



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

sid.inpe.br/mtc-m21d/2024/05.09.15.44-TDI

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE  
ELEMENTOS SENSORES CAPACITIVOS DE  
CERÂMICAS POROSAS PARA O MONITORAMENTO  
DA UMIDADE RELATIVA DO AR**

Camila Porto Mendes

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Silvio Manea, e Daniel Alessander Nono, aprovada em 08 de maio de 2024.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/4B9JSPP>>

INPE  
São José dos Campos  
2024

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE  
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)  
Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
CEP 12.227-010  
São José dos Campos - SP - Brasil  
Tel.:(012) 3208-6923/7348  
E-mail: pubtc@inpe.br

**CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):**

**Presidente:**

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

**Membros:**

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)  
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)  
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)  
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon  
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



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

sid.inpe.br/mtc-m21d/2024/05.09.15.44-TDI

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE  
ELEMENTOS SENSORES CAPACITIVOS DE  
CERÂMICAS POROSAS PARA O MONITORAMENTO  
DA UMIDADE RELATIVA DO AR**

Camila Porto Mendes

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Silvio Manea, e Daniel Alessander Nono, aprovada em 08 de maio de 2024.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/4B9JSPP>>

INPE  
São José dos Campos  
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Mendes, Camila Porto.

M513d Desenvolvimento e otimização de elementos sensores capacitivos de cerâmicas porosas para o monitoramento da umidade relativa do ar / Camila Porto Mendes. – São José dos Campos : INPE, 2024.

xxvi + 86 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2024/05.09.15.44-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2024.

Orientadores : Drs. Silvio Manea, e Daniel Alessander Nonno.

1. Sensor cerâmico poroso de LiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. 2. Umidade relativa do ar. 3. Caracterização de sensores de umidade. 4. Sensor poroso capacitivo. I.Título.

CDU 666.3-127:551.571

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).





MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA  
E INOVAÇÃO



**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**  
Serviço de Pós-Graduação - SEPGR

**DEFESA FINAL DE TESE DE CAMILA PORTO MENDES**  
**REG. 138703/2019, BANCA Nº 061/2024**

No dia 08 de maio de 2024, às 14h00 em formato online, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi **APROVADO(A)** pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutora em Engenharia e Tecnologia Espaciais na área de concentração de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, com a exigência de que o trabalho final a ser publicado deverá incorporar as correções sugeridas pela Banca Examinadora, com revisão pelo(s) orientador(es).

**Título: "DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE ELEMENTOS SENSORES CAPACITIVOS DE CERÂMICAS POROSAS PARA O MONITORAMENTO DA UMIDADE RELATIVA DO AR"**

**Membros da banca:**

Dr. José Osvaldo Rossi - Presidente - GGIP/COPDT/ INPE

Dr. Silvio Manea - Orientador - CGCE/DISEP/INPE

Dr. Daniel Alessandro Nono - Orientador – CONSULTOR AUTÔNOMO

Dr. João Paulo Barros Machado - Membro Interno – SEPOR/COPOA/INPE

Dr. Maurício Ribeiro Baldan - Membro Interno - GGIP/COPDT/ INPE

Dra Amanda Cassiano de Souza - Membro Externo - IP&D /UNIVAP

Dr. Rodrigo de Matos Oliveira - Membro Externo - CONSULTOR AUTÔNOMO



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Barros Machado, Analista em Ciência e Tecnologia**, em 14/05/2024, às 10:23 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Osvaldo Rossi, Pesquisador Titular**, em 14/05/2024, às 10:28 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Silvio Manea, Tecnologista**, em 14/05/2024, às 12:05 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Mauricio Ribeiro Baldan, Pesquisador**, em 15/05/2024, às 14:46 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo de matos Oliveira (E), Usuário Externo**, em 15/05/2024, às 15:54 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Amanda Cassiano de souza (E), Usuário Externo**, em 20/05/2024, às 14:51 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **DANIEL ALESSANDER NONO (E), Usuário Externo**, em 21/05/2024, às 11:19 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.mcti.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **11826571** e o código CRC **C8414164**.

---

*“A dúvida é o princípio da sabedoria.”*

*Aristóteles*



Aos colegas da Memória Técnico-Científica e aos alunos da Pós-Graduação do INPE.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir o término de mais uma etapa de minha vida. Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pela oportunidade de estudos e pela utilização de suas instalações e a CAPES pelo recurso financeiro.

À minha amiga e orientadora Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono (in memoriam), pela amizade, orientação e conhecimentos passados para a realização deste trabalho. Obrigada pelo grande auxílio nos momentos difíceis e pela confiança demonstrada.

Ao meu orientador Dr. Silvio Manea por acreditar no meu trabalho, por todo suporte emocional e por entender, respeitar e me apoiar após a perda da minha amiga e orientadora. Suas palavras e compreensão foram fundamentais na conclusão do meu doutorado.

Aos doutores Amanda Cassiano, Presley Serejo, Maraisa Gonçalves, João Paulo Barros, Thalita Sani, Sandra dos Santos, David Dias e a todos os colegas do INPE, pelas contribuições no enriquecimento deste trabalho. Aos amigos Deborah Mascaroz, Italo Pinto, Inês Pinheiros e Claudia Medeiros pelos conselhos e apoio.

Ao meu marido, Luís Ricardo Faria, pela dedicação, paciência, carinho, e por estar sempre ao meu lado me incentivando independente do momento.

E, por fim, a meus pais, Valdimir Porto Mendes e Sônia Paulina Valentim Mendes, por me incentivarem nos meus estudos e entenderem todas as vezes que estive ausente por causa do trabalho.





## RESUMO

O aumento na temperatura e baixos níveis de umidade relativa do ar (UR) pode favorecer a ocorrência de incêndios em florestas, pastagens, além disso, em algumas regiões do Brasil, são registrados baixos níveis de UR durante todo o ano, o que segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) significa valores inferiores a 60 % e estes níveis podem causar complicações alérgicas e respiratórias devido ao ressecamento de mucosas e irritação nos olhos, portanto, o monitoramento, controle e alerta a população dos níveis críticos de UR são extremamente importantes, o que justifica o motivo deste trabalho, além de possibilitar ofertar ao INPE e ao Brasil um produto nacional, que possa ser facilmente calibrado e possua profissionais especializadas e capacitados para a realização de manutenção e calibração periódica. O objetivo deste trabalho foi o de definir a melhor temperatura de sinterização para o elemento sensor poroso capacitivo considerando a faixa de 700 a 1000°C, em seguida, avaliar a melhor distância entre as placas paralelas do capacitor para quatro possíveis espessuras 1,5 mm; 2,0 mm; 2,5 mm e 3,0 mm e, por fim, obter 10 sensores, dada a melhor temperatura e melhor espessura, para analisar a reprodutibilidade, sensibilidade, histerese, estabilidade e seu comportamento elétrico após seis meses de sua confecção. Sendo assim, os pós-comerciais de ZrO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub> foram misturados e defloculados na proporção de 1:1 (em mol) em moinho de bolas rotatório em suspensão aquosa com defloculante Dolapix CE 64 e, dopado com 5 mol % de Li<sup>+</sup> (na forma do sal perclorato de lítio anidro – LiClO<sub>4</sub>). As misturas obtidas foram secas e desaglomeradas para caracterização por difratometria de raios X (DRX) para identificações das fases cristalinas, por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) para análise das características morfológicas e das microestruturas dos pós, pela técnica de porosimetria de nitrogênio método Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) para obter a área superficial específica e por espectrometria de espalhamento de raios X (EDS) para análise da homogeneidade de composição química. A mistura seca e desaglomerada foi compactada por prensagem uniaxial com pressão de 60 MPa no formato de pastilhas cilíndricas, e posterior sinterização nas temperaturas de 700, 800 e 900°; além de comparação com os resultados já obtidos para 1000°C. As cerâmicas obtidas foram caracterizadas por DRX, MEV-FEG, EDS, porosimetria de nitrogênio método B.E.T. e foram obtidos pelo princípio de Arquimedes a porosidade aparente e a absorção. As cerâmicas foram montadas na forma de capacitores de placas paralelas, se utilizando de filmes de carbono condutor. Após as montagens destes, foram feitas caracterizações em ambiente controlado, que envolveram o uso de uma câmara climática e de uma ponte RLC (resistência, indutância e capacitância) para medição da capacitância em função da UR de 35 a 95 % e na faixa de temperatura de 25 a 55 °C. As análises dos resultados indicaram que o sensor que melhor respondeu de forma linear as mudanças dos dois parâmetros analisados, temperatura e UR, foi o sinterizado a 900 °C e por tanto novas amostras foram sinterizadas a 900°C com diferentes espessuras, sendo a espessura de 2 mm a melhor escolha dado sua resposta elétrica. Por fim, amostras sinterizadas a 900°C com 2 mm de espessura foram obtidas e os resultados indicam que estes elementos sensores apresentam potencial de utilização no monitoramento de umidade.

Palavras-chave: Sensor cerâmico poroso de LiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Umidade relativa do ar. Caracterização de sensores de umidade. Sensor poroso capacitivo.



# DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF POROUS CERAMIC CAPACITIVE SENSING ELEMENTS FOR MONITORING RELATIVE AIR HUMIDITY

## ABSTRACT

The increase in temperature and low levels of relative humidity (RH) can favor the occurrence of fires in forests and pastures. Furthermore, in some regions of Brazil, low levels of RH are recorded throughout the year, which according to the World Health Organization (WHO) means values below 60% and these levels can cause allergic and respiratory complications due to dry mucous membranes and eye irritation; therefore, monitoring, controlling and alerting the population of critical humidity levels are extremely important, which justifies the reason for this work, in addition to the possibility of offering INPE itself and Brazil a national product, that can be easily calibrated and has specialized and qualified professionals to carry periodic maintenance out, if necessary. The objective of this work was to define the best sintering temperature for the capacitive porous sensor element, considering a temperature of 700 to 1000 °C, then evaluate the best distance between the parallel capacitor plates for four possible thicknesses: 1.5 mm, 2.0 mm, 2.5 mm and 3.0 mm and, finally, obtain 10 sensors, given the best temperature and best thickness, to analyze their reproducibility, sensitivity, hysteresis, stability and their electrical behavior after six months of their manufacture. Therefore, commercial ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> powders were mixed and deflocculated in a 1:1 ratio (in mol) in a rotary ball mill in aqueous suspension with Dolapix CE 64 deflocculant and, doped 5% mol Li<sup>+</sup> (in the form of anhydrous lithium perchlorate salt – LiClO<sub>4</sub>). The mixtures obtained were dried and deagglomerated for characterization by X-ray diffractometry (XRD) to identify the crystalline phases, by high-resolution scanning electron microscopy (SEM-FEG) to analyze the morphological characteristics and microstructures of the powders, using the nitrogen porosimetry Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) method to obtain the specific surface area, and by X-ray scattering spectrometry (EDS) for homogeneity of composition analysis. The dry and deagglomerated mixture was compacted by uniaxial pressing with a pressure of 60 MPa into cylindrical tablets, and subsequent sintering at temperatures of 700, 800 and 900 °C; in addition to comparison with the results already obtained for 1000 °C. The ceramics obtained were characterized by XRD, SEM-FEG, EDS, the nitrogen porosimetry method B.E.T., and apparent porosity and absorption were obtained using Archimedes' principle. The ceramics were assembled in the form of parallel plate capacitors, using conductive carbon films. After assembling these, characterizations were carried out in a controlled environment, which involved the use of a climatic chamber and an RLC bridge to measure capacitance as a function of relative humidity from 35 to 95% and in the temperature range from 25 to 55 °C. Analysis of the results indicated that the sensor that best responded linearly to changes in the two parameters analyzed, temperature and RH, was the one sintered at 900 °C, and therefore new samples were sintered at 900 °C with different thicknesses, with the thickness 2 mm being the best choice given its electrical response. Finally, samples sintered at 900 °C with a 2 mm thickness were obtained, and the results indicate that these sensing elements have potential for use in humidity monitoring.

Keywords: LiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> porous ceramic sensor. Relative humidity. Characterization of humidity sensors. Capacitive porous sensor.



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Boas práticas de preenchimento do jarro de mistura/moagem.....	9
Figura 2.2 - Representação esquemática da estabilização ocasionada pelo uso de defloculante para prevenir a aglomeração das suspensões.....	10
Figura 2.3 – Representação de uma curva de defloculação.....	11
Figura 2.4 – Mecanismos de estabilização de suspensões: (a) estabilização eletrostática, (b) estabilização estérica e (c) estabilização eletroestérica.....	12
Figura 2.5 – Diferença entre aglomerado e agregado.....	13
Figura 2.6 – Área superficial específica do material.....	13
Figura 2.7 – Tipos de sólidos.....	13
Figura 2.8 – Processamento tradicional do material dielétrico do elemento sensor. ...	15
Figura 2.9 – Molde para compactação da mistura.....	16
Figura 2.10 - Estágios e microestrutura no processo de sinterização no estado sólido de uma cerâmica porosa.....	17
Figura 2.11 - Esquema do modelo de duas esferas referente ao estágio inicial da sinterização. G é o diâmetro da partícula e X é o diâmetro do pescoço.....	18
Figura 2.12 – Diferença entre absorção e adsorção.....	19
Figura 2.13 - Desenho esquemático de uma microestrutura típica de um sensor cerâmico.....	23
Figura 2.14 - Mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos.....	23
Figura 2.15 - Ilustração do mecanismo de <i>Grotthuss</i> .....	24
Figura 2.16 - Desenho esquemático de um capacitor.....	25
Figura 3.1 – Estrutura química do dispersante Dolapix CE 64.....	29
Figura 3.2 – Fluxograma geral das etapas experimentais.....	30
Figura 3.3 – Fluxograma de obtenção do elemento sensor poroso.....	30
Figura 3.4 - Fluxograma de obtenção de mistura da cerâmica porosa.....	32
Figura 3.5 - Fluxograma de obtenção e caracterização do elemento sensor para as temperaturas de sinterização de 700, 800 e 900 °C.....	34
Figura 3.6 - Representação esquemática de um elemento sensor capacitivo, como proposto neste trabalho.....	35
Figura 3.7 – Equipamentos e materiais para a caracterização elétrica do sensor.....	36
Figura 3.8 - Fluxograma de obtenção de mistura.....	37

Figura 3.9 - Fluxograma de obtenção de mistura.....	38
Figura 4.1 - Difratoograma de raios X dos pós de a) $ZrO_2$ e b) $TiO_2$ . ....	40
Figura 4.2 – DRX dos pós-precursos e da mistura de $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ . ....	41
Figura 4.3 - Difratoograma de raios X comparativo das misturas.....	41
Figura 4.4 - Imagens obtidas por MEV-FEG do a) Pó comercial de $ZrO_2$ , b) Pó comercial de $TiO_2$ e, c) Mistura.....	42
Figura 4.5 - Imagens obtidas por MEV-FEG da mistura de $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ : a) Mistura antiga com aumento de 150 vezes; b) Mistura nova com aumento de 150 vezes; c) Mistura antiga com aumento de 50.000 vezes e d) Mistura nova com aumento de 50.000 vezes.....	43
Figura 4.6 - EDS das duas misturas: a) Mistura antiga e b) Mistura nova.....	44
Figura 4.7 - DRX da cerâmica $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $700^\circ C$ . ....	46
Figura 4.8 - DRX da cerâmica $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $800^\circ C$ . ....	46
Figura 4.9 - DRX da cerâmica $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $900^\circ C$ . ....	47
Figura 4.10 - DRX da cerâmica $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $1000^\circ C$ .....	47
Figura 4.11 – DRX das quatro diferentes temperaturas de sinterização.....	48
Figura 4.12 – Micrografias da superfície de fratura das cerâmicas de $ZrO_2-TiO_2$ com dopagem de 5% em de $LiClO_4$ com aumento de 50.000 vezes.....	49
Figura 4.13 – Micrografias das cerâmicas de $ZrO_2-TiO_2$ com adição de 5% em mol de $LiClO_4$ com aumento de 150.000 vezes. ....	50
Figura 4.14 – EDS das amostras sinterizadas em: a) $700^\circ C$ , b) $800^\circ C$ e c) $900^\circ C$ .....	50
Figura 4.15 - Retração linear das cerâmicas sinterizadas em 700, 800, 900 e $1000^\circ C$ .....	52
Figura 4.16 - Distribuição do tamanho dos poros do sinterizado das amostras sinterizadas em 700, 800 e $900^\circ C$ . ....	53
Figura 4.17 - Capacitância versus UR do sensor cerâmico sinterizado a $700^\circ C$ .....	55
Figura 4.18 - Capacitância versus umidade do elemento sensor cerâmico sinterizado a $800^\circ C$ . ....	56
Figura 4.19 - Capacitância versus umidade do sensor cerâmico sinterizado a $900^\circ C$ . ....	57
Figura 4.20 - Capacitância versus umidade do elemento cerâmico sensor de um composto cerâmico $ZrO_2-TiO_2$ com adição de 5% em mol de perclorato de lítio sinterizado a 700, 800, 900 e $1000^\circ C$ . ....	58
Figura 4.21 - Curvas de variação do volume de poros × diâmetro de poros.....	61
Figura 4.22 - Curvas de Capacitância × Umidade Relativa dos quatro sensores para a frequência de 1kHz. ....	63

Figura 4.23 – Gráfico de porosidade aparente e absorção da água.....	65
Figura 4.24 – Área superficial específica e volume de poros obtidos método de porosimetria de N <sub>2</sub> método B.E.T. ....	66
Figura 4.25 – Faixa de tamanho de poros obtidos método de porosimetria de N <sub>2</sub> método B.E.T.....	66
Figura 4.26 – Valores médios de capacitância em função da UR e da temperatura....	67
Figura 4.27 – Resposta elétrica individual de cada sensor.....	68
Figura 4.28 – Curvas comparativas de capacitância dos sensores em relação ao valor médio destes. ....	73
Figura 4.29 – Curvas de capacitância do elemento sensor para variações crescentes (absorção) e decrescente (dessorção) de UR para a temperatura de 25°C. ....	75
Figura 4.30 – Análise da estabilidade de medição do sensor de umidade a base de ZrO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub> com 5% de LiClO <sub>4</sub> para a temperatura de 25°C.....	76





## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – Sensores de umidade disponíveis no mercado. ....	8
Tabela 2.2 – Sensores de umidade relativa do ar. ....	19
Tabela 3.1 – Lista detalhada dos reagentes utilizados no processamento do compósito cerâmico poroso. ....	26
Tabela 3.2 – Composição química do pó de ZrO <sub>2</sub> . ....	27
Tabela 3.3 – Estrutura cristalina e algumas propriedades físicas das três modificações alotrópicas do TiO <sub>2</sub> . ....	27
Tabela 3.4 – Composição química do pó de TiO <sub>2</sub> . ....	28
Tabela 3.5 – Propriedades físicas e químicas do LiClO <sub>4</sub> anidro. ....	28
Tabela 3.6 – Características do agente dispersante Dolapix CE 64. ....	29
Tabela 3.7 – Espessuras dos elementos sensores porosos avaliados. ....	37
Tabela 4.1 - Área superficial específica dos pós precursores e das misturas. ....	45
Tabela 4.2 - Retração linear das cerâmicas sinterizadas em 700, 800, 900 e 1000°C. ....	51
Tabela 4.3 - Área superficial específica das amostras sinterizadas. ....	54
Fonte: Produção da autora. ....	57
Tabela 4.4 - Área superficial específica das cerâmicas sinterizadas (método do B.E.T.). ....	60
Tabela 4.5 - Valores médios obtidos de porosidade aparente e de absorção de água das cerâmicas sinterizadas. ....	61
Tabela 4.6 – Capacitância dos sensores em função do aumento da umidade relativa do ar para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C. ....	70
Tabela 4.7 – Quadro comparativo do maior e menor valor medido de capacitância por UR para as temperaturas da câmara de 25, 35, 45 e 55°C. ....	71



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

B.E.T.	Brunauer-Emmet-Teller
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
COCTE	Coordenadoria de Tecnologias Especiais
COPDT	Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV-FEG	Microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCDs	Plataformas de Coleta de Dados Ambientais
RLC	Resistência, Indutância, Capacitância
SID	Serviço de Informação e Documentação
SPG	Serviço de Pós-Graduação
TDI	Teses e Dissertações Internas
TECAMB	Grupo de Pesquisas em Micro e Nanotecnologias em Cerâmicas e Compósitos
UR	Umidade Relativa do ar



## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
D	Diâmetro interno do moinho
d	Diâmetro médio das bolas
$V_c$	Velocidade crítica
cm	Centímetros
rpm	Rotação por minuto
C	Capacitância
l	Distância entre as placas
$\epsilon_r$	Permissividade eletrostática do meio (vácuo ou espaço livre)
$\epsilon_0$	Constante dielétrica ou permissividade relativa do isolante utilizado
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
$e_1$	Elemento sensor sinterizado a 900°C com 1,5 mm de espessura
$e_2$	Elemento sensor sinterizado a 900°C com 2,0 mm de espessura
$e_3$	Elemento sensor sinterizado a 900°C com 2,5 mm de espessura
$e_4$	Elemento sensor sinterizado a 900°C com 3,0 mm de espessura
u.a.	Unidade arbitraria
$m^2/s$	Metro quadrado por segundo
$cm^2$	Centímetro quadrado
$m^2$	Metro quadrado
+Q	Carga positiva
-Q	Carga negativa
E	Campo elétrico
F	Faraday
$\epsilon$	Constante dielétrica
g	Gramas
°C	Graus Celsius
h	Hora



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTADO DA ARTE .....	7
2.1 Umidade .....	7
2.2 Métodos de mistura dos pós-precursores .....	9
2.2.1 Estudo das propriedades reológicas de suspensões .....	10
2.2.2 Uso de defloculante .....	10
2.2.3 Aglomerados versus agregados .....	12
2.3 Processamento das cerâmicas porosas .....	14
2.3.1 Prensagem uniaxial .....	15
2.3.2 Sinterização via estado sólido das cerâmicas porosas .....	16
2.3.2.1 Estágios da sinterização no estado sólido.....	17
2.4 Materiais para uso como elemento sensor de UR.....	18
2.5 Sensores de umidade.....	20
2.5.1 Sensores de umidade capacitivos .....	22
2.6 Processo de adsorção da água em superfícies cerâmicas .....	22
3 METODOLOGIA.....	26
3.1 Reagentes .....	26
3.1.1 Zircônia.....	26
3.1.2 Titânia.....	27
3.1.3 Perclorato de lítio anidro P. A. ....	28
3.1.4 Dolapix CE 64.....	28
3.2 Procedimento experimental .....	29
3.2.1 Etapa 1: Método de obtenção da mistura .....	30
3.2.1.1 Caracterização da mistura .....	32
3.2.2 Etapa 2: Determinação da melhor temperatura de sinterização.....	33
3.2.2.1 Caracterização das cerâmicas sinterizadas a 700, 800 e 900 °C.....	35
3.2.2.2 Confecção do elemento sensor poroso .....	35
3.2.2.3 Caracterização elétrica dos elementos sensores cerâmica porosa .....	35
3.2.3 Etapa 3: Determinação da melhor espessura do capacitor.....	36
3.2.4 Etapa 4: Caracterização do elemento sensor final.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1 Etapa 1 – Mistura.....	40

4.1.1	Análise das fases cristalinas presentes nas misturas .....	40
4.1.2	Análise morfológica das misturas .....	41
4.1.3	Análise dos elementos químicos presentes nas misturas .....	44
4.1.4	Área superficial específica das misturas .....	45
4.2	Etapa 2 – Melhor temperatura de sinterização.....	45
4.2.1	Análise das fases cristalinas da cerâmica.....	45
4.2.2	Análise morfológica das cerâmicas.....	48
4.2.3	Retração linear .....	51
4.2.4	Análise de porosidade .....	52
4.2.5	Caracterização do elemento sensor .....	54
4.2.6	Conclusão da etapa 2.....	58
4.3	Etapa 3 – Melhor espessura .....	59
4.3.1	Área superficial específica e distribuição porosa .....	59
4.3.2	Caracterização elétrica .....	61
4.3.3	Conclusão da etapa 3.....	64
4.4	Etapa 4 – Reprodutibilidade, repetibilidade, histerese e resposta elétrica após 6 meses.....	64
4.4.1	Porosidade aparente e absorção de água .....	64
4.4.2	Área superficial específica e distribuição porosa .....	65
4.4.3	Caracterização elétrica .....	66
4.4.3.1	Resposta elétrica média.....	67
4.4.3.2	Resposta elétrica individual dos sensores.....	68
4.4.3.3	Histerese.....	74
4.4.3.4	Estabilidade .....	75
4.4.4	Conclusão da etapa 4.....	76
5	CONCLUSÃO GERAL .....	77
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
	ANEXO A - TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS EM CONGRESSOS..	86



## 1 INTRODUÇÃO

A umidade do ar é um parâmetro que descreve a quantidade de vapor de água na atmosfera, sendo este, um aspecto ambiental importante que deve ser monitorado e controlado, visto que exerce impacto significativo em diversos setores tais como hospitais, indústrias têxteis, laboratórios, indústrias de processamento de alimentos, museus de arte, centros comerciais, centros de exposição, etc. e, que auxilia na tomada de decisões na área agrícola, nas práticas de manejo, na gestão dos recursos hídricos e em medidas preventivas na área da saúde (FARAHANI et al., 2014; TRIPATHY et al., 2016; FARAHANI e MOHAMMADPOUR, 2020; ZHIYAN et al., 2023), além de ser um parâmetro que impacta diretamente a qualidade de vida da população e que, portanto, é imprescindível o envio de alertas quando os níveis atingem valores preocupantes.

Vale lembrar que em algumas regiões do Brasil, são registrados baixos níveis de umidade relativa do ar (UR) durante todo o ano, o que segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) significa valores inferiores a 60 % e estes níveis podem causar complicações alérgicas e respiratórias devido ao ressecamento de mucosas, irritação nos olhos, aumento do potencial de incêndios em pastagens e florestas, dentre outros problemas. Além da problemática citada, o aumento na temperatura e baixos níveis de UR pode favorecer a ocorrência de incêndios em florestas, pastagens (TORRES et al., 2009; RIBEIRO et al., 2011).

Os sensores de umidade são amplamente estudados devido à sua importância e vasta aplicabilidade e, portanto, os investimentos em pesquisas nessa área buscam desenvolver sensores confiáveis, versáteis e de menor custo através da manipulação de várias características do sensor, tais como técnicas de processamento, faixa de frequência e mecanismos de detecção (CHEN; LU, 2005; TRIPATHY et al., 2016; ZHIYAN et al., 2023). Entretanto há uma grande deficiência de elementos sensores de umidade adequados às condições climáticas do Brasil, visto que os sensores importados são caros e apresentam deficiências em vários aspectos, entre as quais os métodos de calibração que

são realizados em condições diferentes às encontradas no Brasil, além disso, vale destacar a dificuldade de calibração/manutenção e o quanto o clima do país influenciará no comportamento da adsorção das moléculas de água do sensor e é nesse contexto que entra a importância do avanço nas pesquisas que visam desenvolver sensores de UR nacionais. Portanto a inexistência de fabricantes de sensores cerâmicos de umidade nacionais é uma das motivações do grupo e conseqüentemente desta tese somada ao fato de possibilitar a fabricação e fornecimento deste tipo de sensor para o INPE e futuro uso nas Plataformas de coleta de dados (PCDs) em substituição aos sensores poliméricos utilizados atualmente, os quais apresentam vida curta pela degradação por radiação solar.

Com relação aos tipos de sensores mais usados no monitoramento da umidade, têm-se os capacitivos e os resistivos (MORSY et al., 2023; ZHIYAN et al., 2023), cuja classificação está relacionada às variações das suas propriedades elétricas com a umidade. Os sensores de umidade capacitivos são baseados na variação da permissividade dielétrica do filme higroscópico com a umidade relativa do meio, já o do tipo resistivo é constituído de um material higroscópico cuja resistência varia com a UR e, assim, medem a variação da impedância elétrica de um elemento higroscópico por meio de íons.

Uma grande variedade de materiais pode se comportar higroscopicamente, sendo que um material higroscópico é um material que muda suas propriedades físicas ou elétricas dependendo da quantidade de vapor de água no ar e, dentre os materiais usados na literatura, pode-se citar Al-Hayalianabi et al. (2021), o qual depositou um polímero higroscópico para melhorar a sensibilidade do sensor; Babela e Lamorena (2020) utilizaram o óxido de cobre sintetizado pelo método sol-gel a partir de um precursor à base de sal, que apresentou um comportamento ligeiramente higroscópico, dentre outros.

Os mecanismos de adsorção de água que ocorrem nos materiais cerâmicos serão tratados com mais detalhes nas próximas seções, entretanto a explicação da variação da UR está atrelada aos processos de adsorção física e química da água e a natureza do material. Para esta tese utilizou-se a

metodologia de um sensor capacitivo devido as suas dimensões reduzidas, sua compatibilidade com os circuitos eletrônicos, baixo custo e facilidade de montagem.

Dentre as características relevantes a um sensor de umidade destacam-se: repetibilidade, precisão, estabilidade, linearidade, resistência a contaminantes, recuperação após condensação da umidade, relação custo e eficácia, custo de manutenção e calibração, complexidade e confiabilidade do dispositivo de monitoramento da UR no que tange o circuito de condicionamento de sinal, aquisição e transmissão de dados e, embora existam diversas pesquisas na área de sensor de UR, este continua sendo um assunto amplamente pesquisado dado que suas características de detecção de umidade ainda precisam ser melhoradas (FERNANDEZ et al., 2021).

