MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/07.23.16.45-TDI

DESENVOLVIMENTO DE ELEMENTOS SENSORES DO TIPO CAPACITIVO COMPOSTO POR FILME DE CERÂMICA POROSA, COM ELETRODOS INTEGRADOS, PARA MONITORAMENTO DE UMIDADE DO AR

Silvelene Alessandra da Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Rodrigo de Matos Oliveira, aprovada em 26 de maio de 2015.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JT9CQB>

INPE
São José dos Campos
2015

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Gabinete do Diretor (GB)
Serviço de Informação e Documentação (SID)
Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/6921
Fax: (012) 3208-6919
E-mail: pubtc@sid.inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):
Presidente:
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Membros:
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)
Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)
Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)
Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)
Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)
Drª Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação
Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)
BIBLIOTECA DIGITAL:
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)
Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)
REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)
EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:
Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)
André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/07.23.16.45-TDI

DESENVOLVIMENTO DE ELEMENTOS SENSORES DO TIPO CAPACITIVO COMPOSTO POR FILME DE CERÂMICA POROSA, COM ELETRODOS INTEGRADOS, PARA MONITORAMENTO DE UMIDADE DO AR

Silvelene Alessandra da Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Rodrigo de Matos Oliveira, aprovada em 26 de maio de 2015.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JT9CQB>

INPE
São José dos Campos
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, Silvelene Alessandra da.

Si38d Desenvolvimento de elementos sensores do tipo capacitivo composto por filme de cerâmica porosa, com eletrodos integrados, para monitoramento de umidade do ar / Silvelene Alessandra da Silva. – São José dos Campos : INPE, 2015.

xxvi + 90 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/07.23.16.45-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientadores : Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Rodrigo de Matos Oliveira.

1. Elemento sensor. 2. Eletrodos integrados. 3. Sensor cerâmico capacitivo. 4. Filme cerâmico. 5. Umidade do ar. I.Título.

CDU 666.3-127

Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de ***Doutor(a)*** em

ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono

Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Rodrigo de Matos Oliveira

Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Chen Ying An

Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Francisco Piorino Neto

Membro da Banca / AMR/IAE/DCTA / SJCampos - SP

Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo

Convidado(a) / IPEN / São Paulo - SP

Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo

Convidado(a) / AMR/IAE/DCTA / SJCampos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

( ) maioria simples

(X) unanimidade

Título: ***" Desenvolvimento de elementos sensores do tipo capacitivo composto por filme de cerâmica porosa, com eletrodos integrados, para monitoramento de umidade do ar."***

Aluno (a): ***Silvelene Alessandra da Silva***

São José dos Campos, 26 de Maio de 2015

“Superação é ter a humildade de aprender com o passado, não se conformar com o presente e desafiar o futuro"

Hugo Bethlem

Dedico à memória de meu pai e a minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço a princípio a Deus, por todas as graças recebidas e pela consolação que me foi me dado nesses últimos anos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações, bem como ao Laboratório Associados de Sensores e Materiais (LAS), por ter disponibilizado a infraestrutura necessária para a execução desta Tese de Doutorado.

À Profa. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, por ter acreditado que eu teria capacidade de desenvolver um trabalho no seu grupo de pesquisa. Pelo seu trabalho como orientadora, por ter sido muitas vezes amiga e, sobretudo pela experiência profissional a qual tenho profunda admiração.

Ao Dr. Rodrigo de Matos Oliveira, pela orientação, discussões e contribuições valiosas nas caracterizações elétricas do sensor.

Ao Dr. Sergio Luiz Mineiro, pelas discussões importantes para o meu desenvolvimento profissional, bem como suas contribuições valiosas, no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa e desenvolvimento de processo de fabricação e caracterização de cerâmicas avançadas para uso aeroespacial e monitoramento ambiental (TECAMB).

Aminha família por sempre acreditar e me apoiar em meus desafios. E a todas as pessoas que me ajudaram a vencer mais esta etapa da minha vida.

