial e final, qualquer processo pode ser utilizado. Porém, se



escolhermos uma transformação isotérmica e isobárica, a energia livre de Gibbs representa todos os trabalhos que não o mecânico contra pressão externa. Podemos, então, definir o potencial da água do solo da seguinte forma: representa o somatório dos trabalhos realizados quando a unidade de massa de água em estado padrão é levada isotermicamente, isobaricamente e reversivelmente para o estado considerado no solo, como ilustra a figura (4).

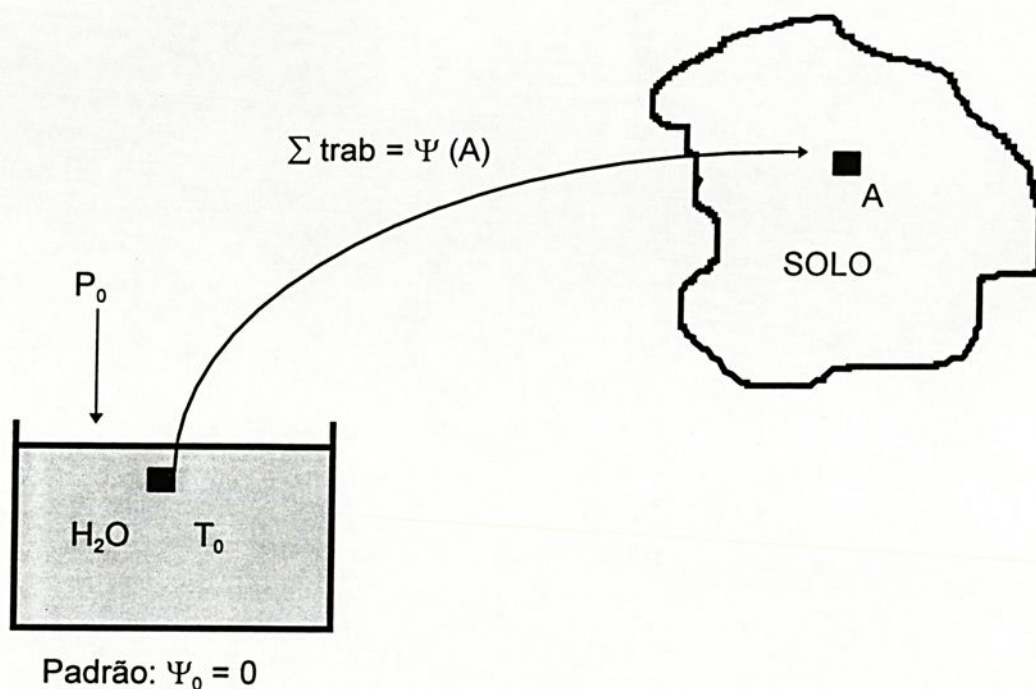


Figura 4- Definição de potencial da água do solo.

O potencial da água do solo define, então, seu estado de energia no ponto considerado. A tendência espontânea da água do solo é assumir estados de menor potencial. Conhecendo então os potenciais da água em diferentes pontos do solo, podemos determinar sua tendência de movimento. Como os processos que ocorrem no solo são aproximadamente isotérmicos, a componente térmica não tem importância. A equação (31) pode ser reescrita para o caso da água do solo da seguinte forma:

$$\Psi = \Psi_p + \Psi_g + \Psi_{os} + \Psi_m \quad (32)$$



onde:

Ψ = potencial total da água do solo

Ψ_p = componente de pressão, que aparece toda vez que a pressão que atua sobre a água do solo é diferente e maior do que a pressão P_o que atua sobre a água padrão.

Ψ_g = componente gravitacional, que aparece devido à presença do campo gravitacional terrestre.

Ψ_{os} = componente osmótica, que aparece pelo fato da água no solo ser uma solução de sais minerais e outros solutos e a água padrão ser pura.

Ψ_m = componente matricial, que é a soma de todos os outros trabalhos que envolvem a interação entre a matriz sólida do solo e a água, tais como, trabalho capilar, trabalho contra forças de adsorção etc. Assim, a água fica sujeita a pressões menores que P_o que atua sobre a água padrão. São portanto, pressões negativas, denominadas de tensões ou sucções.

2.4 Componente de Pressão

$$\Psi = \Psi_p + \Psi_g + \Psi_{os} + \Psi_m$$

A componente de pressão Ψ_p é considerada apenas quando a pressão que atua sobre a água é diferente e maior do que a pressão atmosférica P_o do padrão. Seu cálculo é feito como indicado na equação (31), isto é:

$$\Psi_p = \int_{P_i}^{P_o} v dP$$

Seja, por exemplo, a barragem como ilustra a figura (5), na qual se deseja determinar o potencial de pressão no ponto A.

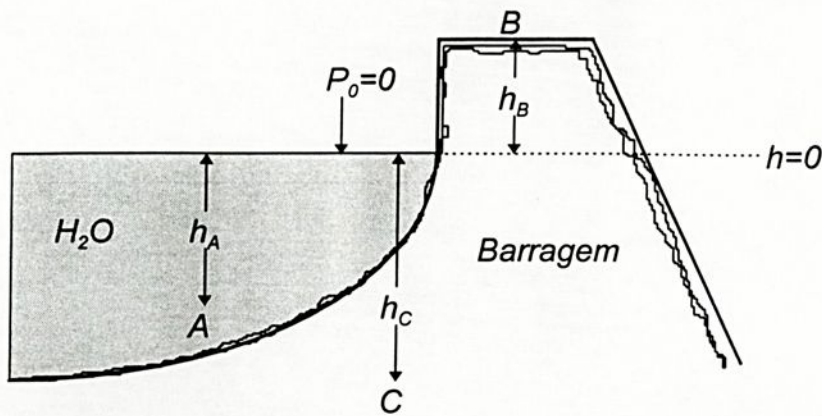


Figura 5- Esquema de barragem.

Nestas condições, como a água é incompressível, o elemento de volume de água em torno de A, igual a V , é constante e portanto:

$$\Psi_p(A) = \int_{P_0}^{P_A} v dP = v \int_{P_0}^{P_A} dP = v[P]_{P_0}^{P_A} = v(P_A - P_0)$$

e como a pressão P_0 do padrão é tomada como nula ($P_0 = 0$), pois é a referência:

$$\Psi_p(A) = vP_A \quad (33)$$

Para o caso de potencial medido em energia por unidade de volume, precisamos dividir Ψ_p por v e resulta apenas P_A . Da hidrostática, sabemos que $P_A = \rho gh_A$; portanto, $\Psi_p = \rho gh_A$.

Como o ponto B da figura (7) está na superfície do solo, submetido à pressão atmosférica P_0 , seu potencial de pressão é nulo:

$$\Psi_p(B) = 0$$

O ponto C da figura (7) se encontra dentro do solo saturado e, como a pressão hidrostática da água se transmite através dos poros do solo, a pressão em C é dada por ρgh_C . Assim:

$$\Psi_p(C) = \rho gh_C; \text{ ou } \rho gh_C; \text{ ou } h_C$$

Como já foi dito, o potencial de pressão só é considerado para pressões positivas, isto é, acima da atmosférica. Para pressões negativas, considera-se a componente matricial Ψ_m que mede tensões capilares.

2.5 Componente Gravitacional

A componente gravitacional Ψ_g será sempre presente e é calculada pela terceira integral da equação (31). Também pode ser medida em energia por unidade de volume. Ela é a própria energia potencial do campo gravitacional, igual a mgh , sendo h medido a partir de um referencial arbitrário. Geralmente assume-se $h = 0$ na superfície do solo e assim h se confunde com a coordenada de posição vertical z :

$$\Psi_g = \int_0^z \rho g dz = \rho g \int_0^z dz = \rho g z \quad (34)$$

2.6 Componente Osmótica

Ainda porque a água do solo é uma solução de sais minerais e substâncias orgânicas, ela possui uma componente osmótica Ψ_{os} , que contribui para seu potencial total Ψ . Na equação (28) o potencial osmótico é definido por:

$$d\Psi_{os} = \mu dn$$

Sendo dn a variação de moles de soluto e μ a variação do potencial químico da água devido à variação do número de moles do soluto.

A componente osmótica torna-se importante no potencial total da água Ψ , quando a concentração salina é significativa, o que acontece quando a umidade θ é baixa e quando existe acúmulo de sais em certas regiões, como é o caso das proximidades de fertilizantes aplicados ao solo e superfície de um solo salino, sujeito à evaporação intensa.

2.7 Componente Matricial

A componente matricial, representada pela quinta integral da equação (31), devido à sua complexidade, não pode ser calculada facilmente. Na prática, ela pode ser medida por meio de tensiômetros ou instrumentos de pressão ou sucção, que serão descritos adiante. No solo, Ψ_m está relacionado com θ , isto é, quanto maior θ (mais úmido), maior Ψ_m .

O potencial matricial da água do solo foi frequentemente denominado de potencial capilar, potencial de tensão, sucção ou pressão negativa. Este potencial é resultado de forças capilares e de adsorção que surgem devido à interação entre a água e as partículas sólidas, isto é, matriz do solo. Estas forças atraem e fixam a água no solo, diminuindo sua energia potencial com relação à água livre. Fenômenos capilares que resultam da tensão superficial da água e de seu ângulo de contato com as partículas sólidas também são responsáveis por este potencial.

Como já foi dito, a descrição matemática deste potencial matricial Ψ_m é bastante difícil e sua determinação é normalmente experimental. Sua determinação experimental será vista com detalhe a seguir.

Para cada amostra de solo homogêneo, Ψ_m tem um valor característico para cada teor de água. O gráfico de Ψ_m em função de θ é, então, uma característica da amostra e é comumente denominado de curva característica da umidade do solo, ou simplesmente, curva de retenção. Para altos teores de água, nos quais fenômenos capilares são de importância na determinação de Ψ_m a curva característica depende da geometria da amostra, isto é, do arranjo e das dimensões dos poros. Ela passa, então, a ser uma função da densidade global do solo e da porosidade. Para baixos teores de água, o potencial matricial



praticamente independe de fatores geométricos, sendo a densidade global e porosidade de pouca importância em sua determinação. A figura (6) ilustra como são esquematizadas curvas de retenção para diferentes amostras.

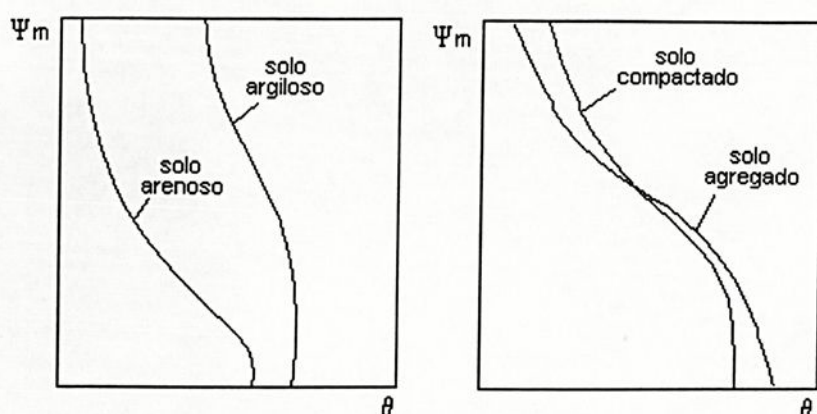


Figura 6- Curvas características de umidade de solos.

Conhecendo-se a curva característica de um solo, pode-se estimar Ψ_m conhecendo-se θ ou vice versa. Na prática, a determinação de θ é bem mais simples, de tal forma que θ é medido e Ψ_m estimado pela curva de retenção. Desde que a geometria do sistema não varie com o tempo, a curva característica é única e não precisa ser determinada em cada experimento. A umidade de saturação θ_s de um solo argiloso é maior do que a de um solo arenoso. Para o solo compactado, θ_s é menor também porque a compactação diminui a porosidade. Em um solo saturado, em equilíbrio com a água pura à mesma elevação, o potencial matricial Ψ_m é nulo. Aplicando-se uma pequena sucção à água do solo saturado não ocorrerá nenhuma saída de água até o momento em que a sucção atinge determinado valor em que o maior poro se esvazia. Esta sucção ou tensão crítica é denominada de valor de entrada de ar. Para solos de textura grossa, este valor é pequeno e para solos de textura fina pode ser considerável. Aumentando-se mais a tensão, mais água é retirada dos poros que não conseguem reter água contra a tensão aplicada. A cada valor de tensão corresponde um valor Ψ_m ; como para cada tensão o solo possui uma umidade θ , a curva de θ versus Ψ_m pode facilmente ser determinada^[14,15,16].

A relação entre o potencial matricial Ψ_m e a umidade do solo θ geralmente não é unívoca. Esta relação pode ser obtida de duas maneiras distintas:

- Por secamento, tomando-se uma amostra de solo inicialmente saturada de água e aplicando-se gradualmente sucções maiores, fazendo medidas sucessivas da sucção que é o próprio Ψ_m em energia por volume, em função de θ .

- Por molhamento, tomando-se uma amostra de solo inicialmente seca ao ar e permitindo-se seu molhamento gradual por redução da sucção.

Cada método fornece uma curva contínua, mas as duas, na maioria dos casos, são distintas. O fenômeno é denominado de histerese. A umidade do solo θ na condição de equilíbrio, a dado potencial, é maior na curva de secamento do que na curva de molhamento. A figura (7) ilustra o fenômeno de histerese.

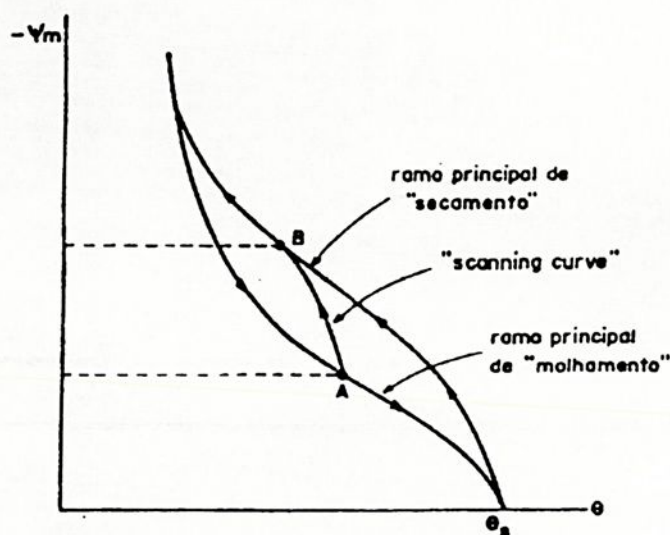


Figura 7- Histerese da curva de retenção.

Como se pode verificar, θ_s é o mesmo pois, sendo o mesmo solo quando saturado, deve sempre ter o mesmo teor de água. Se uma curva de retenção é obtida por molhamento a partir de um solo seco e, por exemplo, para o valor de Ψ_m em A, indicado pelo ponto A na figura (7), o solo é novamente seco aumentando-se a tensão, obtém-se outra curva, representada por AB. Estas curvas intermediárias são denominadas "scanning" curves e as duas curvas completas são designadas como ramos principais de histerese^[17,18,19,20,21,22,23].

As descrições tomaram por base a secagem do solo, isto é, a remoção da umidade. Quando o solo está seco e provoca-se a sua hidratação, a curva característica será diferente.

Admite-se esse efeito, conhecido por histerese, como resultante dos variados diâmetros do sistema capilar. Quando um solo molhado vai secando, as partes



mais largas do tubo capilar não se esvaziam enquanto a sucção não atingir um valor suficiente para drenar-lhe as partes mais estreitas. Inversamente, quando um solo seco é umedecido, as seções mais estreitas não se enchem enquanto a força de sucção não atingir o valor correspondente aos diâmetros das maiores. O teor de umidade correspondente a qualquer sucção tende, portanto, a ser maior para um solo que está secando do que para um que está umedecendo.

A histerese traz sérios problemas para a descrição matemática do fluxo de água no solo. O gradiente de potencial é a força responsável pelo movimento da água e, se a relação $\Psi_m(\theta)$ não for unívoca, $\partial\theta_m/\partial\theta$, $\partial\theta_m/\partial x$ e $\partial\theta/\partial x$ também serão. O problema é contornado parcialmente utilizando a curva de molhamento quando se descreve fenômenos de molhamento como, por exemplo, infiltração; e curva de secamento em fenômenos de secamento, como no caso da evaporação. Quando os dois fenômenos ocorrem simultaneamente, o problema torna-se difícil. Na maioria das vezes a histerese precisa ser desprezada.

Uma vez que as curvas $\Psi_m(\theta)$ são levantadas experimentalmente, há necessidade de definir a melhor curva que se ajusta aos dados experimentais^[24]. Para isto emprega-se o modelo proposto por GENUCHTEN. Segundo este modelo, α , n , b são parâmetros de solo, enquanto que θ_r e θ_s são a umidade volumétrica residual e a umidade volumétrica de saturação respectivamente.

A expressão matemática do modelo de GENUCHTEN é representada a seguir;

$$\theta = \theta_r + \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\left[1 + (a\Psi_m)^n\right]^b} \quad (35)$$



2.8 Medidas do Potencial da Água no Solo

Existe uma série de instrumentos utilizados na determinação do potencial da água do solo. Eles nos fornecem uma ou mais componentes, dependendo do tipo de instrumento.

O potencial gravitacional é medido diretamente com o auxílio de uma régua, uma vez que ele depende apenas da posição relativa da água no campo gravitacional terrestre.

Os potenciais de pressão e matricial aparecem apenas quando o solo está sujeito a uma carga hidráulica ou a uma sucção e estas são também proporcionais à altura de uma coluna de fluido.

O potencial osmótico pode ser estimado através da concentração da solução do solo. Na prática, como a concentração salina da água do solo geralmente varia pouco de ponto para ponto, o potencial osmótico é desprezado. Na verdade, seu valor absoluto não pode ser desprezado, mas sua variação de ponto para ponto pode perfeitamente ser desprezada. Esta variação é o gradiente de potencial osmótico $\partial\Psi_{os}/\partial x$. Assim, na maioria dos problemas de física de solos, o potencial total é considerado apenas como a soma do potencial gravitacional e o matricial, isto sob condições isotérmicas e isobáricas. Daí a importância da medida do potencial matricial da água do solo.



2.9 Tensiômetro

O tensiômetro consiste de uma cápsula, de cerâmica em contato com o solo, ligada a um manômetro, por meio de um tubo de PVC completamente cheio de água^[25], como ilustra a figura (8).

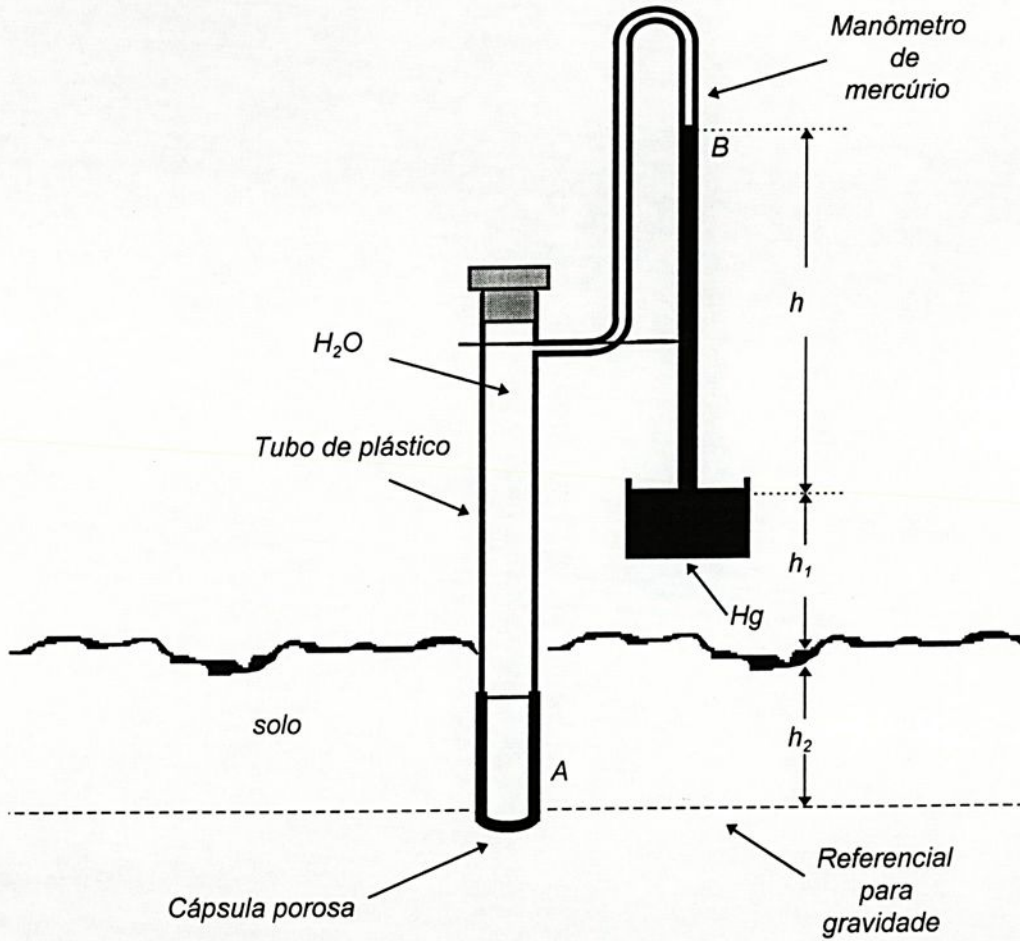


Figura 8- Tensiômetro.