Além disso, para atender de forma satisfatória as necessidades de um sensor de umidade, é preciso escolher um material adequado a estas exigências visto que o desempenho do sensor está intimamente relacionado aos materiais destes e, é por isso que os sensores cerâmicos se destacam dada suas propriedades de detecção superiores, sua elevada resistência mecânica, resistência química e porque são termicamente mais estáveis. Em 1991 Yang e Wu propuseram o uso da  $ZrO_2-TiO_2$  com alguns dopantes como  $CrO_{1,5}$ ,  $MgO$ ,  $FeO_{1,5}$  variando as temperaturas de sinterização de 900 a 1100 °C para uso como sensor cerâmico de umidade e, em 1999, Jain et al., propôs a dopagem do sensor de umidade de  $ZrO_2-TiO_2$  com  $Li^+$  para aumentar a sensibilidade deste e melhorar a linearidade da resposta elétrica do sensor. Biju e Jain em 2008 propuseram variar a temperatura de sinterização de 375°C a 550°C do sensor de umidade de  $ZrO_2-TiO_2$  na forma de multicamadas de filme. E esta tese optou por investigar o sensor de umidade de  $ZrO_2-TiO_2$  com adição de 5% de  $Li^+$  variando a temperatura de sinterização de 700°C a 900°C, porém considerando o resultado de 1000°C obtido em trabalhos anteriores para a decisão da melhor temperatura de sinterização a ser escolhida.

Neste trabalho foi desenvolvido um compósito cerâmico poroso de  $TiO_2-ZrO_2$  com adição de perclorato de lítio para uso como sensor de UR em ambiente

controlado, dada sua capacidade de detectar as variações da umidade conforme relatado por (JAIN et. al., 1999; MENDES J, 2019), além dos diversos estudos citados nos artigos acima e os estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa de Micro e Nanotecnologia em Cerâmicas e Compósitos (TECAMB) da Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT) do INPE, o qual vem atuando desde 1997 na pesquisa e no desenvolvimento de sensores cerâmicos de parâmetros ambientais (KURANAGA, 1999; PIRES, 2010; SILVA, 2016; MENDES J, 2019; MENDES C, 2019). Sendo assim a  $ZrO_2$  foi escolhida principalmente, por sua característica de promover a adsorção de cátions e ânions e a  $TiO_2$  por sua capacidade trocadora de íon e pela alta sensibilidade às alterações de umidade, conforme reportadas pelos trabalhos do grupo (OLIVEIRA, 2010; MENDES J, 2019; MENDES C, 2019). A adição de  $Li^+$  foi utilizada para o aumento da polarização/dissociação das moléculas de água, devido à alta densidade de carga deste íon, pois esta polarização/dissociação de  $H_2O$  fornece maior quantidade de íons  $H^+$  ou  $H_3O^+$  para condução elétrica na superfície dos poros da cerâmica, contribuindo para o aumento da capacitância (GUSMANO et al., 1996; JAIN et. al, 1999; JINGBO at al., 2001; Li et al., 2008; MENDES J, 2019). Quanto ao uso do defloculante DOLAPIX CE 64, este foi utilizado para reduzir os aglomerados devido à sua função de estabilizar a suspensão, alterando as cargas superficiais das partículas e aumentando a repulsão entre elas e, conseqüentemente, proporcionando uma mistura mais homogênea (RAO et al, 2007; ESMAEILZADEH et. al, 2014; SARRAF et al., 2015; MENDES J, 2019).

Todavia, a escolha pelo assunto também visa dar continuidade aos avanços do grupo no que tange a necessidade de atender de forma satisfatória às necessidades específicas do país, principalmente, considerando as diferenças climáticas do Brasil e a necessidade de diminuição de custos dos sensores ambientais, com o uso de matérias primas e tecnologias brasileiras. Para isso, o trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um sensor para o monitoramento de UR que futuramente possa ser utilizado em estações de coleta de dados ambientais (PCDs) cujo elemento sensor capacitivo trata-se de

um compósito de cerâmica poroso de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  com dopagem de 5% em mol de  $\text{Li}^+$ . Portanto o trabalho foi dividido da seguinte forma: etapa 1: obtenção da mistura. Para esta etapa adotou-se a rota de processamento desenvolvida por Mendes J. (2019) e optou-se por caracterizar novamente e comparar a mistura obtida para certificar-se de que os resultados estariam coerentes com os obtidos anteriormente; Etapa 2: definição da melhor temperatura de sinterização para o elemento sensor poroso capacitivo considerando a temperatura de 700 a 1000 °C, porém é importante salientar que embora a faixa considerada seja esta citada, a sinterização das amostras a 1000°C foi feita por Mendes J. (2019) e alguns resultados encontram-se nesta tese apenas de forma comparativa para a tomada de decisão e devidamente referenciadas; Etapa 3: determinação da melhor distância entre as placas paralelas do capacitor, considerando a utilização de fitas de carbono como as placas condutoras elétricas para a cerâmica sinterizada com a melhor temperatura de sinterização definida na etapa anterior, dada as espessuras de 1,5 mm; 2,0 mm; 2,5 mm e 3,0 mm, por fim, etapa 4: confecção de 10 elementos sensores para avaliar a reprodutibilidade, repetibilidade, histerese e se há alteração na resposta elétrica após um determinado tempo de sua fabricação.

Portanto esta tese assume duas importantes hipóteses a serem investigadas: a primeira hipótese assume que quanto menor a temperatura de sinterização, maior a área superficial e, portanto, maior a sensibilidade do sensor, ou seja, o sensor sinterizado com a menor temperatura terá a maior sensibilidade. E, a segunda hipótese é de que a menor espessura do sensor implicara em uma maior eficiência da resposta elétrica deste. O método de análise adotado foi o descritivo, em que o pesquisador fica em condições de dizer o que de fato acontece, tomando como referência dados reais.

Os resultados desta investigação fornecerão informações sobre a melhor temperatura de sinterização e espessura e como este sensor responde após seis meses, dados estes que ainda não haviam sido avaliados. Também foram feitas sugestões para pesquisas futuras e apresentados os trabalhos fruto desta tese.

Quanto à revisão bibliográfica abaixo, ela foi construída de forma a introduzir os conceitos e conhecimentos essenciais para a discussão dos resultados deste trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTADO DA ARTE

### 2.1 Umidade

A umidade é classificada em umidade absoluta e umidade relativa, sendo que a absoluta é a quantidade total de vapor de água presente na atmosfera, já a UR é a relação entre a quantidade de vapor existente até seu ponto de saturação, ou seja, até a quantidade máxima possível de presença de água no ar antes que ela precipite, e é o parâmetro mais frequentemente utilizado pelos sensores para especificar a umidade (LEE et al., 2005; KIM et al., 2021), a qual pode ser influenciada por diversos fatores, tais como: temperatura, cobertura vegetal, quantidade de edificações, presença de rios, lagos, mares. O vapor de água presente no ar atmosférico pode desencadear nevoeiros, neblinas, orvalhos, geadas, etc. À medida que a temperatura aumenta, a pressão de vapor da água aumenta, pois a energia individual das moléculas aumenta de modo que mais moléculas escapam da superfície desse líquido até que um novo equilíbrio seja atingido.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), que estabelece que índices inferiores a 60% não são adequados para a saúde humana, os problemas mais comuns decorrentes da baixa umidade são:

- Complicações alérgicas e respiratórias devido ao ressecamento de mucosas;
- Sangramento pelo nariz;
- Ressecamento da pele;
- Irritação dos olhos;
- Eletricidade estática nas pessoas e em equipamentos eletrônicos;
- Aumento do potencial de incêndios em pastagens e florestas.

Em adição a sua ampla aplicabilidade, a umidade também é um dado fundamental para ambientes industriais em que a condensação da água não é

desejada, especialmente em atmosferas que podem tornar a água corrosiva como, por exemplo, atmosferas contendo amônia ou cloro.

Na agricultura, no caso de grãos de cereais, por exemplo, o teor de umidade é considerado um fator importante no processo de controle da deterioração dos grãos armazenados, visto que influencia no crescimento de microrganismos e insetos.

Em centrais de processamento de dados, o ambiente precisa ter sua umidade controlada para evitar descargas eletrostáticas que podem danificar os componentes eletrônicos.

Alguns fabricantes de sensores de umidade são mostrados na Tabela 2.1, todos importados.

Tabela 2.1 – Sensores de umidade disponíveis no mercado.

<b>MÉTODO/ELEMENTO SENSÍVEL</b>	<b>FAIXA DE LEITURA DE UR (%)</b>	<b>FABRICANTES</b>
Bulbo seco e bulbo úmido	10 - 100%	Lambrecht, Thies, Haenni, ASL, Jenway, Casella, Ultrakust
Polimérico (capacitivo)	0 - 100%	Vaisala, Rotronic, Testo, Hycal, Panametrics, Novasina, EE Elektronik, Chino, Lee Integer
Reflectância de infravermelho	0,02 - 100%	Anacon, Infrared Engin., Moisture Systems Corp., Pier Electronic, Zeltex, Bran & Luebbe, Bühler
Elétrico	0 - 100%	PCRC, General Eastern, Rotronic, Chino, Elmwood, Shinyei Kaisha
Condensação (ponto de orvalho)	-80 a 100%	General Eastern, Michell Instr., EG&G, E+H, MBW, Protimeter, Panametrics

Fonte: Ito e Souza (2012).

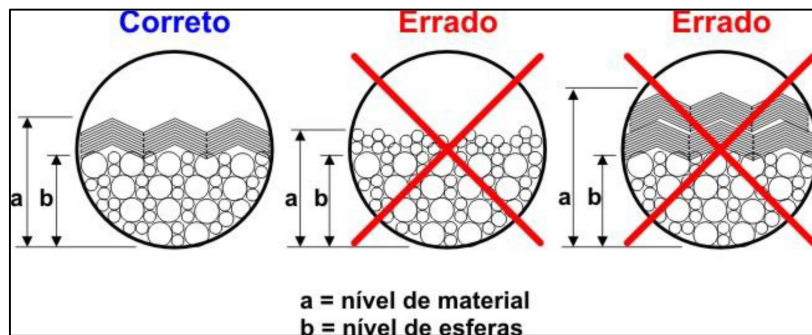


## 2.2 Métodos de mistura dos pós-precursos

A mistura dos pós é uma etapa importante no processamento do composto cerâmico poroso. O método escolhido determina a homogeneidade da dispersão dos pós na microestrutura das cerâmicas, exercendo influência significativa nas propriedades de detecção das cerâmicas (NONO, 2016).

Nesta etapa, pode ocorrer à mistura ou moagem dos pós, o que determinara esta diferença será a velocidade adotada no moinho de bolas, bem como a massa de bolas utilizadas, lembrando que a quantidade de esferas deve ocupar de 35 a 55 % do volume útil (BRISTOT, 1996) conforme Figura 2.1.

Figura 2.1 – Boas práticas de preenchimento do jarro de mistura/moagem.



Fonte: Bristot (1996).

Para uma mistura eficiente, ou seja, sem alterações de morfologia e tamanho das partículas do pó, a velocidade de rotação do jarro deve ser ligeiramente menor que a utilizada num processo de cominuição (BRISTOT, 1996). O cálculo é dado pela Equação 2.1:

$$V_c = \frac{423}{\sqrt{(D - d)}} \quad (2.1)$$

Onde,

D = diâmetro interno do moinho (cm);

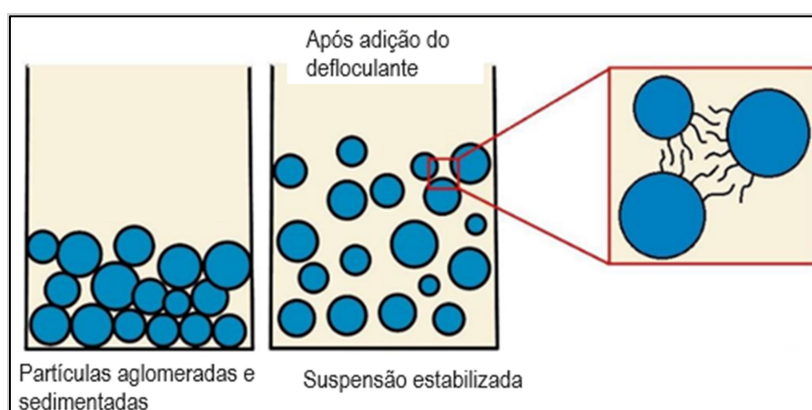
d = diâmetro médio das bolas (cm) e

$V_c$  = velocidade crítica (rpm).

### 2.2.1 Estudo das propriedades reológicas de suspensões

O conhecimento das propriedades reológicas das suspensões dos pós-cerâmicos influi diretamente na homogeneização da massa, na redução de defeitos no produto acabado, no controle microestrutural e nas propriedades cerâmicas mais adequados, somado a isso, também influi nos custos envolvidos na produção, na elevada estabilidade, entretanto para cumprir com todas essas exigências é necessário obter suspensões estabilizadas livres de aglomerados (SILVA et al., 2016), sendo que esses mecanismos de estabilização auxiliam na obtenção de suspensões dispersas, onde as partículas são mecanicamente impedidas de se aproximarem o suficiente para entrar no campo de atuação das forças de Van der Waals (ORTEGA; PANDOLFELLI, 1997; OLIVEIRA et al., 2010) e, para tal fim, é fundamental o uso de um aditivo químico conhecido como defloculante ou dispersante, cuja função é desaglomerar as partículas, diminuindo a interação superficial de atração entre elas, resultando em suspensões homogêneas e estáveis por um período maior de tempo (ORTEGA; PANDOLFELLI, 1997; DENGER, 2002). O processo de estabilização está representado na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Representação esquemática da estabilização ocasionada pelo uso de defloculante para prevenir a aglomeração das suspensões.



Fonte: Adaptado de 'Dispersing Process' (2019).

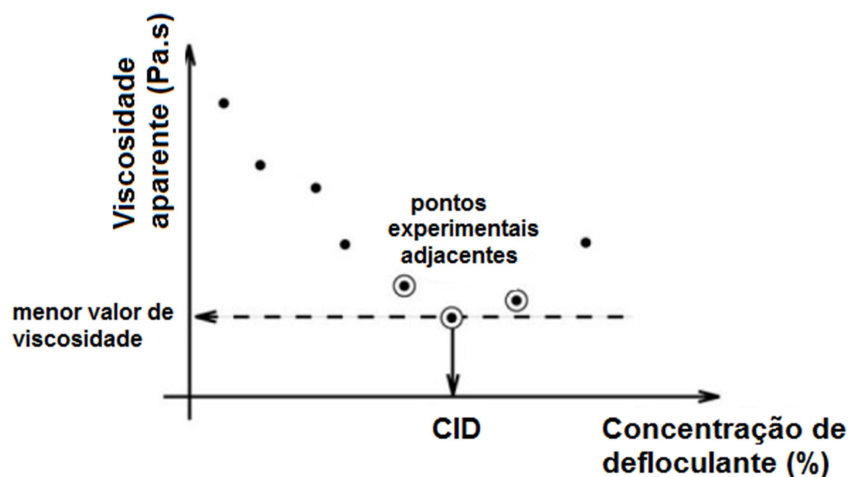
### 2.2.2 Uso de defloculante

Existem diversos estudos sobre o uso de defloculante em suspensões cerâmicas (GOMES et al., 2005; FARAHANI et al., 2014; SILVA, 2016; MENDES J, 2019), dado que esses aditivos químicos se tornam necessários

para evitar os aglomerados e a sedimentação das partículas e, conseqüentemente, a segregação de fases sólida e líquida da suspensão, possibilitando a preparação de suspensões homogêneas com concentração ideal de sólidos. O uso de um defloculante interfere no empacotamento e, conseqüentemente, na microestrutura do material.

Segundo Gomes et al. (2005) a quantidade de defloculante a ser utilizada é determinada pela curva de defloculação com a qual se determina o ponto de menor viscosidade em função da concentração de defloculante adicionados na suspensão cerâmica. A curva de defloculação (Figura 2.3) é obtida através da adição de quantidades crescentes de defloculante para determinar a menor quantidade de defloculante necessária para conduzir as suspensões a seus menores valores de viscosidade aparente. A concentração, denominada de concentração ideal de defloculante (CID) é determinada como sendo o ponto experimental que apresenta o menor valor de viscosidade aparente, quando considerados dois pontos experimentais adjacentes.

Figura 2.3 – Representação de uma curva de defloculação.

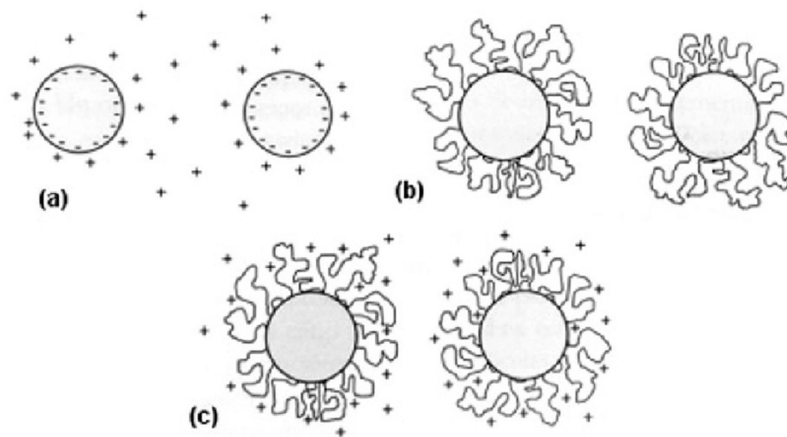


Fonte: Adaptado de Gomes et al. (2005).

Existem três tipos de mecanismos de estabilização de partículas na suspensão coloidal (Figura 2.4), o estérico, eletrostático e eletroestérico que é a combinação entre os dois primeiros mecanismos. O mecanismo estérico consiste na adsorção de aditivos poliméricos na superfície das partículas, formando uma camada protetora ao seu redor. O mecanismo eletrostático

consiste em gerar uma carga na superfície das partículas, formando uma nuvem de íons ao redor das partículas, conhecida como dupla camada elétrica, causando a repulsão entre elas. Já o mecanismo eletroestérico consiste na adsorção de polieletrólitos, formando uma barreira eletrostática, com efeito, estérico (RAO et al, 2007; ESMAEILZADEH et. al, 2014).

Figura 2.4 – Mecanismos de estabilização de suspensões: (a) estabilização eletrostática, (b) estabilização estérica e (c) estabilização eletroestérica.



Fonte: Castro e Pandolfelli (2009).

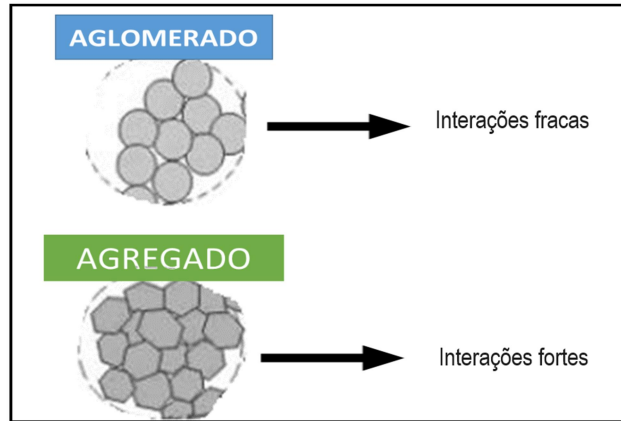
### 2.2.3 Aglomerados versus agregados

Nos pós, as partículas com tamanhos na escala nanométrica (nanopartículas) tendem a aglomerar, devido às suas áreas superficiais específicas serem elevadas, originando defeitos oriundos do processamento. A energia de superfície das nanopartículas atrai as partículas vizinhas e forma ligações secundárias fracas com menor energia. A união de muitas dessas nanopartículas por ligações secundárias fracas dá origem aos chamados aglomerados. Outro tipo de partículas que podem estar presentes em pós são os agregados. Neles, ocorrem ligações químicas secundárias fortes, tornando a separação dos nanogrãos muito mais difícil ou até impossível pelos métodos atuais de desaglomeração como mostrado na Figura 2.5.

Lembrando que a área superficial específica (Figura 2.6) ou superfície específica é definida como a razão da área superficial absoluta de um sólido (Figura 2.7) para sua massa expressa em  $m^2/g$ ; inclui as superfícies externas

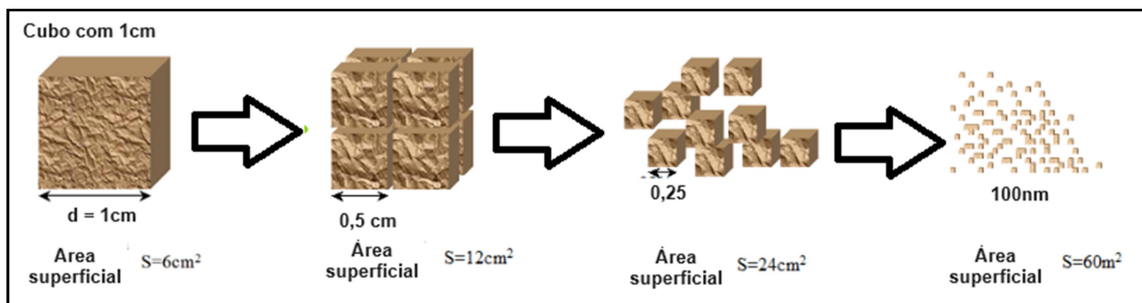
das partículas, bem como todas as porções das superfícies internas acessíveis ao adsorvato.

Figura 2.5 – Diferença entre aglomerado e agregado.



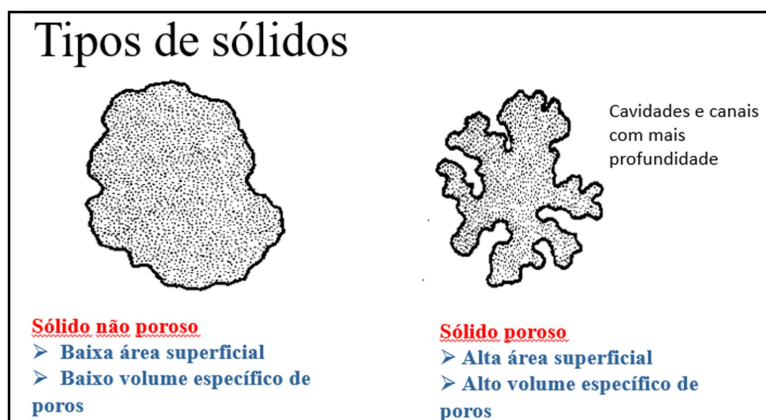
Fonte: Produção da autora.

Figura 2.6 – Área superficial específica do material.



Fonte: Adaptado de Microtrac (2024).

Figura 2.7 – Tipos de sólidos.



Fonte: Rouquerol F. e Rouquerol J. (1999).

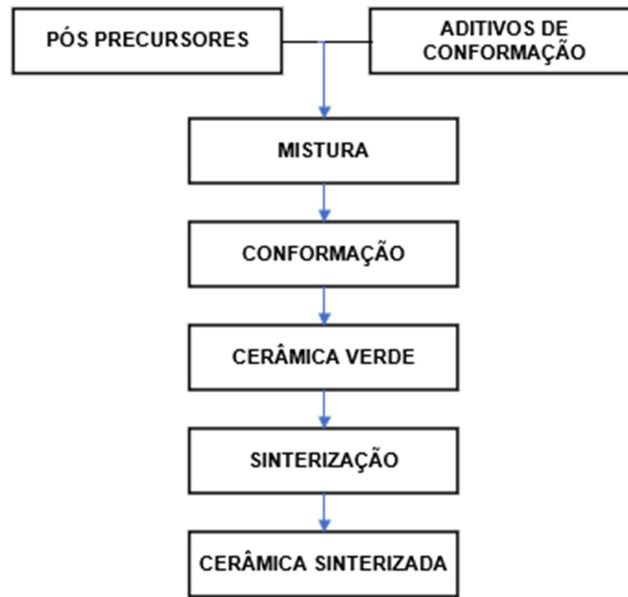
### 2.3 Processamento das cerâmicas porosas

A maioria dos processos de conformação de cerâmica parte da matéria-prima base na forma de pó e consiste na compactação deste pó por diferentes métodos, em que, o corpo cerâmico compactado, também conhecido como corpo verde, é um sistema extremamente frágil constituído dos pós-precursores e de um ligante, o qual será removido no processo de queima. O objetivo é promover um alto grau de empacotamento das partículas e um alto grau de homogeneidade (RICHERSON, 1992), mas, para isso é preciso controlar diversos parâmetros para se obter um empacotamento de partículas ótimo. Estes parâmetros incluem tamanho médio de partícula, distribuição de tamanho de partículas, grau de aglomeração ou dispersão e as condições de conformação.

No processamento tradicional (Figura 2.8) para a obtenção de cerâmica com as propriedades almejadas são utilizados pós com distribuição de tamanhos de partículas pré-estabelecidos, que juntamente com o controle de parâmetros como pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização da cerâmica, permitem a obtenção da microestrutura com a distribuição de tamanhos de poros intercomunicantes desejado (CHIANG et al., 1996; CARTER; NORTON, 2007), microestrutura esta que exerce grande influência na sensibilidade do sensor a variação da umidade.

Porém dentre os desafios do ceramista está em encontrar a microestrutura que melhor irá responder a variação da umidade de forma estável e rápida e nisso há uma grande discrepância na literatura, já que os resultados mostram que a distribuição ideal depende das características de cada material, da rota de processamento escolhida bem como da escolha de cada parâmetro desta etapa. Por exemplo, segundo Shimizu et al. (1985) poros abaixo de 0,1  $\mu\text{m}$  possuem sensibilidade favorável, já Gusmano et al. (1993) afirma que poros na faixa de 0,02 a 0,5  $\mu\text{m}$  provocam influência significativa na resposta elétrica em relação a variação da umidade.

Figura 2.8 – Processamento tradicional do material dielétrico do elemento sensor.



Fonte: Produção da autora.

Outro desafio associado a encontrar a melhor microestrutura está em obter uma resistência que permita sua manipulação de forma a não deixar o material muito frágil e em conseguir que o processo seja reprodutivo controlando o tamanho médio das partículas, a distribuição de tamanho das partículas, o grau de aglomeração ou dispersão e as condições de conformação, como massa e pressão.

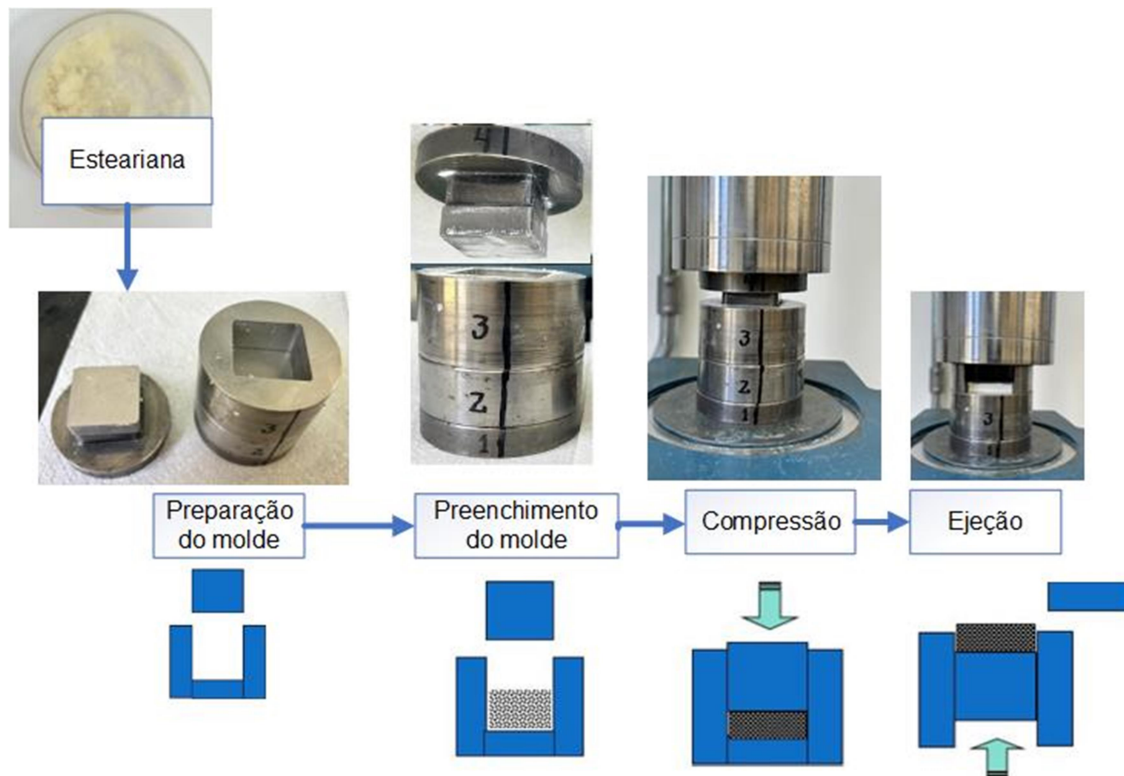
### 2.3.1 Prensagem uniaxial

A prensagem uniaxial envolve a compactação do pó em uma matriz com as dimensões almejadas (Figura 2.9) pela aplicação de pressão unidirecional através de um pistão, por exemplo. É necessária a adição de lubrificantes orgânicos, os quais são aplicados diretamente nos moldes, para protegê-los contra o desgaste excessivo, além de ajudar na ejeção do compactado, minimizando a tendência de formação de rachaduras na retirada da peça a verde do molde. Para este trabalho, utilizou-se a estearina, que é eliminada durante o processo de sinterização.

Um cuidado nesta etapa dá-se pelo fato que pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, assim sendo, esta etapa tem como objetivo: consolidar o pó em um formato e tamanho pré-estabelecido,

estabelecer dimensões finais após a etapa de sinterização, atingir o grau de porosidade desejada e conferir resistência mecânica suficiente para suportar a ejeção do molde e o manuseio subsequente antes da sinterização.

Figura 2.9 – Molde para compactação da mistura.



A Figura detalha a etapa de colocar o pó da mistura no molde, aplicar uma certa pressão e a ejeção da amostra.

Fonte: Produção da autora.