RESUMO

O processo da mudança climática, que vem se agravando nas últimas décadas tem exigido cada vez mais esforços no desenvolvimento de sensores para o monitoramento de umidade do solo e do ar, exigindo cada vez mais estudos e pesquisas de novos materiais para serem aplicados como elementos sensores mais confiáveis, versáteis e de menor custo/benefício. No Brasil, além das condições climáticas típicas de um país tropical existe também uma maior incidência de radiações ionizantes provenientes dos raios cósmicos devido a Anomalia Magnética do Atlântico Sul (AMAS). Os elementos sensores cerâmicos atendem a estes requisitos além de apresentar maior inércia química e melhor resistência mecânica do que os poliméricos. Neste trabalho, é proposta a pesquisa e o desenvolvimento de elementos sensores na forma de filmes de cerâmica porosas com eletrodos metálicos interdigitados, que serão utilizados no monitoramento de umidade relativa do ar. Para isso, pretende-se focar no processamento, na deposição dos filmes no substrato, na caracterização dos filmes, na deposição dos eletrodos metálicos e nas caracterizações elétricas. Os substratos de Al_2O_3 α foram obtidos por compactação do pó por prensagem uniaxial e sinterizados na temperatura de 1600 °C. Foram realizadas as identificações das fases cristalinas pela técnica de difratometria de raios X (DRX), as análises das características morfológicas e das microestruturas dos pós e das cerâmicas sinterizadas foram feitas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a densidade foi obtida pela técnica de Arquimedes. Os filmes cerâmicos foram preparados com pós comerciais de ZrO_2 e de TiO_2 na proporção de 1:1 em massa, as suspensões em álcool etílico foram preparadas com 10, 12,5, e 15 % (em massa) de sólidos (mistura dos pós de ZrO_2 e de TiO_2) defloculados com PABA (ácido 4-amino benzóico) de acordo com parâmetros de processo obtidos experimentalmente. Estas suspensões foram utilizadas para a obtenção de filmes depositados no substrato via *dip coating*. Os filmes cerâmicos foram secos e sinterizados em 1200 ºC, por 2 horas. Nos filmes sinterizados foram realizadas as identificações das fases cristalinas por DRX, as análises das características morfológicas e das microestruturas dos filmes sinterizados por MEV, as análises químicas pela técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX). Para a deposição dos eletrodos de ouro foram confeccionados máscaras mecânicas e os eletrodos interdigitados foram obtidos pela técnica de deposição física de fase vapor com evaporação por feixe de elétrons (EB-PVD). As caracterizações elétricas foram feitas em uma câmara climática, e os valores de capacitância medidos por uma ponte RLC, em função de quantidades crescentes e decrescentes de umidade relativa ambiente, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55º C. O resultado mais significante deste trabalho foi o aumento nos valores da capacitância medida para todos os elementos sensores na forma de filmes porosos com eletrodos incorporados, que foram relacionadas ao arranjo dos eletrodos como capacitores em paralelo. Os elementos sensores com 12,5, e 15 % de sólidos apresentaram maiores variações de capacitância com a umidade relativa, menores histereses e maior estabilidade com a temperatura. As análises dos resultados indicaram que os elementos sensores capacitivos de filme de cerâmica porosa de ZrO_2-TiO_2 desenvolvidos neste trabalho, são muito promissores quanto ao potencial de utilização no monitoramento da umidade do ar.

DEVELOPMENT OF SENSOR ELEMENTS OF CAPACITIVE TYPE COMPOSED BY POROUS CERAMIC FILM WITH INTEGRATED ELECTRODES FOR AIR MOISTURE MONITORING