Esse instrumento é conhecido também como “irriômetro” que é de grande facilidade de instalação e simplicidade de manejo e suficientemente preciso.

O princípio em que se baseia é o do vácuo produzido pela sucção da água que transfunde de uma ponta de tubo porosa, feita de cerâmica especial, para o

solo. Sendo o tubo hermeticamente fechado, forma-se o vazio que é acusado e medido por um manômetro de mercúrio.

O tensiômetro é construído de material plástico muito resistente e incorrosível. Utiliza-se enterrando no solo à profundidade em que se deseja medir a umidade do solo. Os seus tamanhos variam de 15cm a 150cm. Como a sua ponta ou coifa (cápsula porosa) deve ficar bem ajustada ao solo, perfura-se um buraco tubular com 22mm de diâmetro e com o comprimento exato da haste do aparelho^[26].

Para o controle e o enchimento de água no aparelho, o mesmo possui uma tampa removível na extremidade superior. Também há uma válvula submersa que garante a hermeticidade do aparelho. Desatarrachado a tampa parcialmente sai o ar que tenha penetrado durante a operação. Geralmente é utilizado um fluido colorido concentrado do qual apenas algumas gotas são adicionadas à água para facilitar o controle.

2.9.1 Funcionamento do Tensiômetro

Quando colocado no solo, a água do tensiômetro entra em contato com a água do solo através dos poros da cápsula porosa e o equilíbrio tende a estabelecer-se. Inicialmente, isto é, antes de colocar o instrumento em contato com o solo, sua água está à pressão atmosférica. A água do solo, que geralmente está sob pressões sub-atmosféricas, exercem uma sucção sobre o instrumento e dele retira certa quantidade de água, causando uma queda na pressão hidrostática dentro do instrumento. Estabelecido o equilíbrio, o potencial da água dentro do tensiômetro Ψ_t é igual ao potencial da água no solo Ψ_s e o fluxo de água cessa. A diferença de pressão é indicada por um manômetro que pode ser um simples tubo em U com água ou mercúrio, ou um indicador mecânico ou elétrico^[27]. O tensiômetro permanece no solo por longo tempo e como a cápsula porosa é permeável à água e sais, a água dentro do tensiômetro fica com a mesma composição e concentração da água do solo. A diferença de pressão não indica, portanto, o potencial osmótico.



Na figura (8), a leitura do tensiômetro é dada em $-h$ cm Hg. Esta leitura corresponde à tensão da água do ponto B do tensiômetro. Como estamos interessados no potencial do ponto A (ponto no qual o tensiômetro foi colocado no solo), precisamos descontar a carga positiva da coluna da água entre A e B , que é $h + h_1 + h_2$. Assim, o potencial matricial em A , em unidade de carga hidráulica, é dada por^[28]:

$$\Psi_m(A) = -13,6h + h + h_1 + h_2$$

ou

$$\Psi_m(A) = -12,6h + h_1 + h_2 \quad (36)$$

onde:

h = leitura em cm de Hg

h_1 = altura do manômetro com relação à superfície do solo

h_2 = profundidade da cápsula porosa em relação à superfície do solo.

Capítulo-3

Materiais e Métodos

Neste capítulo será apresentado os materiais e os métodos para o preparo das amostras.

3.1 Experimental

Os compósitos polímero/cerâmica (PU/PZT), foram preparados na forma de filmes finos pelo método de "spin coating". A cerâmica PZT em pó foi adicionado a matriz polimérica nas razões de 66,7% e 80% em peso. Os filmes obtidos apresentaram espessura variando entre 75 μm e 215 μm .

Para a caracterização elétrica do compósito, determinamos o coeficiente piezoelétrico de tensão d_{31} , utilizando-se um eletrômetro diferencial, que utiliza o método de nulo, e para a determinação do coeficiente piezoelétrico de tensão d_{33} utilizamos o aparelho adquirido da American Piezo-Ceramics, Inc. E para as medidas das constantes dielétricas de filmes de PZT/PU, PU e PZT, foi utilizado o sistema TSC da Toyo Seiki com o auxílio do LF Impedance Analyser modelo 4192A da Hewlett Packard.

Para a caracterização qualitativa, foram realizadas análise de microscopia eletrônica de varredura para filme de PZT/PU, espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X para filmes de PZT/PU, PU e PZT.



3.2 Preparo das Amostras

Para o preparo das amostras, utilizou-se o PZT (Titanato Zirconato de Chumbo, $\text{PbTiO}_3 \cdot \text{PbZrO}_3$) em forma de pó fino adquirido da APC (American Piezo Ceramics) com diâmetro médio de $2\mu\text{m}$. Este pó é misturado ao poliuretano (poliol derivado do óleo de mamona + pré-polímero a base de isocianato), fornecidos pela USP de São Carlos. O polímero PU foi preparado adicionando-se 8 partes do poliol a 10 partes do pré-polímero.

A seguir mostra-se as etapas e os cálculos do preparo do compósito PZT/PU.

Primeiramente passa-se o PZT em uma peneira nº 200, para obter um pó de cerâmica bem granulado. Escolhe-se a proporção ou a razão do PZT em relação ao PU, usando o seguinte cálculo; $8x$ de poliol + $10x$ de pré-polímero = $18x$ de PU, em que x refere-se ao valor da massa em gramas. E a proporção ou razão é dada por; $\text{PZT/PU} = y/18x$.

Então, para o preparo do compósito PZT/PU na proporção de 2:1, tem-se que;

$2/1 = y/18x \rightarrow y = 36x$, e na proporção de 4:1, temos que; $4/1 = y/18x \rightarrow y = 72x$, em que y refere-se ao valor da massa do PZT em gramas. Pesa-se o pó de PZT na proporção desejada em uma balança digital, pesa-se o poliol derivado do óleo de mamona na proporção de $8x$, adiciona-se o PZT já pesado ao poliol e mistura-se até se conseguir uma mistura homogênea, leva-se a solução a um dissecador e retira-se o ar da solução fazendo-se um vácuo de 10^{-4} torr com o auxílio de uma bomba mecânica. Após este processo, pesa-se separadamente o pré-polímero a base de isocianato na proporção de $10x$ e adiciona-se à mistura de PZT+ poliol, e mistura-se até conseguir uma mistura de compósito homogêneo. Novamente retira-se o ar do compósito fazendo-se vácuo. Despeja-se a solução sobre uma placa de vidro circular de aproximadamente 20 cm de diâmetro previamente acoplada a um sistema de centrifugação que é posto a girar utilizando controles que regulam a velocidade de rotação do rotor, a fim de se conseguir um filme fino do compósito. Espera-se a secagem (polimerização) por aproximadamente 24



horas. Depois com a ajuda de uma estufa “banho maria” a uma temperatura de 40°C por 3 horas, retira-se o compósito da placa de vidro.

Então, a amostra (compósito) é cortada com um vazador metálico com diâmetro interno de 3 cm. Em seguida procede-se a metalização das amostras no sistema de evaporação a vácuo, aonde fios de alumínio são colocados sobre um filamento de tungstênio, no qual é atravessado por uma corrente de 40 amperes, fazendo com que o alumínio se volatilize, e por sua vez impreguinando na superfície da amostra, delimitamos a área a ser metalizada com o auxílio de máscaras, com diâmetro interno de 2 cm.

A figura (9) ilustra o esquema de blocos do preparo das amostras.

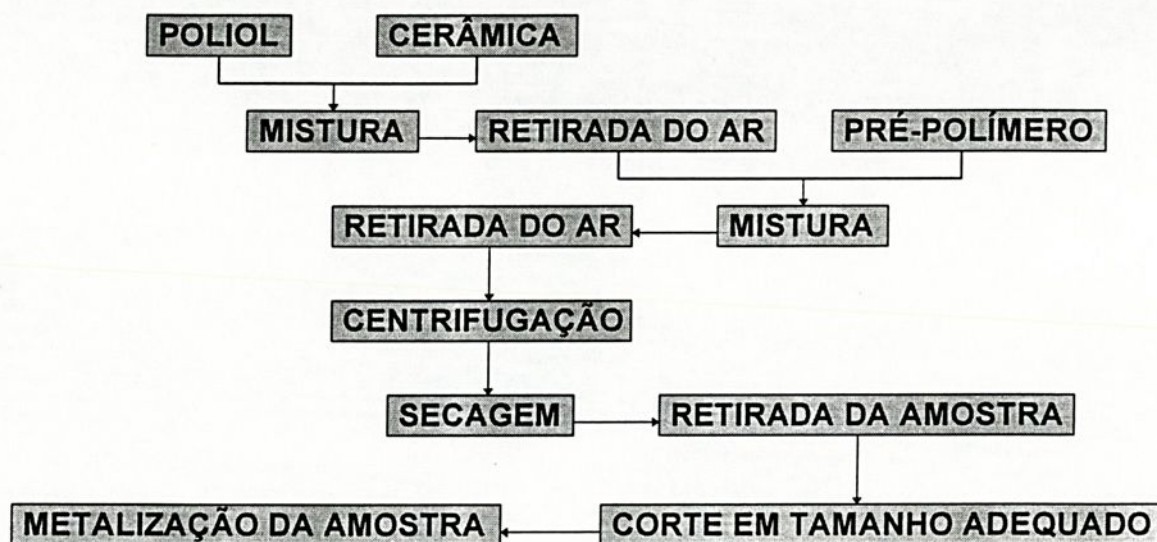


Figura 9- Esquema de blocos do preparo das amostras.

Com relação aos compósitos, observa-se que foi difícil obter filmes finos com porcentagens superiores a 80% de cerâmica em relação a matriz polimérica. Assim sendo, apesar do coeficiente piezoelétrico aumentar com a proporção de PZT no compósito, amostra obtidas com proporção superior a 4:1, apresentaram baixa resistência mecânica e pouca flexibilidade. Este fato deveu-se a grande quantidade de cerâmica em comparação ao polímero, e os mesmos compósitos apresentaram bolhas pela dificuldade de se retirar ar da amostra, tendo em vista a alta viscosidade da solução.



3.3 Câmara de Polarização

A cerâmica PZT do composto, possui dipolos elétricos que estão dispostos de uma forma caótica tendo assim uma polarização resultante nula^[4]. Para orientarmos esses dipolos elétricos, utilizamos o sistema de câmara como ilustra a figura (10).

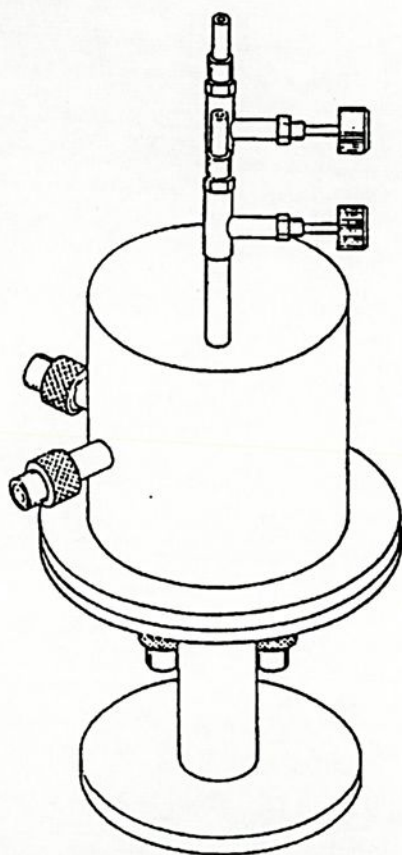


Figura 10- Arranjo esquemático da câmara.

A câmara é composta de duas partes independentes: uma cúpula e uma base.

A base, parte inferior da câmara, figura (11), é constituída de uma abertura que permite o controle de pressão; dois conectores de UHF para fazer ligações com a fonte de tensão; uma entrada para o termopar; um eletrodo inferior, que serve como base para a amostra, e um outro eletrodo superior.

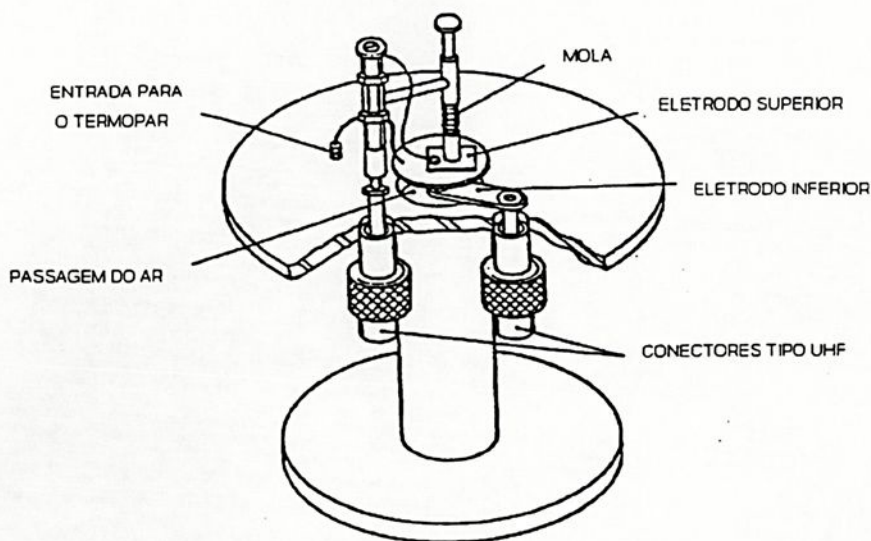


Figura 11- Base da câmara.

A cúpula é a parte superior da câmara, formada por duas peças de dimensões diferentes e encaixadas entre si, como ilustra a figura (12). No interior da cúpula, mais precisamente na superfície da parede interna da cúpula menor, estão fixadas quatro resistências com potência de 800 watts, com saída lateral tipo UHF para 220 volts, que são responsáveis pelo aquecimento da câmara. Apresenta, também, na parte superior duas válvulas, sendo uma para controlar a umidade utilizando um dissecador, e a outra servindo para entrada de gases.

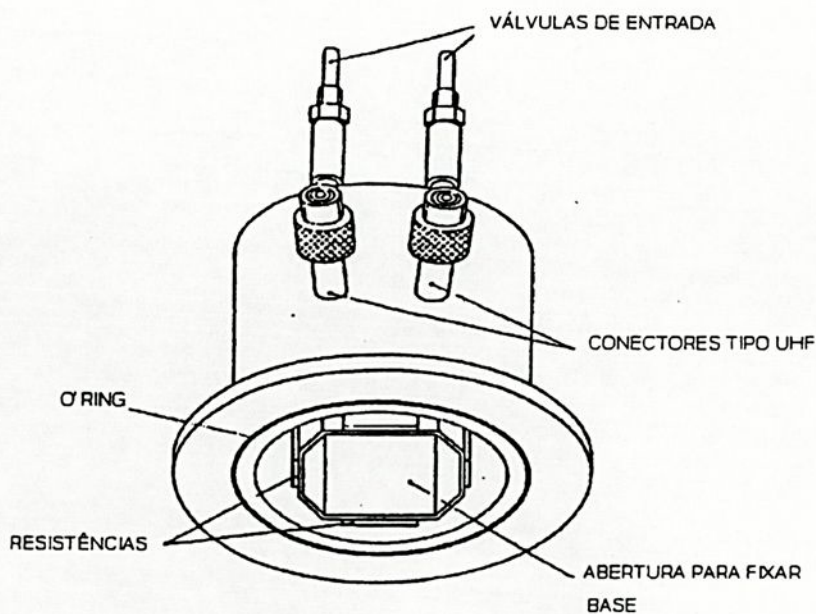


Figura 12- Cúpula da câmara.

A orientação e congelamento dos dipolos elétricos (polarização permanente da amostra) são obtidos da seguinte maneira;

Primeiro aquece-se a amostra até uma temperatura estável desejável (temperatura de polarização) utilizando-se a câmara a qual é ligada a um variac, cuja função é variar a potência da câmara, para que se possa atingir a temperatura desejada. Em seguida aplica-se um campo elétrico (campo de polarização) nos eletrodos da amostra por determinado tempo (tempo de polarização). Mantendo-se o campo, resfria-se a amostra até a temperatura ambiente. Em seguida retira-se o campo elétrico aplicado.



Capítulo-4

Técnicas e Sistemas de Medidas e Conceitos Teóricos

Neste capítulo será apresentado as técnicas e os sistemas de medidas na caracterização eletromecânica dos compósitos e na implementação do sensor com relação ao sinal elétrico relativo a variação de pressão para estimativa da curva de retenção de umidade de solo.

4.1 Eletrômetro Diferencial

O eletrômetro diferencial é baseado nas aplicações às medidas das partes reais e imaginárias dos coeficientes de piezoelectricidade. O método depende do cancelamento da carga de polarização de piezoelectricidade com uma determinada carga com um potencial conhecido aplicado utilizando uma capacitância conhecida. O nulo é detectado por um amplificador sensível e um retificador síncrono que efetivamente eliminam os sinais espúrios de todas as frequências, menos a frequência da força aplicada na amostra. O cancelamento da tensão elétrica gerada pela carga de polarização piezoelétrica também garante a condição que o campo elétrico na amostra é nulo em todo o ciclo da força aplicada. Esta condição é essencial na determinação dos coeficientes de piezoelectricidade de tensão (equações 27 e 29).

A figura (13), ilustra a representação mais simples do método nulo de medir os coeficientes de piezoelectricidade de tensão, onde este sistema se baseia numa idéia de Eiichi Fukada^[29]. Uma tensão mecânica T (newtons/m²) está aplicada a uma amostra AM colocada entre eletrodos paralelos. A polarização piezoelétrica P na amostra induz cargas que podem ser canceladas pela carga



$Q = CV_C$ desenvolvida pela tensão elétrica conhecida V_C na capacitância conhecida C , e o nulo indicado no galvanômetro GA .

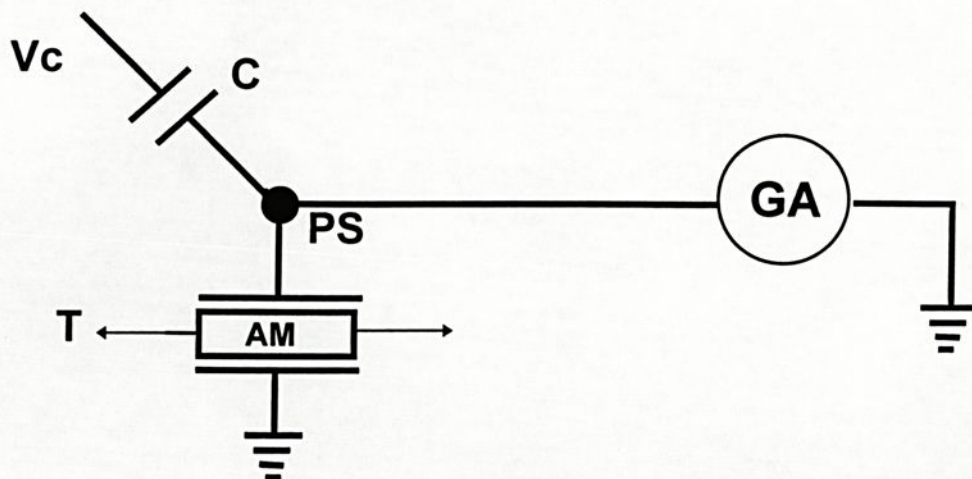


Figura 13- Princípio do método nulo aplicado às medidas dos coeficientes da piezoeletricidade. Uma tensão mecânica T aplicada à amostra AM produz uma carga piezoelétrica no ponto PS . A tensão elétrica V_C está ajustada até o galvanômetro GA indique nulo. A carga piezoelétrica é CV_C , e a amostra não tem nenhum campo elétrico.

O coeficiente de piezoeletricidade de tensão é dado por;

$$d = \frac{P}{T} = \frac{CV_C / A}{T} \quad (\text{coulomb/newton}) \quad (37)$$

onde A é a área das faces paralelas da amostra. Desde que não apareça nenhuma tensão elétrica na amostra, a medida é independente da capacitância e da resistência da amostra, também é independente da sensibilidade do galvanômetro.

Para assegurar que a carga de polarização piezoelétrica e a carga $Q = CV$ são iguais, efeitos de bordas da amostra precisam ser evitados. Assim, as dimensões ao longo da direção para qual a polarização está sendo medida é feita muito menor do que as direções que determinam a área A . Desde que a condição nula assegure que não haja tensão elétrica na amostra, nem a capacitância dos eletrodos sobrepostos nem a capacitância ou possível resistência finita do detector do nulo, influenciam a medida. O ponto da soma PS está no potencial do terra, e é chamado de "terra virtual".

Mais ainda, a deformação S da amostra, relacionada à força T do módulo elástico $s = S/T$, não dá efeito direto nas medidas.

Precisam ser determinados somente C , V_C , A e T . Um melhoramento na sensibilidade do método pode ser realizado com a aplicação de uma força variando senoidalmente ($T \text{sen} \omega t$). Amplificadores ajudam a detectar a condição de nulo, e detecção síncrona pode ser empregada para rejeitar ruídos.

Além do mais, uma força variável no tempo permite a definição e separação da carga de polarização piezoelétrica que aparece em fase com a força.

Para uma força aplicada $T e^{j\omega t}$, a polarização P pode ter duas componentes $P_C e^{j\omega t}$ em fase com a força e $P_R e^{j(\omega t - \pi/2)}$ $\pi/2$ atrasada em relação a força. O coeficiente de piezoelectricidade da tensão é complexo e pode ser escrito da seguinte forma;

$$d = \left[P_C e^{j\omega t} + P_R e^{j(\omega t - \pi/2)} \right] / T e^{j\omega t} \quad (38)$$

$$d = \left[P_C - jP_R \right] / T = d' - jd''$$

A determinação dos dois coeficientes d' e d'' necessita de duas experiências. A figura (14), ilustra uma representação simples da mesma técnica anterior.