### 2.3.2 Sinterização via estado sólido das cerâmicas porosas

Após o processo de conformação, a etapa seguinte é a da secagem e remoção dos ligantes e da água. Nesse estágio da fabricação, o corpo à verde é aquecido para produzir a microestrutura desejada, lembrando que o termo “cerâmica verde” se refere à cerâmica que foi compactada, mas ainda não passou pela etapa de sinterização.

A etapa de sinterização é um processo termodinâmico de não equilíbrio, no qual se promove a coesão das partículas do pó compactado pelo efeito do aquecimento em alta temperatura, ou seja, a sinterização pode ser vista como a consolidação térmica de uma peça a verde, sem ligantes, através da redução



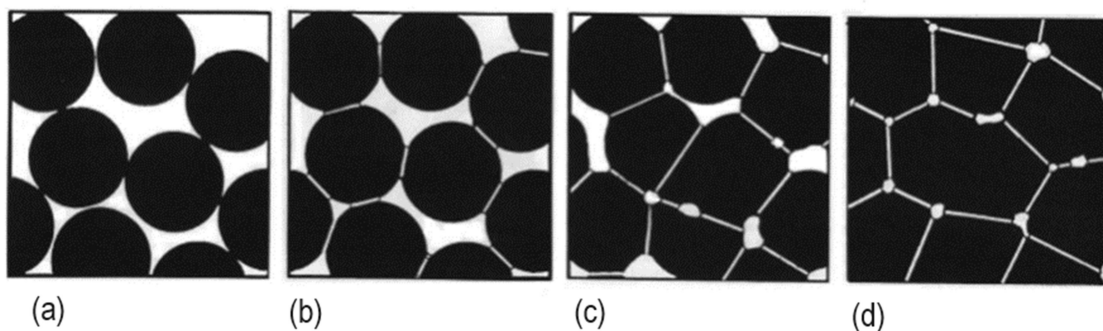
da porosidade, por processos difusivos e coalescimento dos grãos, o que leva a um grande aumento na resistência mecânica e redução da porosidade e do volume (RICHERSON, 1992).

Para a obtenção de um sólido poroso, esta coesão deve ser parcial e na quantidade variável (GOMES, 1993; CHIANG et al., 1996).

### 2.3.2.1 Estágios da sinterização no estado sólido

O processo de sinterização via estado sólido é composto por três estágios (Figura 2.10), os quais estão relacionados com modificações na estrutura geométrica e microestrutural das fases sólida (partícula ou grão) e gasosa (poro): no estágio inicial ocorre um rearranjo das partículas e a consequente formação de "pescoços" (Figura 2.11) a partir das regiões de contato entre as partículas adjacentes, com redução da área superficial livre e do tamanho e forma de poros (Figuras 2.10b). No estágio intermediário, as regiões de contato entre as partículas adjacentes (diâmetros dos pescoços) aumentam e ocorre um crescimento acentuado de grãos e o isolamento dos poros (Figura 2.10c). Finalmente, o estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais e o crescimento de grãos (Figura 2.10d) (GOMES, 1993).

Figura 2.10 - Estágios e microestrutura no processo de sinterização no estado sólido de uma cerâmica porosa.

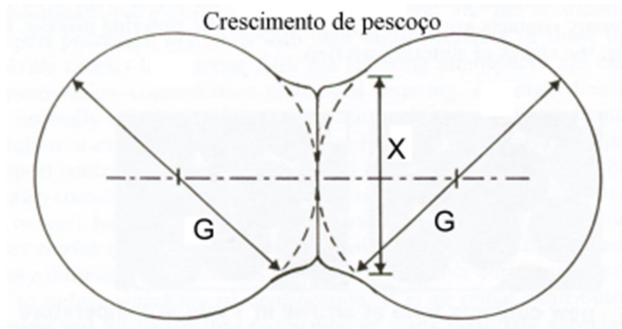


A figura representa os estágios do processo de sinterização: a) Partículas soltas de pó; b) Estágio inicial: início da união dos grãos; c) Estágio intermediário: coalescimento das partículas; e d) Estágio final: redução da porosidade e formação do contorno de grão.

Fonte: Richerson (1992).

O controle deste tempo de sinterização irá determinar o tamanho dos poros e a resistência mecânica da cerâmica porosa, portanto para a obtenção de cerâmicas porosas é necessário interromper o processo de sinterização entre o estágio b e c para garantir uma boa resistência mecânica.

Figura 2.11 - Esquema do modelo de duas esferas referente ao estágio inicial da sinterização. G é o diâmetro da partícula e X é o diâmetro do pescoço.



O desenho ilustra a formação de pescoço no ponto de contato entre duas esferas referente ao estágio inicial da sinterização.

Fonte: German (1996).

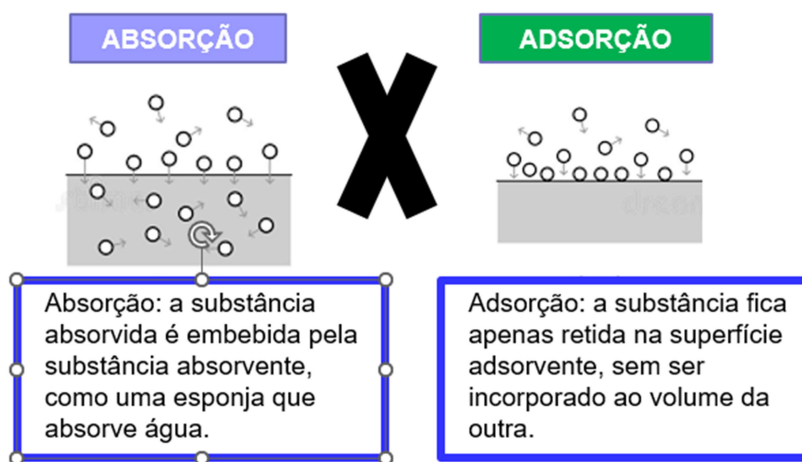
## 2.4 Materiais para uso como elemento sensor de UR

Há uma grande variedade de materiais sensores no mercado conforme mostrado na Tabela 2.2 os quais incluem os materiais cerâmicos (FARAHANI; MOHAMMADPOUR, 2020; TRIPATHY et al., 2016; COSENTINO et al., 2003), poliméricos (LIN et al., 2021), eletrólitos (XU et al., 2021) e compósitos (SUBKI et al., 2022), contudo, os sensores possuem limitações e vantagens, sendo que, no caso da cerâmica, sua limitação está associada ao controle da distribuição de tamanho de poros, e a vantagem, deve-se ao fato de serem isolantes térmicos e elétricos, além de mais resistentes em temperaturas altas e em ambientes abrasivos do que os metais e polímeros. Essas características das cerâmicas tornam-nas candidatas potenciais para aplicações como sensores de umidade, dado que também possuem excelente propriedade de adsorção (Figura 2.12) e dessorção de água, ou seja, o material absorve moléculas de água em sua superfície e, em seguida, libera essas moléculas de volta ao ambiente. Dentre as cerâmicas de óxidos metálicos pode-se citar a  $\text{TiO}_2$  (FARAHANI; MOHAMMADPOUR, 2020), o grafeno/ $\text{TiO}_2$  compósito (LIN et

al., 2015), ZnO/TiO<sub>2</sub> (GU et al., 2011), ferrita (SHAH et al., 2007), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CHEN et al., 2023) e ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (FARAHANI et al., 2014).

Um parâmetro importante a ser avaliado nos óxidos metálicos é a área superficial, que precisa ser a maior possível para permitir a adsorção química e física das moléculas de água com eficiência, dado que ela influenciará na condutividade elétrica superficial no elemento sensor de umidade. Este aumento da área superficial é obtido aumentando a quantidade de poros, que devem ser conectados entre si e com a superfície da cerâmica (poros abertos e/ou poros interconectantes) (TRAVERSA et al., 1995; COSENTINO et al., 2003; FARAHANI; MOHAMMADPOUR, 2020).

Figura 2.12 – Diferença entre absorção e adsorção.



Fonte: Produção da autora.

Tabela 2.2 – Sensores de umidade relativa do ar.

MATERIAL	ELEMENTO SENSOR	FAIXA DE UR (%)	PRINCÍPIO DE DETECÇÃO	FONTE
Cerâmica	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	21 a 98	Impedância	CAMBAZ, 2004.
Cerâmica	ZrO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50 a 80	Impedância	COSENTINO et al., 2007.
Cerâmica	TiO <sub>2</sub> :ZrO <sub>2</sub>	11 a 97	Impedância	BIJU e JAIN, 2007
Cerâmica	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4 a 90	Impedância	LAOBUTHEE, 2009
Cerâmica	ZnO+ LiCl	11 a 95	Impedância	WANG et al., 2009

(continua)

Tabela 2.2 – Conclusão.

MATERIAL	ELEMENTO SENSOR	FAIXA DE UR (%)	PRINCÍPIO DE DETECÇÃO	FONTE
Polimérico	Cristal de quartzo revestido com membrana nanofibrosa	6 a 95	Impedância	WANG et al., 2009.
Cerâmica	Óxido de alumínio anodizado	75 a 95	Capacitância	KIM et al., 2009
Cerâmica	ZnO/TiO <sub>2</sub>	11 a 95	Capacitância	GU et al., 2011
Compósito	MoS <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	10 a 50	Capacitância	ZHANG et al., 2016.
Polimérico	Fluoreto de polivinilideno + BaTiO <sub>3</sub>	40 a 90	Capacitância	MALLICK et al., 2020.
Cerâmica	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	40 a 60	Resistência	XU et. al., 2021
Compósito	Compósito de nego de fumo e poliamida	20 a 80	Capacitância	KIM et al., 2021.
Compósito	Papel de seda e fita de cobre	40 a 90	Capacitância	ULLAH et al., 2022.
Compósito	Nitreto de carbono + grafeno	7 a 97	Impedância	MORSY et al., 2023.

Fonte: Produção da autora.

Em resumo, cerâmicas com grande volume de poros (FABREGAT et al., 2011), uma distribuição adequada de tamanho de poros e grandes áreas superficiais geralmente apresentam alta sensibilidade à umidade, sendo que esta sensibilidade está diretamente relacionada ao seu processo de fabricação e, conseqüentemente, como esta impactara sua microestrutura (COSENTINO et al., 2003).

## 2.5 Sensores de umidade

Existem diferentes mecanismos de detecção da umidade, tais como os capacitivos, resistivos, óticos e acústicos (KIM et al., 2009; LOKMAN et al., 2015), sendo assim têm-se:

- a) Capacitivos: o princípio de funcionamento está associado à mudança da constante dielétrica do capacitor em decorrência da adsorção de moléculas de vapor de água. A geometria do eletrodo permite que o vapor de água passe livremente pelos poros interconectantes entre si e com a superfície do material dielétrico e, dessa forma, a constante dielétrica do material higroscópico varia, alterando assim, a capacitância medida. Será dado ênfase no próximo item.
- b) Resistivos: a resistência do material utilizado varia de acordo com a quantidade de umidade presente, sendo este tipo de sensor constituído de um filme higroscópico, ou seja, que têm a capacidade de absorver a UR, em que, a mudança incremental na impedância é tipicamente uma função exponencial inversa da umidade (GOLONKA, et al., 1997).
- c) Óticos: mede a umidade alterando o coeficiente de reflexão do espelho à medida que o vapor d'água condensa em sua superfície (GOLONKA, et al., 1997).
- d) Gravimétricos: determina a quantidade de água em uma amostra através da diferença de peso antes e depois da secagem. A diferença de peso é uma indicação direta do conteúdo de água da amostra (ZHENG et al., 2021).
- e) Acústicos: aplica-se um campo elétrico em um dos eletrodos, que induz uma deformação mecânica no substrato piezoelétrico, assim, essa deformação gera uma onda acústica (ou elástica), conhecida como onda SAW (*Surface Acoustic Wave*) ou onda *Rayleigh*, entre os transdutores interdigitais, *Interdigital Transducer* (IDT's) e, à medida que as moléculas de água se depositam no filme absorvedor, ocorre uma perturbação na velocidade de propagação acústica entre os IDT's, quantificando, dessa forma, a UR do ar de forma indireta (ALCANTARA, 2005).

### **2.5.1 Sensores de umidade capacitivos**

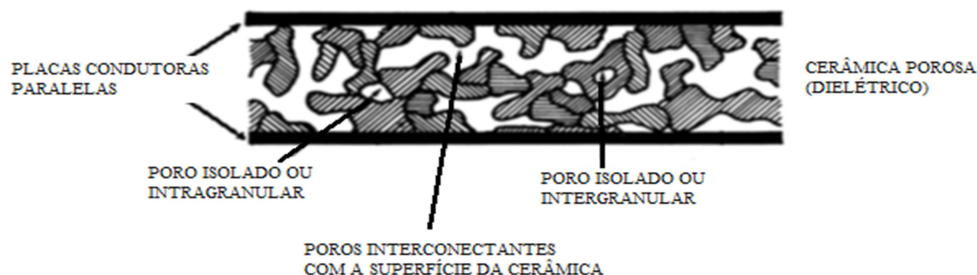
Há diferentes mecanismos de detecção da umidade, entretanto, os mais usados são os capacitivos, cujas vantagens incluem baixo custo, facilidade de fabricação, alta sensibilidade e resposta linear em relação à mudança nos níveis de UR (MALLICK et al., 2020; KIM et al., 2021). A estrutura típica do sensor capacitivo é composta por dois eletrodos (superior e inferior) e um material dielétrico sensível à variação da umidade, o qual se encontra localizado entre os eletrodos, sendo esta estrutura de placas paralelas conhecida como capacitor. Nesta estrutura a capacitância do material dielétrico pode ser medida em relação à corrente alternada e o campo elétrico aplicado entre os dois eletrodos.

O princípio de funcionamento destes sensores é baseado na variação da permissividade dielétrica da camada de detecção que resulta em uma mudança na capacitância dos sensores de umidade. Para aumentar a sensibilidade dos sensores capacitivos, diferentes materiais têm sido utilizados conforme citado anteriormente, incluindo FARAHANI et al. (2014), ZHANG et al. (2016), KIM et al. (2021), entre outros.

### **2.6 Processo de adsorção da água em superfícies cerâmicas**

Os elementos sensores fabricados com material cerâmico poroso do tipo capacitivo, mudam sua capacidade de conduzir corrente elétrica em função da quantidade de moléculas de água adsorvidas nas superfícies dos poros interconectantes entre si e com a superfície da cerâmica porosa (FARAHANI et al., 2014) conforme ilustrado na Figura 2.13. Com essas mudanças de propriedade é possível, por sinais elétricos, medir a variação da capacitância na cerâmica. Os óxidos cerâmicos, como a titânia e a zircônia, apresentam o mecanismo de condução iônica em temperatura ambiente (OLIVEIRA, 2010; FARAHANI et al., 2014; SILVA, 2016).

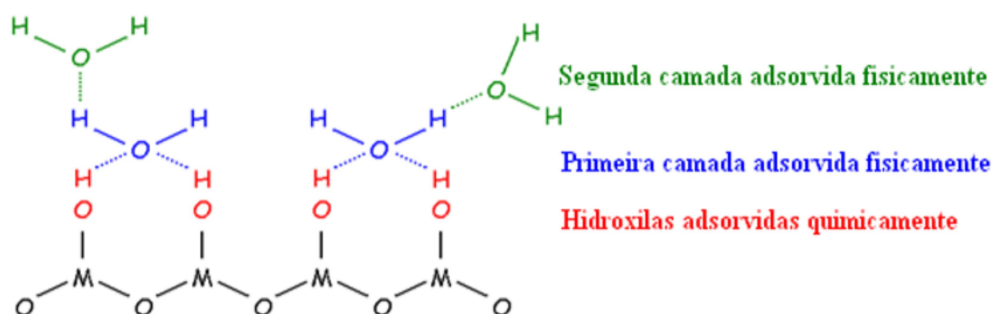
Figura 2.13 - Desenho esquemático de uma microestrutura típica de um sensor cerâmico.



Fonte: Adaptada de Pelino et al. (1994).

Sendo assim, de forma mais detalhada, tem-se que a resposta elétrica dos materiais cerâmicos à umidade consiste inicialmente na interação dos átomos da superfície com o meio externo (Figura 2.14), ou seja, quando expostos a ambientes úmidos permitem que as moléculas de água passem livremente através de sua microestrutura porosa por ação capilar interagindo quimicamente, por adsorção química, com os sítios ativos disponíveis tais como grãos e contornos de grãos formando grupo hidroxila e, posteriormente, interagindo fisicamente através da adsorção física em que, as moléculas de água da primeira camada adsorvida fisicamente não podem se mover livremente, pois estão ligadas duplamente em duas superfícies de hidroxila (PELINO et al., 1994; TRAVERSA, 1995). A camada quimiossorvida, uma vez formada, não é mais afetada pela exposição à umidade (TRAVERSA, 1995; FAIA et al., 2004; OLIVEIRA, 2010).

Figura 2.14 - Mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos.

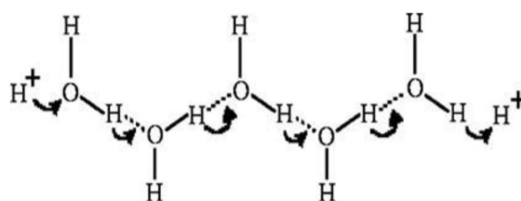


O "M" representa tanto a Zr como a Ti, o "O" representa o oxigênio e o "H" o hidrogênio.

Fonte: Adaptado de Yang e Wu (1991) e Farahani et al. (2014).

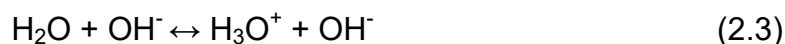
À medida que aumenta a pressão de vapor da água do ambiente, a camada adsorvida fisicamente passa de monocamada para multicamada onde ocorre o mecanismo de condução iônica, que consiste na transferência de prótons entre as moléculas de água vizinhas. O transporte de carga ocorre quando um grupo hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) se aproxima de uma molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), que ioniza e forma outro grupo hidroxila ( $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ), resultando em um transporte de prótons de uma molécula para outra molécula de água vizinha, iniciando uma reação em cadeia conhecida como mecanismo de *Grotthuss* (Figura 2.15), onde conforme a umidade aumenta, cresce a condutividade elétrica do material sensor (OLIVEIRA, 2010; FARAHANI et al., 2014).

Figura 2.15 - Ilustração do mecanismo de *Grotthuss*.



Fonte: Adaptado de Farahani et al. (2014).

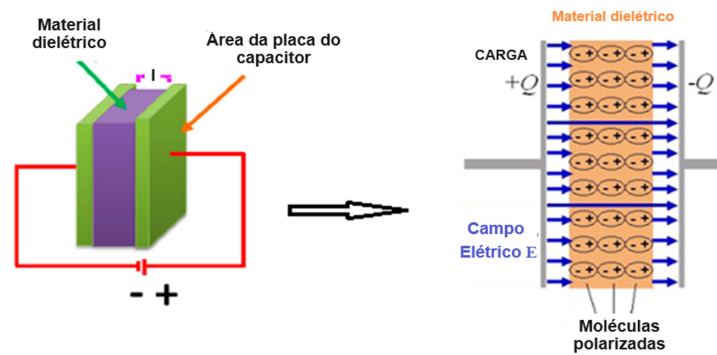
O mecanismo completo pode ser descrito de forma simplificada pelas equações abaixo (Equações 2.2 a 2.4).



A capacitância medida durante a caracterização elétrica do sensor é uma grandeza física escalar que mede a quantidade de cargas que pode ser armazenada em um capacitor (Figura 2.16) para uma determinada diferença de potencial elétrico, assim sendo, ela reflete a variação na constante dielétrica relativa, ou seja, a propriedade de polarização do material de detecção. À medida que aumenta a umidade relativa do ar, aumenta a quantidade de moléculas de água adsorvida e polarizada no material dielétrico aumentando o coeficiente dielétrico relativo indicado pela capacitância (OLIVEIRA, 2010), conforme demonstrado na Equação 2.5.



Figura 2.16 - Desenho esquemático de um capacitor.



Fonte: Adaptado de Tripathy et al. (2014).

$$C = \epsilon_r \times \epsilon_0 \times \frac{A}{l} \quad (2.5)$$

Onde,

C = capacitância (F);

$\epsilon_r$  = permissividade eletrostática relativa do meio (vácuo ou espaço livre);

$\epsilon_0$  = constante dielétrica do vácuo ou ar;

A = área das placas do capacitor;

l = distância entre as placas.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Reagentes

Os reagentes usados neste trabalho encontram-se descritos resumidamente na Tabela 3.1 e em detalhe nos próximos tópicos, sendo que, os materiais precursores utilizados neste trabalho são os mesmos usados anteriormente por Janaína Mendes (MENDES J, 2019) e Camila Mendes (MENDES C, 2019), portanto já estão caracterizados.

Tabela 3.1 – Lista detalhada dos reagentes utilizados no processamento do compósito cerâmico poroso.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Zircônia	ZrO <sub>2</sub>	Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd., China	99,90
Titânia	TiO <sub>2</sub>	Certronic Ind. e Com. Ltda., Diadema, SP, Brasil	98,02
Perclorato de lítio	LiClO <sub>4</sub>	Dinâmica Química Contemporânea Ltda	99,00

Fonte: Produção da autora.

##### 3.1.1 Zircônia

A zircônia possui excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas e químicas, o que a torna uma opção muito utilizada na área das cerâmicas avançadas (GARVIER, 1970), sendo que a zircônia pura, na pressão ambiente, é um cristal polimórfico bem conhecido que ocorre em três fases cristalinas distintas: monoclinica, tetragonal e cúbica; existindo também, em condições de pressão alta, a fase ortorrômbica (GARVIER, 1970; STEVENS, 1986). A fase monoclinica é termodinamicamente estável até a temperatura de 1170 °C.

O pó de zircônia monoclinica utilizado como matéria prima para a confecção do elemento sensor foi o pó comercial do tipo Nano-zirconic powder ZS-1, cujas informações de composição química na Tabela 3.2 foram fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.2 – Composição química do pó de ZrO<sub>2</sub>.

Componentes	Zr(Hf)O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
Quantidade (% em peso)	99,900	0,003	0,020	0,020	0,001	0,001	0,002

Os dados da tabela foram retirados da etiqueta do produto.

Fonte: Produção da autora.

### 3.1.2 Titânia

O dióxido de titânio (Tabela 3.3) caracteriza-se por ser um material polimórfico que possui três fases cristalinas distintas: tetragonal (rutilo), tetragonal (anatásio) e ortorrômbica (broquita), sendo que para esta tese, a fase utilizada foi a rutilo. A fase cristalina do rutilo é termodinamicamente estável em todas as temperaturas, enquanto que o anatásio e a broquita existem como fases metaestáveis, em temperaturas menores que 850 °C.

Tabela 3.3 – Estrutura cristalina e algumas propriedades físicas das três modificações alotrópicas do TiO<sub>2</sub>.

	RUTILO	BROQUITA	ANATÁSIO
Célula unitária	Tetragonal	Ortorrômbico	Tetragonal
Distância atômica (Å)	a = 4,5937 b = 2,9619	a = 9,185 b = 5,447 c = 5,143	a = 3,785 c = 9,514
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4,245	4,119	3,893
Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	18,817	19,393	20,519
Calor de formação $\Delta H^\circ_{298}$ (KJ/mol)	945	942	939
Constante dielétrica ( $\epsilon$ )	110	78	48

Fonte: Oliveira (2010), Chase (1985) e Cox (1989).

A titânia é considerada uma cerâmica avançada por suas excelentes características como estabilidade óptica, química, elevado índice de refração, elevada constante dielétrica e ótima eficiência de dispersão (GUPTA; TRIPATHI, 2011). Essas características as tornam candidatas potenciais e de grande interesse para uso como elementos sensores de umidade do ar (YANG; WU, 1991).

Tabela 3.4 – Composição química do pó de TiO<sub>2</sub>.

Componentes	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Outros
Quantidade (% em peso)	98,020	1,260	0,340	0,080	0,130	0,170

Os dados da tabela foram retirados da etiqueta do produto.

Fonte: Produção da autora.

### 3.1.3 Perclorato de lítio anidro P. A.

O perclorato de lítio é um sal cristalino branco altamente solúvel em muitos solventes, representado pela fórmula química LiClO<sub>4</sub>, conforme Tabela 3.5, o qual pode ser encontrado tanto na forma anidro (LiClO<sub>4</sub>) como na forma trihidratada (LiClO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O) (WIKIPÉDIA, 2020). A Tabela 3.5 apresenta as principais características deste sal.

Tabela 3.5 – Propriedades físicas e químicas do LiClO<sub>4</sub> anidro.

Fórmula molecular	LiClO <sub>4</sub>
Massa molar	106,39 g/mol
Aparência	Cristais brancos
Densidade	2,29 g/cm <sup>3</sup> a 20 °C
Ponto de fusão	236 °C
Ponto de ebulição	430 °C
Solubilidade em água quente (50 °C)	150 g/ 100 ml

Os dados da tabela foram informados pelo fabricante.

Fonte: Produção da autora.

### 3.1.4 Dolapix CE 64

O Dolapix CE 64 é um agente dispersante do tipo polieletrólito à base de ácido carbônico e livre de álcali que não forma espuma e que permite produzir barbotinas, ou seja, mistura dos sólidos e líquidos, com alta carga de sólidos, particularmente, adequado para dispersão antes da prensagem e secagem. Além disso, é altamente solúvel em água (RAO et al., 2007; ESMAEILZADEH et al., 2014). A Tabela 3.6 apresenta as características físicas fornecidas pelo fabricante.

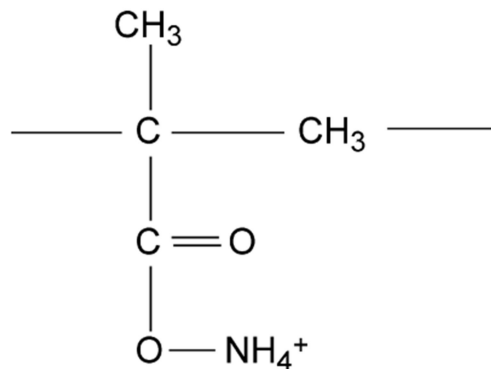
Tabela 3.6 – Características do agente dispersante Dolapix CE 64.

Aparência	Solução viscosa amarelada
Matéria ativa	Aproximadamente 65 %
Solubilidade	Solúvel em água
Densidade (20 °C)	Aproximadamente 1,2 g/cm <sup>3</sup>
Peso molecular	660g/mol
pH	Aproximadamente 7

Fonte: Adaptado de Rao et al. (2007).

Esse defloculante já foi usado para dispersar partículas de pó de zircônia (RAO et al., 2007) e titânia (ESMAEILZADEH et al., 2014). A estrutura molecular é apresentada na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Estrutura química do dispersante Dolapix CE 64.



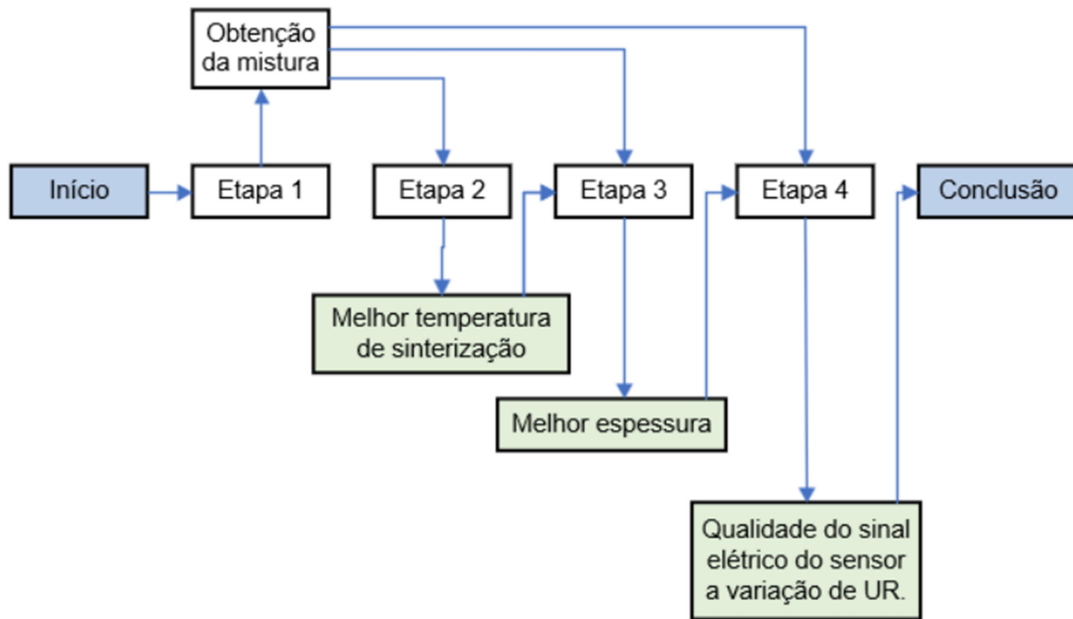
Fonte: Rao et al. (2007).

### 3.2 Procedimento experimental

Para atender os objetivos deste trabalho, o trabalho foi dividido em 4 etapas, conforme a Figura 3.2 que exhibe o objetivo principal de cada etapa.