ABSTRACT

The process of climate change, which has been aggravating in recent decades have required more and more efforts in the development of sensors for monitoring soil moisture and air, demanding ever more studies and research of new materials to be applied as sensing elements more reliable, versatile and less cost-benefit. In Brazil, besides the typical climatic conditions of a tropical country there is also a higher incidence of ionizing radiation from cosmic rays due to South Atlantic Magnetic Anomaly (AMAS). The ceramic sensing elements satisfy this requirement in addition to presenting greater chemical inertness and better mechanical strength than the polymeric. In this work, it is proposed the research and the development of sensing elements in the form of ceramic porous films with interdigitated metallic electrodes that will be used in monitoring of relative humidity of the air. For this, you want to focus on processing, in deposition of films on the substrate, in the characterization of the films, in the deposition of metal electrodes and in electrical characterizations. The Al_2O_3 substrates were obtained by compacting the powder and uniaxial pressing and sintered at temperature of 1600° C. For the identification of crystalline phases was used the technique of x-ray diffractometry (XRD), the analysis of morphological characteristics and microstructures of sintered ceramics and powders were made by scanning electron microscopy (SEM) and the density was obtained by the technique of Archimedes. Ceramic films were prepared with powdered TiO_2 and ZrO_2 commercials in proportion of 1:1 by mass, the suspensions in ethyl alcohol were prepared with 10, 12.5, and 15 % (by mass) of solids (mixture of powders of TiO_2 and ZrO_2) deflocculated with PABA (4-amino benzoic acid) in accordance with process parameters obtained experimentally. These suspensions were used to obtain films deposited on the substrate via dip coating. The ceramic films were dried and sintered at 1200 °C for 2 hours. In the sintered films were performed identifications of crystalline phases by XRD, the analysis of morphology and microstructure of the sintered films by SEM, and the chemical analysis by spectroscopy energy dispersive X-ray (EDX). For the deposition of gold electrodes were made mechanical masks and interdigitated electrodes were obtained by the technique of physical deposition vapor phase with electron beam evaporation (EB-PVD). The electrical characterizations were made in a climate chamber, in function of increasing and decreasing amount function of enclosed humidity, and capacitance values measured by a RLC bridge, at temperatures of 25, 35, 45 and 55 °C. The most significant result of this work was the increase in the values of capacitance measured for all sensing elements in the form of porous films with embedded electrodes, which were related to the arrangement of the electrodes as capacitors in parallel. The sensing elements with 12.5 and 15 of solids larger capacitance variations submitted with the relative humidity, the less hysteresis and more stable with temperature. The analysis of the results indicated that the elements capacitive sensors of porous ceramic film ZrO_2-TiO_2 developed in this work are very promising as to the potential for use in monitoring the air humidity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - a) Posicionamento do Brasil nas zonas climáticas da Terra e b) detalhamento relacionando aos Estados. 2
Figura 1.2 - Campo magnético total para o ano de 2000. O triângulo vermelho destaca o centro da AMAS para esse período. 3
Figura 2.1 - Representação esquemática de sinais de diferentes domínios que podem ser convertidos dentro de um sensor. 7
Figura 2.2 - Representação da umidade relativa do ar característica das diversas regiões do Brasil. 13
Figura 2.3 - Configuração do sensor de umidade capacitivo de placas paralelas. 16
Figura 2.4 – Representação de um capacitor coplanar e as linhas de campo elétrico. 17
Figura 2.5 - Configuração do sensor de umidade capacitivo do tipo filme cerâmico poroso e eletrodos interdigitados. 18
Figura 2.6 – Representação esquemática dos diferentes tipos de poros: (a) fechados ou isolados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade na superfície. 20
Figura 2.7 – Mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos. 21
Figura 2.8 - Representação esquemática das etapas de deposição de filmes por dip coating. 23
Figura 2.9 - Representação esquemática dos tipos de estabilização para prevenir a aglomeração das partículas em suspensões. 24
Figura 2.10 - Representação esquemática da estabilização ocasionada pelo uso de defloculante para prevenir a aglomeração das suspensões. 25
Figura 2.11 - Representação da metodologia aplicada para determinação do ponto de concentração ideal de defloculante. 26
Figura 2.12 – Modelo de Isaac Newton para definir a viscosidade (η): relação de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento (γ) e a tensão externa aplicada sobre as lâminas denominada de tensão de cisalhamento (τ). 27
Figura 2.13 – Comportamento básico dos fluidos: (1a) fluido newtoniano, o demais são fluidos não-newtonianos divididos em comportamento independentes do tempo (2a) pseudoplástico, (3a) dilatante e os dependentes do tempo (4b) tixotropia, (5b) reopexia. 28
Figura 3.1 - Monômero do ácido 4-amino benzóico 33
Figura 3.2 – Fluxograma mostrando as etapas de obtenção do substrato de alumina 34
Figura 3.3 – Fluxograma mostrando as etapas de processamento da mistura de ZrO_2-TiO_2. 35
Figura 3.4 – Viscosímetro da marca Brookfield, modelo LV D-II + PRO. 36
Figura 3.5 – *Dip coater* da marca Construmaq alocado no TECAMB/LAS/INPE. 37
Figura 3.6 – Fluxograma mostrando as etapas de obtenção dos filmes de ZrO_2-TiO_2 nas proporções de 10, 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos. 38
Figura 3.7 – Desenho com as dimensões do sensor e dos eletrodos desenvolvidos neste trabalho. 39
Figura 3.8 – Secção transversal do sensor de umidade capacitivo com filme cerâmico poroso e eletrodos interdigitados. 39
Figura 3.9 – Foto da evaporadora por feixe de elétrons onde foi realizada a deposição dos eletrodos dos elementos sensores desenvolvidos. 40