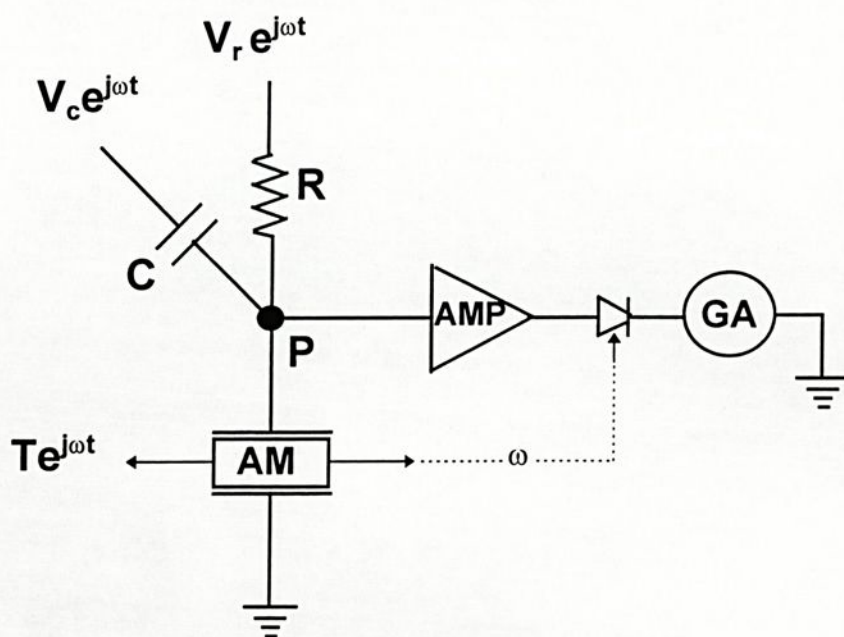


Figura 14- O método nulo utilizando forças senoidais a frequência ω . O ponto PS daria um nulo ajustando V_C e V_R , que determinam o coeficiente complexo da piezoelectricidade



$d' - jd''$. A linha pontilhada indica que o retificador síncrono passa somente os sinais da frequência ω .

Como antes, a polarização piezoelétrica P induz cargas que são canceladas por uma combinação da carga em fase com a força aplicada $Q = CV_C e^{j\omega t}$ através de uma capacitância C , e uma carga $\pi/2$ fora de fase com a força aplicada $Q'' = (V_R / j\omega) e^{j\omega t}$ através da resistência R . Outra vez o nulo é detectado e mostrado no galvanômetro GA , agora através de um amplificador diferencial AMP . O coeficiente de piezoeletricidade de tensão pode ser escrito da seguinte forma;

$$d = \frac{(Q' + Q'') / A}{T e^{j\omega t}} = \frac{(CV_C + V_R / \omega j R) / A}{T}$$

$$d' = \frac{CV_C / A}{T} \tag{39}$$

$$d'' = \frac{V_R / \omega R A}{T}$$

onde as equações (23) foram utilizadas para a identificação do d' e d'' . Para uma dada tensão mecânica aplicada T , a determinação de V_C e V_R para uma tensão elétrica nula através da amostra, juntamente com os valores R e C , determinam completamente o coeficiente complexo da piezoeletricidade de tensão. Como antes, a determinação independe das impedâncias elétricas e mecânicas da amostra.

4.2 Medidas do Coeficiente Piezoelétrico Transversal d_{31}

Para as medidas do coeficiente piezoelétrico de tensão transversal d_{31} , utilizou-se o eletrometro diferencial pelo método do nulo. A figura (15) ilustra como essa medida foi feita.

Esta caracterização foi feita em função do campo de polarização e temperatura de polarização em um intervalo de tempo de 1 hora (tempo de



polarização) para compósitos com 66,7% e 80% de PZT em peso em relação ao PU.

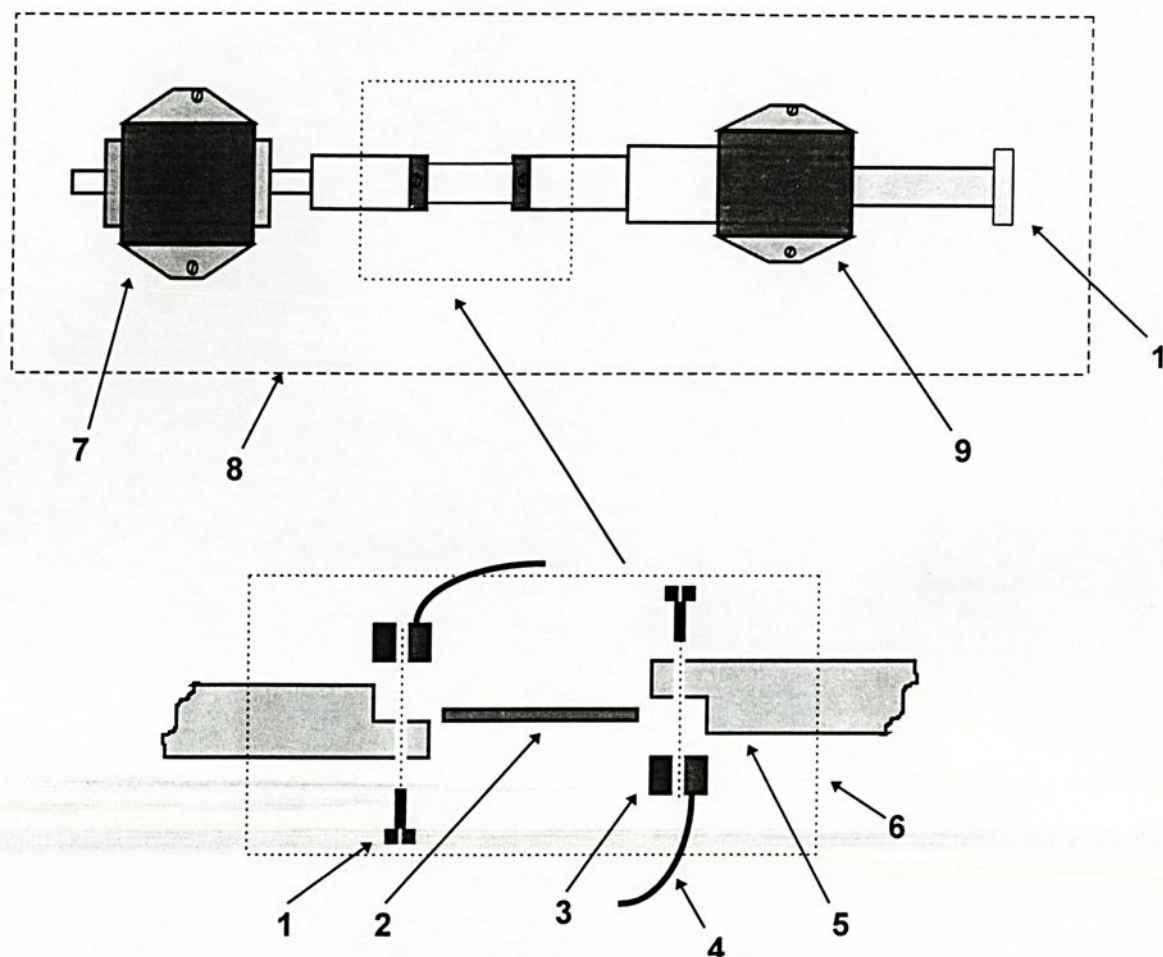


Figura 15- Sistema da aplicação da deformação no compósito para a medida do coeficiente d_{31}

- (1)- parafuso metálico que serve para fixar a amostra;
- (2)- amostra ou compósito PZT-PU;
- (3)- suporte metálico contendo uma rosca que entra em contato com uma das faces metalizadas da amostra;
- (4)- ligação elétrica do conector que serve de entrada para o eletrometro;
- (5)- braço suporte de teflon;
- (6)- criostato;
- (7)- transdutor eletromecânico;
- (8)- base;
- (9)- tensor;
- (10)- dispositivo de ajuste do tensor.

4.3 Medidas do Coeficiente Piezoelétrico Longitudinal d_{33}

Para as medidas do coeficiente piezoelétrico de tensão longitudinal d_{33} , utilizou-se o aparelho adquirido da American Piezo Ceramics (APC), que mede a piezoeletricidade da amostra, por comparação com amostra padrão.

A amostra é tensionada longitudinalmente e o potencial elétrico produzido é então registrado em um voltímetro digital conectado ao Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester da APC, figura (16). Esta caracterização foi feita em função do campo de polarização e temperatura de polarização em um intervalo de 1 hora (tempo de polarização) para compósitos com 66,7% e 80% de PZT em peso em relação ao PU.



Figura 16- Sistema de medida do coeficiente longitudinal d_{33} .

4.4 Medidas da Constante e Fator de Perda Dielétrica

4.4.1 Dielétricos e Perdas Dielétricas

Dielétricos ou materiais isolantes se caracterizam por oferecerem uma considerável resistência à passagem da corrente, comparativamente ao valor intrínseco correspondente dos materiais condutores.

Tal comportamento tem seus fundamentos em propriedades físicas dessa família de materiais.

Uma propriedade fundamental de todos os dielétricos é a polarização de suas partículas elementares quando sujeitas à ação de um campo elétrico. Define-se por polarização um deslocamento reversível dos centros de cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado. Por ser reversível, essa direção acompanha, ou pelo menos tende a acompanhar, a própria orientação do campo elétrico aplicado.

Baseado na grandeza da constante dielétrica, podemos antever o comportamento de um material quanto à sua polarização, ou seja, a constante dielétrica está relacionada com a polarizabilidade total do material^[3]. O mesmo é válido quanto ao fator de perda dielétrica, ou simplesmente, perda dielétrica, no caso em que a polarização existente em um isolante tras consigo uma elevação de temperatura do mesmo, resultante de um consumo de energia. Ou seja, ocorrem perdas de energia em um isolante, chamadas de perdas dielétricas^[30], devido ao trabalho realizado por um campo elétrico externo de certa orientação instantânea, sobre a estrutura do material, com orientação provavelmente diferente. Esse consumo de energia se apresenta sob a forma de calor.



4.4.2 A Polarização do Dielétrico e a Constante Dielétrica

A polarização de um dielétrico pode ocorrer das duas maneiras mostradas a seguir.

1º) Se o material for constituído de átomos, que não apresentam momento dipolar, então o deslocamento dos núcleos das cargas positivas e negativas sob a ação de campos elétricos externos é tanto maior, quanto mais elevada a intensidade do campo que é aplicada e com ele, a ação da força desse campo. Uma vez eliminado o campo externo, os átomos voltam à sua posição inicial, a polarização desaparece, pois os centros de cada grupo de cargas voltam à situação inicial.

2º) Se o dielétrico for constituído de partículas elementares (elétrons, prótons, etc), que por si só já são dipolos, por exemplo, moléculas que, devido à sua constituição química já são dotados de cargas positivas e negativas, a ação do campo elétrico externo tenderá a orientar as partículas de acordo com a própria orientação do campo elétrico externo.

A maioria dos dielétricos apresentam uma variação linear entre polarização e a ação do campo externo. Em alguns casos, essa variação não é linear, porque aparece o fenômeno de saturação.

Qualquer pedaço de um isolante, que se localiza entre duas partes condutoras, entre as quais existe uma diferença de potencial, pode ser considerado como um capacitor, com uma capacitância específica. A carga Q do capacitor é dada pela equação

$$Q = CV \quad (40)$$

onde C é a capacitância e V a tensão aplicada.



Da definição da carga Q resulta a propriedade dielétrica conhecida por constante dielétrica ε , dada por

$$\varepsilon = \frac{Q}{Q_0} \quad (41)$$

onde Q_0 é a carga do capacitor quando o dielétrico é o vácuo.

Tem-se ainda, para um dado valor de tensão constante, que a constante dielétrica é função de

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (42)$$

A permissividade é uma característica de um meio constituído de átomos e moléculas e que traduz o estado de polarização de um dielétrico em relação ao vácuo.

A permissividade ε do material é definida como

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad (43)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo, e ε_r é a permissividade relativa ou constante dielétrica relativa.

Outra grandeza é a suscetibilidade dielétrica κ , assim definida

$$J = \kappa E \quad (44)$$

onde E é o campo elétrico e J é o grau de polarização. Resulta ainda, de diversas transformações físicas, a equação

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\kappa \quad (45)$$

A suscetibilidade dielétrica κ , e a constante dielétrica ϵ , podem por sua vez, ser relacionadas sob ponto de vista atômico, com o trabalho de polarização realizado sobre os átomos^[30].

4.4.3 Sistemas de Medidas

As medidas da constante dielétrica relativa dos compósitos de proporção 66,7% e 80% em peso de PZT em relação ao PU, foram feitas no sistema TSC (Corrente Termicamente Estimulada) da Toyo Seiki, como ilustra a figura (17). Este sistema consiste basicamente de uma região com dois eletrodos aonde se acopla a amostra que por sua vez é envolvido por uma estufa com temperatura controlável e utilizando conexões elétricas convenientes ao aparelho Analisador de Impedância modelo 4192A da Hewlett Packard, permite a medida da constante dielétrica. Estas medidas para os compósitos foram feitas em função da temperatura para várias frequências.



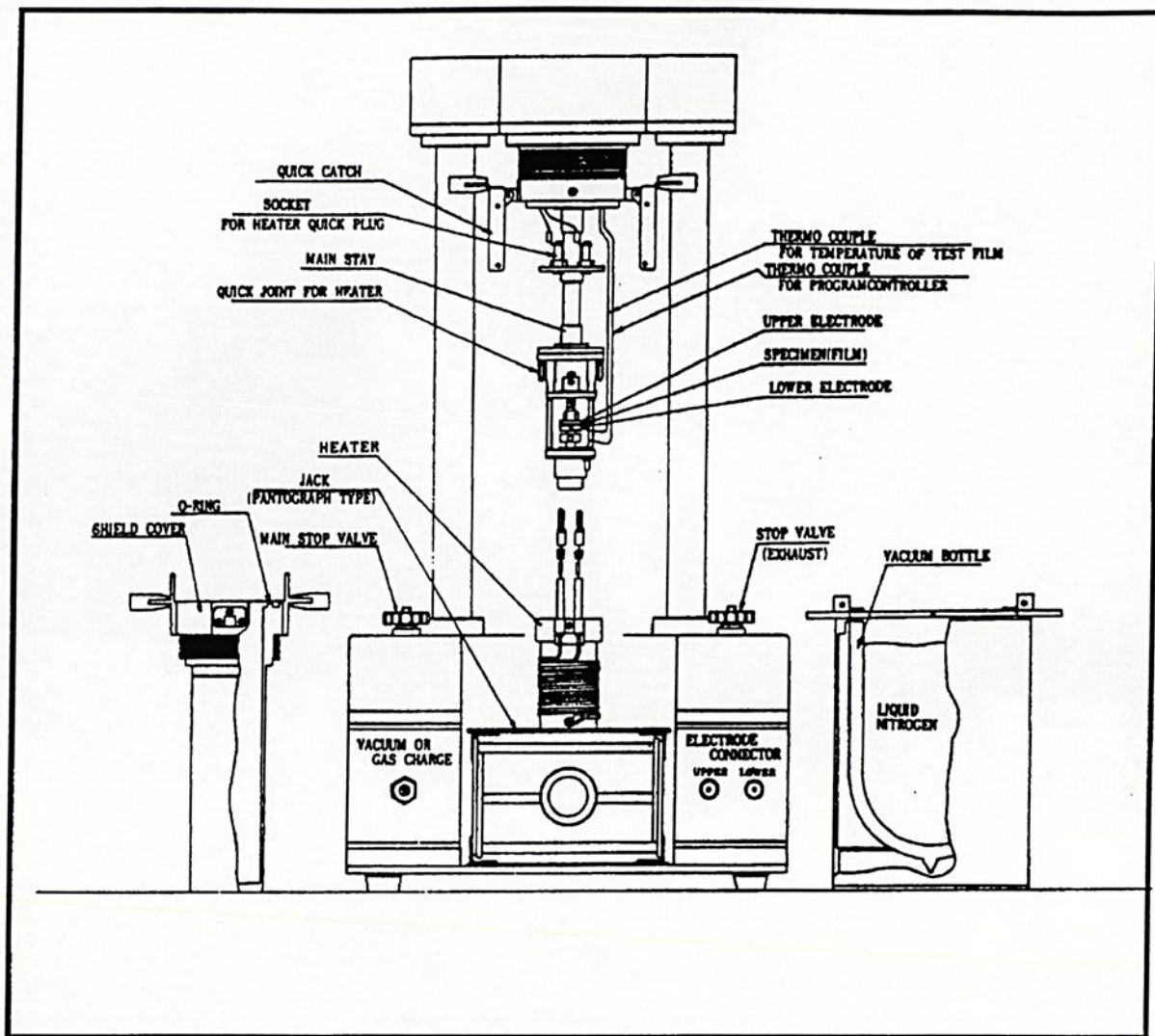


Figura 17- Esquema principal do sistema de medida TSC obtida do manual do aparelho.

4.4.4 Cálculos da Constante Dielétrica

A partir dos dados de impedância obtidos na medida experimental na forma complexa Z'' (impedância imaginária) e Z' (impedância real), e utilizando-se do, formalismo complexo, podemos converter os dados em admitância utilizando as expressões^[31] a seguir:

$$Y = I/V \quad (46)$$

onde Y é a admitância, I a corrente, V a voltagem. A carga Q é expressa como;

$$Q = C^*V \quad (47)$$

onde C^* é a capacitância, Substituindo $V = V_0 e^{i\omega t}$ e $I = dQ/dt$, na equação acima, tem-se;

$$I = i\omega C^* \quad (48)$$

onde $C^* = C' + iC''$ e $C^* = \epsilon^* A/L$, sendo ϵ^* a constante dielétrica complexa, L a espessura e A a área da amostra obtém-se daí;

$$\epsilon' = LY''/A\omega\epsilon_0 \quad (49)$$

e

$$\epsilon'' = LY'/A\omega\epsilon_0 \quad (50)$$

onde

ϵ' é a constante dielétrica real;

ϵ'' é a constante dielétrica imaginária;

ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo.

Capítulo-5

Resultados Experimentais

Neste capítulo será apresentado os resultados das medidas do coeficiente piezoelétrico transversal d_{31} , coeficiente piezoétrico longitudinal d_{33} , constante e fator de perda dielétrica, microscopia eletrônica por varredura, espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X.

5.1 Medidas do Coeficiente Piezoelétrico d_{31}

Esta caracterização foi feita em função do campo de polarização e temperatura de polarização em um intervalo de tempo de 1 hora (tempo de polarização) para compósitos preparados com 66,7 e 80% de cerâmica PZT em peso em relação ao poliuretano.

A figura (18) ilustra o comportamento do coeficiente piezoelétrico transversal d_{31} em função da temperatura de polarização.

Observa-se que os compósitos preparados na proporção de 2PZT:PU e 4PZT:PU polarizados na temperatura de 373K e 383K respectivamente, apresentam maior atividade piezoelétrica, em relação as temperaturas inferiores e superiores à esta faixa.

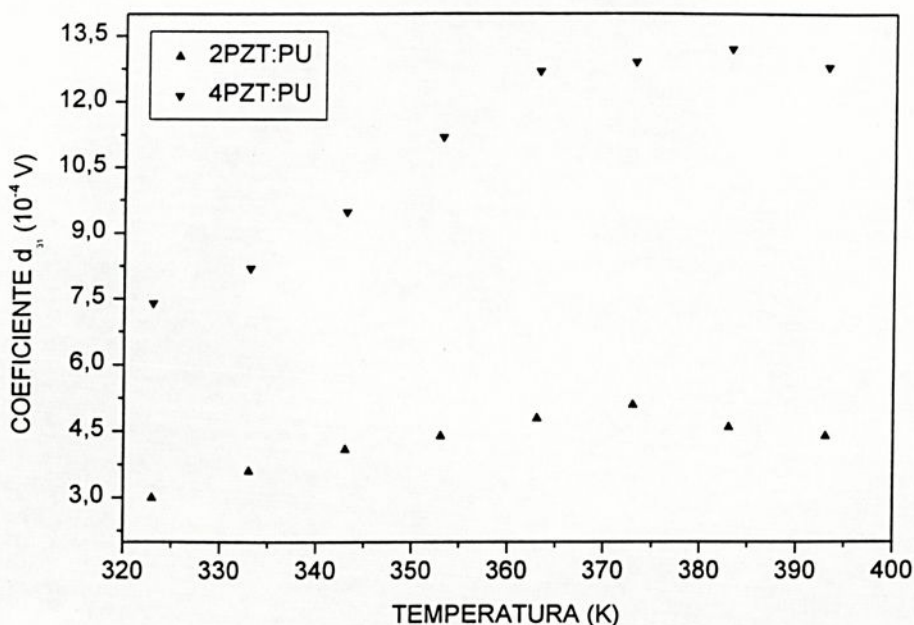


Figura 18- Coeficiente piezoelétrico d_{31} em função da temperatura de polarização. Campo de polarização 10MV/m.