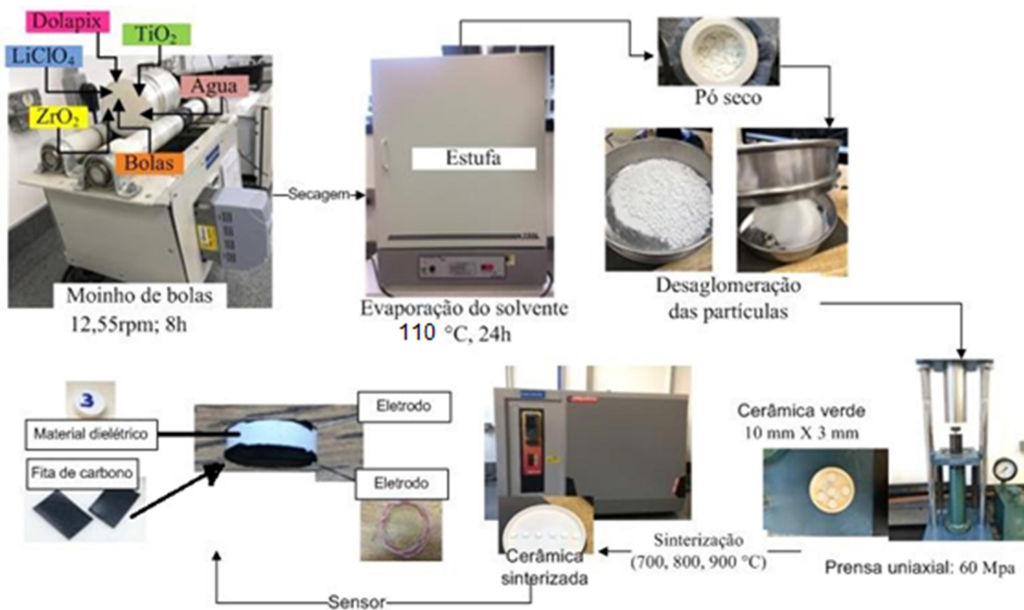
A Figura 3.3 exhibe o fluxograma geral do processo de obtenção da mistura, o processamento da cerâmica e a forma de confecção do elemento sensor. Os detalhes e parâmetros adotados serão detalhados nos itens a seguir.

Figura 3.2 – Fluxograma geral das etapas experimentais.



Fonte: Produção da autora.

Figura 3.3 – Fluxograma de obtenção do elemento sensor poroso.



Fonte: Produção da autora.

### 3.2.1 Etapa 1: Método de obtenção da mistura

Os pós-comerciais de zircônia na fase monoclinica e titânia na fase cristalina rutilo foram secos em estufa (SolidSteel; SSD - 150L) por 2h a temperatura de 110°C. O perclorato de lítio e as bolas de alumina também foram secos

segundo os mesmos parâmetros acima para eliminação da umidade, a fim de evitar que a umidade interfira de forma significativa na pesagem destes.

Após a secagem foi necessário pesar a zircônia, a titânia, o perclorato e as bolas novamente. A mistura foi feita em duas etapas, sendo que na primeira, colocou-se no jarro de nylon os pós de zircônia e de titânia após serem desaglomerados em peneira (Granutest) de 100 mesh com abertura de malha de 150  $\mu\text{m}$ , a água, o dolapix e as bolas de alumina de 6 mm de diâmetro. A mistura foi feita por 6 h a uma velocidade de 12,55 rpm em moinho rotatório (CFW08), valor este para promover a mistura e não moagem dos pós.

Após as 6 h, seguiu-se para segunda etapa da mistura que consistiu da adição do perclorato ao jarro de mistura, porém antes de adicioná-lo ele foi diluído em 15 ml de água aquecida a 50 °C até sua completa diluição.

A mistura diluída foi acrescida ao jarro e colocada no moinho rotatório para misturar por mais 2 h, mantendo a mesma velocidade de rotação citada.

Ao término, a mistura foi colocada para secar na estufa por 24 h em uma temperatura de 110°C e, depois, deixou-se resfriar em um dessecador por 24 h.

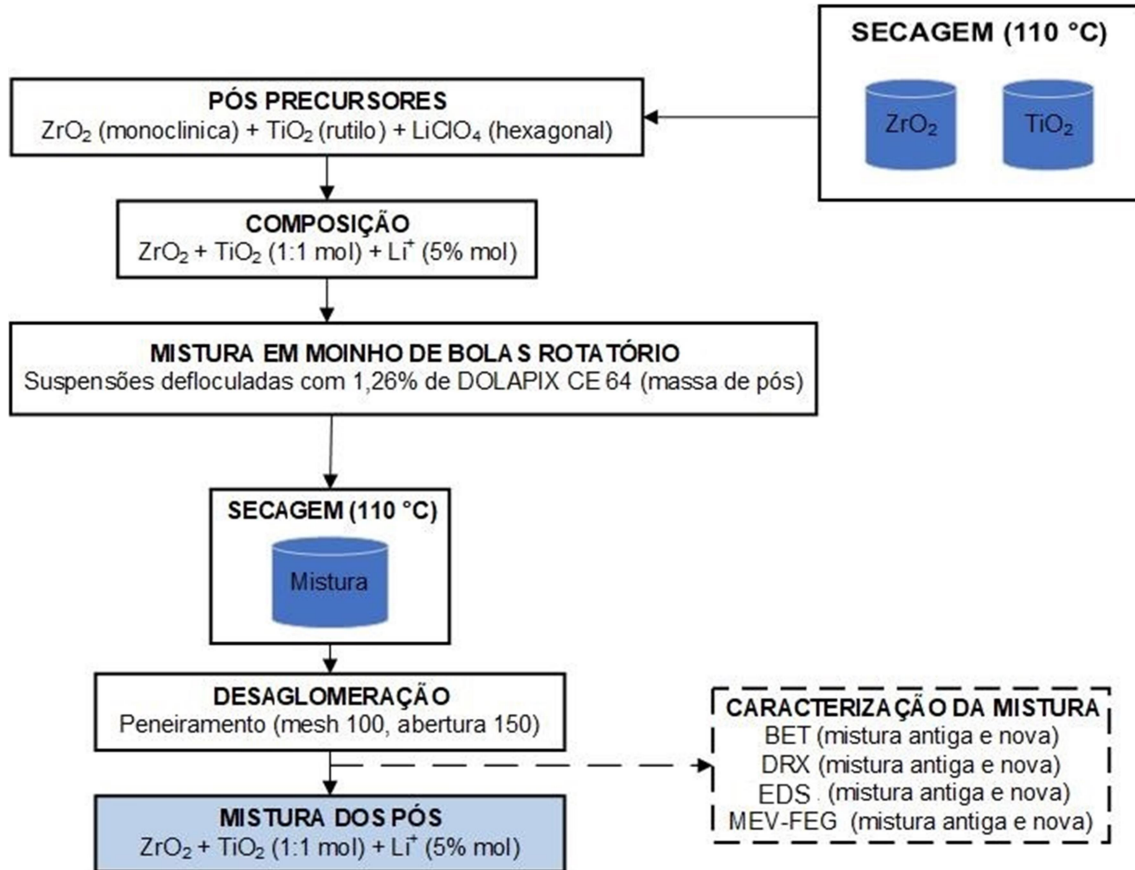
Após resfriar, a mistura foi depositada em um almofariz para desagregar as partículas e passada novamente em peneira para a diminuição da quantidade de aglomerados.

Os materiais precursores utilizados neste trabalho são os mesmos usados anteriormente por Janaína Mendes (MENDES J, 2019) e Camila Mendes (MENDES C, 2019), portanto já estão caracterizados. Entretanto foi necessário caracterizar a mistura para certificar-se de que a mistura obtida está homogênea, o que é importante para a obtenção de cerâmicas sinterizadas com estrutura homogênea garantindo a repetibilidade e a confiabilidade em suas propriedades.

A Figura 3.4 mostra os procedimentos e os parâmetros desta etapa de obtenção da mistura dos pós-precursores dos materiais que foram utilizados neste trabalho. Esta etapa está com os parâmetros de processamento

totalmente definidos, uma vez que os materiais precursores são os mesmos utilizados em trabalhos anteriores (MENDES J, 2019; MENDES C, 2019).

Figura 3.4 - Fluxograma de obtenção de mistura da cerâmica porosa.



A mistura antiga produzida anteriormente por MENDES J. (2019) foi mantida com a autora para a comparação nesta tese.

Fonte: Produção da autora.

### 3.2.1.1 Caracterização da mistura

A mistura obtida neste trabalho foi adotada como sendo a mistura nova e a mistura antiga é a mesma utilizada e obtida por MENDES J (2019). As duas misturas foram caracterizadas por:

- a) Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG) (TESCAN, MIRA3): as misturas foram secas e desaglomeradas antes de serem colocadas em um porta amostra contendo fita de carbono no qual foi depositado ouro por se tratar de uma amostra não condutora. As imagens foram analisadas por elétrons secundários



(SE) para análise morfológica das partículas (grau de aglomeração das partículas, tamanho e forma dos aglomerados). As imagens foram obtidas com ampliação de 10, 50 e 150 000 vezes.

- b) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) (TESCAN, MIRA3): para análise da homogeneidade química da mistura dos pós.
- c) Difractometria de raios X (D.R.X.) (SHIMADZU, XRD-6000): para identificação dos compostos químicos e das fases cristalinas, cujos parâmetros dos equipamentos foram fonte de radiação de cobre (Cu)  $K\alpha$  (40 kV e 30 mA), ângulo de varredura de 10 a 80 °, velocidade de 2 °/seg., e os difratogramas foram obtidos usando modo simétrico de  $\theta$ -2 $\theta$ ;
- d) Porosimetria de Nitrogênio método B.E.T. (Brunauer–Emmett–Teller) (JWGB, MESO 400): para obtenção dos valores de área específica. Neste caso, ambos os pós, foram submetidos a tratamento térmico de 100 °C por 2 h sob vácuo para remoção da água e do gás adsorvidos na superfície.

O objetivo nesta caracterização comparativa foi o de garantir a repetibilidade e reprodutibilidade da rota de obtenção da mistura, dado que esta já estava bem definida.

### **3.2.2 Etapa 2: Determinação da melhor temperatura de sinterização**

A mistura seca por 24 h a 110 °C em estufa e desaglomerada foi compactada por prensagem uniaxial (TECNAL, TE-09) de 60 MPa em molde cilíndrico de 10 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. Para reduzir o atrito entre as peças, aplicou-se a estearina no molde que funciona como um lubrificante. Após a prensagem, mediu-se o diâmetro das amostras a verde com o auxílio de um paquímetro (ZAAS Precision, 0-150 mm Digital Calipere) para posterior cálculo da retração linear.

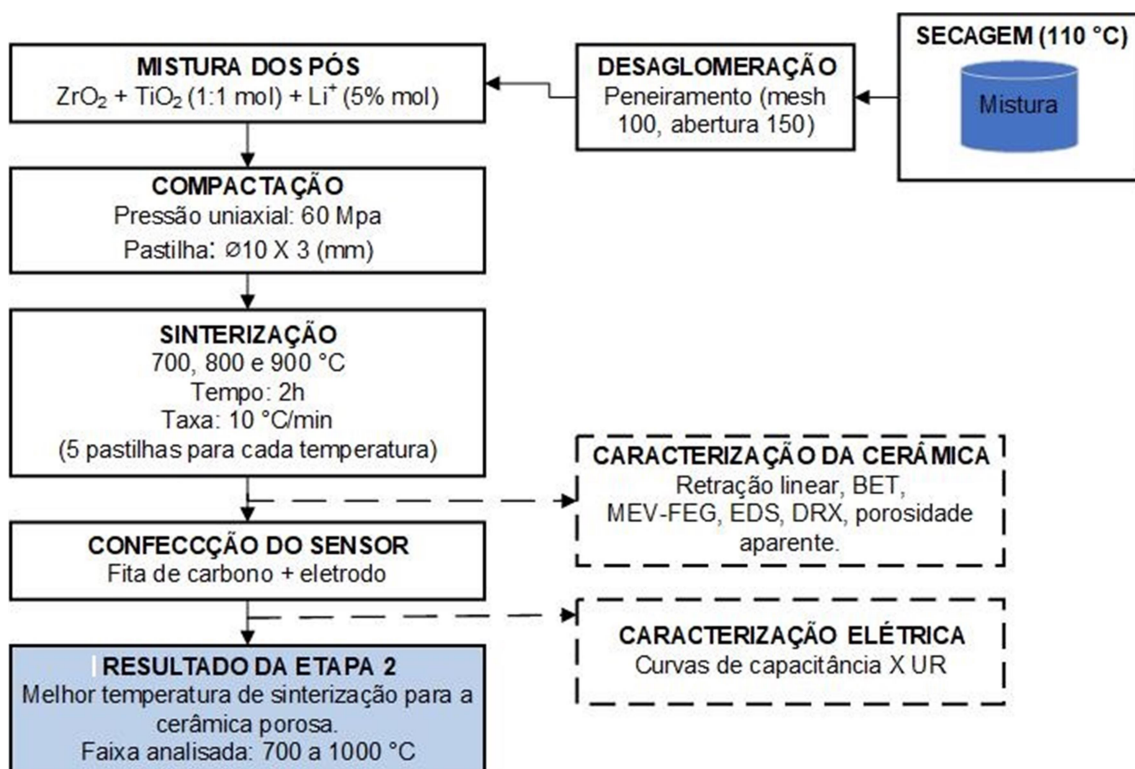
As amostras compactadas foram sinterizadas a 700, 800 e 900 °C no forno (Carbolite, HTF 800 – 18/8). A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até 500 °C

por 30 minutos para remoção dos ligantes e, em seguida até as temperaturas mencionadas com a mesma taxa de aquecimento por 2 h. O resfriamento seguiu a inércia do forno.

Foram compactadas 30 amostras, sendo que, foram sinterizadas 10 amostras para cada temperatura estudada e, em seguida, mediu-se o diâmetro das amostras com um paquímetro para o cálculo da retração linear.

A escolha das temperaturas foi para completar o estudo anterior de Mendes J. (2019) que sinterizou as cerâmicas nas temperaturas de 1000 e 1100 °C, porém como as amostras sinterizadas em 1100 °C trincaram, esta temperatura fora descartada da faixa de sinterização analisada nesta tese. O objetivo desta etapa foi o de escolher a melhor temperatura de sinterização para o elemento sensor, considerando a resposta elétrica deste a variação da umidade e temperatura em ambiente controlado, visto que a sinterização influencia diretamente no tamanho dos poros e da resistência mecânica da cerâmica porosa. A figura 3.5 resume a rota de processamento adotada.

Figura 3.5 - Fluxograma de obtenção e caracterização do elemento sensor para as temperaturas de sinterização de 700, 800 e 900 °C.



Fonte: Produção da autora.

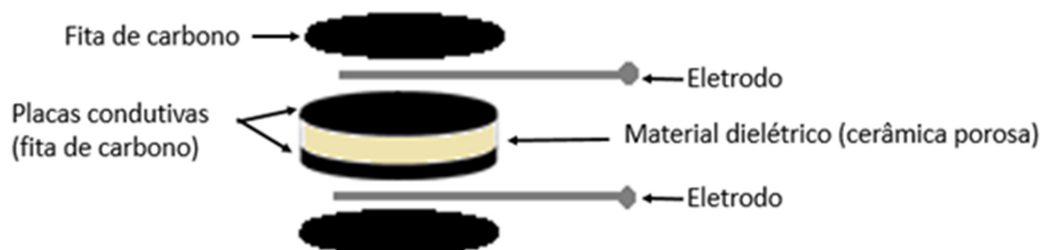
### 3.2.2.1 Caracterização das cerâmicas sinterizadas a 700, 800 e 900 °C

As cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas por MEV-FEG, EDS, B.E.T. e DRX da mesma forma descrita para a caracterização das misturas, sendo o MEV-FEG utilizado para caracterizar as microestruturas dos poros das cerâmicas sinterizadas e, no caso do B.E.T. obteve-se também a distribuição porosa das cerâmicas. Além dessas caracterizações, as cerâmicas também foram caracterizadas pela porosidade aparente segundo a norma C20 – 00 da ASTM e calculou-se a retração linear destas.

### 3.2.2.2 Confeção do elemento sensor poroso

Quanto à montagem do elemento sensor cerâmico poroso (Figura 3.6), as cerâmicas sinterizadas receberam em suas superfícies planas, do topo e da base, duas camadas de fita adesiva de carbono (Pelco Tabs, 9 mm) com o eletrodo inserido entre as camadas de forma a recobrir as superfícies superior e inferior (placas paralelas), com o objetivo de permitir a geração do efeito capacitivo nos elementos sensores.

Figura 3.6 - Representação esquemática de um elemento sensor capacitivo, como proposto neste trabalho.



Fonte: Mendes C. (2019).

### 3.2.2.3 Caracterização elétrica dos elementos sensores cerâmica porosa

A caracterização elétrica dos sensores (Figura 3.7) foi feita em uma câmara climática (Weiss, WKL 100/70) com controle de UR e de temperatura e uma ponte RLC (Philips, PM6304) para medição da capacitância dos sensores colocados na região central do interior da câmara, dado que é a região que apresenta menor variação de incerteza, segundo informação fornecida pelo manual desta.

As medições foram realizadas em uma faixa de umidade relativa de 35 a 95 %, nas temperaturas entre 25 e 55 °C, valores estes escolhidos devido a limitação da câmara climática, em frequências de 1 kHz, sendo que para cada ponto foram feitas 100 medições e, os valores apresentados correspondem a média aritmética dos valores. Foram obtidas e analisadas as curvas de capacitância em função da variação da UR e da temperatura na câmara climática.

Figura 3.7 – Equipamentos e materiais para a caracterização elétrica do sensor.



Equipamentos e materiais usados para a caracterização elétrica do elemento sensor. Há 5 amostras por temperatura de sinterização dentro da câmara climática.

Fonte: Produção da autora.

### 3.2.3 Etapa 3: Determinação da melhor espessura do capacitor

A mistura seca e desaglomerada foi compactada no formato de pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro em cinco diferentes espessuras (Tabela 3.7) mantendo-se os parâmetros de prensagem, sinterização e montagem do sensor definidos na etapa 2, ou seja, a pressão da prensagem uniaxial utilizada foi de 60 MPa. As pastilhas foram sinterizadas no forno (Carbolite, HTF 1800 – 18/8) com taxa de aquecimento de 10°C/min até 500 °C por 30 min para remoção dos aglutinantes e, em seguida, até 900°C por 2 h mantendo-se a mesma taxa de aquecimento. O resfriamento obedeceu à taxa de resfriamento de inércia do forno.

Foram obtidas 5 amostras por espessura estudada, entretanto, apenas 3 amostras de cada foram confeccionadas na forma de elemento sensor para análise da resposta elétrica do sensor a variação de UR e temperatura em ambiente controlado.

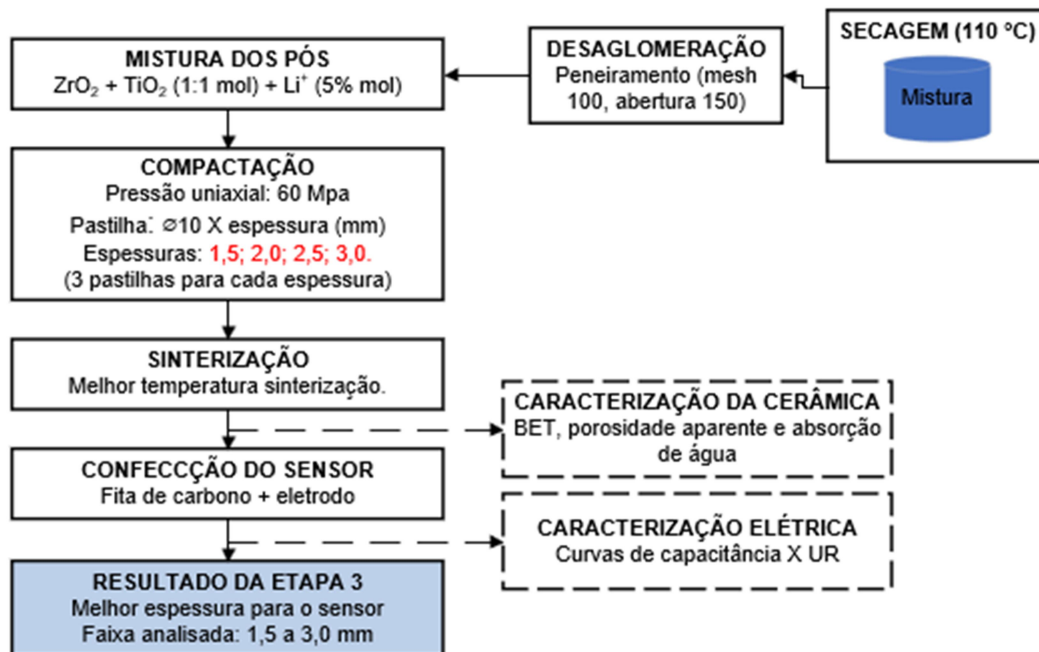
Tabela 3.7 – Espessuras dos elementos sensores porosos avaliados.

Nomenclatura	Espessura (mm)
e <sub>1</sub>	1,5
e <sub>2</sub>	2,0
e <sub>3</sub>	2,5
e <sub>4</sub>	3,0

Fonte: Produção da autora.

As cerâmicas foram obtidas e caracterizadas conforme descrito na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Fluxograma de obtenção de mistura.



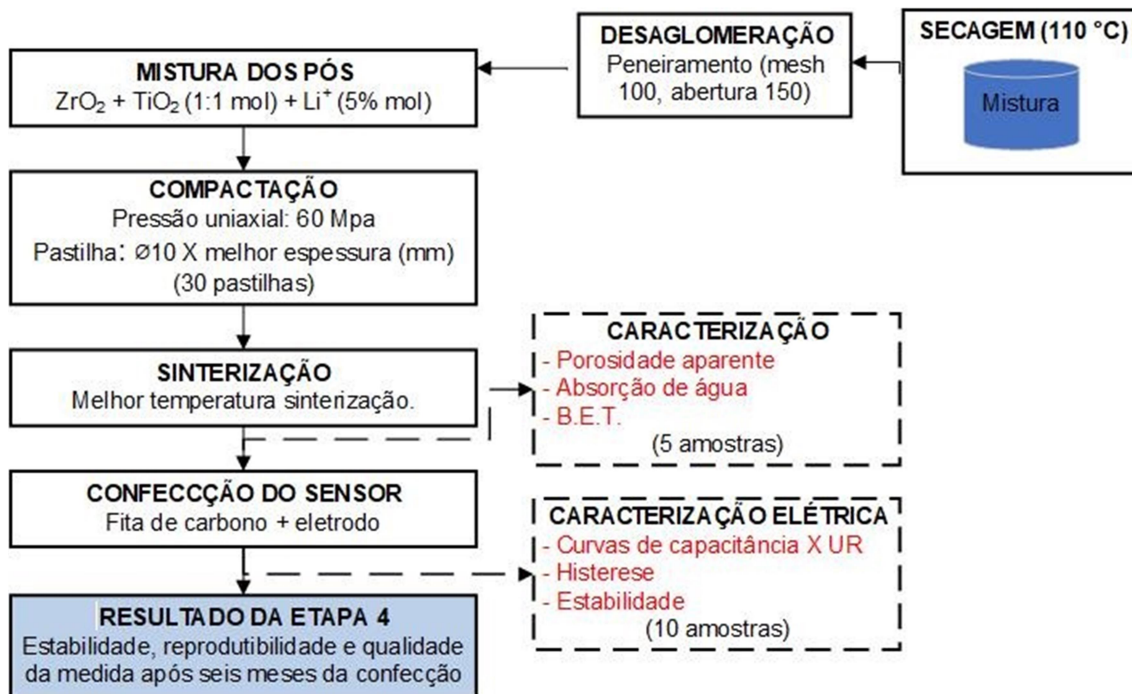
Fonte: Produção da autora.

### 3.2.4 Etapa 4: Caracterização do elemento sensor final

Os valores de sinterização e espessura mais adequados, dada a resposta elétrica do sensor a variação da UR e da temperatura na câmara climática, foram definidos nas etapas 2 e 3, respectivamente, portanto, nessa etapa buscou-se avaliar a qualidade da resposta, a reprodutibilidade, a histerese, a

sensibilidade e como este responde após seis meses de sua fabricação. As atividades encontram-se descritas na Figura 3.9.

Figura 3.9 - Fluxograma de obtenção de mistura.



Fonte: Produção da autora.

Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas por DRX, para a determinação das fases cristalinas presentes e comparação com os difratogramas obtidos para os pós-precursores e mistura; por MEV-FEG com o objetivo de caracterizar as microestruturas de poros das cerâmicas sinterizadas; por BET para obter o valor da área superficial específica e a distribuição porosa e o método de Arquimedes para obtenção dos percentuais de porosidade aparente e absorção de água.

As caracterizações elétricas foram feitas na câmara climática, em frequências de 1 kHz e estão descritas de forma mais detalhada abaixo:

- a) Reprodutibilidade: a resposta elétrica de 10 sensores a variação de UR e temperatura em ambiente controlado foram comparadas entre si para avaliar a reprodutibilidade destes.

- b) Estabilidade: durante o período de 5 dias não consecutivos, os sensores foram medidos na câmara climática para a UR de 35, 55, 75 e 95% na temperatura fixa de 25°C após seis meses de sua confecção.
  
- c) Histerese: as curvas foram construídas medindo a capacitância em função da UR crescente (35, 55, 75 e 95%) e decrescente para a temperatura de 25 °C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

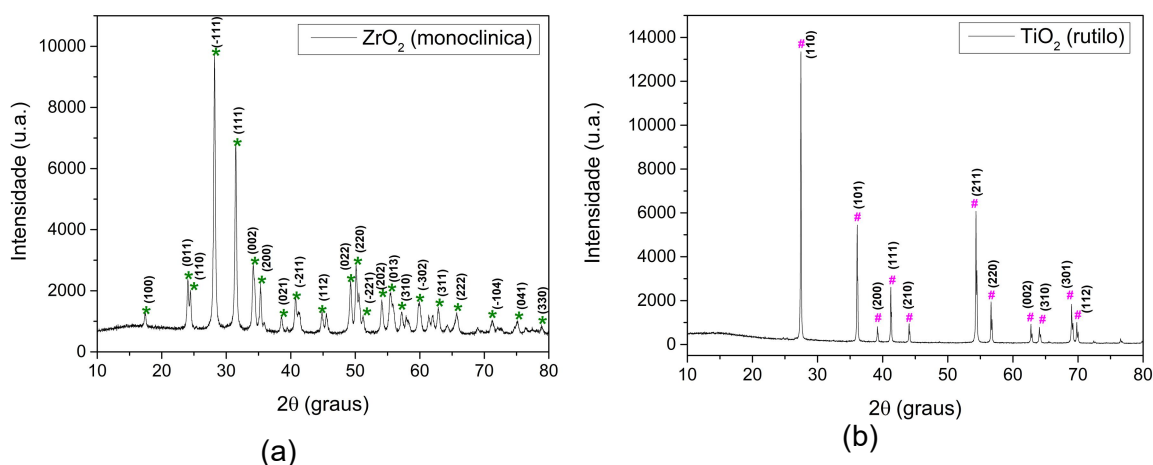
### 4.1 Etapa 1 – Mistura

Os resultados referentes às caracterizações das misturas encontram-se detalhados abaixo.

#### 4.1.1 Análise das fases cristalinas presentes nas misturas

Os pós-comerciais de zircônia (Figura 4.1a) e titânia (Figura 4.1b) já foram caracterizados em trabalhos anteriores recentes (MENDES J, 2019; MENDES C, 2019), sendo assim, abaixo apresento os difratogramas de raios X obtidos anteriormente cujos picos são característicos das respectivas estruturas cristalinas:

Figura 4.1 - Difratograma de raios X dos pós de a)  $ZrO_2$  e b)  $TiO_2$ .



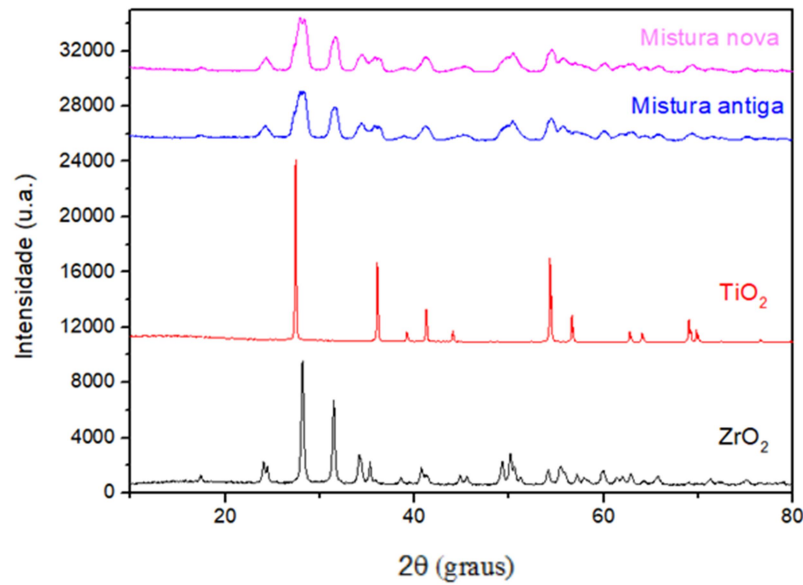
Fonte: Produção da autora.

O difratograma obtido para mistura dos pós (Figura 4.2) usando as mesmas fichas citadas para os pós-precursores, mostrou que não houve mudança de fases cristalinas, decorrentes do processo de mistura o que indica que os pós-precursores não reagiram entre si e que não houve indício de contaminação, o que poderia ser causado pelos equipamentos utilizados no processo de obtenção da mistura.

A Figura 4.3 permite confirmar que não houve grande distinção de intensidade e localização dos picos das amostras comparadas.