Figura 3.10 – Fotos da câmara climática conectada a uma ponte RCL utilizadas para as medições de capacitância dos elementos sensores em função da umidade do ar e da temperatura ambiente. 41
Figura 3.11 - Diagrama esquemático do sistema de caracterização elétrica dos sensores de umidade desenvolvidos neste trabalho. 42
Figura 4.1 - Difratogramas de raios X do pó de ZrO_2 com estrutura cristalina monoclínica. 43
Figura 4.2 - Difratogramas de raios X dos pós de TiO_2 com estrutura cristalina do anatásio. 44
Figura 4.3 - Difratogramas de raios X dos pós de ZrO_2 e de TiO_2 e da mistura de pós ZrO_2 e TiO_2. 44
Figura 4.4 - Imagens obtidas por MEV do pó de ZrO_2. 45
Figura 4.5 - Imagens obtidas por MEV do pó de TiO_2. 46
Figura 4.6 – Imagens, obtidas por MEV da mistura de pós ZrO_2-TiO_2 na proporção de 1:1 em massa. 46
Figura 4.7 – As imagens mostram: a) os substratos sinterizados e b) um substrato individual sinterizado. 47
Figura 4.8 – Difratograma de raios X do substrato de Al_2O_3 sinterizado. 47
Figura 4.9 – Imagens obtidas por MEV das superfícies do substrato sinterizado na temperatura de 1600 °C, sendo: (a) superfície e de (b)fratura. 48
Figura 4.10 – Curvas de viscosidade pela variação crescente (curva 1) e decrescente (curva 2) da taxa de cisalhamento das soluções de ZrO_2 e TiO_2. 50
Figura 4.11 - Curva ideal de defloculação das suspensões com 10, 12,5 e 15 % (em massa) da mistura dos pós de ZrO_2-TiO_2. 52
Figura 4.12 - Curvas de viscosidade em função da velocidade de rotação para a suspensão com 10 % (em massa) de sólidos da mistura de pós de ZrO_2 -TiO_2. 53
Figura 4.13 - Curvas de viscosidade em função da velocidade de rotação para a suspensão com 12,5 % (em massa) de sólidos da mistura de pós de ZrO_2 -TiO_2. 53
Figura 4.14 - Curvas de viscosidade em função da velocidade de rotação para a suspensão com 15 % (em massa) de sólidos da mistura de pós de ZrO_2 -TiO_2. 54
Figura 4.15 - Difratogramas de raios X dos filmes de: 10, 12,5 e 15 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2, sinterizados na temperatura de 1200 ºC. 55
Figura 4.16 - Imagens obtidas por MEV das superfícies dos filmes de: (a) 10, (b) 12,5 e (c) 15 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2. 56
Figura 4.17 – Análise de imagem pela plataforma Image J, (a) negativo da imagem, (b) histogramas do número de poros da superfície do filme com 10 % (em massa) de sólidos de ZrO_2 e TiO_2. 57
Figura 4.18 - Análise de imagem pela plataforma Image J, (a) negativo da imagem, (b) histogramas do número de poros da superfície do filme com 12,5 % (em massa) de sólidos de ZrO_2 e TiO_2. 58
Figura 4.19 - Análise de imagem pela plataforma Image J, (a) negativo da imagem, (b) histogramas do número de poros da superfície do filme com 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2 e TiO_2. 59
Figura 4.20 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal dos filmes sinterizados com: a) 10, b) 12,5 e c) 15 % (em massa) de sólidos. 60
Figura 4.21 - Espectros obtidos por EDX das superfícies dos filmes de ZrO_2-TiO_2 com: a)10, b) 12,5 e c) 15 % (em massa) de sólidos. 61
Figura 4.22 - Mapeamento por linha (EDX) das seções transversais do filme/substrato (a) 10, (b) 12,5 e (c) 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 63

Figura 4.23 - As imagens mostram: a) máscara mecânica utilizada e b) elementos sensores cerâmicos, com os eletrodos de ouro depositados sobre os filmes porosos de ZrO_2-TiO_2. 64
Figura 4.24 - Imagens obtidas por MEV das superfícies dos eletrodos de ouro depositados sobre a superfícies dos filmes de (a) 10, (b) 12,5 e (c) 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 65
Figura 4.25 - Gráfico da capacitância em função da umidade relativa nas temperaturas ambiente de 25, 35, 45 e 55 °C dos elementos sensores com 10 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2. 68
Figura 4.26 - Gráfico da capacitância em função da umidade relativa nas temperaturas ambiente de 25, 35, 45 e 55 °C dos elementos sensores com 12,5 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2. 68
Figura 4.27 - Gráfico da capacitância em função da umidade relativa (%) nas temperaturas ambiente de 25, 35, 45 e 55 °C dos elementos sensores com 15 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2. 69
Figura 4.28 - Gráfico da capacitância em função da umidade relativa (%) nas temperaturas ambiente de 25, 35 e 45 °C dos elementos sensores de ZrO_2-TiO_2 (1:1 em massa) das pastilhas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 ºC. 70
Figura 4.29 - Imagens obtidas por MEV da pastilha de cerâmica de ZrO_2-TiO_2 (1:1 em massa) sinterizada na temperatura de 1100 ^oC: a) superfície da pastilha e b) superfície de fratura. 71
Figura 4.30 - Curva de distribuição de tamanhos de poros em função do volume de poros das pastilhas cerâmicas de ZrO_2-TiO_2 (1:1 em massa) sinterizadas na temperaturas 1100 ^oC, obtida pela combinação das técnicas de porosimetria de mercúrio e B.E.T. 71
Figura 4.31 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 25 °C, para o elemento sensor fabricado com 10 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 73
Figura 4.32 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 35 °C, para o elemento sensor fabricado com 10 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 73
Figura 4.33 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 45 °C, para o elemento sensor fabricado com 10 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 74
Figura 4.34 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 55 °C, para o elemento sensor fabricado com 10 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 74
Figura 4.35 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 25 °C, para o elemento sensor fabricado com 12,5 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 75
Figura 4.36 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 35 °C, para o elemento sensor fabricado com 12,5 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 75