A figura (19) ilustra o comportamento do coeficiente piezoelétrico transversal d_{31} em função do campo de polarização. Observa-se que as amostras polarizadas com o campo elétrico de 20MV/m, apresentam maior atividade piezoelétrica em relação a campos elétricos menores. Apesar da resposta piezoelétrica ser maior para campos elétricos maiores, as amostras ficam limitadas à campos elétricos nos quais não correm risco de ruptura dielétrica do compósito.

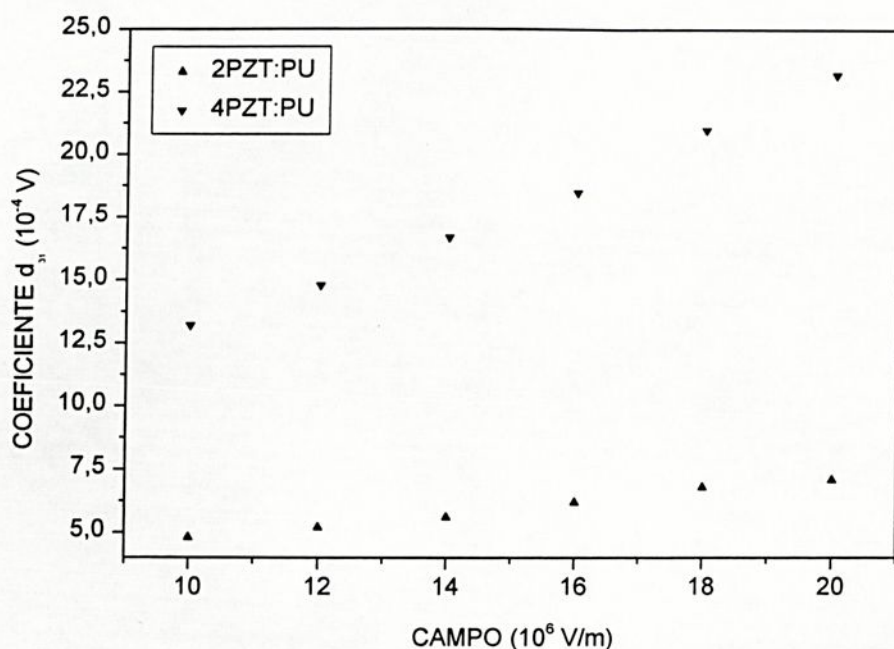


Figura 19- Coeficiente piezoelétrico d_{31} em função do campo de polarização. Temperatura de polarização 383K.

5.2 Medidas do Coeficiente Piezoelétrico d_{33}

Esta caracterização foi feita em função da temperatura de polarização e do campo de polarização em um intervalo de tempo de 1 hora (tempo de polarização) para compósitos com 66,7 e 80% em peso de PZT em relação ao PU.

A figura (20) ilustra o comportamento do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em função da temperatura de polarização.

Observa-se que os compósitos preparados na proporção de 2PZT:PU e 4PZT:PU polarizados na temperatura de 373K e 383K respectivamente, apresentam maior atividade piezoelétrica, em relação as temperaturas inferiores e superiores à esta faixa.

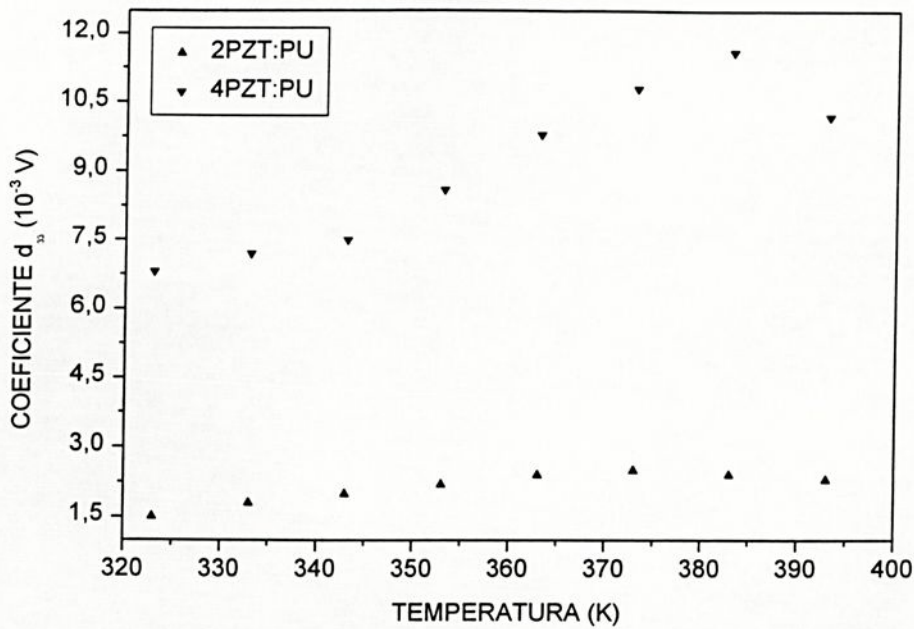


Figura 20- Coeficiente piezoelétrico d_{33} em função da temperatura de polarização. Campo de polarização 10MV/m.

A figura (21) ilustra o comportamento do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em função do campo de polarização. Observa-se que as amostras polarizadas com o campo elétrico de 20MV/m, apresentam maior atividade piezoelétrica em relação a campos elétricos menores. Apesar da resposta piezoelétrica ser maior para campos elétricos maiores, as amostras ficam limitadas à campos elétricos nos quais não correm risco de ruptura dielétrica do compósito.



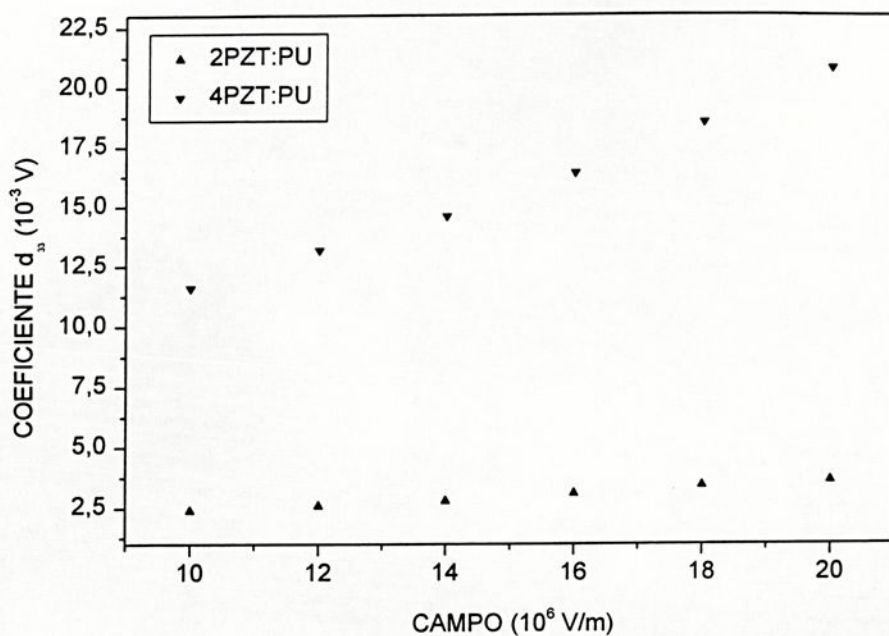


Figura 21- Coeficiente piezoelétrico d_{33} em função do campo de polarização. Temperatura de polarização 383K.

5.3 Medidas da Constante e Fator de Perdas Dielétricas

A figura (22) ilustra o comportamento da constante dielétrica relativa de compósito PZT/PU em função da temperatura para várias frequências. O compósito foi preparado na proporção de 66,7% em peso de PZT em relação ao PU.



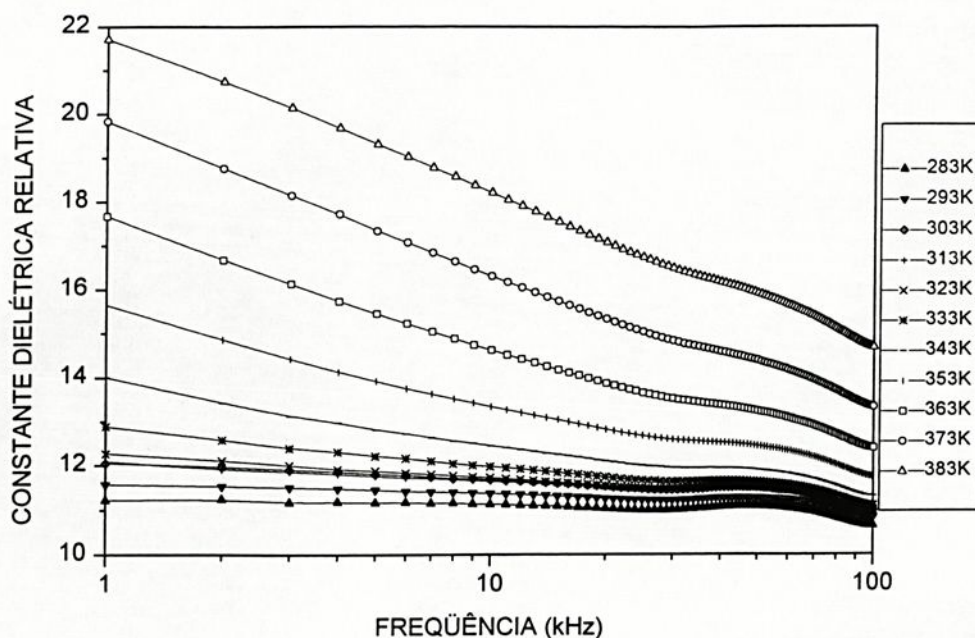


Figura 22- Medida da constante dielétrica relativa do filme de composto PZT/PU na proporção 66,7/33,3 (% peso).

A figura (23) ilustra o comportamento da constante dielétrica relativa de composto PZT/PU em função da temperatura para várias frequências. O composto foi preparado na proporção de 80% em peso de PZT em relação ao PU.

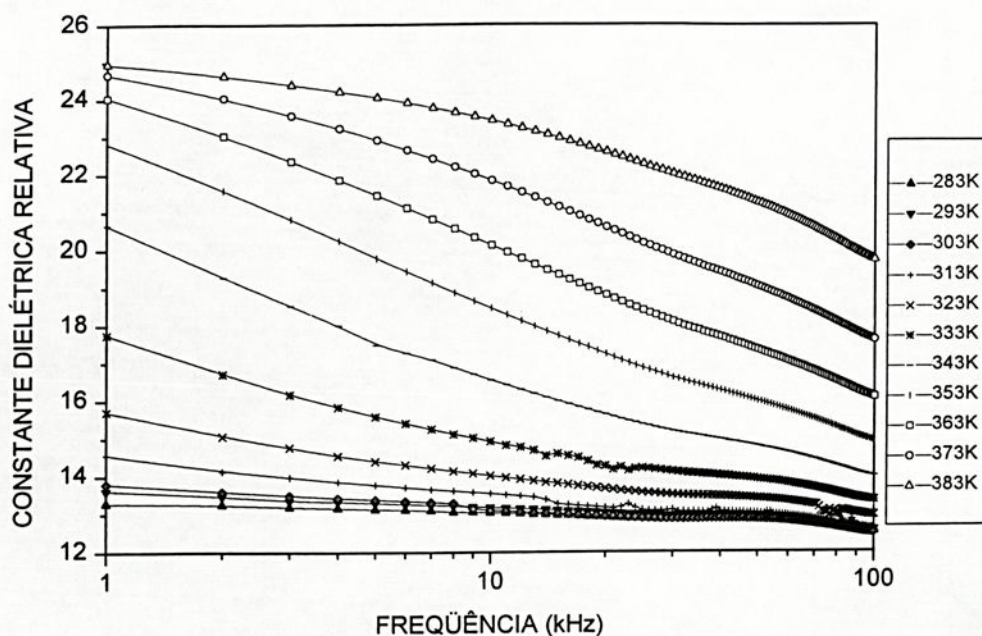


Figura 23- Medida da constante dielétrica relativa do filme de compósito PZT/PU na proporção 80/20 (% peso).

A figura (24) ilustra o comportamento da constante dielétrica relativa do poliuretano derivado do óleo de mamona em função da temperatura para várias frequências.

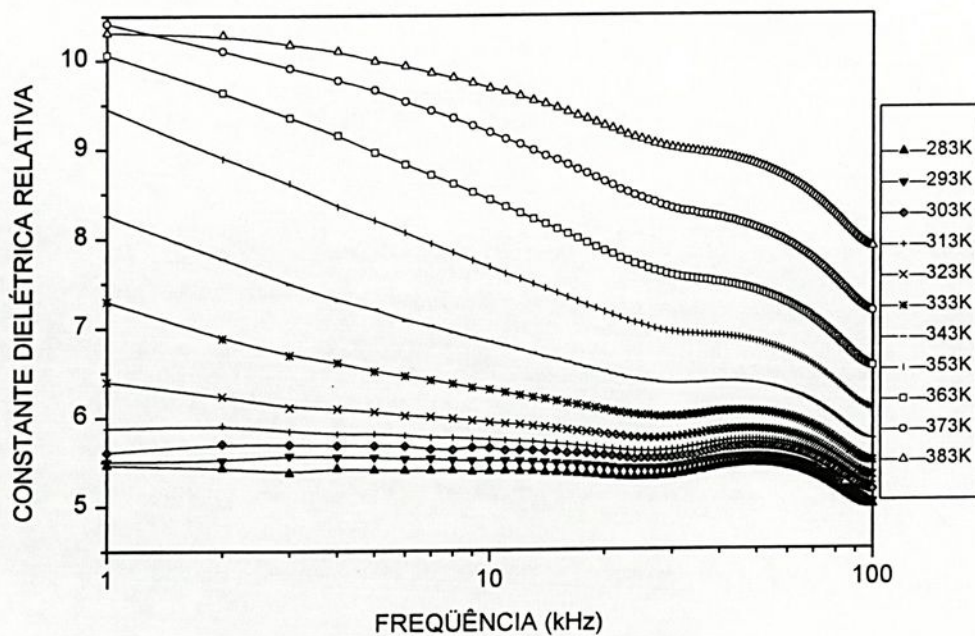


Figura 24- Medida da constante dielétrica relativa do poliuretano PU.



A figura (25) ilustra o comportamento da constante dielétrica relativa da pastilha de PZT em função da temperatura para várias freqüências. Onde a pastilha de PZT foi obtida a partir de prensagem do pó fino da cerâmica a uma pressão de 20MPa, e depois sinterizada a uma temperatura de 1200°C.

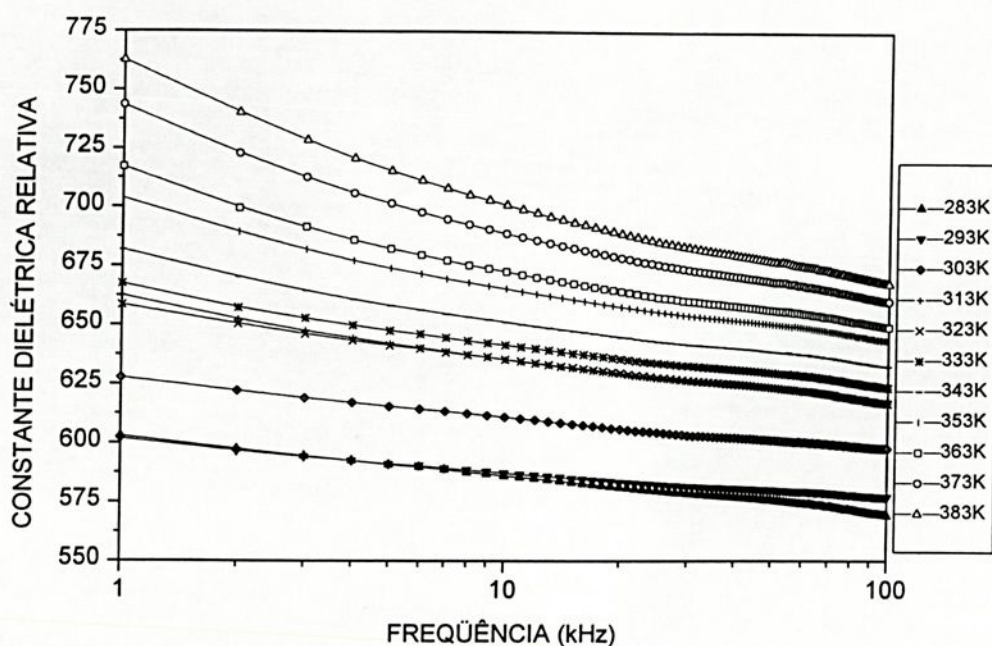


Figura 25- Medida da constante dielétrica relativa da cerâmica PZT.

Com relação as figuras (22), (23), (24) e (25), observa-se que a constante dielétrica relativa aumenta em função da temperatura, pois o aumento da temperatura provoca uma maior mobilidade dos portadores nas cadeias poliméricas, e com conseqüência também um maior grau de liberdade do íon Titanato da rede cristalina do PZT, ou seja, o aumento da temperatura aumenta a capacidade dos dipolos do compósito se alinharem com o campo elétrico externo aplicado. Pois estes resultados mostram uma influência direta da energia térmica na polarização do material. Yamada^[32] considera a cerâmica PZT como partículas na forma de elipse, imersas em uma matriz polimérica, sendo a constante dielétrica ϵ resultante dada por;

$$\epsilon = \epsilon_1 \left[1 + \frac{nq(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{n\epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1)(1 - q)} \right]$$

onde n é a densidade da cerâmica, q é a fração volumétrica da cerâmica e, ϵ_1 e ϵ_2 são a constante dielétrica do polímero e da cerâmica respectivamente.

Também observa-se o decaimento da curva da constante dielétrica relativa à medida em que a frequência aumenta, tendendo assintoticamente a um valor constante para frequências altas. Este comportamento para altas frequências pode ser explicado pela total ausência de processos de condução intermoleculares.

A figura (26) ilustra o comportamento da constante dielétrica relativa em relação a porcentagem de PZT no compósito em função da frequência. Nota-se um aumento no valor da constante dielétrica relativa com relação ao aumento da porcentagem de PZT no compósito PZT/PU como é esperado, tendo em vista o alto valor da constante dielétrica do PZT.

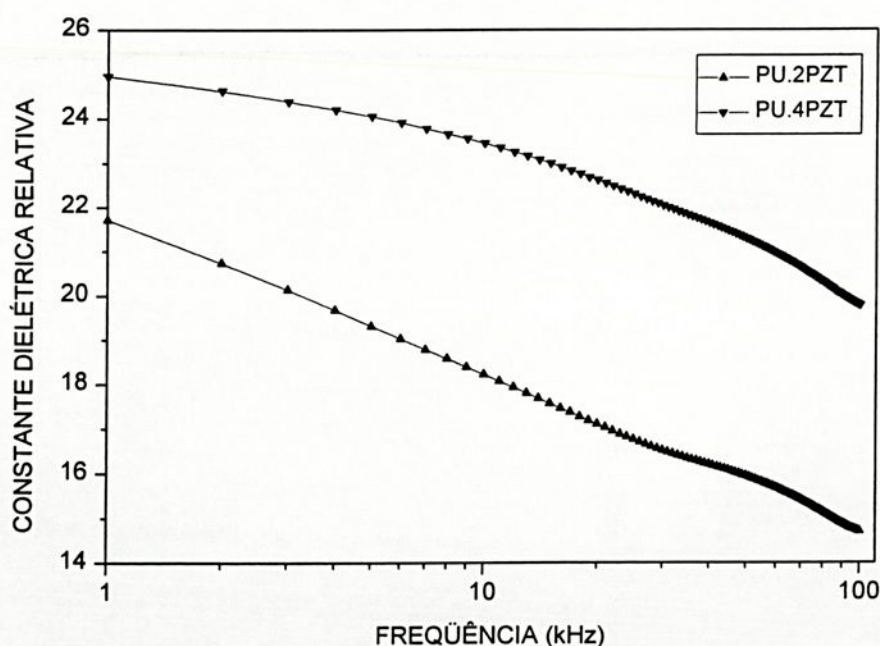


Figura 26- Medida da constante dielétrica relativa em função da porcentagem de PZT no compósito para várias frequências.

A figura (27) ilustra o comportamento da perda dielétrica relativa de compósito PZT/PU em função da temperatura para várias freqüências. O compósito foi preparado na proporção de 66,7% em peso de PZT em relação ao PU.

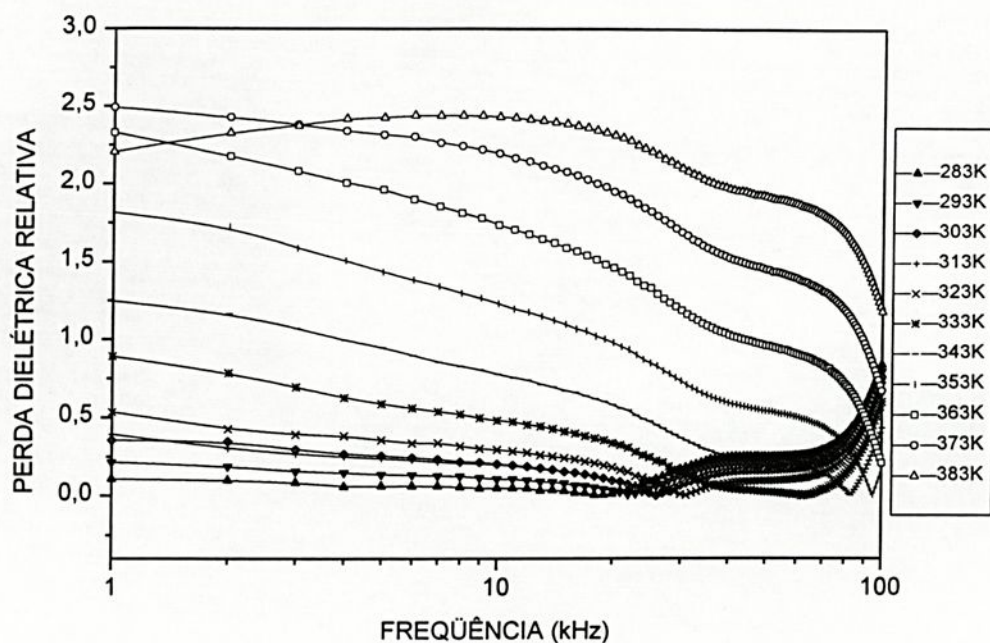


Figura 27- Medida da perda dielétrica do filme de compósito PZT/PU na proporção 66,7/33,3 (% peso).