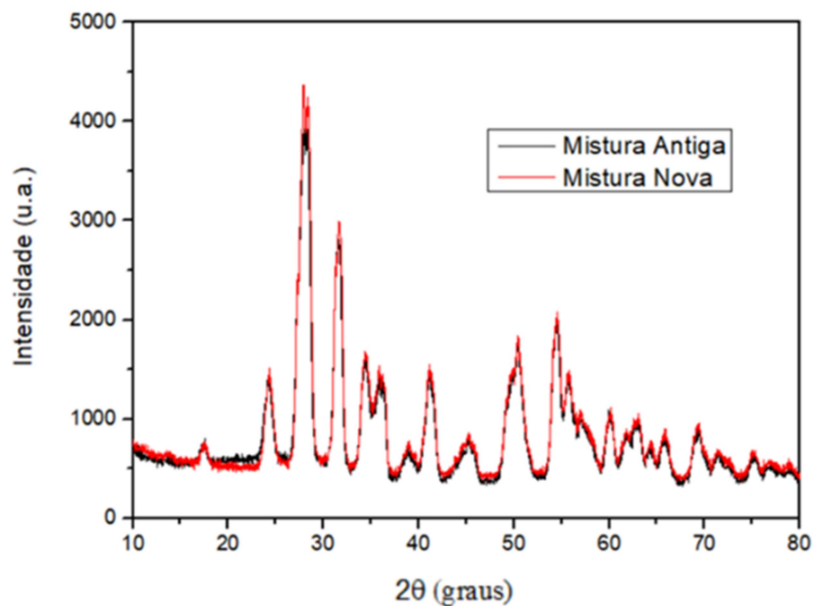


Figura 4.2 – DRX dos pós-precursores e da mistura de  $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ .



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.3 - Difratograma de raios X comparativo das misturas.



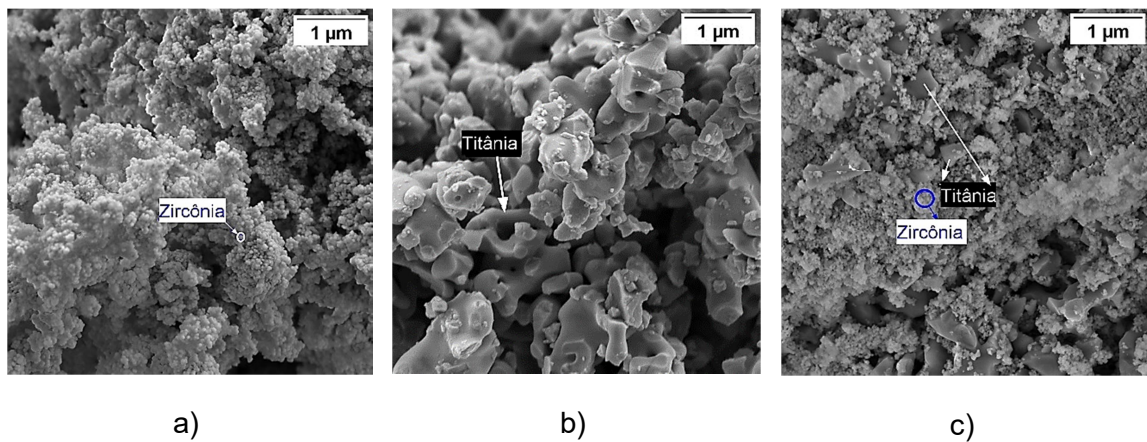
Fonte: Produção da autora.

#### 4.1.2 Análise morfológica das misturas

Nas imagens das partículas dos pós-precursores de  $ZrO_2$  (Figura 4.4a) e  $TiO_2$  (Figura 4.4b), cujos tamanho médio equivalentes são de aproximadamente 50nm e 700nm, respectivamente, observa-se a presença de partículas

agregadas e aglomeradas nos dois pós precursores, entretanto, nota-se que no caso da zircônia, há uma maior quantidade de aglomerados e na titânia, uma maior quantidade de agregados. Em relação à mistura dos pós (Figura 4.4c) nota-se que o método de mistura em meio aquoso com adição de um defloculante polieletrólito à base de ácido carbônico livre e de álcali, o Dolapix CE 64, o qual como descrito na introdução é um defloculante, cujo mecanismo de estabilização das partículas é do tipo eletroestérico, ou seja, forma uma barreira eletrostática, com efeito, estérico, que proporciona uma mistura mais homogênea. Esse defloculante já foi usado para dispersar partículas de pó de zircônia (RAO et al., 2007) e de titânia (ESMAEILZADEH et al., 2014) e, seu uso contribuiu para uma diminuição na quantidade e tamanho dos aglomerados, além disso, observa-se que as características das partículas foram preservadas em decorrência do método que visou promover a mistura e não moagem das partículas.

Figura 4.4 - Imagens obtidas por MEV-FEG do a) Pó comercial de  $ZrO_2$ , b) Pó comercial de  $TiO_2$  e, c) Mistura.



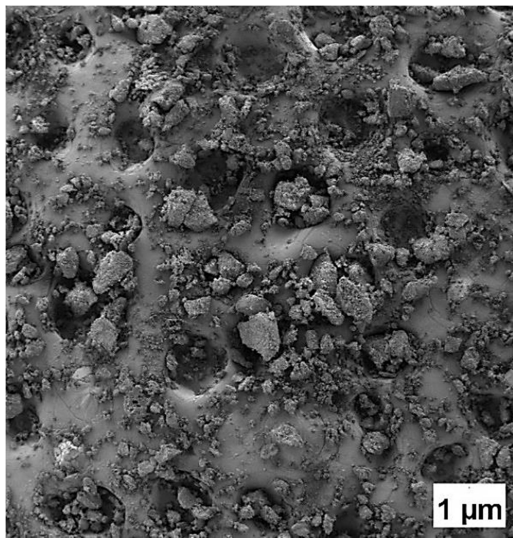
Fonte: Produção da autora.

As imagens das partículas das misturas dos pós, apresentada na Figura 4.5, mostram uma diminuição nos tamanhos dos aglomerados, devido ao método de mistura das partículas em meio aquoso com adição de defloculante. Todo esse cuidado na etapa de mistura dos pós-precursos deve-se a grande influência que a morfologia das partículas e distribuição de tamanhos de agregados e aglomerados dos pós exerce no empacotamento das partículas do

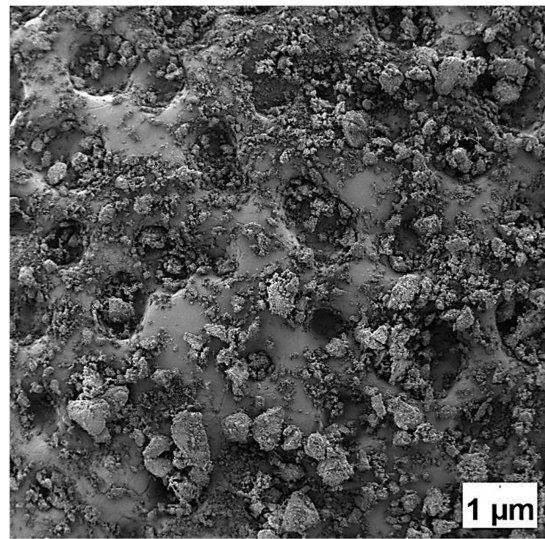
pó e, por consequência, na porosidade da microestrutura obtida após a etapa de sinterização (CHIANG et al., 1996; RING, 1996; RICE, 1998).

As partículas de zircônia possuem formato arredondado e menor se comparado às partículas da titânia, as quais são grãos angulados e maiores.

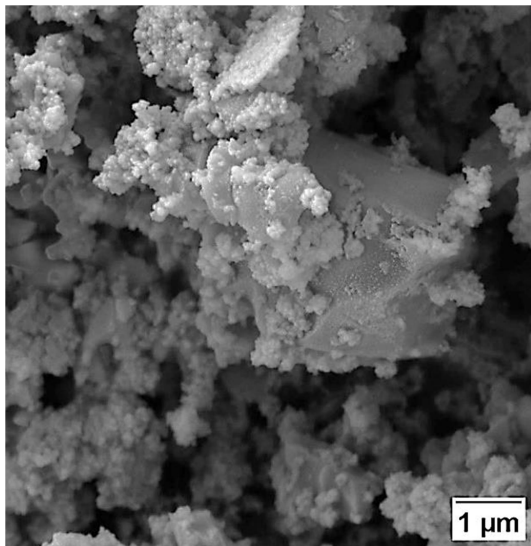
Figura 4.5 - Imagens obtidas por MEV-FEG da mistura de  $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ : a) Mistura antiga com aumento de 150 vezes; b) Mistura nova com aumento de 150 vezes; c) Mistura antiga com aumento de 50.000 vezes e d) Mistura nova com aumento de 50.000 vezes.



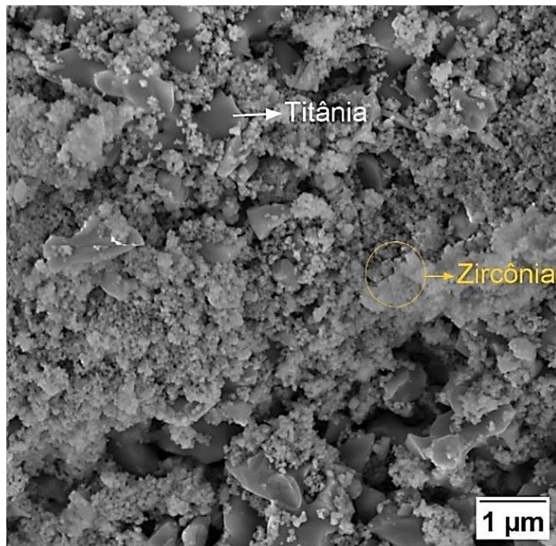
(a)



(b)



(c)



(d)

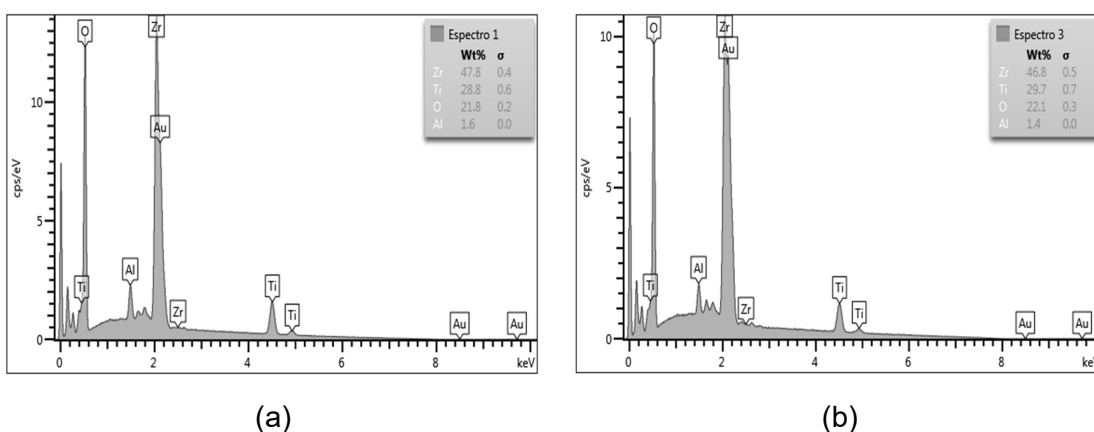
Fonte: Produção da autora.

Apenas pelas imagens não é possível fazer afirmações das duas misturas. Lembrando que usamos o termo partícula para falar de pó e o termo grão para as cerâmicas sinterizadas.

#### 4.1.3 Análise dos elementos químicos presentes nas misturas

Optou-se por fazer o EDS das duas misturas (Figura 4.6) para garantir que o processo de mistura tenha sido repetido conforme descrito por Mendes, J. (2019) e para confirmar se a homogeneidade química da mistura dos pós foi mantida.

Figura 4.6 - EDS das duas misturas: a) Mistura antiga e b) Mistura nova.



A mistura antiga foi obtida por Mendes, J. (2019) e a nova foi obtida pela autora para esta tese.

Fonte: Produção da autora.

Conforme observamos nos gráficos de EDS a proporção obtida de zircônia (Zr) e titânia (Ti) está coerente com a quantidade utilizada dos pós-precursores, onde tínhamos que  $ZrO_2$  representa 39,33 % da massa total de pós de mistura e a  $TiO_2$  60,67%.

A pequena quantidade de alumina (Al) era esperada visto que para misturar utilizaram-se bolas de alumina, a mesma usada na mistura descrita por Mendes, J. (2019). A escolha deve-se as opções disponíveis no laboratório.

Nota-se que os valores obtidos de Zr, Ti, Al e O nas duas misturas foi bem parecido, o que é satisfatório quando se reproduz um procedimento já definido.

#### 4.1.4 Área superficial específica das misturas

A área superficial específica dos pós-precursores fora obtida anteriormente por Mendes, C. (2019) e apresentada na Tabela 4.1 juntamente com a área superficial das misturas que também fora obtida por porosimetria de N<sub>2</sub> método B.E.T. O valor apresentado pela mistura é coerente com as quantidades de cada pó presentes na sua composição e com os valores obtidos por Mendes, J. (2019).

Tabela 4.1 - Área superficial específica dos pós precursores e das misturas.

Pós	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
ZrO <sub>2</sub>	21
TiO <sub>2</sub>	2
Mistura antiga	13
Mistura nova	13

Fonte: Produção da autora.

## 4.2 Etapa 2 – Melhor temperatura de sinterização

As cerâmicas sinterizadas em 700, 800 e 900 foram caracterizadas utilizando as técnicas de difratometria de raios X, MEV-FEG, porosimetria de nitrogênio, densidade aparente pelo princípio de Arquimedes e retração linear.

Os valores de temperatura de sinterização usados neste trabalho foram escolhidos para complementar o estudo feito por Mendes, J. (2019) para a otimização do elemento sensor.

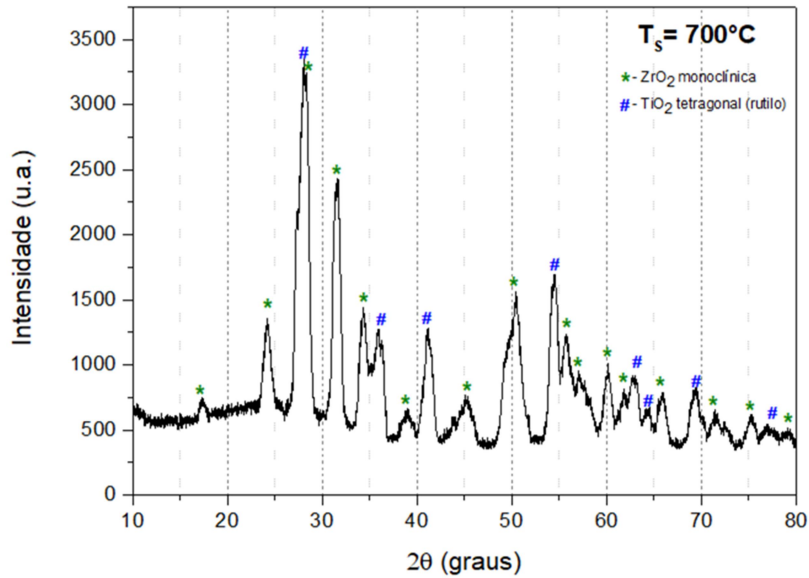
### 4.2.1 Análise das fases cristalinas da cerâmica

Os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em 700, 800 e 900°C apresentaram apenas os picos característicos da zircônia monoclinica e da titânia rutilo, o que é coerente com a literatura, visto que a fase monoclinica da zircônia é termodinamicamente estável até a temperatura de 1170°C e a fase cristalina rutilo é termodinamicamente estável em todas as temperaturas. Em relação ao perclorato de lítio, devido a pequena quantidade adicionada ele não influenciou nos picos o que podemos confirmar de acordo com Jain et al (1980). De acordo com Hummel e Then (1959) há uma possível reação entre o lítio e a titânia apenas acima de 1200°C.



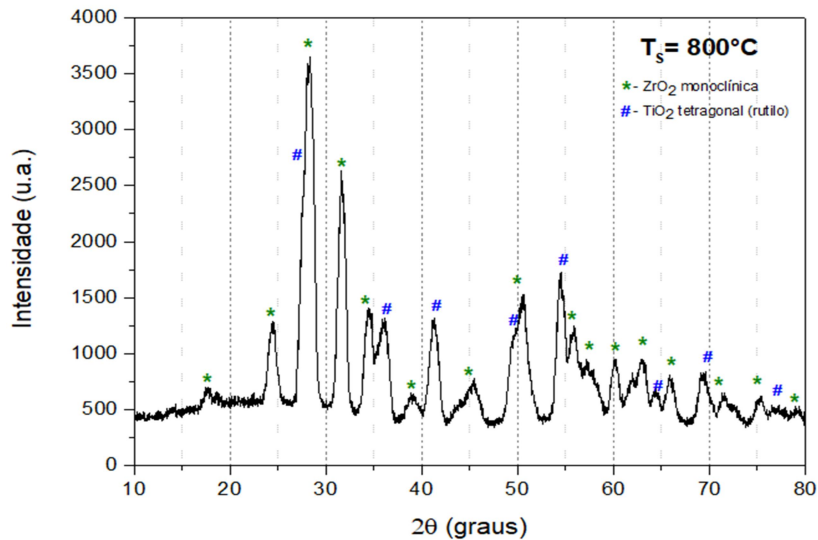
Sendo assim, a análise das fases cristalinas através da identificação dos picos característicos para as cerâmicas sinterizadas a 700°C (Figura 4.7), 800°C (Figura 4.8), 900°C (figura 4.9) e 1000°C (Figura 4.10) nos permite afirmar que não houve a formação de composto químico a partir dos pós-precursos.

Figura 4.7 - DRX da cerâmica  $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$  sinterizada em 700°C.



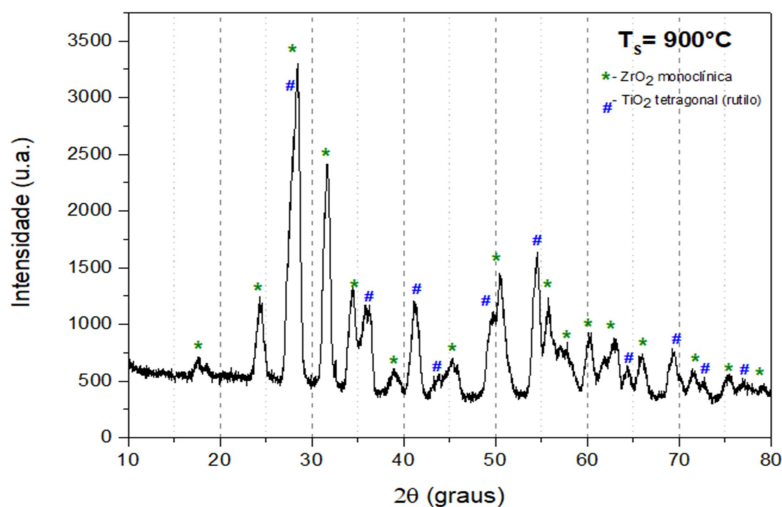
Fonte: Produção da autora.

Figura 4.8 - DRX da cerâmica  $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$  sinterizada em 800°C.



Fonte: Produção da autora.

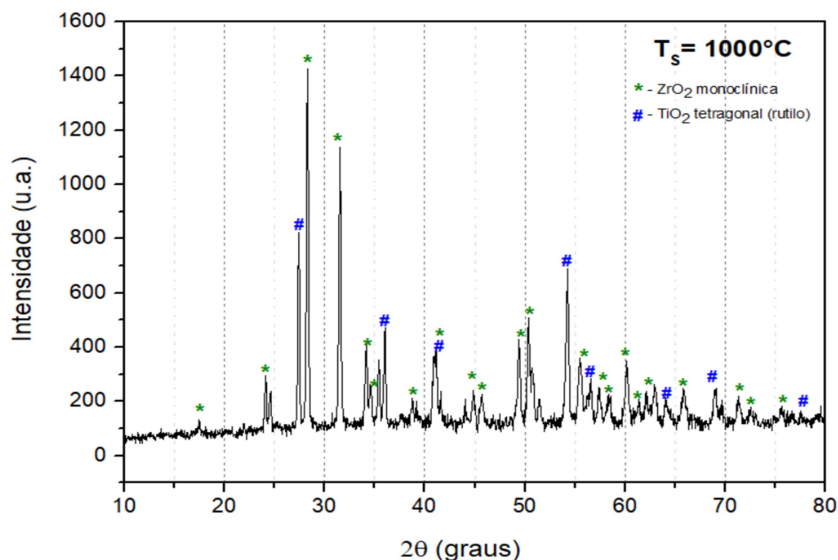
Figura 4.9 - DRX da cerâmica  $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$  sinterizada em  $900^\circ C$ .



Fonte: Produção da autora.

Os dados referentes às cerâmicas sintetizadas a  $1000^\circ C$  foram medidos por Mendes J. (2019) e inseridos aqui apenas para facilitar a comparação, dado que um dos objetivos desta tese foi definir a melhor temperatura de sinterização considerando os resultados obtidos anteriormente e, portanto, analisando a faixa de  $700$  a  $1000^\circ C$ .

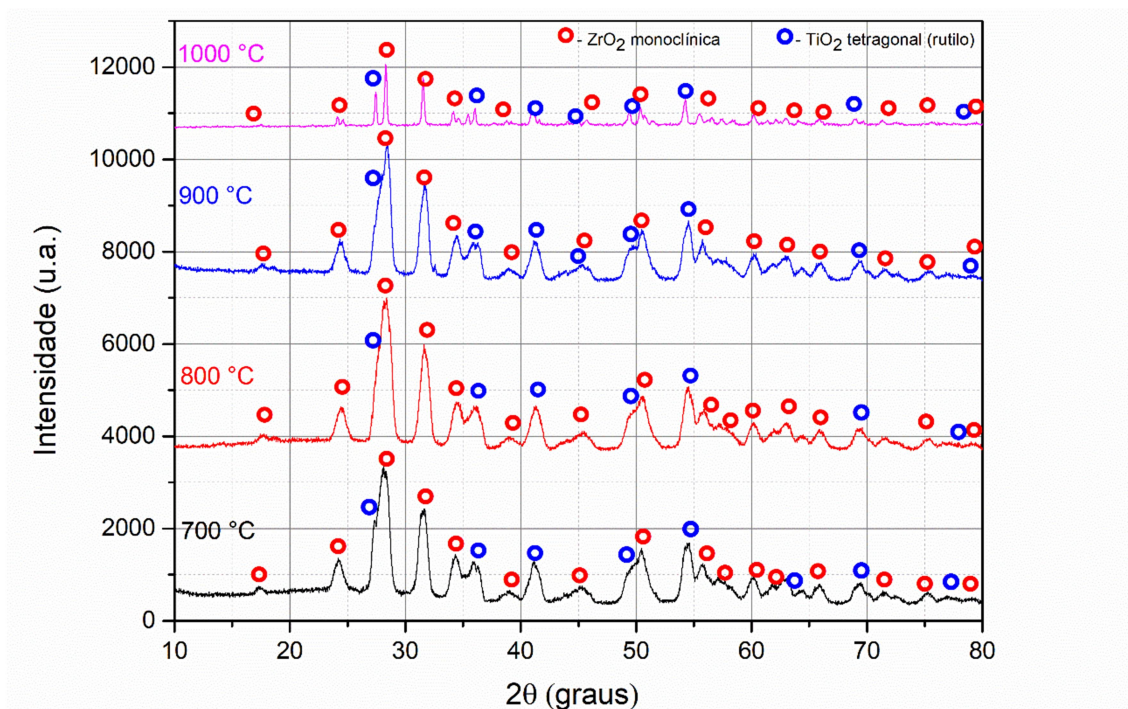
Figura 4.10 - DRX da cerâmica  $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$  sinterizada em  $1000^\circ C$ .



Fonte: Mendes J. (2019).

A Figura 4.11 nos permite observar de forma comparativa os picos de cada temperatura de sinterização, evidenciando o fato de não ter havido formação de composto químico a partir dos pós-precursoros de zircônia e titânia.

Figura 4.11 – DRX das quatro diferentes temperaturas de sinterização.



Fonte: Produção da autora.

#### 4.2.2 Análise morfológica das cerâmicas

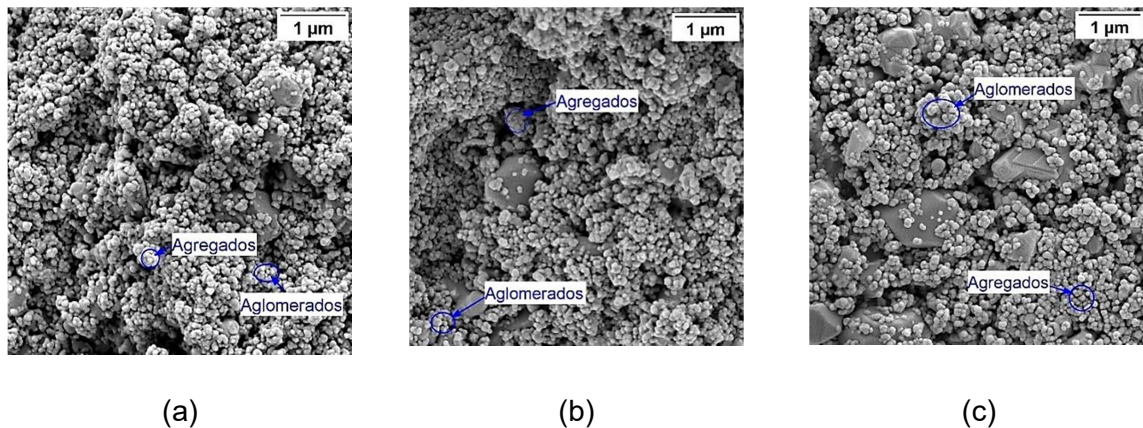
A morfologia dos grãos, tamanhos e formato dos poros foram investigadas na cerâmica, uma vez que o tamanho dos poros e a distribuição do tamanho dos poros são dois dos parâmetros mais importantes para todos os sensores de UR mostrados nas Figuras 4.12 e 4.13. As micrografias mostram as superfícies de fratura das cerâmicas sinterizadas a temperaturas de 700°C (Figura 4.12a), 800°C (Figura 4.12b) e 900°C (Figura 4.12c). As imagens foram obtidas com aumento de 50.000 vezes para elétrons secundários e mostram as etapas do mecanismo de sinterização observadas. Ou seja, durante o processo de queima da amostra houve redução da porosidade e melhora da resistência mecânica, sendo possível verificar a formação de pescoços nas regiões de contato entre partículas adjacentes. À medida que a sinterização avança, os poros ficam menores.

Além disso, observa-se que existem dois tamanhos de grãos distintos, conforme mencionado anteriormente: os maiores, de formato irregular, são os grãos de óxido de titânio, e os menores, arredondados, são os grãos de óxido



de zircônio. Uma microestrutura com poros de diversos tamanhos e formatos, é necessária para permitir o livre fluxo da água e a condensação de suas moléculas na capilaridade dos poros entre as superfícies dos grãos (TRIPATHY et al., 2016; FARAHANI et al., 2014).

Figura 4.12 – Micrografias da superfície de fratura das cerâmicas de  $ZrO_2-TiO_2$  com dopagem de 5% em de  $LiClO_4$  com aumento de 50.000 vezes.

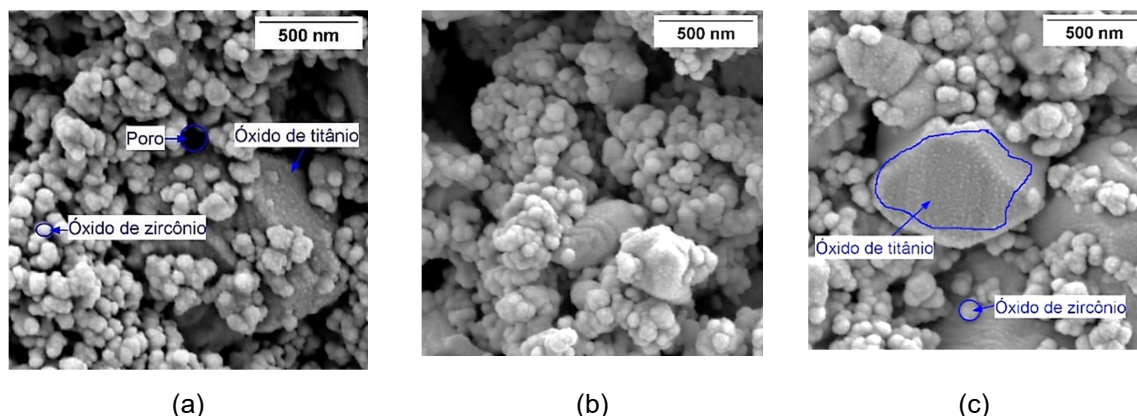


As imagens referem-se às cerâmicas sinterizadas em a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C.

Fonte: Produção da autora.

As imagens foram ampliadas com um aumento de 150.000 vezes para complementar o estudo da morfologia (Figura 4.13), permitindo a análise da coalescência dos grãos com o aumento da temperatura. É possível observar que com o aumento da temperatura houve um crescimento dos grãos, resultando na diminuição do tamanho e número de poros. As micrografias também mostraram a presença de alguns aglomerados e agregados de partículas de óxido de zircônio. A existência de contornos de grãos, considerados locais de alta energia (sítios ativos), também pode ser observada. Esses locais são fundamentais para a utilização de cerâmicas como sensores de umidade.

Figura 4.13 – Micrografias das cerâmicas de  $ZrO_2-TiO_2$  com adição de 5% em mol de  $LiClO_4$  com aumento de 150.000 vezes.