Figura 4.37 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 45 °C, para o elemento sensor fabricado com 12,5 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 76
Figura 4.38 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 55 °C, para o elemento sensor fabricado com 12,5 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 76
Figura 4.39 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 25 °C, para o elemento sensor fabricado com 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 77
Figura 4.40 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 35 °C, para o elemento sensor fabricado com 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 77
Figura 4.41 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 45 °C, para o elemento sensor fabricado com 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 78
Figura 4.42 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 55 °C, para o elemento sensor fabricado com 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2. 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais aplicações de sensores de umidade, com faixas de temperaturas e de umidade relativa de operação. 10
Tabela 2.2 – Composição química característica do ar. 11
Tabela 2.3 - Composição dos sensores cerâmicos e principais aplicações. 14
Tabela 3.1 – Composição química do pó de Al_2O_3. 31
Tabela 3.2 – Composição química do pó de ZrO_2 comercial. 32
Tabela 3.3 –Composição química do pó de TiO_2 comercial. 32
Tabela 3.4 - Propriedades química do PABA utilizada neste trabalho 33
Tabela 4.1 – Valores da densidade e porosidade dos substratos de Al_2O_3 sinterizados. 49
Tabela 4.2 - Valores de porosidade obtidos por análise usando a plataforma Image J. 59
Tabela 4.3 - Valores da composição química obtidos por EDX de ZrO_2 e de TiO_2 nos filmes cerâmicos sinterizados. 62

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
C	Capacitância
Cp	Centipoise
d	Distância
dv/dx	Gradiente de velocidade
l	Comprimento
mPa	Mili Pascal
PABA	Ácido 4-amino benzóico
rpm	Rotação por minuto
s	Segundo
um	Micrometro
ε_o	Permissividade
ε_r	Permissividade relativa
η	Viscosidade
τ	Tensão de cisalhamento
γ	Taxa de deformação
w	Largura
Al_2O_3	Alumina ou óxido de alumínio
ZrO_2	Zircônia ou óxido de zircônio
TiO_2	Titânia ou óxido de titânio

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMAS	Anomalia Geomagnética do Atlântico Sul
CID	Concentração ideal de defloculante
CCST	Centro de Ciência do Sistema Terrestre
CTE	Coordenação dos Laboratórios Associados
DRX	Difratometria de raios X
EDX	Espectroscopia por espalhamento de raios X
EB-PVD	Deposição física via fase vapor com vaporização por feixe de elétrons
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
PCD	Plataforma de coleta de dados ambientais
SAMA	*South Atlantic Magnetic Anomaly*
SI	Sistema Internacional de Unidades
TECAMB	Micro e Nanotecnologias em Cerâmicas e Compósitos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO: JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS 1
2. MONITORAMENTO DE UMIDADE AMBIENTE E SENSORES CERÂMICOS 7
2.1. Sensores 7
2.1.1. Características fundamentais de um sensor e aplicações.....8
2.2. Sensores de umidade ambiente.....10
2.2.1. Composição química, pressão de vapor e umidade relativa do ar.....11
2.3. Sensores cerâmicos.....13
2.4. Sensores cerâmicos de umidade 14
2.4.1. Sensor de umidade capacitivo com placas paralelas 15
2.4.2. Sensores de umidade capacitivos com eletrodos interdigitados.....16
2.5. Cerâmicas porosas 18
2.6. Mecanismo da adsorção da água em superfícies cerâmicas 20
2.7. Sensores do tipo filmes.....21
2.7.1. Deposição de filmes cerâmicos por *dip coating* 22
2.8. Suspensões cerâmicas e reologia de partículas.....23
2.8.1. Mecanismos de estabilização de suspensões 23
2.8.1.1. Defloculante.....25
2.8.2. Propriedades reológicas.....26
2.8.2.1. Comportamento independente do tempo 29
2.8.2.2. Comportamento dependente do tempo 29
3. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 31
3.1 Materiais utilizados 31
3.1.1 Alumina (Al_2O_3).....31
3.1.2 Zircônia (ZrO_2).....31
3.1.3 Titânia (TiO_2) 32
3.1.4 Defloculante PABA (ácido 4-amino benzóico).....32
3.1.5 Álcool isopropílico 33
3.2 Procedimento Experimental 33
3.2.1 Obtenção do substrato de alumina.....33
3.2.2 Limpeza dos substratos.....35
3.2.3 Mistura dos pós de ZrO_2-TiO_2.....35
3.2.4 Solução de defloculante PABA 36
3.2.5 Obtenção do filme de ZrO_2-TiO_2 com 10, 12,5 e 15 % em sólidos de massa 36
3.2.5.1 Preparação da suspensão de ZrO_2-TiO_2 com 10, 12,5 e 15 % em sólidos 37
3.2.6 Deposição do filme de ZrO_2-TiO_2 pela técnica *dip coating* 37
3.2.7 Confecção da máscara mecânica 38
3.2.8 Deposição dos eletrodos de ouro pela técnica de EB-PVD deposição física evaporação por feixe de elétrons (*electron beam-physical vapor deposition* -EB-PVD).....39
3.2.9 Caracterização elétrica dos elementos sensores 41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 43
4.1. Características dos pós precursores dos filmes cerâmicos 43
4.1.1. Fases cristalinas dos pós de ZrO_2 e de TiO_2 e da mistura de ZrO_2 eTiO_2 43
4.1.2. Morfologia dos pós de ZrO_2 e de TiO_2 e da mistura de ZrO_2 e TiO_2 45
4.2. Características do substrato de Al_2O_3 sinterizado.....46