A figura (28) ilustra o comportamento da perda dielétrica relativa de compósito PZT/PU em função da temperatura para várias freqüências. O compósito foi preparado na proporção de 80% em peso de PZT em relação ao PU.

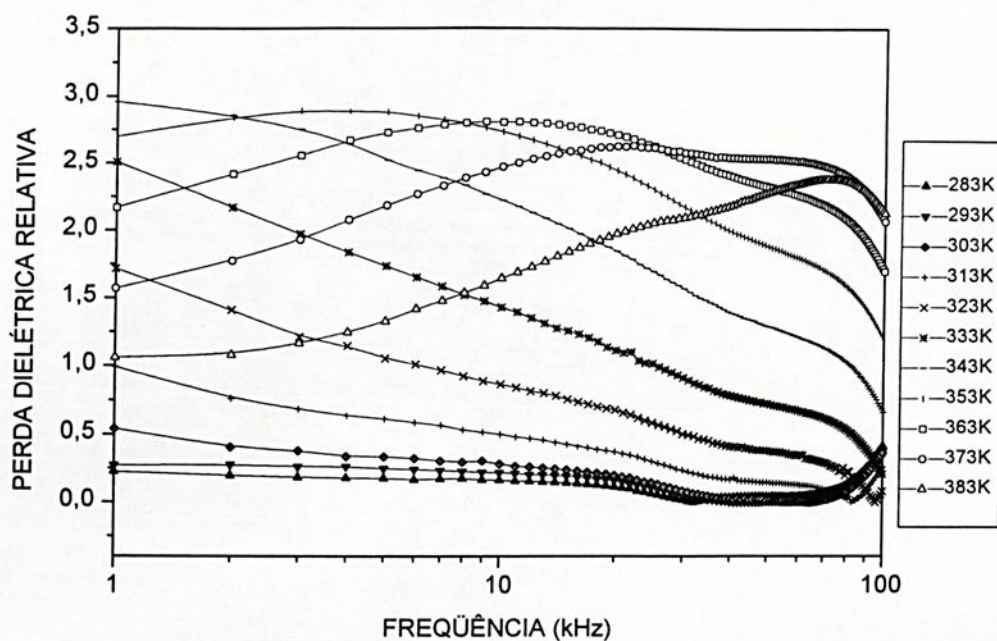


Figura 28- Medida da perda dielétrica relativa do filme de composto PZT/PU na proporção 80/20 (% peso).

A figura (29) ilustra o comportamento da perda dielétrica relativa do poliuretano derivado do óleo de mamona em função da temperatura para várias frequências.

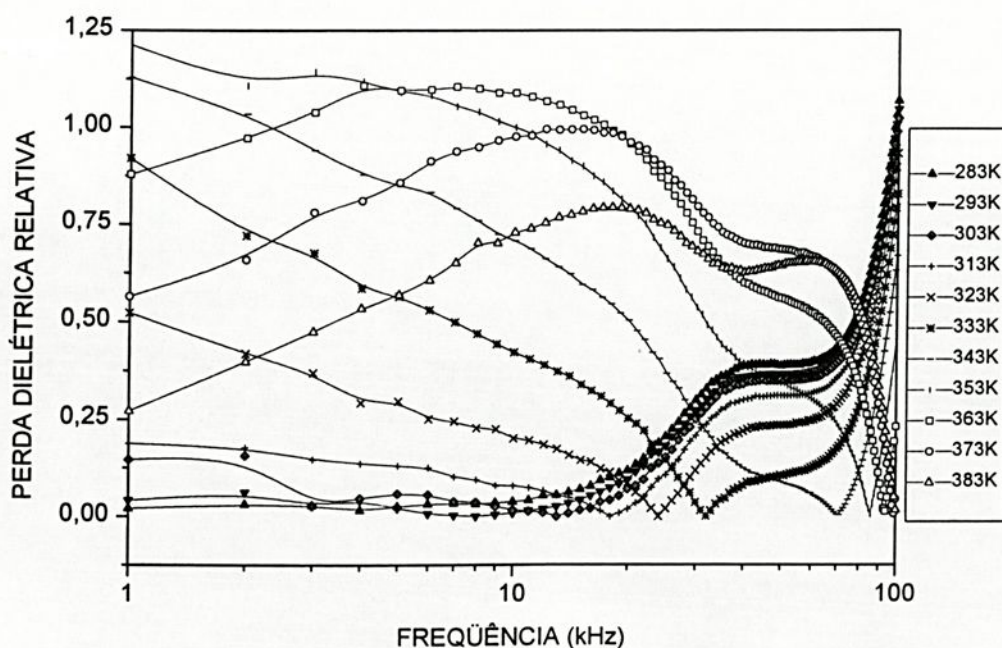


Figura 29- Medida da perda dielétrica relativa do filme de poliuretano PU.

A figura (30) ilustra o comportamento da perda dielétrica relativa da pastilha de PZT em função da temperatura para várias frequências.

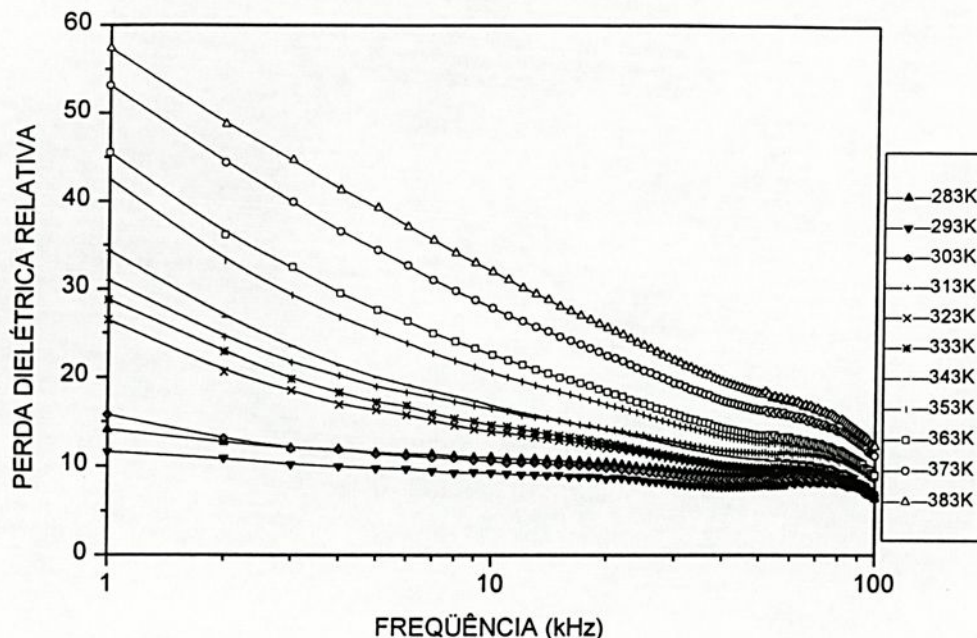


Figura 30- Medida da perda dielétrica relativa da cerâmica PZT.

Nas figuras (27), (28), (29) e (30), observa-se um aumento da perda dielétrica para temperaturas maiores, e um decaimento na curva da medida do fator de perda dielétrica na medida em que a frequência aumentam. Esse comportamento pode ser creditado a uma diminuição na mobilidade dos portadores devido ao aumento da frequência. Observa-se também uma rampa maior de subida da perda dielétrica para a temperatura de 383K em função da frequência, indicando um processo mais termicamente ativado. Este aumento na energia de ativação é devido a presença da cerâmica no composto, em que esta variação de energia é dada por;

$$\Delta E = -kT \ln\left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)$$

onde ν_0 é a frequência inicial do intervalo de medida e k é a constante de Boltzmann ($13,8 \cdot 10^{-24}$ J/T). Esta energia está aumentando a energia necessária

para a movimentação dos monômeros da cadeia polimérica, ou seja, ocorre um aumento no trabalho realizado pelos dipolos da cerâmica para se orientarem com o campo externo devido a maior movimentação das cadeias poliméricas.

5.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras (31), (32) e (33), ilustram as fotografias obtidas por MEV (microscopia eletrônica de varredura) com ampliação de 500, 2000 e 5000 vezes respectivamente para compósitos com proporção de 71,4% em peso de PZT em relação a matriz polimérica PU. Os compósitos foram polarizados a temperatura de 363K, com campo elétrico de 10MV/m durante 1 hora (tempo de polarização). As análises de MEV foram feitas de uma das faces lateral do compósito de aproximadamente 260 μ m de espessura. A amostra foi colocada em contato com nitrogênio líquido, e depois quebrada em duas partes. Devido a este fato, é possível observar que aparecem algumas lacunas (buracos), como indica a seta (1) na foto (2), causados pela ausência de partículas de cerâmica PZT, como indica a seta (2) na foto (2), que se encontra na outra face da amostra quebrada. Observa-se também que as partículas de PZT estão bem distribuídas no volume do compósito, mostrando que a mistura do polímero com a cerâmica é bastante homogênea.



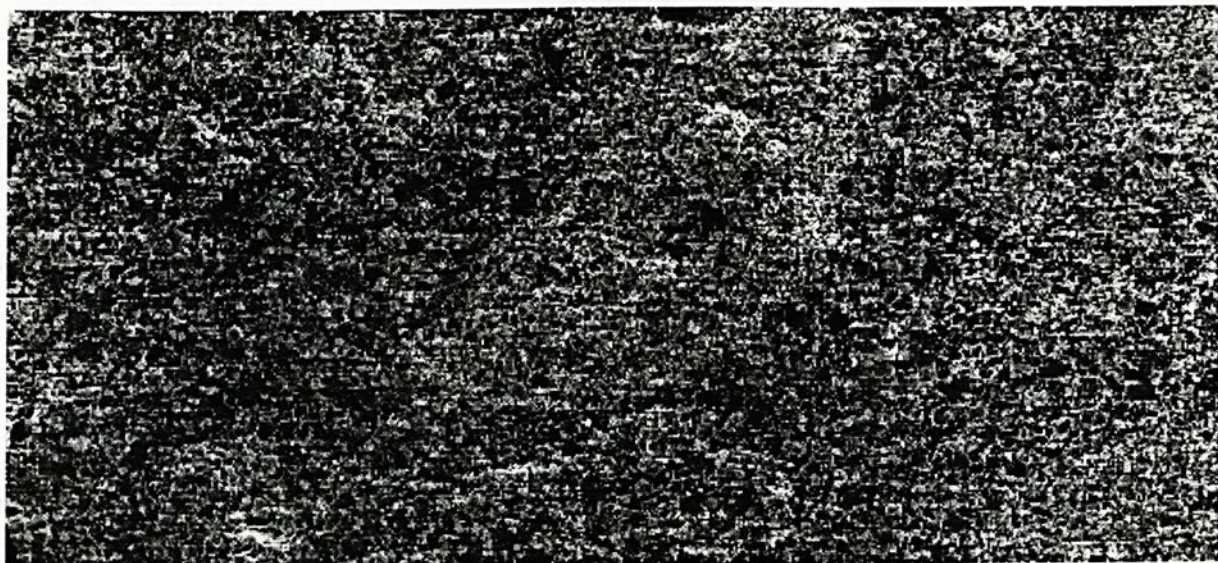


Figura 31- MEV PZT/PU : 71,4/28,6 (peso), ampliação 500X.



Figura 32- MEV PZT/PU : 71,4/28,6 (peso), ampliação de 2000X.

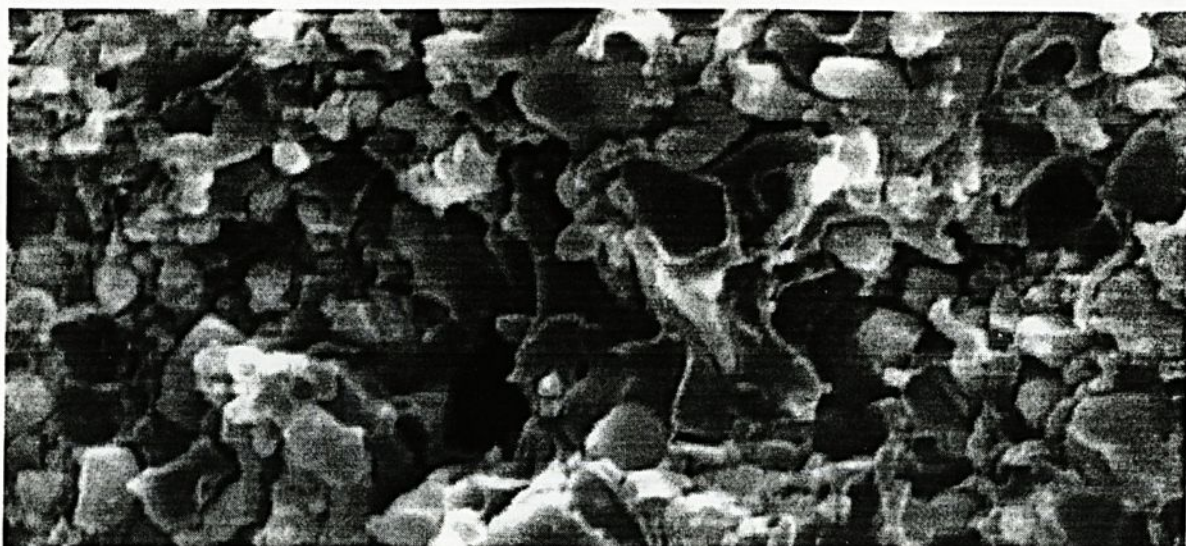


Figura 33- MEV PZT/PU : 71,4/28,6 (peso), ampliação 5000X.

5.5 Resultados da Análise de Espectroscopia no Infravermelho de PU, PU/PZT e PZT

Apresenta-se a seguir os espectros no infravermelho de filmes de poliuretano (PU), filmes de compósito de cerâmica de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) adicionada a matriz polimérica de poliuretano e pó fino de PZT.

A análise de espectroscopia no infravermelho dos compósitos foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (CCDM UFSCar) com espectrofotômetro Bomem de FT-IR modelo MB-102 . Os espectros compreenderam a região de 400 a 4000 cm^{-1} , e foram obtidos de filmes finos com espessura de 11 μm a 30 μm . Os filmes foram obtidos a partir de diluição total do polímero PU em solvente (Toluol) da seguinte forma: colocou-se aproximadamente 1g do polímero PU em um béquer de 20ml de capacidade e com o auxílio de uma proveta adicionou-se 5ml de Toluol, agitou-se com um bastão de vidro até dissolução completa do polímero, a solução foi levada a um dissecador em que se fez um vácuo para retirada do ar, e com auxílio de uma placa de vidro de aproximadamente 10x20cm adequadamente limpa, adicionou-se um cordão de solução em uma das extremidades da placa de vidro, e com um bastão de vidro fez-se a solução

chegar a outra extremidade da placa de vidro sem rolar o bastão, esperou-se por algumas horas a secagem da amostra e com o auxílio de um estilete, retirou-se o filme da placa.

Para garantir que não houvesse umidade e resíduo de solvente na amostra que interferisse na análise, as amostras foram deixadas em estufa a uma temperatura de 50° por um intervalo de tempo de 24 horas.

A figura (34) ilustra o resultado obtido pela análise de espectroscopia no infravermelho por transmissão do Poliuretano.

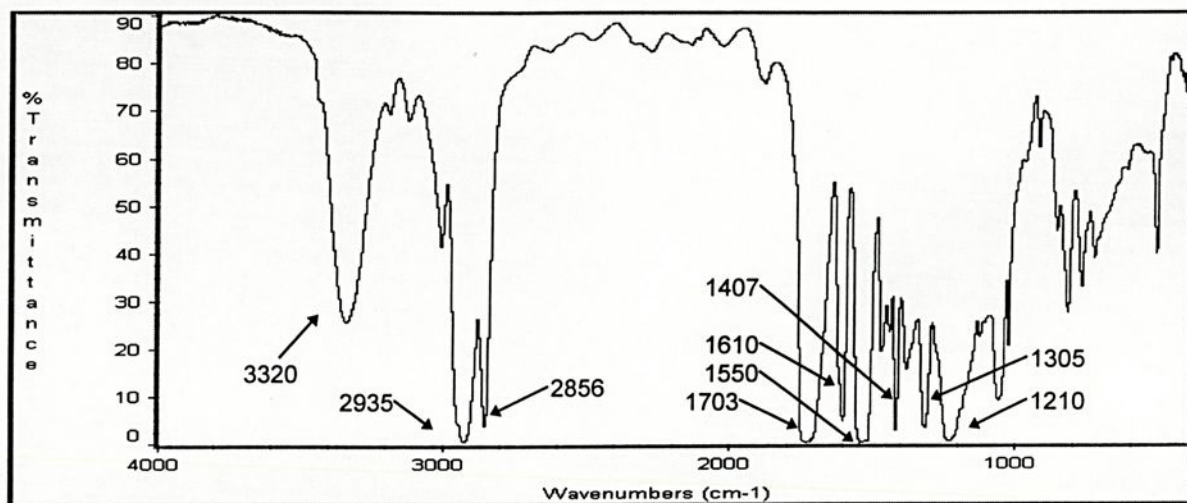


Figura 34- Espectro no infravermelho por transmissão do poliuretano.

A figura (35) ilustra o resultado obtido pela análise de espectroscopia no infravermelho por reflexão total atenuada do Poliuretano.

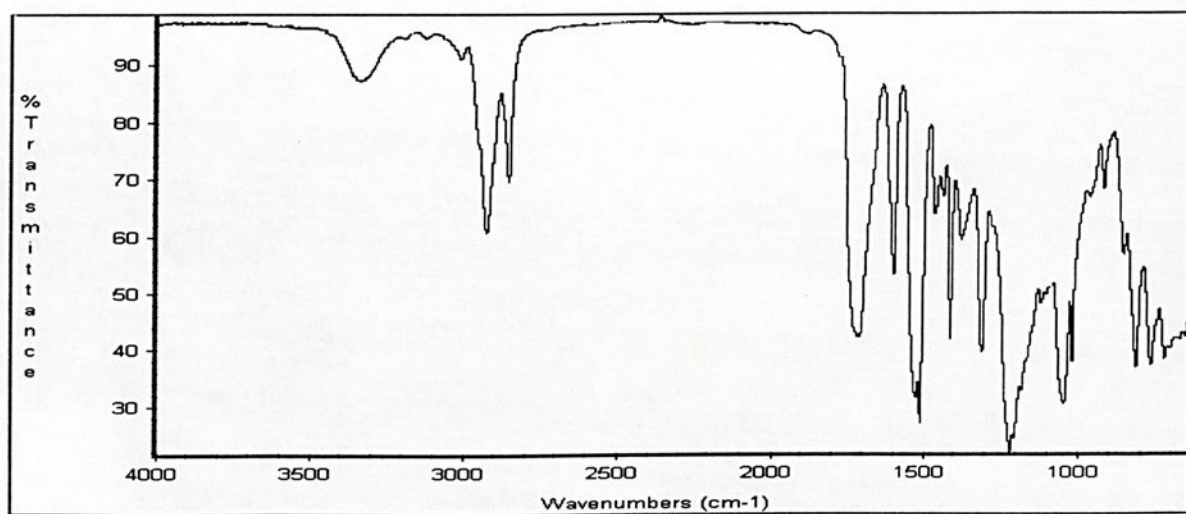


Figura-35. Espectro no infravermelho por reflexão total atenuada do poliuretano.



A figura (36) ilustra o resultado obtido pela análise de espectroscopia no infravermelho por reflexão total atenuada do Poliuretano adicionado a cerâmica PZT.

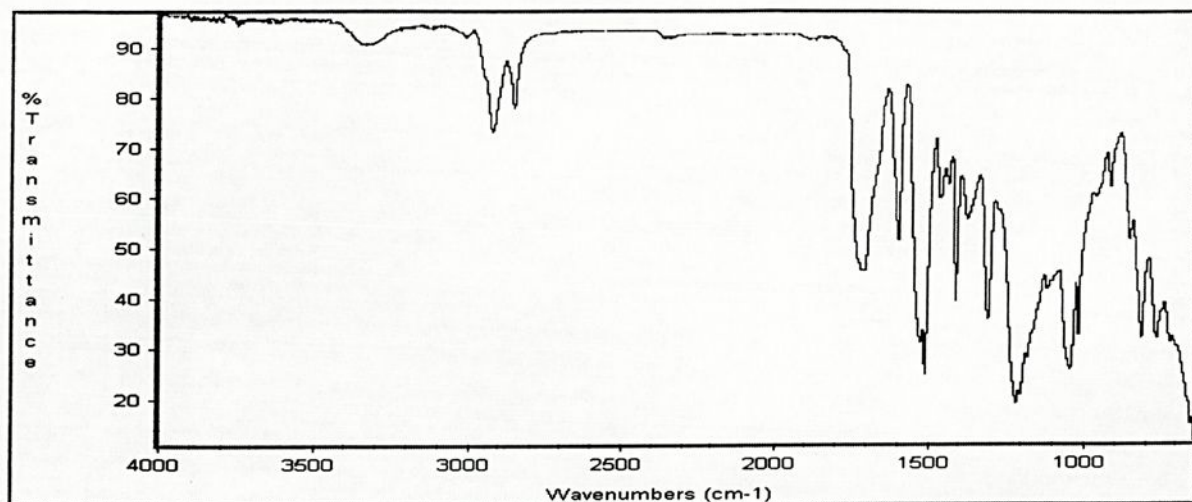


Figura 36- Espectro no infravermelho por reflexão total atenuada do poliuretano adicionado ao PZT.