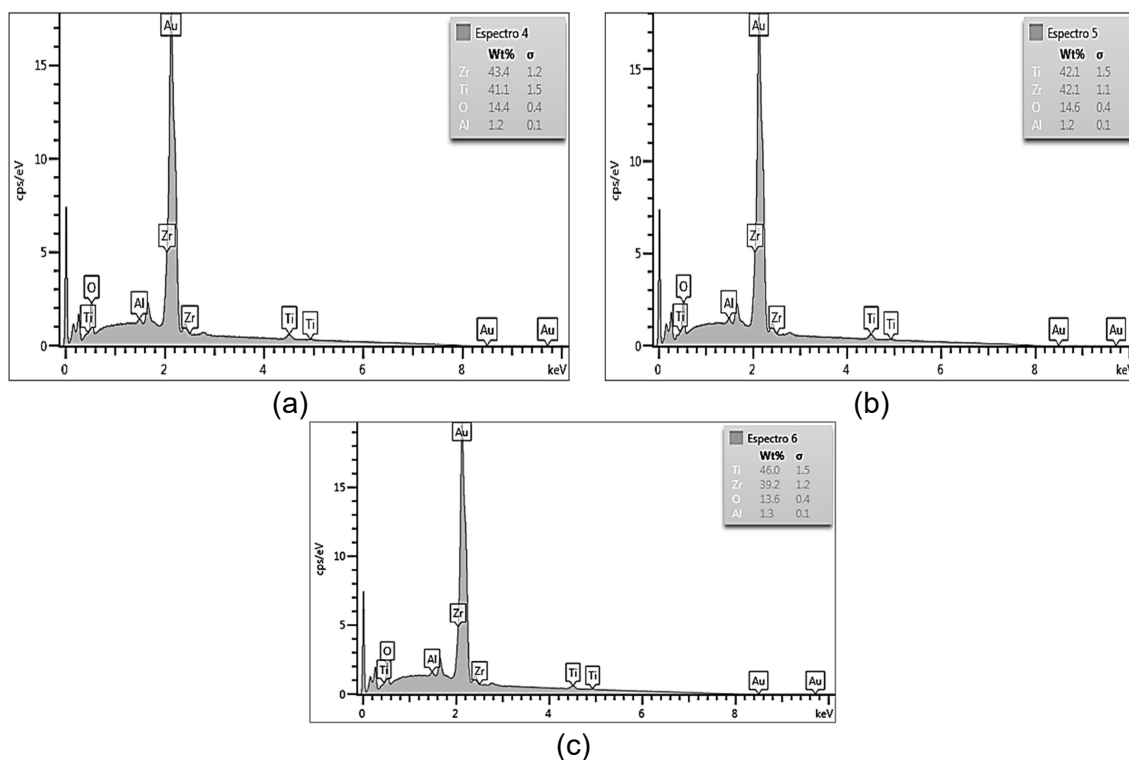


As imagens referem-se às cerâmicas sinterizadas em a) 700°C; (b) 800°C; (c) 900°C.

Fonte: Produção da autora.

A análise do EDS das superfícies das fraturas das cerâmicas sinterizadas em três temperaturas diferentes (Figuras 4.14) mostram regiões com concentrações de zircônia e titânia similares. Este resultado indica que o procedimento utilizado para a mistura dos pós promoveu uma mistura homogênea e, conseqüentemente, cerâmicas homogêneas.

Figura 4.14 – EDS das amostras sinterizadas em: a) 700°C, b) 800°C e c) 900°C.



Fonte: Produção da autora.

### 4.2.3 Retração linear

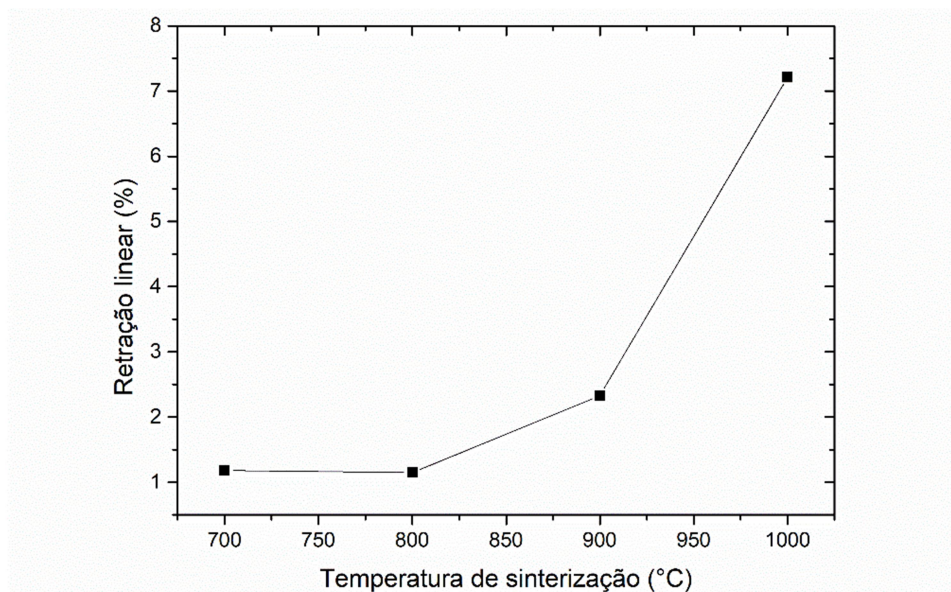
Em relação à retração linear, de 700 a 800°C praticamente não houve diferença, como podemos observar na Tabela 4.2. Porém, de 800 a 900°C nota-se que a retração linear foi ligeiramente maior, indo de 1,15% para 1,72%, portanto, neste caso a temperatura influenciou na retração linear, tal como observado por Oliveira et al. (2014). Segundo o qual há um aumento na porcentagem de retração linear causada pela redução da porosidade à medida que a temperatura de sinterização aumenta (OLIVEIRA et al., 2014). Contudo, a maior retração foi na cerâmica sinterizada em 1000°C (MENDES J., 2019) o que é coerente com as micrografias apresentadas que mostram que com o aumento da sinterização ocorre uma diminuição da quantidade e tamanho de poros, além de uma densificação da microestrutura da cerâmica sinterizada a 1000°C. O resultado está coerente com os trabalhos anteriores do Grupo de Pesquisas TECAMB. O gráfico (Figura 4.15) evidencia essa redução significativa para a amostra obtida por Mendes J (2019).

Tabela 4.2 - Retração linear das cerâmicas sinterizadas em 700, 800, 900 e 1000°C.

Temperatura de sinterização (°C)	Retração linear (%)
700	1,18
800	1,15
900	2,33
1000	7,21

Fonte: Produção da autora.

Figura 4.15 - Retração linear das cerâmicas sinterizadas em 700, 800, 900 e 1000°C.

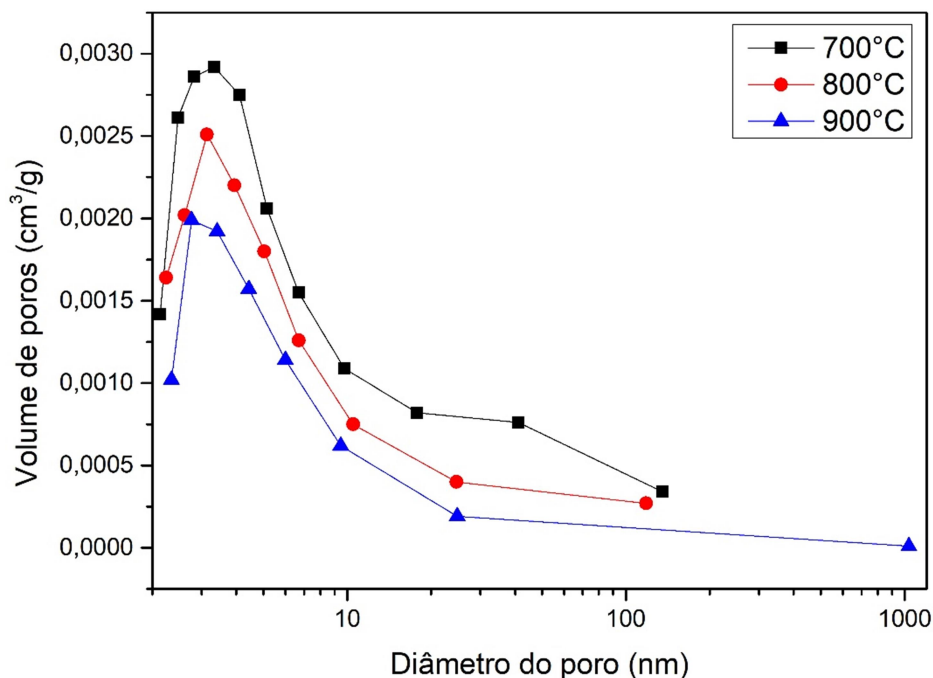


Fonte: Produção da autora.

#### 4.2.4 Análise de porosidade

Os resultados da porosimetria do N<sub>2</sub> mostrados na Figura 4.16 corroboram com as observações feitas nas micrografias das cerâmicas sinterizadas. Especificamente, à medida que a temperatura de sinterização aumentou, houve uma diminuição no volume e no tamanho dos poros. Isto é consistente com o entendimento geral de que temperaturas de sinterização mais elevadas promovem maior densificação do material cerâmico, resultando em porosidade reduzida. As amostras sinterizadas possuem a maior parte dos poros na faixa de 2 a 50 nm, ou seja, mesoporos.

Figura 4.16 - Distribuição do tamanho dos poros do sinterizado das amostras sinterizadas em 700, 800 e 900°C.



Fonte: Produção da autora.

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 complementam o estudo de porosidade; portanto, fica evidente que não houve diferença significativa na porosidade aparente para as amostras sinterizadas em 700, 800 e 900°C, porém o mesmo não ocorreu para a amostra sinterizada em 1000°C por Mendes J. (2019) em seu estudo, em que se vê uma redução bem maior da porosidade em comparação com as demais temperaturas de sinterização e, o que está de acordo com o esperado segundo a literatura. Portanto, o uso das diferentes técnicas serviu para confirmar que quanto maior a temperatura de sinterização menor o volume de poros e menor os diâmetros destes e, por consequência, os valores de área superficial (Tabela 4.3) estão de acordo com a distribuição de tamanho de poros apresentada na Figura 4.16, na medida em que se observa uma diminuição no volume de poros com o aumento da temperatura de sinterização, o que é consistente com o fato da cerâmica se tornar mais densa e consequentemente apresentar uma porosidade menor à medida que a temperatura de sinterização aumenta.

Tabela 4.3 - Área superficial específica das amostras sinterizadas.

Temperatura de sinterização (°C)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Porosidade aparente (%)
700	15,34	44,13
800	10,53	44,81
900	6,54	40,70
1000	0,4	32,65

Fonte: Produção da autora.

Para que as cerâmicas sinterizada sejam utilizadas como sensor de umidade, a presença de contornos de grão (sítios ativos) e alta porosidade são necessárias, pois permitem que a água flua livremente através da microestrutura e ocorra condensação nos poros capilares entre as superfícies dos grãos (KULWICKI, 1991; OLIVEIRA, 2014).

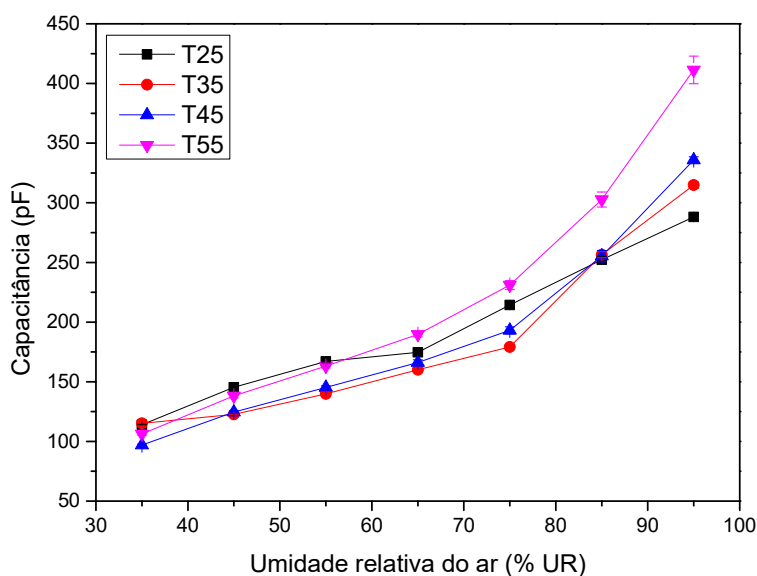
#### 4.2.5 Caracterização do elemento sensor

As respostas elétricas de cada sensor às mudanças nos parâmetros de temperatura e umidade relativa na câmara climática foram analisadas além da investigação do efeito da temperatura de sinterização na resposta elétrica do sensor. Os sensores sinterizados a 700°C, 800°C e 900°C estão representados nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19, respectivamente.

As curvas de capacitância apresentadas na Figura 4.17 mostram uma variação entre 91 pF e 411 pF. A cerâmica do sensor sinterizada a 700°C respondeu ao aumento da umidade relativa; entretanto, não diferenciou variações de temperatura, e embora tenha sido o sensor com maior volume de poros (Figura 4.16), mesmo assim, não é o sensor mais adequado para monitoramento de umidade, pois não apresentou a melhor resposta elétrica visto que o sensor não variou com a mudança de temperatura apresentando praticamente o mesmo valor de capacitância para temperaturas distintas em mais de um ponto, ou seja, as curvas se encontraram em mais de um ponto.



Figura 4.17 - Capacitância versus UR do sensor cerâmico sinterizado a 700°C.



As curvas mostram os valores de capacitância em função da variação da UR e da temperatura na câmara climática, com frequências de 1 kHz, sendo T a temperatura.

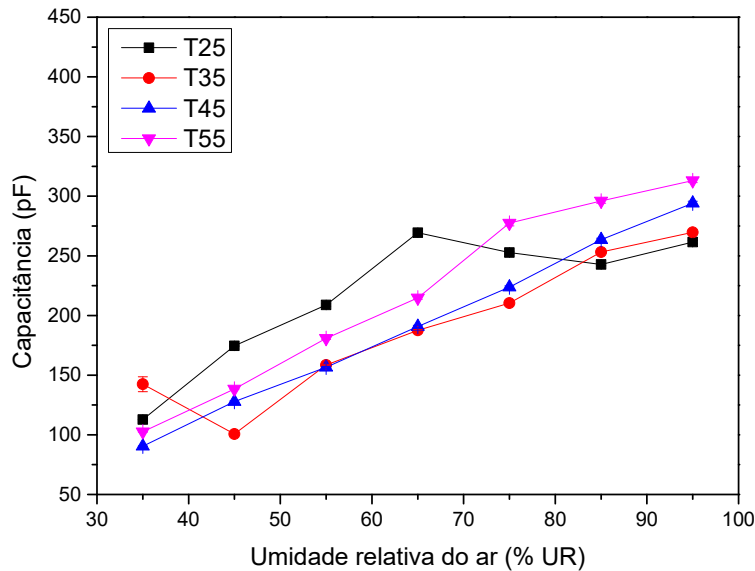
Fonte: Produção da autora.

As curvas da cerâmica do sensor sinterizada a 800°C (Fig. 4.18) apresentam valores de capacitância variando de 90 a 313 pF. Houve uma queda nos valores de capacitância para 35°C, o que não pode ser explicado pela literatura e pode ser indicativo de falha do sensor. Além disso, a curva correspondente a 25°C apresenta um comportamento atípico para umidade acima de 65% à medida que a capacitância diminui. Esses comportamentos de curva sugerem que o sensor não apresenta boa linearidade quando comparado a outros sensores sinterizados em temperaturas diferentes e, portanto, não é um candidato adequado como sensor de umidade relativa.

As curvas da cerâmica do sensor sinterizada a 900°C (Figura 4.19) mostram valores de capacitância variando de 77 a 362 pF. Nota-se uma diminuição no valor de capacitância quando a umidade relativa aumenta de 85 para 95% UR para a curva referente à temperatura da câmara de 55°C. Mais estudos são necessários para explorar esse fenômeno. Este foi o sensor que apresentou a melhor resposta às mudanças na temperatura do ar e da UR, demonstrando

uma dependência linear da variação de ambos os parâmetros para níveis de umidade abaixo de 85%.

Figura 4.18 - Capacitância versus umidade do elemento sensor cerâmico sinterizado a 800°C.



As curvas mostram os valores de capacitância em função da variação da UR e da temperatura na câmara climática, com frequências de 1 kHz.

Fonte: Produção da autora.

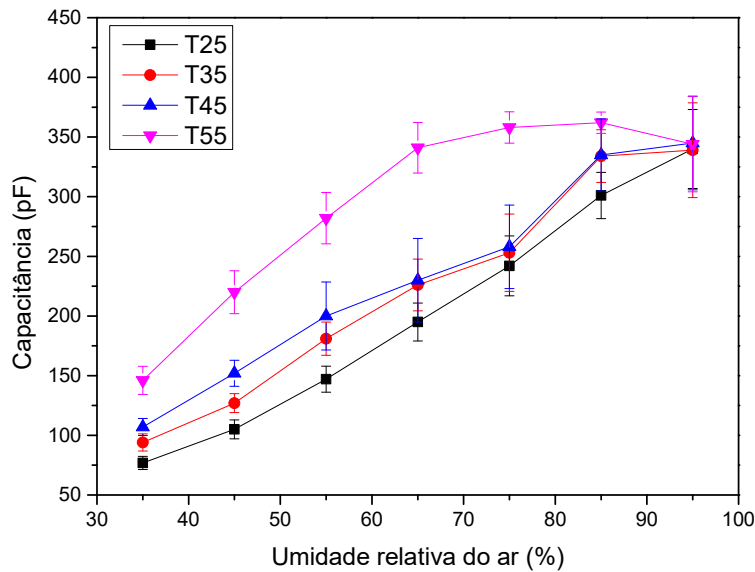
Notavelmente, as curvas para as quatro diferentes temperaturas ambientes são mais lineares e mais distantes abaixo de 75% de UR. Porém, acima de 75% UR, as curvas correspondentes às temperaturas de 35°C e 45°C quase coincidem, indicando que a resposta elétrica do sensor não é mais influenciada pela temperatura. Este comportamento pode estar relacionado à distribuição de porosidade no corpo do sensor, sendo necessário um estudo aprofundado para avaliar a espessura mais adequada para o sensor. Este parâmetro influenciará significativamente na resposta elétrica do sensor.

Em termos de reprodutibilidade, verifica-se que a barra de desvio padrão para os sensores sinterizados a 900°C foi a maior; esse fato pode ser devido ao controle da microestrutura do material e do tipo de poros. Houve diminuição no tamanho e número de poros com o aumento da temperatura de sinterização. É



possível que os poros interconectantes, fundamentais para uma boa adsorção e conseqüentemente uma maior resposta elétrica do sensor, também tenham diminuído, sendo necessário estudar a espessura mais adequada para este sensor.

Figura 4.19 - Capacitância versus umidade do sensor cerâmico sinterizado a 900°C.



As curvas mostram os valores de capacitância em função da variação da UR e da temperatura na câmara climática, com frequências de 1 kHz.

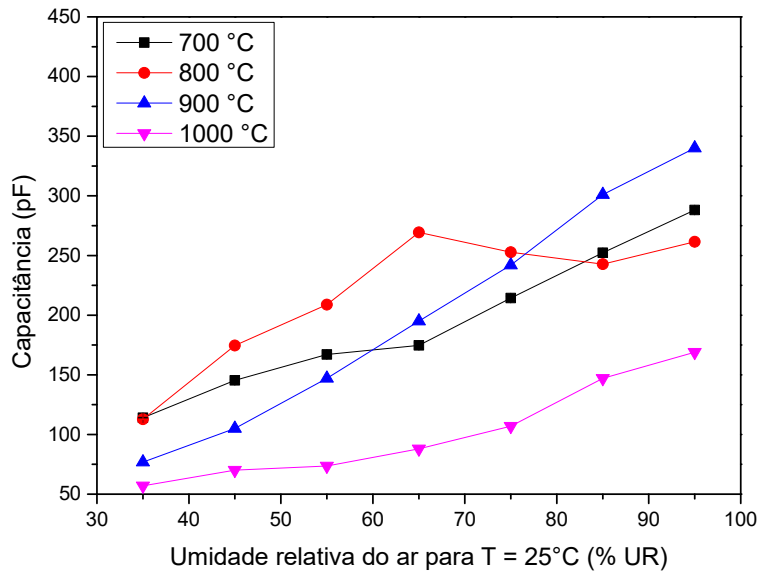
Fonte: Produção da autora.

Finalmente, a Figura 4.20 mostra a mudança de capacitância dos sensores sinterizados a 700, 800 e 900°C para uma temperatura de 25°C. Apenas o sensor sinterizado a 900°C respondeu linearmente ao aumento da umidade relativa; isto é, quanto maior a umidade relativa do ar, mais responsivo foi o sensor. Quanto maior a quantidade de água entre as placas condutoras, ou seja, quanto maior a adsorção das moléculas de água na superfície cerâmica, maiores são os valores de capacitância.

O sensor sinterizado a 800°C apresentou comportamento inesperado a 65% UR, ou seja, a capacitância diminuiu com o aumento da umidade, e o sensor sinterizado a 700°C variou pouco para umidade de 55 a 65%, embora tenha respondido melhor que o sensor sinterizado a 800 °C na faixa de umidade.

Dentre os quatro analisados, o que melhor respondeu à variação de umidade foi o sensor sinterizado a 900°C, sendo, portanto, o mais indicado para monitoramento de umidade na faixa de 35 a 95% UR.

Figura 4.20 - Capacitância versus umidade do elemento cerâmico sensor de um composto cerâmico  $ZrO_2-TiO_2$  com adição de 5% em mol de perclorato de lítio sinterizado a 700, 800, 900 e 1000°C.



As curvas mostram os valores de capacitância em função da variação da UR para a temperatura de 25°C na câmara climática, com frequências de 1 kHz.

Fonte: Produção da autora.

Embora não tenham sido colocados nesta parte os resultados obtidos por Mendes J. (2019) para facilitar a comparação, em sua conclusão, o sensor que melhor respondeu as variações de umidade e temperatura também foi o sinterizado a 900°C, lembrando que a autora analisou as temperaturas de sinterização de 900, 1000 e 1100°C.

#### 4.2.6 Conclusão da etapa 2

A hipótese a ser investigada era de que quanto menor a temperatura de sinterização, maior a porosidade e, portanto melhor a sensibilidade do sensor, porém, o candidato mais adequado para uso no monitoramento da umidade relativa do ar, considerando também o sensor sinterizado a 1000°C por

MENDES J (2019), é o sensor sinterizado a 900°C, pois é o único que apresenta comportamento linear crescente, ou seja, à medida que a umidade aumenta, o número de moléculas adsorvidas pelo sensor aumenta e, conseqüentemente, aumenta sua capacitância. Os valores de capacitância neste sensor aumentaram de  $0,77 \times 10^{-10}$  a  $3,40 \times 10^{-10}$  F com a UR variando de 35% a 95% na frequência de teste de 1 kHz. A análise da microestrutura das cerâmicas sinterizadas a 700, 800 e 900°C juntamente com a análise das respostas elétricas às variações dos parâmetros de temperatura e umidade em câmara climática apresentaram resultados divergentes do esperado. Este fenômeno pode estar associado aos tipos de poros e como estes estão interligados com a superfície de adsorção, além disso, existem muitos fatores que influenciam a resposta elétrica do sensor como porosidade, quantidade e tamanho do agregado, entre outros fatores.

### **4.3 Etapa 3 – Melhor espessura**

O uso das diferentes técnicas apresentadas a seguir teve como objetivo verificar, dentre as quatro diferentes espessuras avaliadas, qual seria a melhor espessura para um sensor capacitivo sinterizado a 900°C, com resposta à variação da UR (35, 45, 55, 65, 75, 85 e 95%) e da temperatura (25, 35, 45 e 55°C) em um ambiente controlado, considerando o que fora discutido na revisão bibliográfica de que conforme a distância entre as placas diminui, a capacitância aumenta.

#### **4.3.1 Área superficial específica e distribuição porosa**

Como as cerâmicas são porosas, foi necessário conhecer o valor da área superficial disponível no sólido para ocorrer a adsorção das moléculas de água presentes no ambiente. Portanto, foi realizada a análise do valor de área superficial específica obtida pelo método de porosimetria de N<sub>2</sub> método B.E.T. e os valores obtidos são exibidos na Tabela 4.4, cujos resultados indicam uma área superficial de 7 m<sup>2</sup>/g para as amostras e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub>, e<sub>4</sub> e, de 6 m<sup>2</sup>/g para a amostra e<sub>3</sub>, sendo esta diferença pouco significativa dada a pequena diferença entre as espessuras comparadas e a incerteza do equipamento ( $\pm 0,5$ ).

Tabela 4.4 - Área superficial específica das cerâmicas sinterizadas (método do B.E.T.).

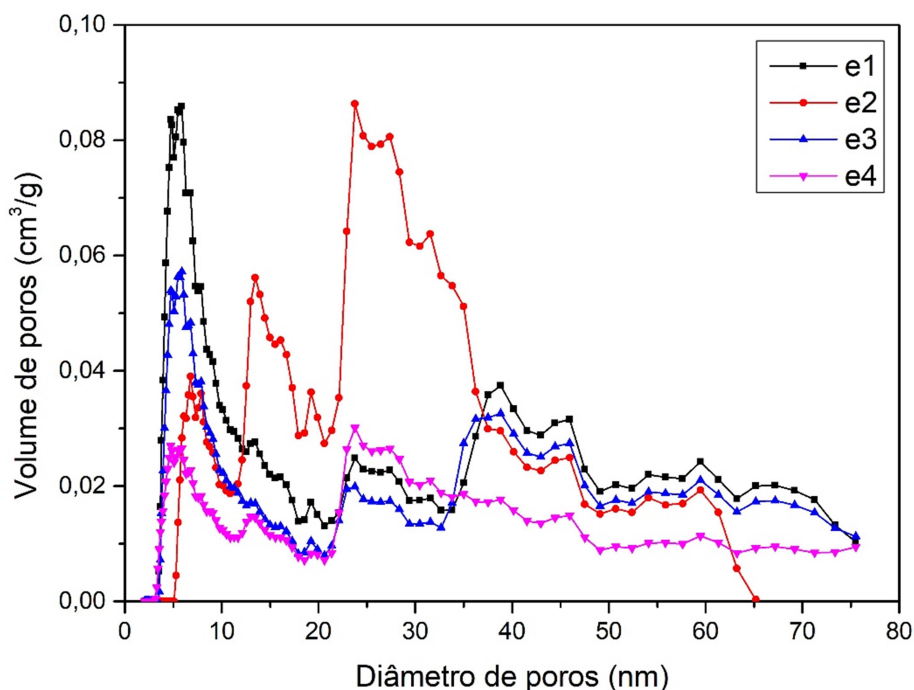
Espessuras	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
e <sub>1</sub>	7
e <sub>2</sub>	7
e <sub>3</sub>	6
e <sub>4</sub>	7

Fonte: Produção da autora.

Considerando a limitação da técnica adotada, observa-se na Figura 4.21 a curva de distribuição porosa para as quatro amostras. A amostra e<sub>1</sub> apresenta um maior volume de poros na faixa de aproximadamente 4 a 10 nm, já para a amostra e<sub>2</sub> seu maior volume de poros encontra-se na faixa de 20 a 35 nm, a amostra e<sub>3</sub> possui maior volume de poros na mesma faixa da amostra e<sub>1</sub>, entretanto seu volume foi ligeiramente menor em comparação e, por fim, a amostra e<sub>4</sub> é bimodal apresentando volumes de poros maiores nas faixas de 4 a 6,2 nm e de 22 a 25 nm. A distribuição porosa de e<sub>1</sub> é parecida com a de e<sub>3</sub>, ou seja, as curvas estão próximas e seguem um perfil parecido e diferente da amostra e<sub>2</sub>, pelo menos na parte relativa ao maior volume de poros. A amostra e<sub>1</sub> aparenta apresentar um volume de poros ligeiramente maior do que a amostra e<sub>3</sub>, e embora a técnica não seja representativa do tipo de poros, ela fornece suposições importantes para um próximo estudo, dado que a amostra com diâmetros de poros maiores, ou seja, a amostra e<sub>2</sub> foi a que apresentou uma melhor resposta elétrica do elemento sensor a variação de umidade relativa e de temperatura, entretanto, a amostra e<sub>4</sub>, embora possua um volume de poros bem menor do que as demais, também respondeu bem as variações avaliadas, o que torna necessário o uso de diversas técnicas para decidir a melhor espessura.

Os valores exibidos na Tabela 4.5 foram obtidos pelo princípio de Arquimedes e permitem observar que a cerâmica que apresentou maior porosidade aparente e, conseqüentemente, mais adsorveu água foi a amostra e<sub>4</sub>, entretanto quando se considera os desvios nas medidas, observa-se que não houve variação significativa nos valores obtidos das três primeiras amostras, devido a pequena variação na espessura do sensor.

Figura 4.21 - Curvas de variação do volume de poros × diâmetro de poros.



As linhas representam as cerâmicas sinterizadas em 900°C, onde e<sub>1</sub> representa a cerâmica com 1,5 mm de espessura; e<sub>2</sub> com 2,0 mm; e<sub>3</sub> a de 2,5 mm; e, e<sub>4</sub> a de 3,0 mm.

Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.5 - Valores médios obtidos de porosidade aparente e de absorção de água das cerâmicas sinterizadas.

Espessura	Porosidade aparente	Absorção de água
e <sub>1</sub>	40,40 ± 1,75	13,93 ± 0,73
e <sub>2</sub>	41,92 ± 0,61	14,66 ± 0,31
e <sub>3</sub>	41,74 ± 0,80	14,55 ± 0,42
e <sub>4</sub>	45,81 ± 0,20	17,14 ± 0,16

Fonte: Produção da autora.

### 4.3.2 Caracterização elétrica

A Figura 4.22 apresenta a variação da capacitância para os sensores e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub>, e<sub>3</sub>, e, e<sub>4</sub>. A variação da capacitância do sensor e<sub>1</sub> foi de 58,29 a 450,10 pF, do sensor e<sub>2</sub> foi de 65,90 a 630,72 pF, a do sensor e<sub>3</sub> foi de 70,61 a 554,60 pF e a do sensor e<sub>4</sub> foi de 69,47 a 696,77 pF. A maior faixa de variação no valor da capacitância foi observada no sensor e<sub>4</sub> cuja diferença foi de 627,30pF, o que é

coerente com o fato de ser o sensor com maior espessura e que, portanto, aquele que mais adsorveu água, mesmo possuindo um menor volume de poros se comparado aos demais. O segundo com maior variação no valor da capacitância, foi o sensor  $e_2$  com uma diferença de variação de 564,82 pF.