4.2.1. Fases cristalinas presentes no substrato de Al_2O_3 sinterizado 47
4.2.2. Característica da microestrutura do substrato de Al_2O_3 sinterizado 48
4.2.3. Densidade relativa dos substratos 48
4.3. Processamento dos filmes cerâmicos de ZrO_2-TiO_2 49
4.3.1. Viscosidade e comportamento reológico da ZrO_2 e da TiO_2 50
4.3.2 Concentração ideal de defloculação 51
4.3.3. Medições da viscosidade das suspensões de sólidos 52
4.3.4. Fases cristalinas presentes no filme de ZrO_2-TiO_2 sinterizado 54
4.3.5 Características da microestrutura do filme de ZrO_2-TiO_2 sinterizado 55
4.3.6 Características da microestrutura do eletrodo depositado sobre o filme de ZrO_2-TiO_2 64
4.4. Caracterização elétrica dos elementos sensores cerâmicos com os eletrodos interdigitados 66
4.4.1. Comportamento dos elementos sensores cerâmicos em relação à adsorção de umidade 66
4.4.2 Comportamento elétrico dos elementos sensores cerâmicos de umidade em função da variação da temperatura ambiente 66
4.4.3. Comportamento elétrico dos elementos sensores cerâmicos em relação à adsorção e dessorção da umidade 72
5. CONCLUSÕES 79
6. SUGESTÕES PARA INVESTIGAÇÕES FUTURAS 81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 83

1. INTRODUÇÃO: JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Os sensores de umidade têm sido desenvolvidos para uma variedade enorme de aplicações nas indústrias de sistemas de climatização de ambientes, secadores, micro-ondas, automobilística, têxtil, alimentícia, eletrônica, como também na automação da produção agrícola e no monitoramento ambiental [1-11].

No Brasil, o desenvolvimento de tecnologias espaciais e o aprimoramento do monitoramento ambiental vêm sendo duas das principais missões do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). É de importância fundamental para o Instituto desenvolver formas de disponibilizar benefícios para a sociedade, como a utilização de satélites para a previsão do tempo e o monitoramento dos ambientes terrestres. Estas atividades conduzem a uma evolução em diversas áreas tecnológicas, abrindo novas fronteiras para a pesquisa e contribuindo para o desenvolvimento de novas tecnologias e de novos materiais no Brasil.

O processo da mudança climática, que vem se agravando nas últimas décadas em todo o planeta, tem exigido cada vez mais esforços no desenvolvimento de sensores ambientais mais confiáveis, versáteis e de custo menor. Neste sentido, a busca por novos materiais e novas metodologias, o estudo de modelamento de sensores e o desenvolvimento de novas técnicas de medições e de processamento de sinais têm norteado os avanços na área em muitos países [12].

O desenvolvimento de sensores de monitoramento de umidade, tanto do ar quanto do solo, é de grande importância para o Brasil, tanto para o monitoramento ambiental (clima e tempo) quanto no controle de irrigação na agricultura e previsão de desastres ambientais como deslizamentos de encostas [13].

Devido à grande extensão territorial do Brasil, englobando as regiões temperada, semitropical e tropical, o país apresenta domínios climáticos diferentes. Por isso, são verificados no país desde climas úmidos quentes, provenientes das massas equatoriais, encontrados na região Amazônica, até climas semiáridos, próprios do sertão nordestino, como também clima úmido e frio na região sul do país [12-13]. Devido a tais características faz-se necessário o desenvolvimento de sensores de umidade personalizados para cada região do país. O monitoramento das regiões temperadas e tropicais é uma necessidade do país, o que torna extremamente importante o desenvolvimento de tecnologias brasileiras para este propósito [13].

Existem muitos tipos de sensores disponíveis no mercado, todos importados, que não atendem de forma satisfatória às necessidades específicas do país, uma vez que são projetados para operarem em condições ambientais diferentes daquelas presentes no território brasileiro [13]. Além disto, os sensores são poliméricos e estão sujeitos à degradação sob a incidência radiação cósmica ionizante [14-16]. O Brasil, além de possuir a maior parte de seu território localizado na região tropical (Figura 1.1), ainda está localizado na região de maior intensidade da Anomalia Geomagnética do Atlântico Sul - AMAS (*South Atlantic Magnetic Anomaly* - SAMA) (Figura 1.2) [17-20].

a) **b)**

Figura 1.1 - a) Posicionamento do Brasil nas zonas climáticas da Terra e b) detalhamento relacionando aos Estados.
Fonte: adaptada de [19]

Figura 1.2 - Campo magnético total para o ano de 2000. O triângulo vermelho destaca o centro da AMAS para esse período.
Fonte: [20]

A AMAS é resultado da depressão do campo magnético terrestre e permite que partículas carregadas e radiações cheguem nesta região da superfície do planeta. Assim sendo, as condições ambientais brasileiras são únicas, o que leva a requisitos diferentes de outros países para os sensores de umidade tanto de solo quanto do ar [12-13].