A figura (37) ilustra o resultado obtido pela análise de espectroscopia no infravermelho por transmissão da pastilha com 250mg de KBr (Brometo de Potássio), que não interfere no espectro, adicionada com 0,3mg de cerâmica PZT.

Observamos que a cerâmica PZT praticamente não absorve no espectro de infravermelho a não ser o íon Titanato responsável pelo momento de dipolo do PZT que apresenta uma absorção relativamente forte no intervalo de frequência de aproximadamente 600 cm^{-1} .

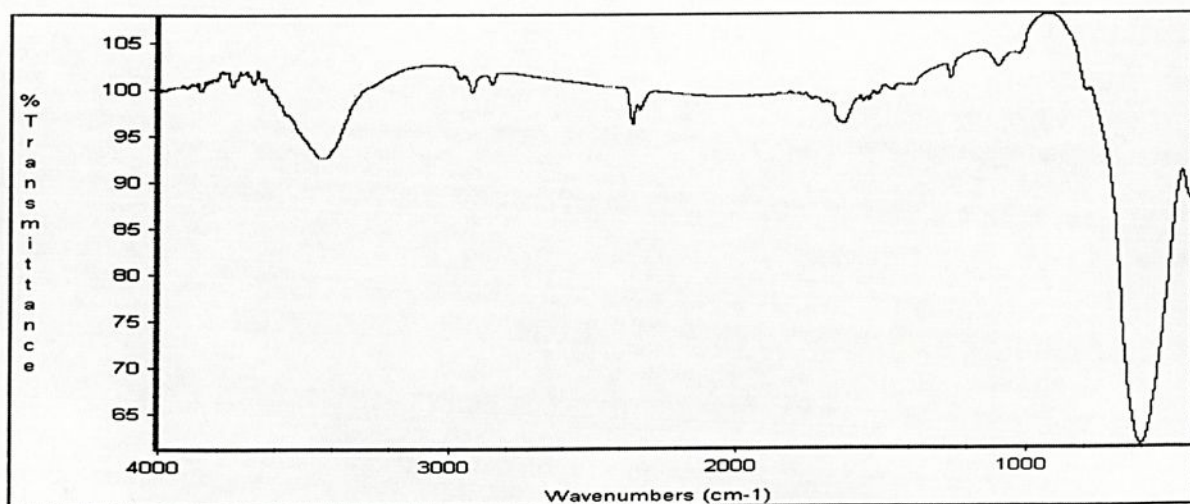


Figura 37- Espectro no infravermelho por transmissão do PZT com pastilha de KBr.

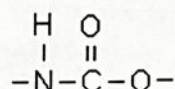


Na tabela (3), encontram-se o intervalo de freqüências, modos de vibração e compostos dos grupos funcionais^[33] com relação aos espectros obtidos, figuras (34) e (35) da espectroscopia no infravermelho.

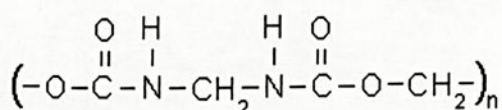
Tabela-3. Apresentação dos grupos funcionais dos espectros de infravermelho dos polímeros e compósitos com seus respectivos modos vibracionais e freqüências.

Intervalo de freqüência (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional	Composto
1210	-CH ₂ -	torção e balanço	n-alcanos
1305	-CH ₂ -	torção em fase	n-alcanos
1407	-NCH ₂ -	deformação	aminas
1550	-CO ₂ -	estiramento assimétrico	íon carboxilato
1610	-CO ₂ -	estiramento simétrico	íon carboxilato
1703	-C=O	estiramento	carbonilas
2856	-CH ₂ -	estiramento simétrico	n-alcanos
2935	-CH ₂ -	estiramento assimétrico	n-alcanos
3320	-NH-	estiramento	amina secundária

Com relação aos espectros obtidos pela espectroscopia no infravermelho, observamos nas figuras (34), (35) e (36) as bandas de absorção características do poliuretano, ou chamados também de poliuretanos lineares (termoplásticos). O poliuretano é um polímero que contém o grupo funcional



formado tipicamente pela reação de um diisocianato com glicol ou derivados do óleo de mamona^[34], e tem fórmula estrutural do monômero



com pesos moleculares da ordem de 8000. Apresentam elevada tendência à cristalização, o que lhes confere elevada resistência química^[35].

5.6 Análise de Difração de Raios-X

As figuras a seguir, ilustram o difratograma de raios-X obtidos de amostras de polímero (PU) e compósito (PZT/PU) que foram realizadas no Departamento de Química da UFSCar.

A figura (38) ilustra o difratograma de raios-X do poliuretano derivado do óleo de mamona. O ângulo de varredura (2θ) foi de 5 a 50°.

Percebe-se que neste difratograma apresenta-se um padrão característico de um polímero com tendência cristalina.

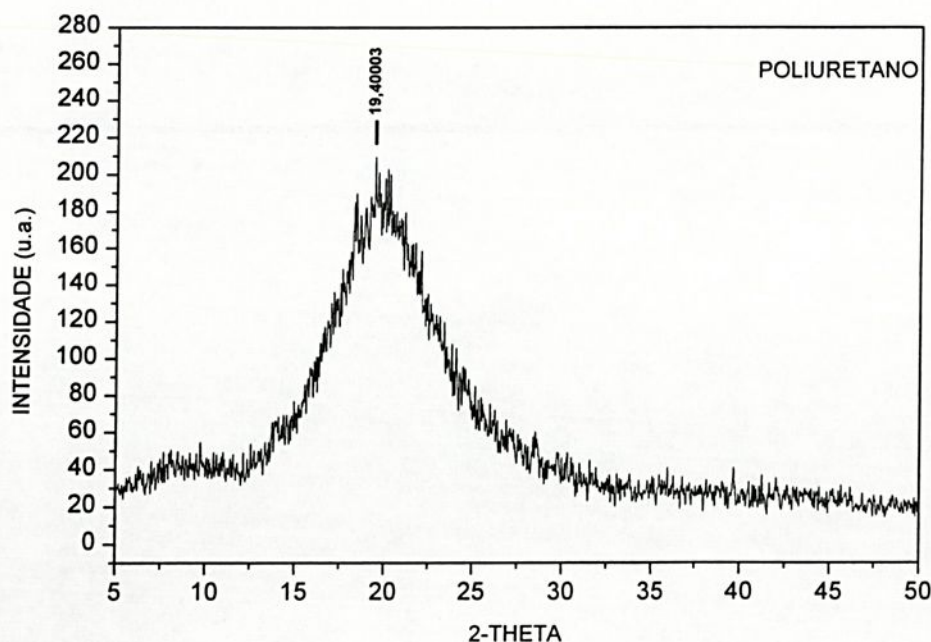


Figura 38- Difratograma de raios-X do filme de poliuretano derivado do óleo de mamona.

A figura (39) ilustra o difratograma de raios-X do compósito PZT/PU, onde a cerâmica PZT foi adicionada ao poliuretano derivado do óleo de mamona na proporção de 80% em peso. O ângulo de varredura (2θ) foi de 5 a 50°.

Percebe-se que neste difratograma aparecem picos indicando regiões mais ordenadas e também um pico intenso em $2\theta \approx 31,5^\circ$ indicando que o filme produzido cristaliza-se na fase ferroelétrica^[36]. Esta fase é interessante por apresentar atividades piezoelétricas.

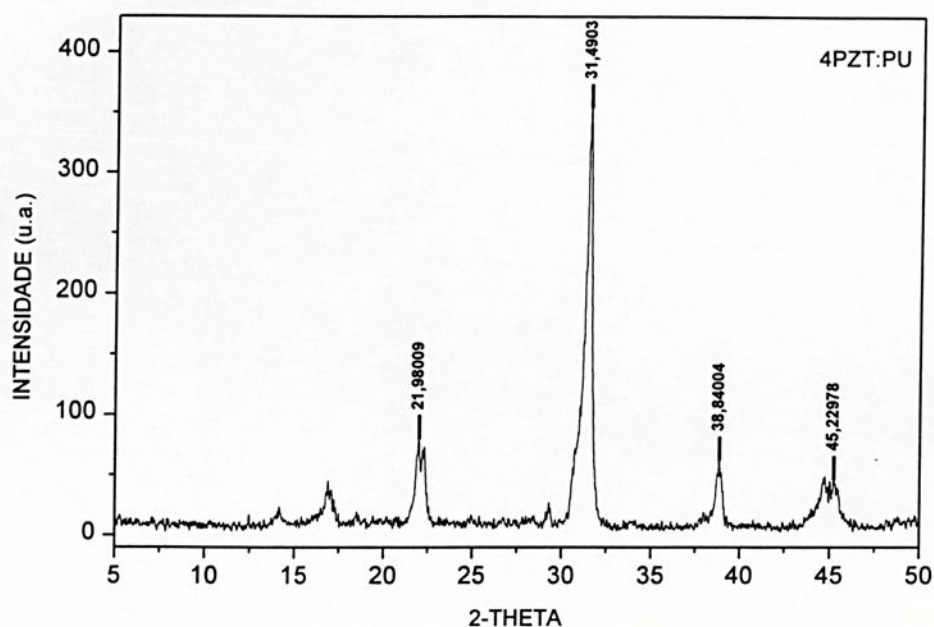


Figura 39- Difratograma de raios-X do filme de compósito PZT/PU: 80/20 em peso.

A figura (40) ilustra o difratograma de raios-X da cerâmica PZT. O ângulo de varredura (2θ) foi de 5 a 75° .

Percebe-se que neste difratograma aparecem vários picos indicando regiões cristalinas e um pico mais intenso em $2\theta \approx 31,5^\circ$ indicando a fase ferroelétrica da cerâmica, a qual é responsável pela atividade piezoelétrica do PZT.

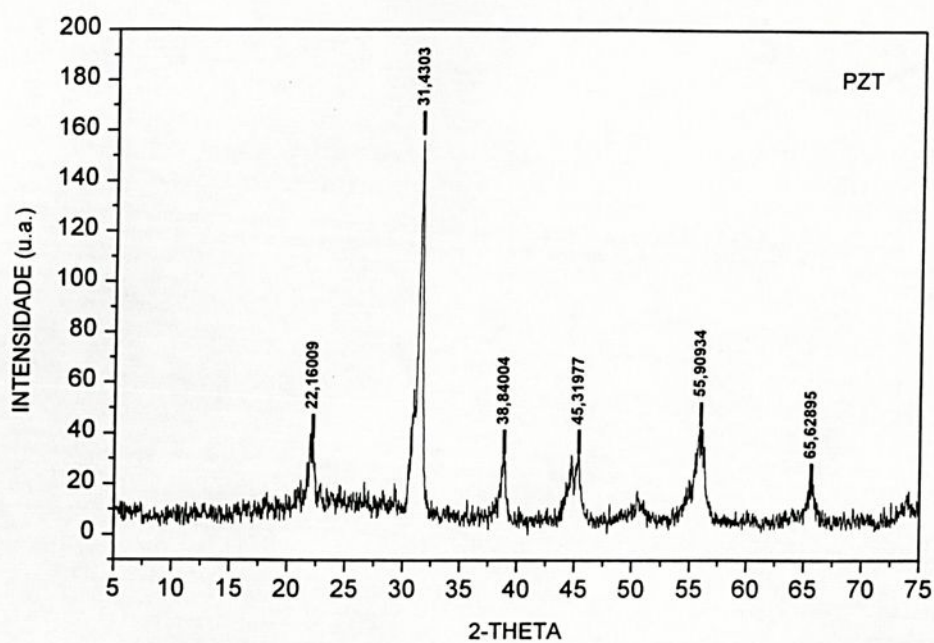


Figura 40- Difratoograma de raios-X do pó fino de cerâmica PZT.

Estas mesmas regiões representam as fases tetragonal (PbTiO_3) e romboédrica (PbZrO_3), nas quais existem o deslocamento do íon Ti e Zr, responsáveis pela formação dos dipolos permanentes do PZT.

Capítulo-6

Medidas do sinal Elétrico do Sensor Relativo a Variação de Pressão

Neste capítulo será apresentado os sistemas e os resultados das medidas do sinal elétrico do sensor em função da variação de pressão e do teste em campo.

6.1 Sistema de Excitação do Sensor pelo Efeito Piezoelétrico Direto com Transdutor Eletromagnético

Neste sistema para as medidas da transdução piezoelétrica em função da variação da pressão, utilizou-se de um sistema constituído de duas células, contendo o compósito (sensor) como um diafragma, como ilustra a figura (41). Este sistema é interligado convenientemente a uma bomba de vácuo por uma válvula (registro) que tem como função controlar a variação de pressão, e que por sua vez é conectado a um manômetro tipo, de mercúrio ou de "Bordon", para simular o tensiômetro em funcionamento. Neste sistema o sensor (amostra) é excitado por um transdutor eletromagnético tipo alto falante com impedância de 8 ohms que é conectado ao gerador de frequências modelo HP33120A.



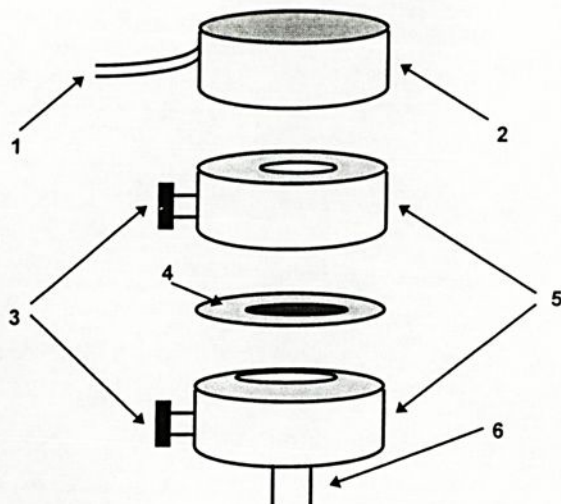


Figura 41- Célula especial contendo sensor como diafragma.

- (1) - cabo de UHF que é conectado ao gerador de frequência;
- (2) - mini alto falante que tem como função excitar o sensor (amostra) em uma frequência;
- (3) - conectores que servem como saída do sinal elétrico proveniente da transdução piezoelétrica da amostra, que são conectados a entrada do amplificador Lock-in modelo EG&G PARK 5210;
- (4) - amostra (compósito PZT/PU), ou seja, o sensor com suas faces metalizadas.
- (5) - célula de nylon composta de duas partes, uma inferior e outra superior, cada uma contendo um eletrodo cilíndrico de latão vazado embutido na célula que serve para o contato elétrico com as faces metalizadas da amostra;
- (6) - saída da parte inferior da célula que é conectada a uma bomba de vácuo através de um registro que por sua vez é conectado a um manômetro.

A figura (42) ilustra o diagrama de bloco do sistema de medida, que simula o funcionamento do tensiômetro.

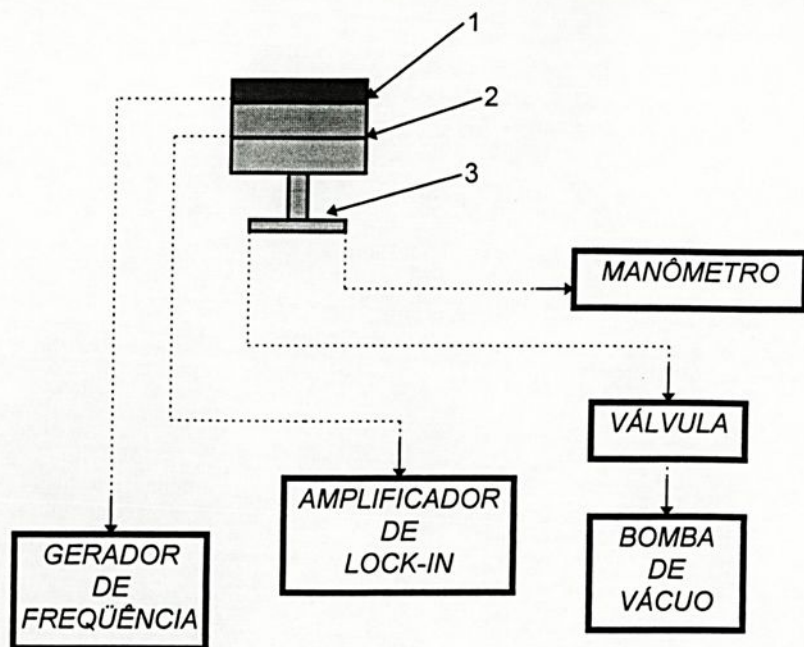


Figura 42- Simulação de um tensiômetro, para as medidas relativas a transdução piezoelétrica do sensor em relação a variação de pressão no sistema de excitação do sensor pelo efeito piezoelétrico direto com transdutor eletromagnético.

- (1)- alto falante;
- (2)- célula especial;
- (3)- conexão tipo "T".

Como existe necessidade de uma variação dinâmica de pressão, um gerador de frequência de referência é ligado ao sensor (compósito). A variação de pressão é obtida com a abertura e fechamento da válvula (registro) da bomba de vácuo que é medida pelo manômetro.

O sinal proveniente da transdução piezoelétrica é tratado em um amplificador Lock-in modelo EG&G PARC 5210.

A figura (43) ilustra o comportamento da resposta elétrica do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão para compósito na proporção de 80% em peso de PZT em relação a matriz PU, e com espessura aproximada de 250 μm . A frequência aplicada no transdutor eletromagnético foi de 2,4 kHz com uma amplitude de 5 Vpp e forma de onda senoidal. O intervalo de pressão utilizado foi de 0 à 0,8 atmosfera, que está dentro do intervalo em que os tensiômetros convencionais funcionam.

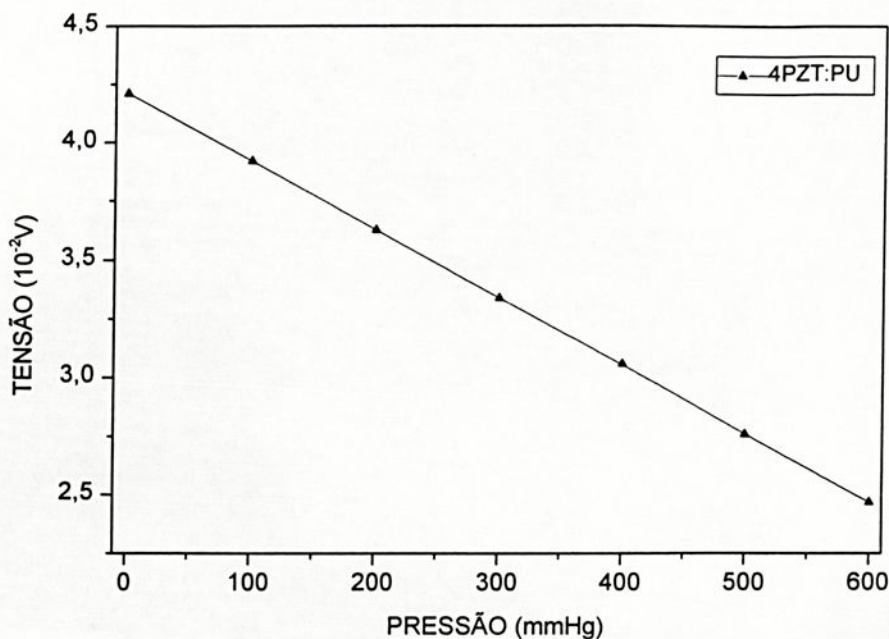


Figura 43- Resposta elétrica do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão implementado no sistema de excitação pelo efeito piezoelétrico direto com transdutor eletromagnético. Temperatura de polarização 363K e campo de polarização 10^6 V/m.

Observa-se na figura (43), que a resposta elétrica do sensor em função da variação de pressão apresentou uma variação de aproximadamente 41% na escala de tensão. Porém, este mesmo sistema apresentou certas flutuações na resposta do sensor quando em funcionamento prolongado, isto se deve ao fato do transdutor eletromagnético se aquecer e não responder com fidelidade ao sinal aplicado (sinal do gerador de frequência que é aplicado ao transdutor para excitar o sensor).

6.2 Sistema de Excitação do Sensor pelo Efeito Piezoelétrico Inverso com Acoplamento Eletromecânico

Neste sistema a diferença em relação ao sistema anterior, é que o sensor é excitado através da aplicação de um campo elétrico oscilante. Para isto utilizou-se de uma camada isolante tipo verniz 705 que é pulverizada em uma das faces

metalizadas do sensor, respeitando limites da área a ser isolada com auxílio de máscaras apropriadas. Em seguida aplicou-se uma camada de alumínio na superfície isolada com mesma área de superfície da isolante, para isto utilizou-se da câmara de metalização a vácuo. Ou seja, aplicou-se um novo eletrodo em superposição ao já existente no sensor, porém isolada da última por uma camada de verniz, como ilustra a figura (44). Este tipo de sistema é conhecido como *técnica de três pontas*.