Verifica-se que o sensor  $e_1$  não respondeu de forma linear as mudanças de temperatura e de umidade, visto que para a umidade entre 55% e 75%, as curvas para temperatura de 35 e 45 °C coincidem, ou seja, a capacitância não foi influenciada pela mudança de temperatura, além disso, para temperatura de 55°C e umidade de 95%, houve uma redução no valor da capacitância, sendo que o esperado era que a capacitância aumentasse com o aumento da umidade. As anomalias não podem ser explicadas pelas análises realizadas, embora sugira que o fato esteja associado aos tipos de poros e como estes se encontram interconectados com a superfície do sensor (TRIPATHY et al., 2016), ou seja, é possível que tenham mais poros isolados os quais prejudicaram a resposta do sensor  $e_1$ . Enquanto que para  $e_3$ , o sensor respondeu de forma linear a variação dos dois parâmetros, umidade e temperatura, apenas para a umidade de 35 e 50%, a partir de aproximadamente 55% observa-se um comportamento anômalo similar a  $e_1$ .

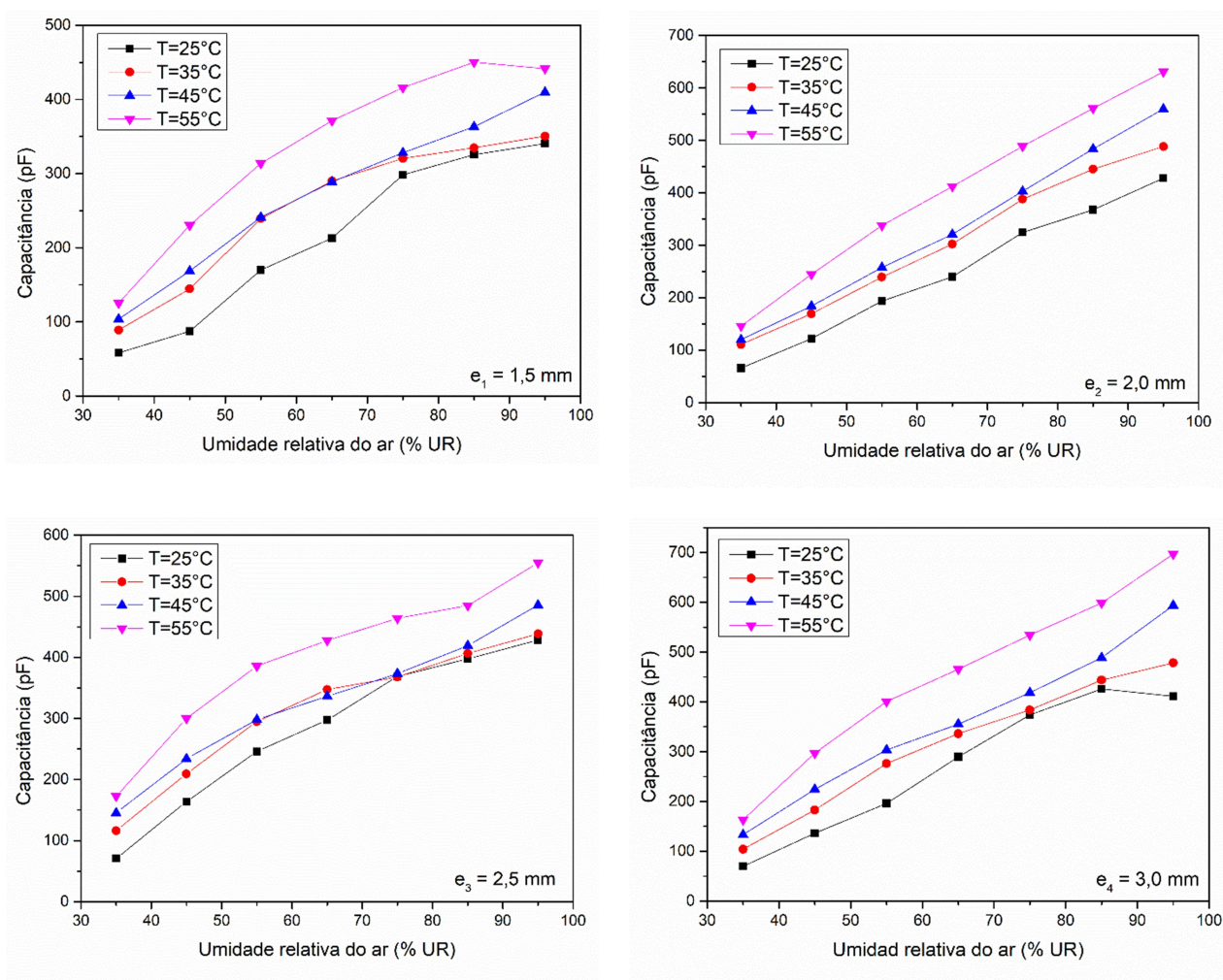
Contudo o sensor  $e_2$ , apresenta um comportamento linear para as quatro curvas de temperatura, indicando que o sensor sofre influência tanto da variação da temperatura como da variação da umidade simultaneamente, o que é representado pelas linhas referentes a temperatura de 25, 35, 45 e 55°C as quais não se tocam em nem um ponto e, ao aumentarmos a umidade, a capacitância também aumenta.

O resultado está coerente com os obtidos nas análises realizadas em que, o sensor  $e_2$  foi o que apresentou um maior volume de poros (Figura 4.21) e o único em que é possível visualizar que conforme aumenta a umidade aumenta a capacitância e isso vale, de forma linear, para as quatro curvas referentes às quatro diferentes temperaturas. Somado a isso, observa-se que à medida que a temperatura aumenta, a capacitância do sensor aumenta, visto que o aumento da temperatura induz mais  $H_3O^+$  e  $H_2O$  para transformar em  $H^+$ . A

concentração crescente de  $H^+$  melhora a condutividade do sensor. A condução aumenta e então a capacitância do sensor aumenta.

O sensor  $e_4$  embora também tenha respondido de forma satisfatória a variação dos dois parâmetros de temperatura e umidade, apresentou uma queda da capacitância no ponto referente a temperatura de  $25^\circ C$  para a umidade de 95% e por causa desse comportamento anômalo, dentre os quatro, a escolha mais adequada foi o sensor  $e_2$ .

Figura 4.22 - Curvas de Capacitância  $\times$  Umidade Relativa dos quatro sensores para a frequência de 1kHz.



Fonte: Produção da autora.

### **4.3.3 Conclusão da etapa 3**

A hipótese investigada era se o sensor com menor espessura seria o mais adequado para uso como sensor dado que a literatura afirma que conforme aumenta a distância entre as placas paralelas, diminui a capacitância, pois são inversamente proporcionais. Entretanto o sensor mais adequado não foi o de 1,5 mm e sim o sensor com 2 mm de espessura, ou seja, o sensor  $e_2$ , sendo o resultado possivelmente associado aos poros abertos e como esses poros encontram-se interconectados entre si e com a superfície do material, porém, de forma geral, o sensor com maior volume no diâmetro de poros maiores, ou seja,  $e_2$  foi o candidato mais adequado para uso como sensor dado a variação dos dois parâmetros investigados, UR e temperatura.

### **4.4 Etapa 4 – Reprodutibilidade, repetibilidade, histerese e resposta elétrica após 6 meses**

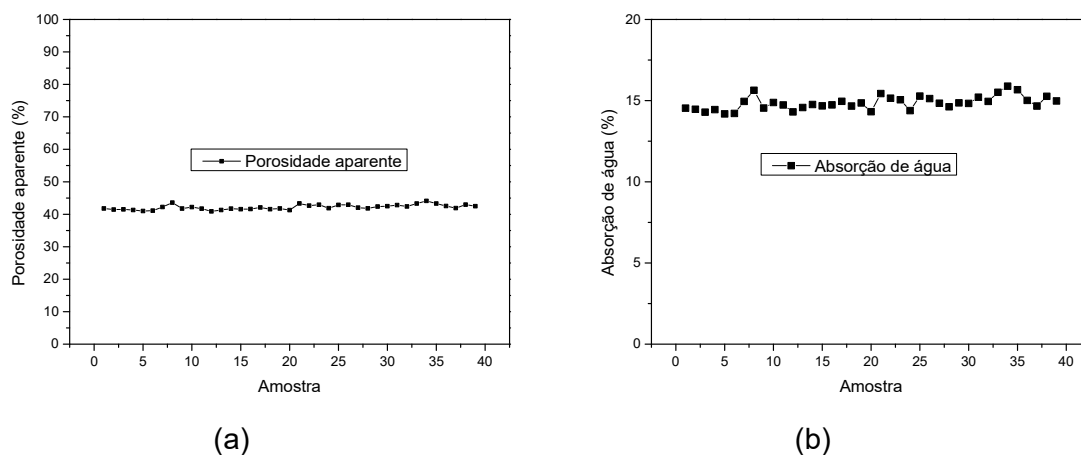
O principal foco desta etapa foi avaliar a reprodutibilidade do elemento sensor, para isso, foram compactadas aproximadamente 40 amostras cerâmicas com os mesmos parâmetros de processamento, ou seja, as amostras foram compactadas com pressão uniaxial de 60 MPa em matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro com 2 mm de espessura e estas foram sinterizadas a 900°C conforme descrito na metodologia.

#### **4.4.1 Porosidade aparente e absorção de água**

Os valores de porosidade aparente (Figura 4.23a) e absorção de água (Figura 4.23b) foram obtidos pelo princípio de Arquimedes para as 40 amostras sinterizadas. A absorção de água variou de 14,18 a 15,88 % e, a porosidade variou de 40,89 a 44,10%, portanto aparentemente não houve uma variação significativa na porosidade das amostras, visto que um dos maiores desafios é justamente controlar a porosidade dado que ela influenciará na resposta elétrica dos sensores. Porém esta foi apenas uma das caracterizações e é preciso outras análises complementares para aferir sobre a repetibilidade em relação a porosidade das amostras.



Figura 4.23 – Gráfico de porosidade aparente e absorção da água.



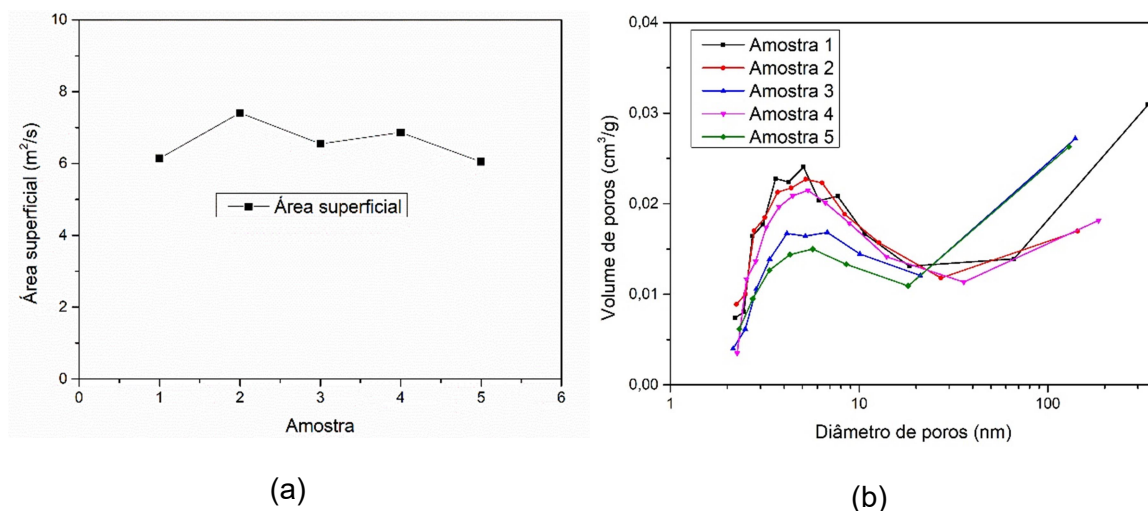
Fonte: Produção da autora.

#### 4.4.2 Área superficial específica e distribuição porosa

Realizou-se a análise do valor de área superficial específica (Figura 4.24) de 5 amostras escolhidas aleatoriamente obtido pelo método de porosimetria de  $N_2$  método B.E.T. para complementar a investigação sobre porosidade na microestrutura das cerâmicas sinterizadas a  $900^\circ\text{C}$ . A escolha por apenas cinco amostras é devido ao fato desta análise ser feita por terceiros e devido à alta demanda do lugar. Em relação a área superficial, o valor está coerente com o obtido por Arquimedes, em que se nota que não houve uma variação significativa, o que comprova o cuidado na pesagem de cada amostra e na etapa de compactação destas.

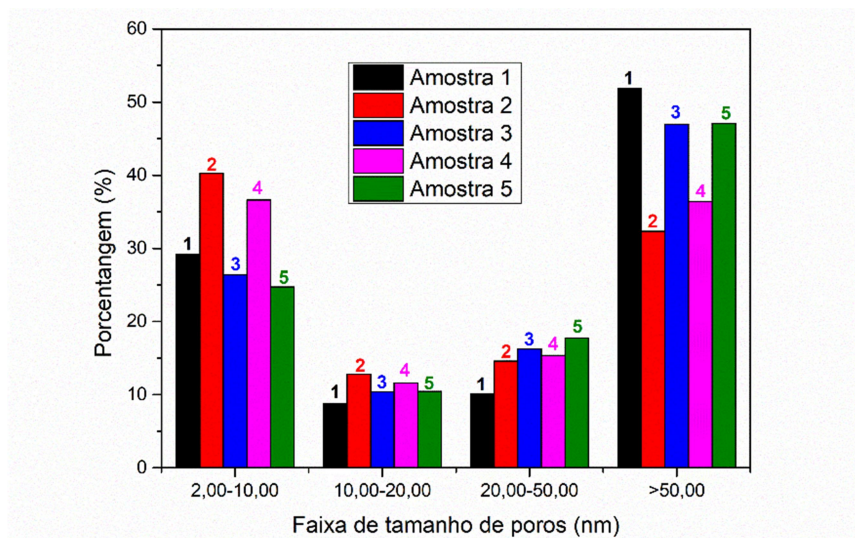
Em relação ao tamanho dos poros (Figura 4.25) observa-se que houve uma pequena diferença entre as amostras principalmente entre as faixas de poros de 2 a 10 nm e poros maiores que 50 nm, o que é um resultado esperado devido a forma artesanal como as amostras são obtidas e também devido a forma como se dá o coalescimento dos grãos e como os poros se distribuem dentro de cada amostra, sendo muito difícil obter amostras idênticas, o que é um dos maiores desafios no que tange a parte de reprodutibilidade e repetibilidade.

Figura 4.24 – Área superficial específica e volume de poros obtidos método de porosimetria de N2 método B.E.T.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.25 – Faixa de tamanho de poros obtidos método de porosimetria de N2 método B.E.T.



Fonte: Produção da autora.

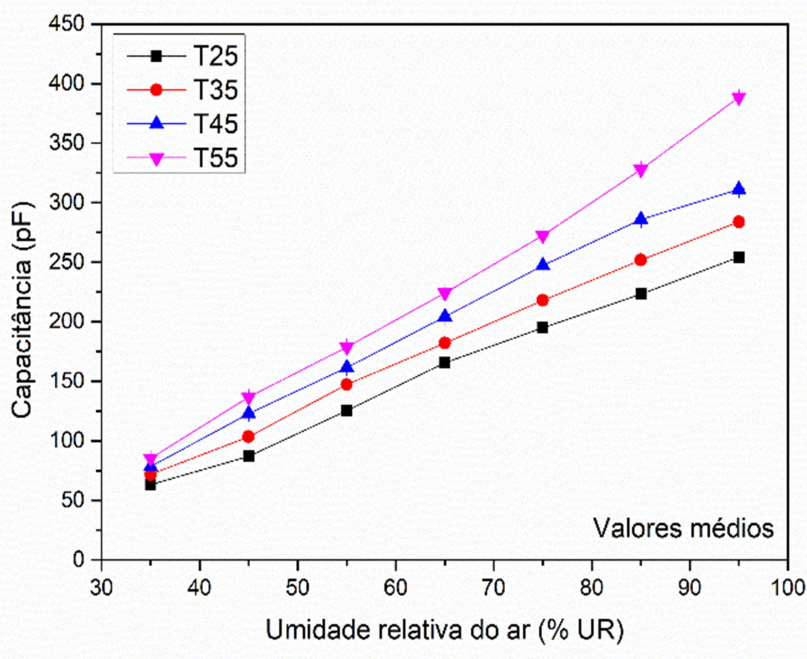
#### 4.4.3 Caracterização elétrica

Foram seleccionadas 10 amostras cerâmicas para a confecção do elemento sensor poroso, os quais foram caracterizados em função da variação da temperatura e da umidade relativa do ar em uma câmara climática e cuja medida de capacitância fora medida com o auxílio da ponte RLC.

#### 4.4.3.1 Resposta elétrica média

Os sensores de umidade capacitivos respondem às variações de umidade variando sua permissividade dielétrica, e esta variação é diretamente proporcional às mudanças de UR e, portanto, esta mudança de umidade é detectada diretamente medindo as mudanças na capacitância (LIU et al., 2016). Quando o vapor de água é adsorvido pela cerâmica, o valor de permissividade aparente aumentará, resultando em um aumento linear na capacitância com o aumento da UR. Sendo assim, a Figura 4.26 apresenta os valores médios de capacitância dos 10 elementos sensores caracterizados na câmara climática para as variações de UR de 35 a 95% e da Temperatura de 25 a 45°C.

Figura 4.26 – Valores médios de capacitância em função da UR e da temperatura.



Fonte: Produção da autora.

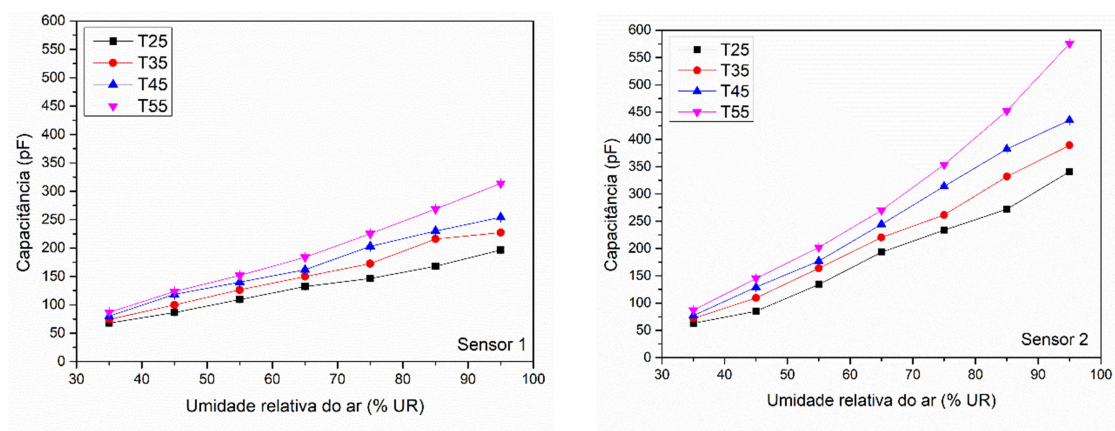
Os resultados mostram-se satisfatórios visto que as curvas indicam que os sensores responderam de forma linear a variação dos dois parâmetros avaliados, UR e temperatura, tal como seria o esperado. Porém como um dos objetivos desta parte do trabalho era avaliar a reprodutibilidade dos elementos sensores, no próximo item são apresentadas as curvas de capacitância de

cada elemento sensor para posterior comparação com as curvas referentes a média.

#### 4.4.3.2 Resposta elétrica individual dos sensores

Os comportamentos das curvas de capacitância em função da umidade relativa (UR) com a variação da temperatura são apresentados abaixo. A Figura 4.27 apresenta a resposta individual de cada sensor, sendo o eixo y adotado como indo de 0 a 600 pF para facilitar a comparação entre as respostas. Percebe-se que, embora os dez sensores respondam de forma linear e crescente ao aumento da umidade relativa do ar e da temperatura, sendo evidente as quatro curvas referentes às quatro temperaturas analisadas, ou seja, 25, 35, 45 e 55°C, os sensores 3, 5 e 6 apresentaram uma menor sensibilidade a variação da umidade o que pode estar diretamente associado ao tamanho e volume dos poros, entretanto quando se fala em reprodutibilidade, essas diferenças são esperadas conforme fica evidente na Figura 4.25, em que amostras processadas com os mesmos parâmetros de processamento apresentam faixa e volume de poros diferentes, o que justifica também o uso de diferentes técnicas para avaliar microestrutura da cerâmica, dado que os primeiros resultados, ou seja, a Figura 4.23 nos levavam a acreditar que a reprodutibilidade tinha sido alcançada já que o percentual de porosidade e de absorção de água parecia não ter diferença significava em se tratando de 40 amostras.

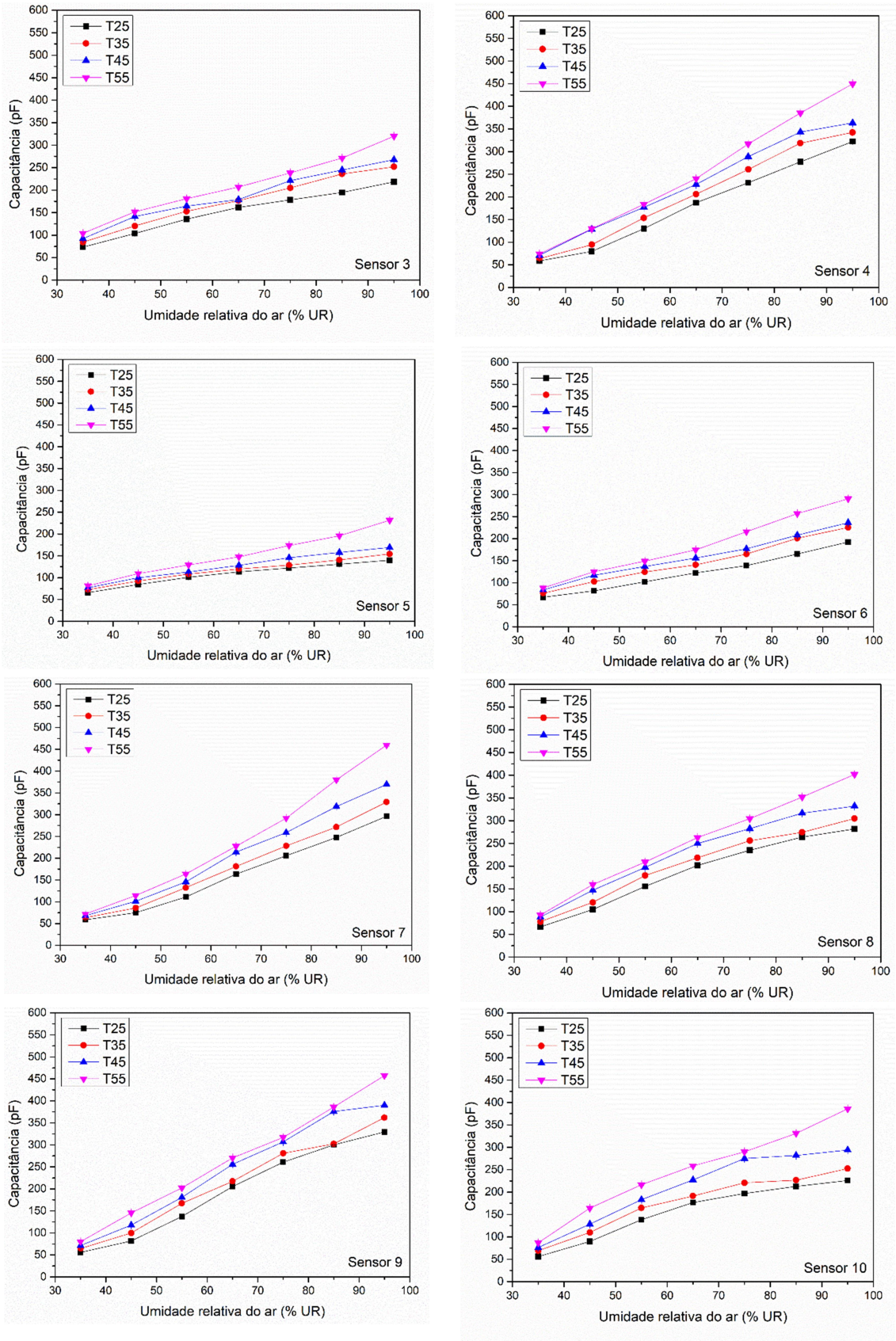
Figura 4.27 – Resposta elétrica individual de cada sensor.



(continua)



Figura 4.27 – Conclusão.



Fonte: Produção da autora.

A Tabelas 4.6 é apresentada a seguir para uma análise mais minuciosa da resposta elétrica das 10 amostras confeccionadas como sensores, no intuito de avaliar comparativamente a repetibilidade dos sensores.

Para a temperatura de 25°C observa-se que todos os 10 sensores responderam de forma crescente ao aumento da UR, como seria o esperado, entretanto quando comparamos os valores para cada UR de cada sensor, fica evidente a diferença de valor de capacitância, ou seja, para umidade de 35% o sensor 7 possui uma capacitância de 58,86 pF enquanto que o sensor 3, a capacitância medida foi de 73,14 pF, o que significa uma diferença de 17,51 pF e, o mesmo acontece quando comparamos essa diferença para as demais UR, conforme a Tabela 4.7, ou seja, não houve repetibilidade na resposta elétrica do sensor e um dos motivos está associada a microestrutura das cerâmicas, o que fica evidente se observarmos a Figura 4.24 referente a faixa de tamanhos de poros, o qual variou para cada amostra e que portanto, influenciou na quantidade de água absorvida em cada elemento sensor.

Tabela 4.6 – Capacitância dos sensores em função do aumento da umidade relativa do ar para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C.

T= 25°C										
Capacitância dos sensores (pF)										
UR	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35	67,76	63,23	73,14	58,62	65,7	67,22	58,86	66,5	55,63	55,91
45	86,22	85,16	103,51	79,55	84,32	81,6	74,79	104,65	81,53	89,81
55	109,17	133,76	135,55	129,88	100,86	102,07	111,03	155,48	137,17	138,2
65	132,05	193,15	161,49	187,22	113,15	122,36	163,39	201,74	205,23	176,78
75	146,17	233,46	178,38	231,28	122,21	138,97	205,6	234,83	260,5	196,8
85	167,85	271,95	194,91	277,29	130,82	165,28	247,8	263,87	300,16	212,77
95	196,55	340,84	218,5	322,18	140,05	192,67	296,33	281,85	329,16	225,93
T = 35°C										
Capacitância dos sensores (pF)										
UR	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35	74,11	71,91	84,2	63,79	72,51	76,34	63,68	77,84	64,47	69,05
45	99,81	109,42	120,37	94,45	92,25	102,68	85,71	120,37	99,7	109,81
55	126,41	163,69	152,96	153,64	108,25	124,53	132,38	179,48	167,3	164,65
65	149,87	220,22	176,5	205,86	119,59	140,65	181,11	218,42	217,25	191,18
75	172,61	261,53	205,03	260,59	128,71	165,27	228,24	255,98	280,89	220,71
85	215,81	331,77	235,98	318,56	140,65	200,96	271,65	274,45	302,32	226,68
95	227,29	389,04	251,86	342,39	154,29	225,47	329,05	304,56	361,87	252,56

(continua)

Tabela 4.6 – Conclusão.

T = 45°C										
Capacitância dos sensores (pF)										
UR	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35	79,91	77,17	92,14	71,35	77,03	83,55	68,25	88,1	71,02	76,2
45	118,26	129,09	141,22	128,84	99,8	116,86	101,21	147,07	117,67	128,42
55	139,92	177,13	164,39	176,94	113,05	136,81	145,56	197,29	180,59	183,14
65	161,92	244,4	179,12	227,39	128,27	156,01	214,01	249,72	255,8	227,18
75	202,81	313,8	221,01	288,78	145,58	176,84	259,01	282,46	306,75	275,07
85	230,05	382,39	244,8	343,09	157,68	208,02	318,37	316,68	375,66	281,9
95	254,12	434,99	267,68	363,26	169,21	236,34	369,35	332,02	390	294,07
T = 55°C										
Capacitância dos sensores (pF)										
UR	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35	86,75	87,1	103,96	74,14	81,21	88,22	71,83	92,58	80,08	86,74
45	123,51	145,02	151,77	129,42	109,42	125,23	114,26	159,48	145,38	164,26
55	151,57	201,96	180,98	183,68	129,14	148,88	163,76	208,98	202,17	216,42
65	183,68	270,11	207,11	240,48	147,85	174,59	227,64	262,78	270,26	258,48
75	225,08	353,54	238,19	316,97	173,52	215,64	291,83	304,26	316,72	289,97
85	268,79	452,29	271,43	385,28	195,77	256,94	379,93	351,82	386,01	331,04
95	313,81	575,48	319,93	449,47	231,63	290,53	459,89	401,78	457,53	385,82

Fonte: Produção da autora.

A mesma análise feita para a temperatura de 25°C se aplica as demais temperaturas avaliadas e para completar a análise da reprodutibilidade dos sensores, é mostrada na Tabela 4.7 os valores mínimos e máximos de capacitância obtidos por UR quando se compara a resposta individual de cada sensor.

Tabela 4.7 – Quadro comparativo do maior e menor valor medido de capacitância por UR para as temperaturas da câmara de 25, 35, 45 e 55°C.

T= 25°C				T= 35°C			
UR	Capacitância (pF)			UR	Capacitância (pF)		
	Máximo	Mínimo	Diferença		Máximo	Mínimo	Diferença
35	73,14	55,63	17,51	35	84,2	63,68	20,52
45	104,65	74,79	29,86	45	120,37	85,71	34,66
55	155,48	100,86	54,62	55	179,48	108,25	71,23
65	205,23	113,15	92,08	65	220,22	119,59	100,63
75	260,5	122,21	138,29	75	280,89	128,71	152,18
85	300,16	130,82	169,34	85	331,77	140,65	191,12
95	340,84	140,05	200,79	95	389,04	154,29	234,75

(Continua).