A utilização de sensores para aplicações ambientais, desenvolvidos com tecnologias nacionais, é uma das grandes necessidades identificadas pelo INPE, principalmente, para uso nas Plataformas de Coleta de Dados Ambientais (PCDs) instaladas em território brasileiro, cujos dados são transmitidos via satélite. Além disso, no INPE, vários projetos nas áreas de sensoriamento remoto e de monitoramento de mudanças climáticas, em desenvolvimento no Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CCST) e na Divisão de Sensoriamento Remoto (DSR), respectivamente, necessitam de sensores confiáveis e desenvolvidos para atender as condições climáticas específicas do país [21]. A grande extensão territorial brasileira, com vastas regiões de acesso difícil para manutenção das PCDs destas regiões e a incidência maior de radiação ionizante, tornam necessária a utilização sensores ambientais que apresentem uma vida útil grande [13].

Os sensores ambientais de umidade do ar são compostos, principalmente, pelo elemento sensor, responsável pela interação com o meio ambiente, e pelo sistema de aquisição de dados [3-5]. Para isso, o elemento sensor precisa apresentar sensitividade em uma ampla faixa de umidade e de temperatura ambiente, estabilidade nos ciclos térmico e de tempo, estabilidade na exposição a diversos produtos químicos e resistência mecânica [1-16]. Os elementos sensores, confeccionados a partir de

materiais cerâmicos, atendem muito bem a estas especificações, quando comparados aos sensores poliméricos [2,5,7,13]. Nas cerâmicas porosas, as moléculas de água são adsorvidas quimicamente nas superfícies dos poros, formando uma camada condutora de íons que poder ser quantificada [3,5]. Portanto, este tipo de elemento sensor apresenta um enorme potencial no monitoramento de umidade ambiente, inclusive com a possibilidade de utilizar a tecnologia de coleta de dados via satélite [13,22]. Soma-se a isto o fato do Brasil ser um grande fornecedor mundial de matérias-primas de excelente qualidade para a fabricação de sensores cerâmicos [13].

Existe uma grande variedade de sensores de umidade disponíveis no mercado, porém todos apresentam limitações, principalmente em suas faixas de operação (umidade relativa e/ou temperatura), métodos de calibração, resistência em ambientes hostis e custos. No entanto, os elementos sensores confeccionados com materiais cerâmicos superam estas limitações quando comparados aos poliméricos [5-16]. Os sensores poliméricos são muito mais baratos do que os cerâmicos, porém para uso nas condições do território brasileiro, à vida curta e a dificuldades de acesso para manutenção, tornam viável o desenvolvimento de sensores cerâmicos para monitoramento de umidade de solos e do ar [13]. Estes sensores devem considerar o aproveitamento dos sistemas de coleta de dados atualmente utilizados.

O Grupo de Pesquisa em Micro e Nanotecnologias Espaciais e Ambientais (TECAMB), que integra o Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), vem atuando na pesquisa e no desenvolvimento de sensores e de sistemas sensores de parâmetros ambientais. Nos últimos quinze anos tem-se dada ênfase para o desenvolvimento de sensores de umidade de cerâmicas porosas de ZrO_2-TiO_2 pela sua grande importância no monitoramento ambiental (do ar e de solos) [13,22-30].

A experiência adquirida no TECAMB-LAS-INPE na pesquisa e desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de umidade do ar e do solo, na forma de monólitos [13, 22-30], incentivou a investigação sobre o processamento e caracterização de elementos sensores na forma de filmes de cerâmicas porosas com eletrodos metálicos incorporados, a partir de 2010. Além de adquirir conhecimentos, a outra motivação desta investigação foi a obtenção de um elemento sensor capaz de substituir, sem grandes alterações na eletrônica, os atuais elementos

sensores poliméricos nos sistemas de aquisição de dados comerciais (data loggers) com termopares acoplados.

A proposta deste trabalho, portanto, é desenvolver um elemento sensor do tipo capacitivo, composto por um filme de cerâmica porosa com eletrodos integrados, para o monitoramento da umidade do ar em função da temperatura ambiente. Este filme cerâmico será confeccionado a partir da mistura de pós precursores comerciais de ZrO_2 e de TiO_2, com composição 1:1 em massa, depositado por *dip-coating* em substrato denso de Al_2O_3 (deposição por imersão em suspensões de sólidos em meio líquido). Os eletrodos metálicos integrados serão depositados na superfície do filme cerâmico da cerâmica porosa por *electron beam physical vapor deposition* - EB-PVD (deposição física via fase vapor com vaporização por feixe de elétrons).

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de elementos sensores cerâmicos capacitivos de ZrO_2-TiO_2, do tipo filme poroso, e a medição de sua capacidade de absorção/desorção de umidade em função da temperatura. Serão utilizadas técnicas de processamento convencionais e simples, visando obter elementos sensores atrativos para uma futura inovação tecnológica.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

i) Determinação das dimensões adequadas do substrato, do filme e dos eletrodos para a confecção dos elementos sensores de umidade do ar;

ii) Determinação dos parâmetros de deposição do filme poroso (TiO_2 - ZrO_2) no substrato denso (Al_2O_3) por *dip-coating* e demais parâmetros de processamento;

iii) Integração do eletrodo metálico no filme cerâmico usando deposição por EB-PVD (*Electron Beam physical vapor deposition)* e

iv) Caracterizações elétricas do elemento sensor cerâmico em relação à sensitividade, à umidade relativa, em diferentes temperaturas ambiente.