Para a implementação do sensor utilizou-se as mesmas células especiais do sistema descrito anteriormente, porém neste novo sistema foi introduzido um terceiro eletrodo cilíndrico de latão embutido em uma das células, tendo como função produzir o campo elétrico oscilante. Foi, também, introduzida uma mola rígida entre o sensor e uma das células especiais, com a finalidade de minimizar o tempo de relaxação mecânica do sensor, como ilustra a figura (45).

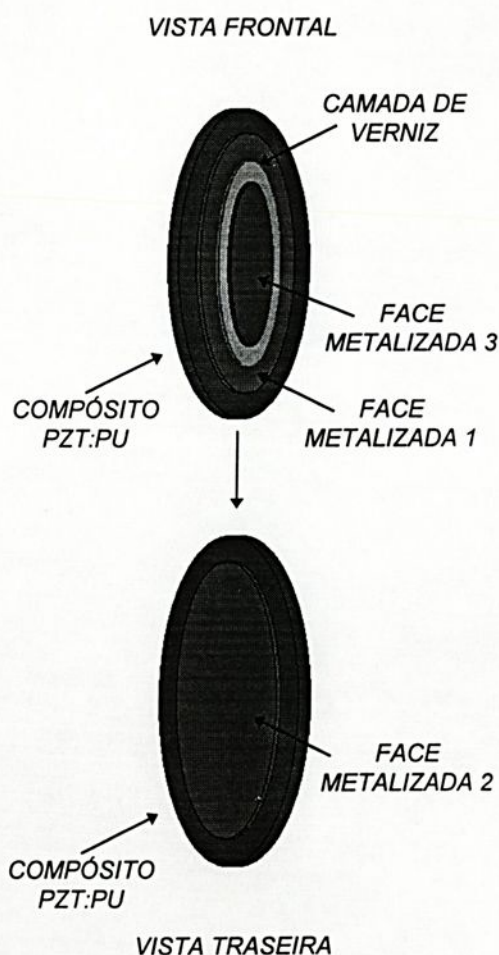


Figura 44- Vista geral do sensor (compósito) utilizando no sistema de excitação pelo efeito piezoelétrico inverso com acoplamento eletromecânico.

Neste sistema o sensor é excitado da seguinte forma: a face metalizada (3), ou simplesmente eletrodo (3), é conectada a fase do gerador de frequência HP33120A, enquanto que o eletrodo (2) é conectado ao neutro do mesmo gerador de frequência e que também é conectado a uma das entradas do multímetro HP34401A, e finalmente o eletrodo (1) é conectado na outra entrada do mesmo multímetro. Ou seja, o campo elétrico oscilante que é aplicado nas faces metalizadas (2) e (3), excita a amostra, e como consequência surge uma voltagem entre as faces metalizadas (1) e (2) que é medida no multímetro.

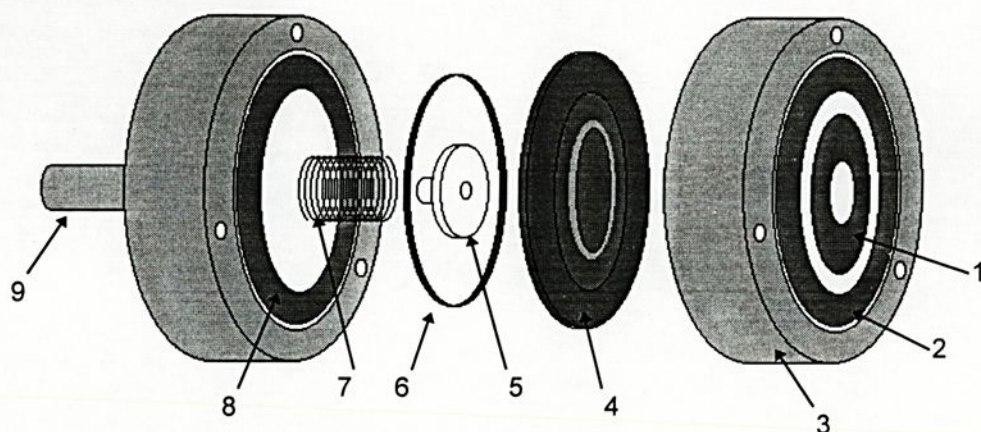


Figura 45- Conjunto de células especiais e acessórios utilizado no sistema de excitação do sensor pelo efeito piezoelétrico inverso com acoplamento eletromecânico.

- (1)- Eletrodo excitador, que é ligado a fase do gerador de frequência;
- (2)- Eletrodo captador, que é ligado a uma das entradas do multímetro;
- (3)- Célula de nylon;
- (4)- Amostra;
- (5)- Suporte centralizador da amostra;
- (6)- Anel de borracha;
- (7)- Mola rígida;
- (8)- Eletrodo comum, que é ligado ao neutro do gerador de frequência e a uma das entradas do multímetro;
- (9)- Saída da célula, que é ligada ao tensiômetro.

A figura (46) ilustra o diagrama de bloco deste sistema de medida, que simula o funcionamento do tensiômetro.

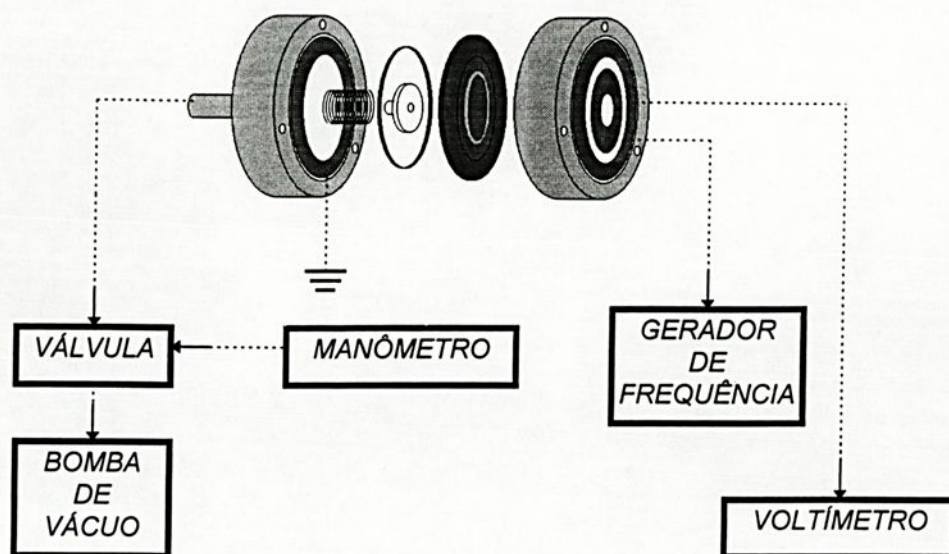


Figura 46- Simulação de um tensiômetro, para as medidas relativas a transdução piezoelétrica do sensor em relação a variação de pressão no sistema de excitação do sensor pelo efeito piezoelétrico inverso com acoplamento eletromecânico.

A figura (47) ilustra o comportamento da resposta elétrica do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão para compósitos na proporção de 80% em peso de PZT em relação a matriz PU, com espessura aproximada de 140 μm . A frequência aplicada na excitação do sensor, foi de 2,4 kHz com uma amplitude de 5 Vpp e forma de onda quadrada. O intervalo de pressão utilizado foi de 0 à 0,8 atmosfera.

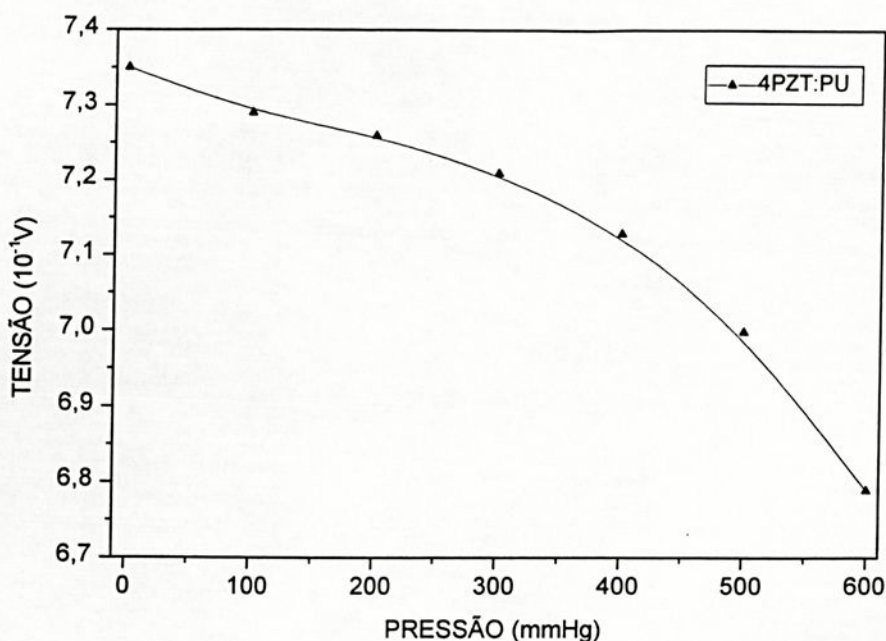


Figura 47- Resposta elétrica do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão implementado no sistema de excitação pelo efeito piezoelétrico inverso com acoplamento eletromecânico. Temperatura de polarização 363K e campo de polarização 10^6 V/m.

Neste sistema o sinal elétrico do sensor em resposta a variação de pressão apresentou boa estabilidade, porém, observa-se na figura (47) que o mesmo apresentou uma variação de aproximadamente 7,6% na escala de tensão, mostrando-se pouco sensível a pequenas variações de pressão.

6.3 Sistema de Excitação do Sensor pelo Efeito Piezoelétrico inverso sem Acoplamento Eletromecânico

Por último, este sistema difere dos anteriores nos seguintes itens: Primeiro foi utilizado um outro tipo de célula na qual o sensor não faz a função de um diafragma, neste caso para o diafragma foi utilizado uma chapa de aço-carbono de $50\mu\text{m}$ de espessura. Segundo, o sensor é excitado com um campo elétrico oscilante sem acoplamento mecânico, como ilustra a figura (48).



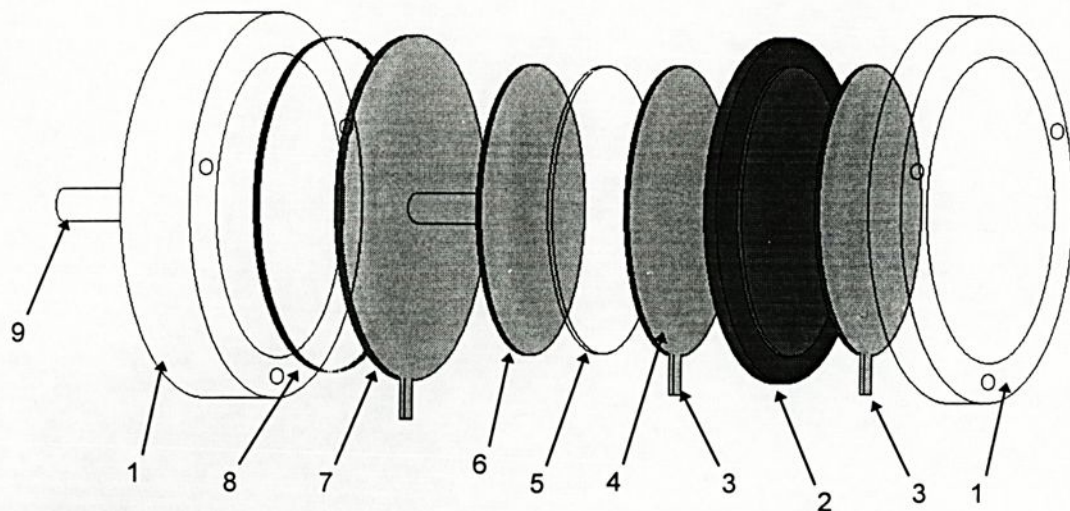


Figura 48- Célula especial com seus segmentos utilizado no sistema de excitação do sensor pelo efeito piezoelétrico inverso sem acoplamento.

- (1)- Célula de plástico;
- (2)- amostra;
- (3)- Terminais para ligações elétricas;
- (4)- Chapa metálica para fazer contato com as faces metalizadas da amostra;
- (5)- Filme isolante;
- (6)- Chapa metálica que é conectada ao campo elétrico oscilante;
- (7)- Diafragma de aço-carbono;
- (8)- Anel de borracha;
- (9)- Saída da célula para conexão ao tensiômetro.

A figura (49) ilustra o diagrama de bloco deste sistema de medida, que simula o funcionamento do tensiômetro.

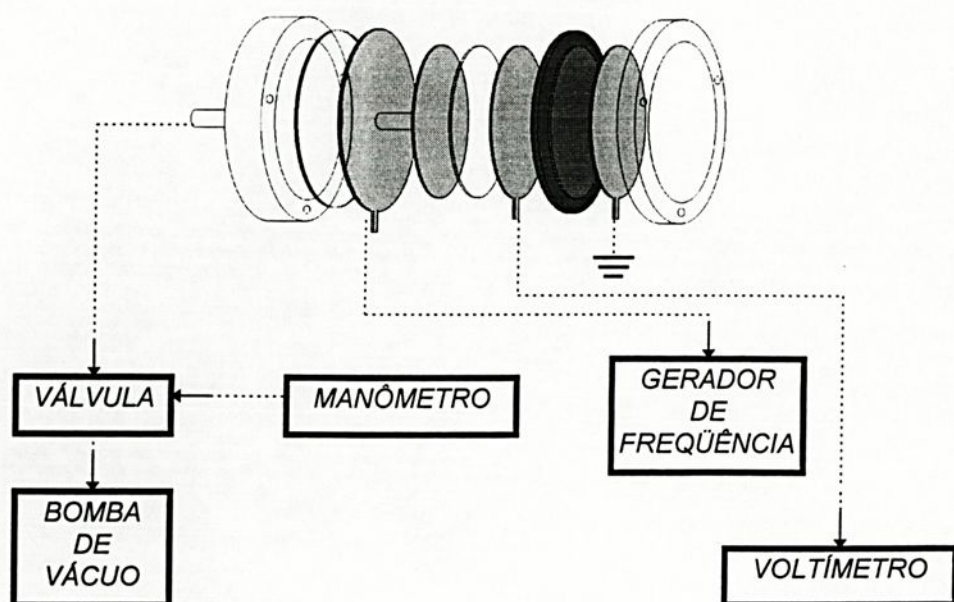


Figura 49- Simulação de um tensiômetro, para as medidas relativas a transdução piezoelétrica do sensor em relação a variação de pressão no sistema de excitação do sensor pelo efeito piezoelétrico inverso sem acoplamento eletromecânico.

Com relação aos sistemas citados anteriormente, as figuras (50) e (51) ilustram o comportamento da forma de onda de resposta do sensor relativo a forma de onda excitadora, onde a defasagem pode variar de 0 a 18° dependendo da frequência aplicada na excitação do sensor.

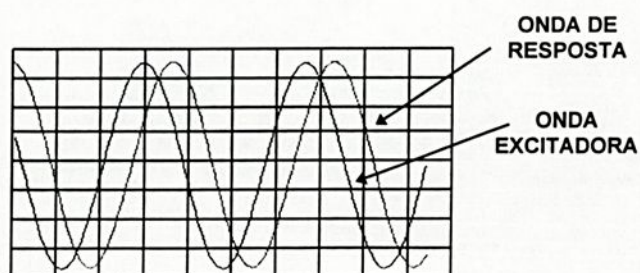


Figura 50- Forma representativa de onda senoidal utilizada nos sistemas de implementação do sensor.



Figura 51- Forma representativa de onda quadrada utilizada nos sistemas de implementação do sensor.

A figura (52) ilustra o comportamento da resposta elétrica do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão para compósitos na proporção de 80% em peso de PZT em relação a matriz PU, com espessura aproximada de 140 μm . A frequência aplicada na excitação do sensor, foi de 2,4kHz com uma amplitude de 5Vpp e forma de onda quadrada. O intervalo de pressão utilizado foi de 0 à 0,8 atmosfera.

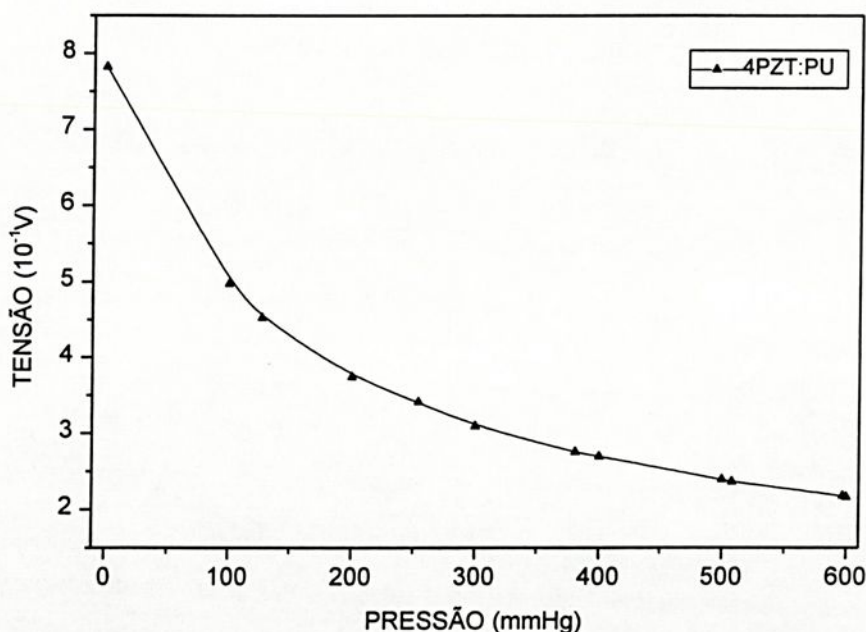


Figura 52- Resposta elétrica do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão implementado no sistema de excitação pelo efeito piezoelétrico inverso sem acoplamento eletromecânico. Temperatura de polarização 363K e campo de polarização 10^6 V/m.

Este último sistema apresentou boa estabilidade elétrica do sinal do sensor, com uma variação de aproximadamente 72% na escala da tensão, como observa-se na figura (52). Além disto, este sistema apresentou outra vantagem



em relação aos anteriores, devido ao fato do sinal não depender da espessura da amostra. Devido a estes motivos adotamos definitivamente este sistema para a implementação do sensor piezoelétrico para a medida da umidade do solo.

6.4 Testes em Campo

Estes testes foram realizados em solos da cidade de Ilha Solteira o qual já fora previamente analisados no Departamento de Ciência do Solo e Engenharia Rural da UNESP de Ilha Solteira. Foi trazido uma porção de solo devidamente retirada para que não houvesse alteração da compactação do mesmo para o laboratório, onde fizemos a medida da umidade desse solo com o sensor (compósito) implementado no tensiômetro, ou seja, o sensor piezoelétrico foi utilizado no lugar do manômetro.

O sensor piezoelétrico foi implementado no tensiômetro através de células especiais, como especificado anteriormente no item (6.3), o qual permite a transdução piezoelétrica do sensor para o equipamento de medida do sinal elétrico relativo a queda de pressão hidrostática que ocorre dentro do tensiômetro. A figura (55) ilustra a implementação do sensor piezoelétrico em substituição ao manômetro no tensiômetro.



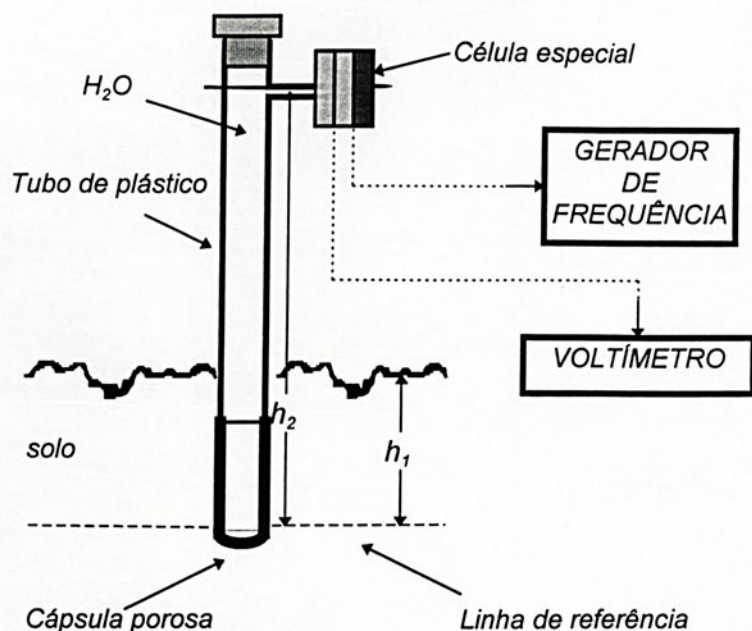


Figura 55- Implementação do sensor piezoelétrico no tensiômetro para medida da umidade do solo.

Na figura (55), h_1 indica a profundidade do tensiômetro e h_2 indica a coluna hidráulica positiva da água dentro do tensiômetro em relação ao ponto de referência no solo respectivamente.