Tabela 4.7 – Conclusão.

T= 45°C		Capacitância (pF)			T= 55°C		Capacitância (pF)		
UR	Máximo	Mínimo	Diferença	UR	Máximo	Mínimo	Diferença		
35	92,14	68,25	23,89	35	103,96	71,83	32,13		
45	147,07	99,8	47,27	45	164,26	109,42	54,84		
55	197,29	113,05	84,24	55	216,42	129,14	87,28		
65	255,8	128,27	127,53	65	270,26	147,85	122,41		
75	313,8	145,58	168,22	75	353,54	173,52	180,02		
85	382,39	157,68	224,71	85	452,29	195,77	256,52		
95	434,99	169,21	265,78	95	575,48	231,63	343,85		

Fonte: Produção da autora.

A Figura acima mostra que conforme aumenta a UR, maior é a diferença de valores entre os sensores para a temperatura de 25°C, sendo que o mesmo ocorre quando analisamos essas diferenças para as temperaturas de 35, 45 e 55°C.

Portanto, não houve repetibilidade dos valores de capacitância para os diferentes sensores e nem reprodutibilidade da microestrutura do elemento sensor.

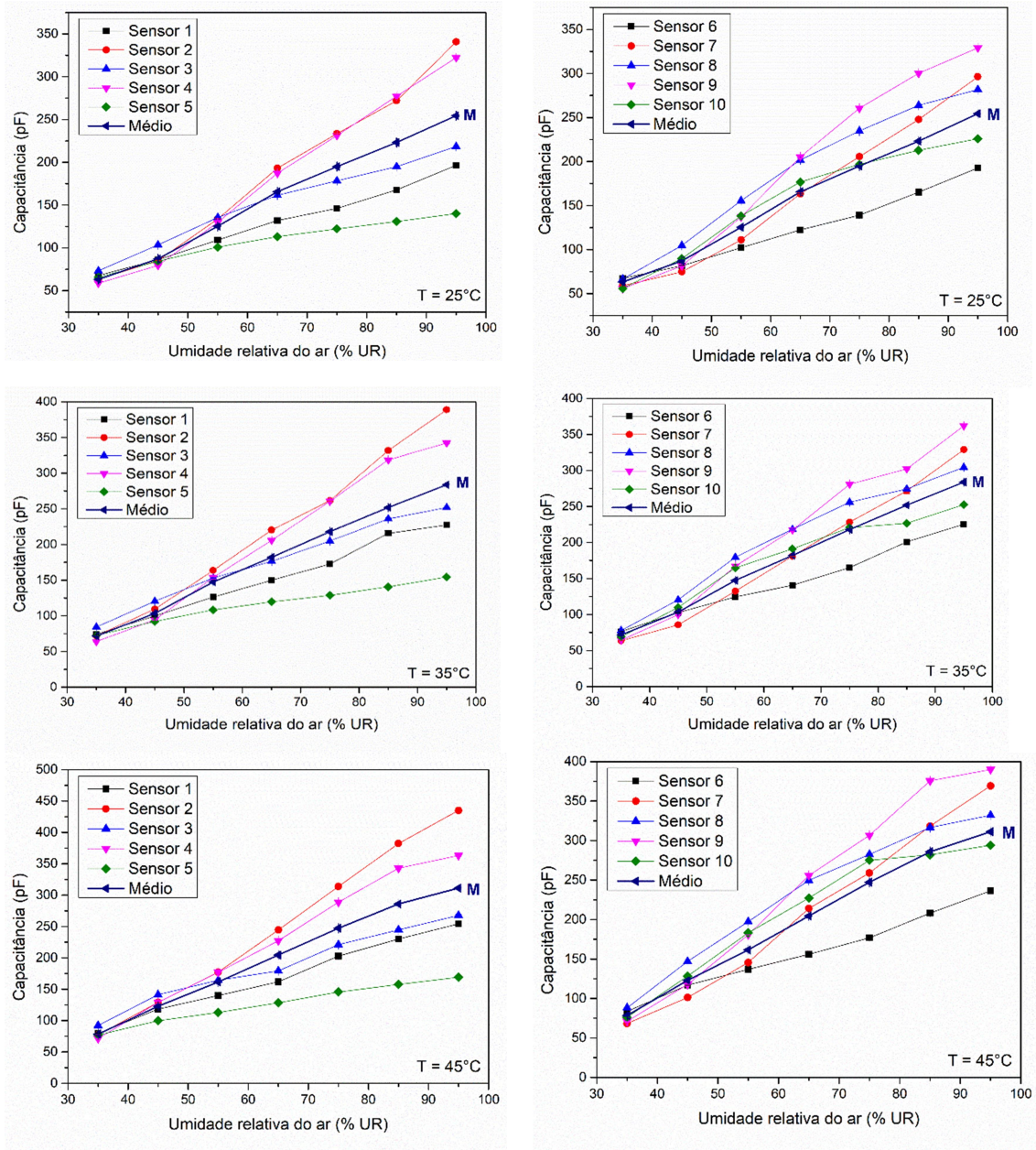
A resposta elétrica dos sensores está diretamente ligada à função da taxa de difusão de água no corpo do poro; portanto tamanho de poro, distribuição do tamanho de poro e conectividade são parâmetros importantes a serem analisados. Além disso, a presença de pescoço dentro do corpo dos poros pode conduzir para um ponto de condensação não reprodutível, o que pode afetar as respostas do sensor e, esses parâmetros citados mudam de amostra para amostra, sendo muito difícil obter amostras idênticas em suas microestruturas, sendo assim, uma certa diferença é esperada no valor de capacitância de cada amostra, entretanto é necessário buscar opções que minimizem essas diferenças ainda mais.

Na Figura 4.28 observa-se que a média aritmética não é representativa quando não há reprodutibilidade na microestrutura do sensor e consequentemente na resposta elétrica do elemento sensor, que é uma análise que não foi observada nos estudos do grupo TECAMB, visto que os trabalhos anteriores apresentam



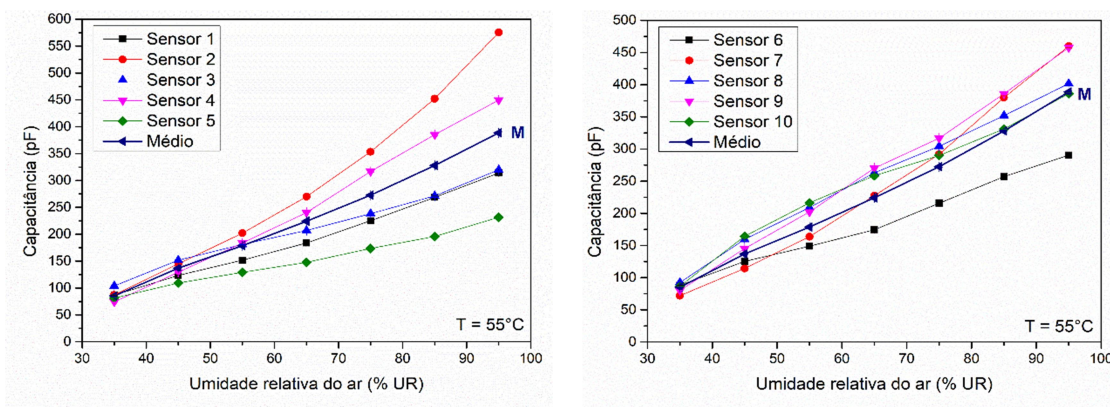
apenas as curvas médias e não a curva de cada sensor em relação à curva média.

Figura 4.28 – Curvas comparativas de capacitância dos sensores em relação ao valor médio destes.



(Continua).

Figura 4.28 – Continuação.



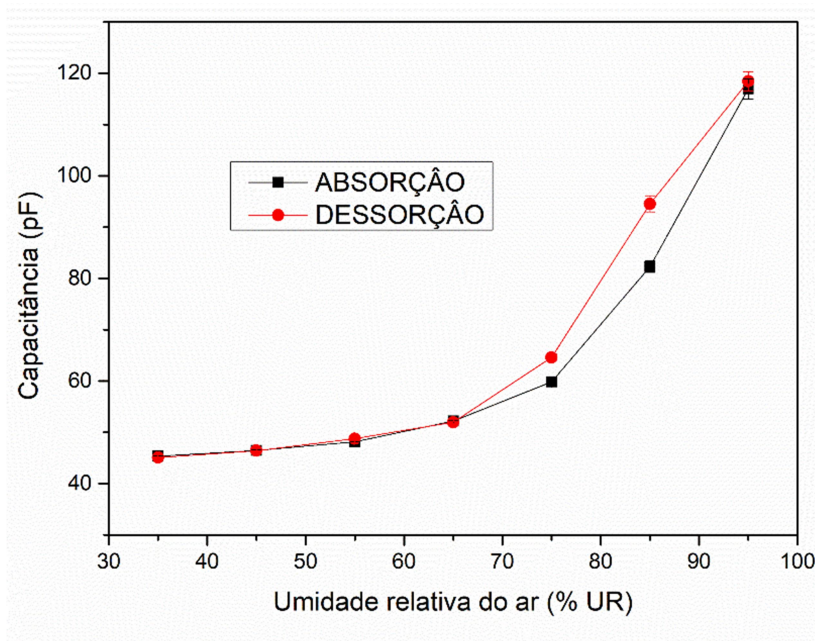
Fonte: Produção da autora.

#### 4.4.3.3 Histerese

A variação de capacitância em função do aumento e decréscimo da UR de 35, 55, 75 e 95 % para a temperatura de 25°C foram medidos na câmara climática e são exibidas na Figura 4.29 para avaliação da histerese do sensor. Estas condições foram simuladas em uma câmara climática para os 10 sensores escolhidos, conforme já explicado, e as curvas são referentes às médias aritméticas destas amostras. Vale ressaltar que cada sensor foi cuidadosamente identificado, sendo que a identificação foi feita ainda com a amostra a verde e se manteve durante todo o experimento, o que permite correlacionar os dados finais com os dados iniciais e impossibilitar que haja confusão na nomenclatura destas.

A baixa histerese originada pela diferença dos valores crescentes de umidade relativa, conforme mostrado na curva de absorção e dos valores decrescentes de umidade relativa, conforme mostrado na curva de dessorção. Este comportamento se deve as moléculas de água que adsorveram quimicamente na superfície dos poros do elemento sensor cerâmico. Portanto, esta camada, uma vez formada, não é mais afetada pela exposição à umidade; entretanto, pode ser termicamente dessorvida. Dessa forma, enquanto a variação das medições de capacitância da curva 1 foi estimulada pela adsorção química seguida pela adsorção física da água, a variação elétrica da curva 2 foi estimulada, principalmente, pela adsorção física. Vale lembrar que o interessante é que o sensor possua o mínimo ou nenhuma histerese.

Figura 4.29 – Curvas de capacitância do elemento sensor para variações crescentes (absorção) e decrescente (dessorção) de UR para a temperatura de 25°C.



Fonte: Produção da autora.

#### 4.4.3.4 Estabilidade

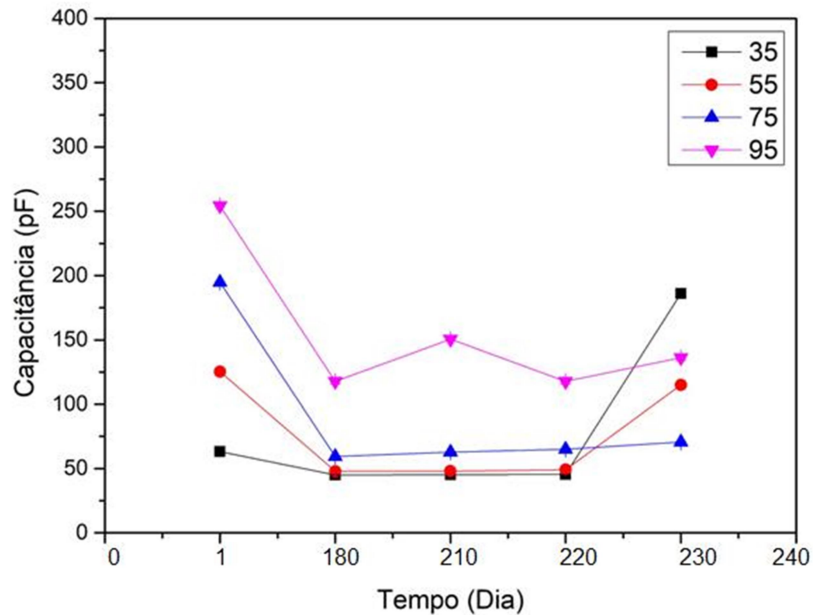
A estabilidade (Figura 4.30) é um dos mais importantes parâmetros na aplicação de qualquer sensor, por isso, os sensores foram testados repetidamente em uma frequência de 1kHz sob níveis de UR fixos de 35, 55, 75 e 95% na temperatura de 25°C na câmara climática. O objetivo inicial era realizar as medições por um período de 30 dias, porém dado o resultado apresentado com apenas 5 dias, não houve necessidade de se proceder com os testes.

O dia 1 foi o dia de confecção do elemento sensor e os demais dias foram medições realizadas após 6 meses. Os sensores mostraram-se inicialmente responder de forma satisfatória a variação dos dois parâmetros controlados na câmara climática, ou seja, tanto da UR quanto da temperatura, entretanto nota-se que após seis meses, os mesmos não responderam da forma como era esperado, sendo que os valores variaram e muito do valor inicial, o que pode estar associado ao uso da fita de carbono e como esta interfere na medida do sensor a longo prazo, pois embora a cerâmica apresente durabilidade, e, em



geral não precise de um tratamento térmico após um determinado período de uso do sensor, a fita provavelmente está absorvendo água e interferindo de forma significativa na estabilidade do sensor e em sua capacidade de absorver e dissolver água e esta análise é decorrente do fato de que a histerese medida era pequena anteriormente quando o sensor tinha acabado de ser fabricado.

Figura 4.30 – Análise da estabilidade de medição do sensor de umidade a base de  $ZrO_2+TiO_2$  com 5% de  $LiClO_4$  para a temperatura de  $25^\circ C$ .



Fonte: Produção da autora.

#### 4.4.4 Conclusão da etapa 4

Embora o sensor tenha apresentado uma boa histerese, os resultados indicam que não houve reprodutibilidade no que tange a microestrutura das cerâmicas utilizadas como sensores e nem repetibilidade da resposta elétrica quando se compara a resposta individual de cada sensor e a variação em relação à média, contudo, o comportamento apresentado precisa ser mais bem avaliado em estudos futuros, principalmente mudando o material utilizado para criar o efeito capacitivo, ou seja, substituindo a fita de carbono por outros materiais.

## 5 CONCLUSÃO GERAL

- ✓ Os sensores cerâmicos porosos do tipo capacitivos a base de  $ZrO_2+TiO_2$  com dopagem de  $LiClO_4$  foram fabricados usando-se um processo de sinterização por fase sólida com adição de defloculante, o que contribuiu para a obtenção de uma mistura homogênea.
- ✓ Hipótese 1: a primeira hipótese investigada foi de que quanto menor a temperatura de sinterização, maior a porosidade e, portanto melhor a sensibilidade do sensor, porém, o candidato mais adequado, dado a faixa considerada de 700 a 1000°C, para uso no monitoramento da umidade relativa do ar foi o sensor sinterizado a 900°C, pois é o único que apresenta comportamento linear crescente, ou seja, à medida que a umidade aumenta, o número de moléculas adsorvidas pelo sensor aumenta e consequentemente aumenta sua capacitância.
- ✓ Hipótese 2: a segunda hipótese analisada foi a de que se o sensor com menor espessura seria o mais adequado para uso como sensor dado que a literatura afirma que conforme aumenta a distância entre as placas paralelas, a capacitância diminui, pois são inversamente proporcionais. Entretanto o sensor mais adequado foi o sensor com 2 mm de espessura, dada a faixa analisada de 1,5 a 3,0 mm, o qual fora escolhido por responder de forma linear e crescente ao aumento da UR e a variação da temperatura.
- ✓ 10 amostras foram sinterizadas a 900°C com 2 mm de espessura para avaliar a reprodutibilidade da cerâmica, a repetibilidade, a histerese e a estabilidade do sensor, o qual, embora seja um candidato promissor para uso no monitoramento da UR, ainda precisa de novos estudos no que tange ao material a ser usado para criação do modelo capacitivo do sensor.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o comportamento dos elementos sensores cerâmicos de  $ZrO_2-TiO_2$  com acréscimo de 5 % em mol de  $Li^+$ , mas escolhendo outros sais ao invés do  $LiClO_4$ , pois seria interessante uma composição que possuísse maior ponto de ebulição para permitir uma maior liberação de  $Li^+$  dado este que influi na sensibilidade do sensor;
- Utilizar outros materiais para criar o efeito capacitivo do elemento sensor, ou seja, ao invés da fita de carbono e da tinta prata avaliar outras possibilidades;
- Estudar o comportamento de deflocação dos pós de  $ZrO_2$  e  $TiO_2$ , em meio aquoso e com auxílio do Dolapix CE 64, separadamente antes da mistura efetiva dos pós cerâmicos.
- Necessidade de desenvolvimento de uma eletrônica que converta o valor de capacitância para percentual de umidade relativa do ar, fornecendo o valor de UR em percentual, assim como é fornecido pelo sensores disponíveis no mercado atualmente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCANTARA, G. P. **Estudo das propriedades acústicas do filme fino de TiO<sub>2</sub> usando SAW**. 2005. 69p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica e de Computação) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2005.
- AL-HAYALI, S. K; SALMAN A. M.; AL-JANABI A. H. Effect of hygroscopic polymer-coatings on the performance of relative humidity sensor based on macro-bend single-mode fiber. **Optical Fiber Technology**, v. 62, p. 102460, 2021.
- BABELA, D.L.D.T.; LAMORENA, R.B. Effect of humidity and organic vapors on water absorption of metal oxides. **Chemical Paper**, v.74, p. 217–227, 2020.
- BIJU, K. P.; JAIN, M. K. Sol–gel derived TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> multilayer thin films for humidity sensing application. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 128, p. 407-413, 2008.
- BRISTOT, M. **Máquinas e equipamentos para cerâmica**. Criciúma, Brasil: Luana, 1996. v. 1.
- CAMBAZ, G.; TIMUÇIN, M. Compositional modifications in humidity sensing MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics. **Key Engineering Materials**, v. 264-268, p. 1265-1268, 2004.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials, science and engineering**. New York: Springer, p.422, 2007.
- CHASE, M. Thermochemical tables. **Journal of Physical Chemistry**, v. 14, Suppl. 1, 1985.
- CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York, USA: John Wiley & Sons, p.522,1996.
- COSENTINO, I. C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCILLO, R. Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.96, p.677-683, 2003.

- COX, J. D. **Key values for thermodynamics**. New York: Hemisphere, 1989.
- ESMAEILZADEH, J.; GHASHGHAIE, S.; HOSSEINMARDI, A.; MARZBANRAD, E.; RAISSI, B.; ZAMANI, C. Effect of dispersant on chain formation capability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles under low frequency electric fields for NO<sub>2</sub> gas sensing applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 5, p. 1201-1208, 2014.
- DENGER, D.R. **Rheology for ceramists**. Clemsom: Dinger Ceramic Consulting Services, p.213, 2002.
- FABREGAT-SANTIAGO, F.; FERRIOLS, N.S.; GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J. Determination of the humidity of soil by monitoring the conductivity with indium tin oxide glass electrodes. **Applied Physics Letters**, v.80, p.2785–2787, 2002.
- FAIA, P. M.; FURTADO, C. S.; FERREIRA, A. J. Humidity sensing properties of a thick-film titania prepared by a slow spinning process. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.101, n.1–2, p.183–190, 2004.
- FARAHANI, E.; MOHAMMADPOUR, R. Fabrication of flexible self-powered humidity sensor based on super-hydrophilic titanium oxide nanotube arrays. **Scientific Reports**, v.10 e 13032, 2020.
- FARAHANI, H.; WAGIRAN, R.; HAMIDON, M. N. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. **Sensors**, v. 14, p. 7881-7939, 2014.
- FERNANDEZ, F. D. M.; BISSANNAGARI, M.; KIM, J. Inkjet-printed CMUT humidity sensors with high sensitivity and low hysteresis, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 327, e128920, 2021. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128920>.
- GARVIE, R. C. **In high temperatures oxides (Part II)**. New York: Academic Press, p.118-132, 1970.
- GERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. Cap. 3, p.67-137.



GOMES, C.M.; REIS, J.P.; LUIZ, J.P. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas. **Cerâmica**, n. 51, p. 336-342, 2005.

GU, L. et al. Humidity sensors based on ZnO/TiO<sub>2</sub> core/shell nanorod arrays with enhanced sensitivity. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 159, p. 1–7 2011.

GUSMANO, G.; BIANCO, A.; MONTESPERELLI, G.; TRAVERSA, E. An EIS study of the humidity-sensitive electrical conduction of alkali-doped TiO<sub>2</sub> films. **Electrochimica Acta**, v.41, n.7-8, p.1359–1368, 1996.

INKLINE. **Dispersing process**. Disponível em:

<http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/>. Acesso em: 20 jul. 2020.

HUMMEL, F. A.; THEN, T. Studies in lithium oxide systems: iv, note on effect of Li<sub>2</sub>O on sintering of TiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v.42, p.206-207, 1959.

JAIN, M. K.; BHATNAGAR, M. C.; SHARMA, G. L. Effect of Li<sup>+</sup> doping on ZrO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> humidity sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 55, P. 180-185, 1999.

KIM, Y.; JUNG, B.; LEE, H.; KIM, H.; LEE, K.; PARK, H. Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.141, n.2, p.441-446, 2009. doi:10.1016/j.snb.2009.07.007.

KIM, J.; CHO, J.-H.; LEE, H.-M.; HONG, S.-M. Capacitive humidity sensor based on carbon black/polyimide composites. **Sensors**, v.21, p.1974, 2021.

KULWICKI, B. M. Humidity sensors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 4, p. 697-708, 1991. Disponível em:

<https://doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb06911.x>

LAOBUTHEE, A.; WONGKASEMJIT, S.; TRAVERSA, E.; LAINE, R. M. "MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powders from oxide one pot synthesis (OOPS) process for ceramic humidity sensors, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 91-97, 2000.

LI, Z. et al. Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped TiO<sub>2</sub> electrospun nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 15, p. 5036–5037, 2008.

LIN, W.-D.; LIAO, C.-T.; CHANG, T.-C.; CHEN, S.-H.; WU, R.-J. Humidity sensing properties of novel graphene/TiO<sub>2</sub> composites by sol–gel process. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.209, p. 555-561, 2015.

LIN, W.-D.; LIN, Y.-C.; WU, R.-J.; CHAVALI, M. Gr/3D–ZnO Nanocomposites as humidity sensors with enhanced sensing response. **Polymers**, v.13, e1623, 2021.

LIU, M-Q.; WANG, C.; KIM, N-Y. High-sensitivity and low-hysteresis porous MIM-type capacitive humidity sensor using functional polymer mixed with TiO<sub>2</sub> microparticles. **Sensors**, v.17, p. 284, 2017.

LOKMAN, A.; AROF, H.; HARUN, S.W.; HARITH, Z.; RAFAIE, H.A.; NOR, R.M. Optical fiber relative humidity sensor based on inline mach-zehnder interferometer with ZnO nanowires coating. **IEEE Sensors Journal**, v.16, p.312–316, 2015.

MALLICK et al. Effect of BaTiO<sub>3</sub> on the sensing properties of PVDF composite-based capacitive humidity sensors. **Ceramics International**, v. 46, p. 2949-2953, 2020.

MENDES, P.C. **Estudo da confiabilidade de dados de umidade relativa por sensores de cerâmica porosa para o sistema brasileiro de coleta de dados ambientais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologias Espaciais / Gerenciamento de Sistemas Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, 2019.

**Mendes, J. P. Otimização de elementos sensores capacitivos de compósitos de cerâmicas porosas de zircônia-titânia para aplicação no monitoramento da umidade relativa do ar**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, 2019.

MORSY, M. et al. Design and implementation of humidity sensor based on carbon nitride modified with graphene quantum dots. **Scientific Report**, v.13, e2891, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29960-8>.

NONO, D. A.; FERNANDES, S. E.; NONO, M. C. A.; PIORINO, N. F.; MINEIRO, S. L. Comparative analysis of fracture toughness obtained by different techniques in alumina matrix - dispersed TZP zirconia composites. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 46-51, 2016.

OLIVEIRA, R. M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos**. 2010. 210 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2010. Disponível em: <http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP7W/37D8NTE>>. Acesso em: 20 mar. 2020.

OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; OLIVEIRA, G. S. A capacitive - type humidity sensor using porous ceramics for environmental monitoring. **Advanced Materials Research**, v. 975, p. 194-198, 2014.

ORTEGA, F. S. et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, p. 238 243, 1997.

PELINO, M.; CANTALINI, C.; FACCIO, M. Principles and applications of ceramic humidity sensors. **Active and Passive Electronic Components**, v. 16, p. 69-87, 1994.

PIRES, M. C.; NONO, M. C. A.; OLIVEIRA, R. M.; MINEIRO, S. L. Microstructure and humidity air sensitivity characterization of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> for applications as humidity sensor. In: I WORKSHOP EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA ESPACIAIS (I WETE), 2010, São José dos Campos, SP. **Anais...**: São José dos Campos, SP: INPE.

RICE, R. W. **Porosity of ceramics**. New York, USA: Marcel Dekker, 1998.

RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in desing. marcel dekker**, 2. ed. New York: [s. n.], 1992.

ROUQUEROL F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Adsorption by powders and porous solids**. [S.l.]: Academic Press, 1999. p.1-25.

SARRAF, H.; QIAN, Z.; ŠKARPOVÁ, L.; WANG, B.; HERBIG, R.; MARYŠKA, M.; ANVARI, B. Direct probing of dispersion quality of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles coated by polyelectrolyte at different concentrated suspensions. **Nanoscale Research Letters**, v.10, n.1, 2015. doi:10.1186/s11671-015-1157-z.

SHIMIZU, Y.; ARAI H.; SEIYAMA, T. Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors. **Sensors and Actuators**, v.7, p. 11-22, 1985.

SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; MINEIRO, S. L.; TELEGINSKI, V. Processamento e caracterização de filmes porosos de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> por dip coating para aplicação como sensores ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECiMat), 2016, Natal, RN. **Anais...** Natal, RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), 2016. p. 523-523.

SUBKI, A.S.R.A.; MAMAT, M.H.; MUSA, M.Z.; ABDULLAH, M.H.; BANU, I. B. S.; VASIMALAI, N.; AHMAD, M.K.; NAFARIZAL, N.; SURIANI, A.B.; MOHAMAD, A.; BIROWOSUTO, M.D.; RUSOP, M. Effects of varying the amount of reduced graphene oxide loading on the humidity sensing performance of zinc oxide/reduced graphene oxide nanocomposites on cellulose filter paper. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 926, 2022.

TRIPATHY, A.; PRAMANIK, S.; MANNA, A.; BHUYAN, S.; AZRIN SHAH, N.; RADZI, Z.; ABU, O. N. Design and development for capacitive humidity sensor applications of lead-free Ca, Mg, Fe, Ti-oxides-based electro-ceramics with improved sensing properties via physisorption. **Sensors** (Switzerland), v. 16, n. 7, 2016.

WANG, J.; SU, M-J; QI, J-Q; CHANG, L-Q. Sensitivity and complex impedance of nanometer zirconia thick film humidity sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 139, p.418-424, 2009.

WANG, J. et al. Humidity sensor based on LiCl-doped ZnO electrospun nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 141, p.404-409, 2009.

XU, L.; HU, Z.; FANG, C.; Li, J.; HONG, P.; JIANG, H.; GUO, D.; OUYANG, M. Anode state observation of polymer electrolyte membrane fuel cell based on unscented Kalman filter and relative humidity sensor before flooding. **Renewable Energy**, v. 168; p. 1294-1307, 2021.

ZHANG, D.; SUN, Y.; Li, P.; ZHANG, Y. Facile fabrication of MoS<sub>2</sub>-modified SnO<sub>2</sub> hybrid nanocomposite for ultrasensitive humidity sensing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.8, n.22, p.14142–14149, 2016.  
doi:10.1021/acsami.6b02206.

ZHIYAN M.; TENG F.; TONG Z. An overview: sensors for low humidity detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 376, 2023.

## **ANEXO A - TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS EM CONGRESSOS**

MENDES, C. P.; NONO, M. C. A.; MANEA, S.; NONO, D. A. Caracterização do elemento sensor de umidade de  $ZrO_2-TiO_2$  dopados com lítio. In: 13° Workshop de Engenharia e Tecnologia Espacial, 2022, SAO JOSE DOS CAMPOS. Artigos do 13° Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2022.

MENDES, C. P.; NONO, M. C. A.; MANEA, S.; NONO, D. A. Compósito cerâmico de  $ZrO_2-TiO_2$  dopados com lítio para uso como sensor de umidade relativa do ar. In: 13° Workshop de Engenharia e Tecnologia Espacial, 2022, SAO JOSE DOS CAMPOS. Artigos do 13° Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais.

CIRIACO, D. M.; MANEA, S.; NONO, D. A.; NONO, M. C. A.; MENDES, C. P. . Estudo da Cerâmica  $Al_2O_3+ZrO_2$  para Proteção contra Radiação Espacial. In: 13° Workshop de Engenharia e Tecnologia Espacial, 2022, SAO JOSE DOS CAMPOS. Artigos do 13° Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2022.

MENDES, C. P.; NONO, M. C. A.; MANEA, S.; NONO, D. A. Síntese e caracterização do compósito cerâmico poroso funcional de  $ZrO_2-TiO_2$  com adição de perclorato de lítio para uso como sensor de umidade relativa do ar. **Cerâmica**, 2024. No prelo.