De posse dos resultados da resposta do sinal elétrico do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão que ocorre no tensiômetro, podemos, então, utilizar a curva característica $U \times \Psi$, como ilustra a figura (56), para se encontrar o valor da pressão (potencial matricial) para um dado sinal elétrico proveniente da queda de pressão hidrostática quando a água do interior do tensiômetro flui para a amostra de solo. Para maior facilidade da análise da curva característica do sensor, aplicamos a função logarítmica no eixo da componente de pressão.

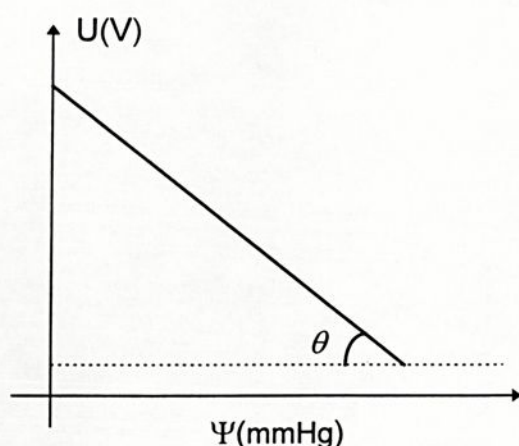


Figura 56- Curva característica da resposta do sinal elétrico do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão do tensiômetro em funcionamento.

Onde a inclinação da curva é dada por

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\Delta U}{\Delta \Psi} \quad (51)$$

ou simplesmente de outra forma

$$\Delta \Psi = \frac{\Delta U}{\operatorname{tg} \theta} \quad (52)$$

onde $\Delta \Psi$ é o intervalo de pressão que surge nas faces da amostra, ou seja, para conhecermos a pressão no ponto referente do solo, precisamos considerar a coluna hidráulica positiva de água do tensiômetro da seguinte forma

$$\Psi_s = \Psi + \rho h_2 \quad (53)$$

onde Ψ_s é a pressão ou potencial matricial do solo no ponto de referência, e ρ é a densidade da água no interior do tensiômetro.

Desta forma, conhecendo-se o valor do potencial matricial ou simplesmente o potencial do solo no ponto de referência, podemos estimar a umidade do solo θ , através da curva característica de retenção de umidade do referido solo.

Na tabela (4), encontram-se os valores da umidade volumétrica do solo teste para diferentes profundidades fornecidos pelo Departamento de Agronomia da UNESP da cidade de Ilha Solteira.

Tabela-4

Ψ_s (mm Hg)	UMIDADE VOLUMÉTRICA (cm ³ .cm ⁻³)		
	15cm	30cm	45cm
0	0,281	0,330	0,370
0,735	0,281	0,320	0,350
2,941	0,280	0,290	0,280
7,353	0,200	0,240	0,230
22,059	0,170	0,210	0,200
36,765	0,150	0,150	0,181
73,529	0,140	0,180	0,170
367,647	0,102	0,140	0,150
1102,941	0,100	0,130	0,130
	1,82	1,77	1,58
	DENSIDADE GLOBAL (g/cm ³)		

Agora, precisamos saber a curva que melhor se ajusta aos dados experimentais, para isto usamos os parâmetros de solo aplicados ao modelo de Genuchten^[12]. Na tabela (5), encontram-se os parâmetros de solo utilizados para ajustar a curva de retenção de umidade do solo teste.

Tabela-5

PARÂMETROS DO MODELO DE GENUCHTEN			
α	0,0286	0,018	0,0643
b	0,0183	0,4602	0,2128
n	27,4435	1,1823	2,0852
θ_r	0,100	0,130	0,130
θ_s	0,281	0,330	0,370

Onde θ_r e θ_s são as umidades volumétricas residual e de saturação respectivamente, e α , b e n são os parâmetros de solo. Todos estes parâmetros foram estimados pela análise do solo em teste e fornecidos pelo Departamento de Ciência do Solo e Engenharia Rural da UNESP da cidade de Ilha Solteira.



A figura (57) ilustra o comportamento da curva de retenção de umidade do solo teste ajustada utilizando os parâmetros do modelo de Genuchten. A curva de retenção de umidade foi ajustada com auxílio de um programa aplicativo do DOS chamado "Curva Ret".

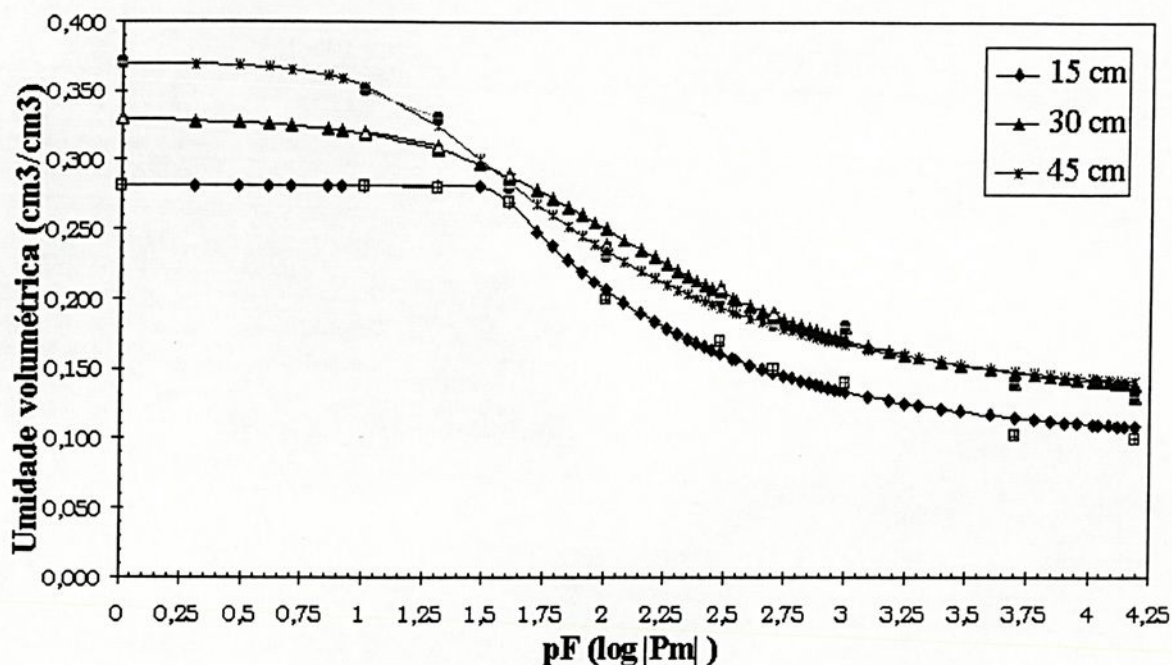


Figura 57- Curva característica de retenção de umidade do solo teste estimada experimentalmente e fornecida pelo Departamento de Agronomia da UNESP da cidade de Ilha Solteira.

A figura (58) ilustra o resultado experimental do teste em campo com o sensor piezoelétrico implementado no tensiômetro no lugar do manômetro convencional. O teste foi realizado em três profundidades diferentes que normalmente é feito com o tensiômetro para a medida da umidade do solo. De posse da curva característica da resposta elétrica do sensor em relação a variação de pressão (figura-56), podemos determinar o intervalo de pressão que se está medindo, e com isso estimamos a umidade do solo teste com o auxílio da curva de retenção de umidade.



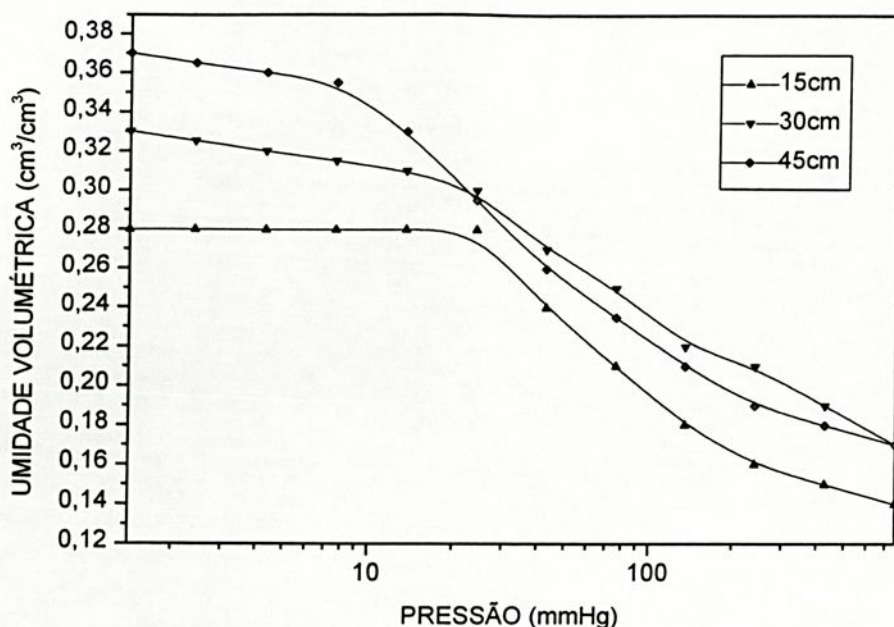


Figura 58- Curva de retenção de umidade do solo teste estimada experimentalmente com o sensor piezoelétrico implementado no tensiômetro.

6.5 Sensibilidade do Sistema

Para a determinação da sensibilidade e maior facilidade da implementação do sensor no tensiômetro, desenvolvemos um sistema mais compacto, ou seja, elaboramos um aparelho portátil no qual possui o sistema descrito no item (6.3) alojado no seu interior. A figura (59) ilustra o esquema de blocos, e a figura (60), o circuito eletrônico utilizado neste aparelho, onde o sensor é excitado pelo efeito piezoelétrico inverso sem acoplamento eletromecânico, para implementação no tensiômetro para a medida da umidade do solo.

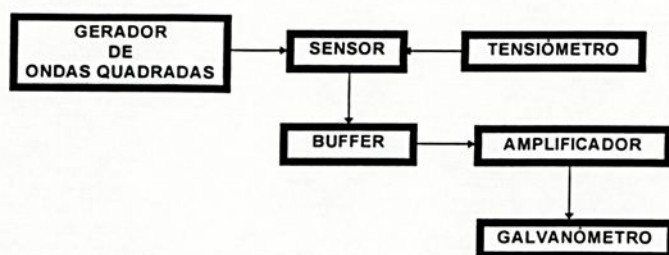


Figura 59- Esquema de blocos do sistema final utilizado na implementação do sensor piezoelétrico para a medida da umidade do solo.

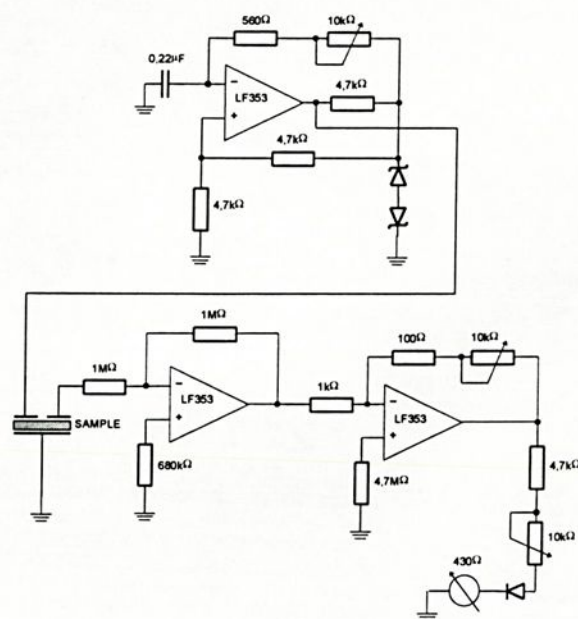


Figura 60- Circuito eletrônico elaborado para o sistema final utilizado na implementação do sensor piezoelétrico para a medida da umidade do solo.

Este aparelho funciona da seguinte maneira: Um gerador de ondas quadradas com frequência de 2,4 kHz e 6,4 V *RMS* de amplitude, é ligado ao sistema (6.3) para excitar o sensor, que por sua vez, é interligado ao tensiômetro. O sinal elétrico proveniente do sensor é tratado em circuito *Buffer*, que tem a função de casar a impedância do sensor com a entrada do operacional, e então, o sinal é amplificado e registrado em um galvanômetro, onde o mesmo foi calibrado com fundo de escala em mmHg. Ou seja, a pressão pode ser lida diretamente no galvanômetro. Este novo sistema apresentou um tempo de resposta a variações de tensão do sensor da ordem de 13 V/ μ s, e uma sensibilidade de 1mV/cmHg.



Capítulo-7

7.1 Discussão e Conclusões

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho, associados aos existentes na literatura sobre o assunto, permitiram a discussão e a elucidação de alguns aspectos e problemas na viabilização e caracterização do compósito PZT/PU na utilização para medidas de variação de pressão nos tensiômetros convencionais. As conclusões mais importantes alcançadas neste trabalho estão resumidas a seguir.

Esses compósitos apresentaram uma ótima flexibilidade e resistência mecânica a pressões externas, e mesmo apresentando coeficiente piezoelétrico de tensão menor comparado com a cerâmica PZT pura, o mesmo é bem compatível com outros compósitos encontrados na literatura sobre o assunto.

Com relação as medidas dos coeficientes piezoelétricos de tensão d_{31} e d_{33} , as mesmas são reprodutíveis, sendo que cada medida foi realizada cinco vezes. E apesar da resposta piezoelétrica ser maior para maiores temperaturas de polarização, observa-se nas figuras (18) e (20) que em temperaturas superiores a 373K e 383K para compósitos na proporção de 2:1 e 4:1 respectivamente, os coeficientes piezoelétricos de tensão transversal d_{31} e longitudinal d_{33} , começam a diminuir, isto se deve ao fato de que acima destas temperaturas, começa aumentar o fator de perda dielétrica do compósito, isto deve ser creditado pela degradação da matriz polimérica.

Observa-se também nas figuras do comportamento da resposta do sinal elétrico do sensor piezoelétrico em função da variação de pressão, que o compósito PZT/PU não apresentou histerese ou deformação permanente do material e pode ser utilizado nos tensiômetros convencionais em substituição ao manômetro.



Com respeito aos espectros qualitativos de espectroscopia no infravermelho, observa-se que os polímeros e os compósitos, não apresentaram nenhum resíduo de solvente na estrutura polimérica, onde assim, as características do poliuretano foram conservadas.

Com relação as medidas da constante dielétrica, observa-se que apesar do valor da constante dielétrica relativa do compósito PZT/PU ser muito inferior ao da cerâmica PZT pura, o mesmo possibilitou aplicar altos campos de polarização, em vista que os resultados da constante dielétrica do poliuretano tem comportamento de um bom isolante.

Em relação a difração de raios-x, observa-se que os picos intensos presentes no difratograma da cerâmica PZT se conservou nos difratogramas dos compósitos PZT/PU, apresentando que não houve nenhum tipo de reação química entre o PZT e o poliuretano. E também nota-se que o polímero apresentou características de tendência a cristalização, que é umas das características do poliuretano.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentou que o compósito obtido é uma mistura bastante homogênea, formando um sistema de duas fases, onde a cerâmica ferroelétrica se encontra dispersa num meio não ferroelétrico.

7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar novas medidas da constante e fator de perda dielétrica no TSC para baixas temperaturas para compósitos PZT/PU.
- Efetuar medidas da corrente elétrica dos compósitos PZT/PU em função da temperatura e frequência no sistema TSC, para levantamento da curva ohmica.
- Aprimorar o sensor piezoelétrico para uma faixa maior de pressão, bem como no desenvolvimento de hidrofones, balanças de precisão etc.



7.3 Referências Bibliográficas

- [1] JAFFLE, B., "Piezoelectric Ceramics" Academic Press, London, 1971.
- [2] RICHERSON D. W., "Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and use in Desing", Marcel Dekker Inc., 1982.
- [3] GREGÓRIO R. F, RODRIGUES J. A ., Apostila: "Introdução às Propriedades Eletrônicas dos Materiais", UFSCar, 1988.
- [4] CADY, W. G., "Piezoelectricity", Editora Mc Graw-Hill, 1946.
- [5] KITTEL, C., "Introduction to Solid State Physics", John Wiley, New York, 1971.
- [6] KINGERY W. D., "Introduction to Ceramics", Wiley, Interscience Publication, 1960.
- [7] ZIMMERMAN, R. L., SUCHICITAL, C. and FUKADA, E., "Electric Field Induced Piezoelectricity in Polymer Film", J. Appl. Polymer Sci. (19), p. 1373, 1975.
- [8] ZIMMERMAN R.L., "Piezoelectricity and Biological Materials", Journal of Bioelectricity, vol. 1, (2), p. 265-287, 1982.
- [9] MORT J., PFISTER G., "Electronic Properties of Polymers", 1982.
- [10] ZIMMERMAN R. L., "Piezoeletricidade em Biomateriais", tese de livre docência USP-São Carlos, 1976.
- [11] M. ABRAHAM and R. BECKER, "Classical Theory of Electricity and Magnetism", p. 15, 1949.
- [12]- CALLEN, H. B., "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics", 2ª ed., John Wiley & Sons, Canadá, 1985.
- [13]- REICHARDT, K., "Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera", 4ª ed., Fundação Cargil, Campinas SP, 1985.
- [14]- MARCOS, Z. Z., "Estrutura, Agregação e Água do Solo", Piracicaba SP, ESALQ, USP, 1968.
- [15]- MEDINA, H. P. & GROHMANN, F., "Características de Umidade dos Principais Solos do Estado de São Paulo", Bragantia, (21), p. 285-95, 1962.
- [16]- MEDINA, H. P. & GROHMANN, F., "Disponibilidade de Água em Alguns Solos sob Cerrado"; Bragantia, (25), p. 65-76, 1966.



- [17]- HAINES, W. B., "Studies of The Physical Properties of Soils, V. The Hysteresis Effects in Capillary Properties and The Modes of Moisture Distribution Associated", J. Agric. Sci., (20), p. 97-116, 1930.
- [18]- MILLER, E. E. & MILLER, R. D., "Physical Theory of Capillary Flow Phenomena", J. Appl. Phys., (27), p. 324-32, 1956.
- [19]- POULOVASSILIS, A., "Histeresis of Pore Water, an Application of The Concept of Independent Domains", Soil Sci., (93), p. 405-12, 1962.
- [20]- PHILIP, J. R., "Similary Hypotesis for Capillary Histeresis in Porous Materials", J. Geophys. Res., (69), p. 1553-62, 1964.
- [21]- TOPP, G. C., "Soil Water Hysteresis Measured in a Sandy Loam and Compared with The Hysteresis Domain Model", Soil Sci. Soc. Am. Proc., (33), p. 645-651, 1969.
- [22]- TOPP, G. C. & MILLER, E. E., "Hysteresis Moisture Characteristics and Hydraulic Conductivities for Glass-Bead Media", Soil Sci. Soc. Am. Proc., (30), p. 156-162, 1966.
- [23]- YOUNGS, E. G., "Hysteresis Effect in Soil Moisture Studies", Seventh International Congress of Soil Science, Wisconsin, USA, 1960.
- [24]- VAN GENUCHTEN, M. Th., "A closed-form Equation for Predicting The Conductivity of Unsaturated Soils", Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, (44), p. 892-898, 1980.
- [25]- VILLA NOVA, N. A.; REICHARDT, K., LIBARDI, P. L. & MORAES, S. O., "Direct Reading "Air-Pocket" Tensiometer. Soil Technology", Cremlingen, (2), p. 403-407, 1989.
- [26]- TIBAU A. O., "Técnicas Modernas de Irrigação", 2ª ed., São Paulo, Nobel, 1977.
- [27]- VILLA NOVA, M. S., VILLA NOVA, N. A., OLIVEIRA, A. S. & REICHARDT, K., "Performance and Test of a Direct Reading Air-Pocket Tensiometer, Soil Technology", Cremlingen, (5), p. 283-7, 1992.
- [28]- CASSEL, D. K. & KLUTE, A., "Water Potencial: Tensiometers", ed., "Methods of Soil Analysis. Madison. American Aociety of Agronomy", 2ª ed., p. 583-596, 1986.
- [29]- FUKADA, E., J. Phis. Soc. Japan, (10), p. 149, 1955.
- [30]- SCHMIDT, W., "Materiais Elétricos - Isolantes e Magnéticos", 2ª ed., Editora Edgard Blücher, 1979.



- [31]- FARIA, R. M., "Síntese, Caracterização e Condução Elétrica em Polianilina e Poli-Metoxianilina", Tese de Doutorado, USP, São Carlos, SP, 1995.
- [32]- CESTARI, M., "Influência da Temperatura de Cristalização na Morfologia do Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) e Estudos das Propriedades Dielétricas do Compósito PVDF/PZT", Dissertação de Mestrado, DEMA, UFSCar, 1994.
- [33]- SILVERSTEIN, R. M. & BASSLER, C. G. & MORRILL, T. C., "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3ª ed., p. 65-140, 1979.
- [34]- BILLMEYER, F. W. JR., "Ciencia de Los Polímeros". 2ª ed., Editora Reverté, Barcelona, 1975.
- [35]- BLASS, A., "Processamento de Polímeros", 2ª ed., Editora da UFSC, Florianópolis, 1988.
- [36]- MALMONGE, J. A., "Preparação, Caracterização e Estudo do Mecanismo de Transporte de Cargas em Blendas do Copolímero P(VDF-TrFE) com Poli(o-metoxianilina)", Tese de Doutorado em Física Aplicada, USP São Carlos, 1997.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA
AV. BRASIL, 56 - CAIXA POSTAL 31
15385-000 - ILHA SOLTEIRA - SP**