2. MONITORAMENTO DE UMIDADE AMBIENTE E SENSORES CERÂMICOS

2.1. Sensores

O desenvolvimento de sensores e as suas aplicações trouxe como consequências inúmeras vantagens e comodidades para a vida moderna, pois podem ser utilizados em diversas situações, seja para facilitar procedimentos da vida cotidiana ou para controlar processos industriais, monitorar condições climáticas e ambientais.[3-4,31-36].

O sensor pode ser considerado como um tipo de transdutor. O transdutor é um componente que transforma um tipo de energia em outro. Então, pode-se definir que sensores são dispositivos capazes de converter uma forma de energia do ambiente, sendo ela um parâmetro físico ou químico, em um sinal elétrico e que pode ser mensurado como: umidade, temperatura, pressão, posição, velocidade, aceleração, etc. Em outras palavras, pode se dizer que o sensor converte um sinal de domínio, podendo ser: radiante, químico, mecânico, magnético e térmico, em um sinal elétrico, conforme representado na Figura 2.1 [13,31-36].

Figura 2.1 - Representação esquemática de sinais de diferentes domínios que podem ser convertidos dentro de um sensor.
Fonte: adaptada [13]

Existe uma imensa variedade de sensores eletrônicos e, normalmente, são classificados de acordo com alguns critérios, como de alimentação e de sinal de saída. Os critérios de alimentação podem ser classificados em: i) ativos, em que utilizam a alimentação derivada de uma fonte auxiliar ou ii) passivos, quando não consomem energia e a potência para a saída vem da entrada. Os critérios de sinal de saída podem ser divididos basicamente em dois tipos: sensores digitais e sensores analógicos. Os

sensores digitais baseiam-se em níveis de tensão que podem ser descritos como alto ou baixo, ou simplesmente 1 e 0. Ou seja, esses sensores utilizam lógica binária, que é a base do funcionamento dos sistemas digitais. Os sensores analógicos são dispositivos mais comuns, onde os valores possíveis são teoricamente infinitos, e, para cada nível da condição medida, haverá um nível de tensão correspondente [31-36].

Sensores analógicos nem sempre tem as características elétricas necessárias para serem utilizados em sistemas de controle. Normalmente, o sinal de saída deve ser manipulado antes da sua leitura no sistema de controle. Esta manipulação geralmente é realizada através de um condicionador de sinais e passa por várias etapas como: amplificador e filtro para que estes sinais alcancem níveis de tensão adequados, com uma boa relação sinal/ruído e distorção harmônica mínima [31-36].

2.1.1. Características fundamentais de um sensor e aplicações

Os sensores podem ser utilizados em uma gama infinita de projetos, a sua utilização possibilita que circuitos eletrônicos tenham contato com o ambiente em que se encontram e realizem ações de acordo com determinadas informações provenientes dos sensores. Mas é fundamental o conhecimento das principais características de um sensor, já que deve ser levado em consideração o uso conforme a sua aplicação.

As principais características desejáveis para um sensor são [3, 4, 31-36]:

- **Sensibilidade** – É definida como a variação do sinal de entrada necessária para produzir uma variação padronizada na saída.
- **Linearidade** – O sinal de saída deverá ser diretamente proporcional ao sinal de entrada, ou seja, se o sensor for ideal, o gráfico obtido é uma reta, indicando que o sensor é linear.
- **Tempo de resposta** – É definido pela velocidade com que a resposta é dada pelo sensor referente ao sinal medido. O ideal é uma resposta instantânea, pois, se for lenta irá prejudicar a eficiência do sistema de controle.
- **Faixa** (*range*) – É o intervalo entre o valor máximo e mínimo em que o sensor foi projetado para operar, sem causar imprecisão na leitura ou resultar na destruição do sensor.
- **Histerese** – É a característica de um sensor que é capaz de repetir na direção oposta os mesmos dados obtidos numa direção. É a distância entre o ponto de ativação e desativação.

- **Repetibilidade** – É definida pela capacidade do sensor em repetir uma medição, quando colocado novamente no mesmo ambiente.
- **Precisão** – É o grau de reprodutibilidade de uma medição, em que a precisão é medida como uma relação entre o menor desvio de um valor representado pelo sensor em relação ao valor ideal.

Os elementos sensores de umidade têm sido pesquisados para serem aplicados em diversas áreas, que vão desde indústrias têxteis, automobilísticas, eletrônica, automação, alimentícias, área médica, sistemas de climatização de ambientes, bem como no monitoramento ambiental, conforme apresentados na Tabela 2.1 [1-8,13,31-32].

Tabela 2.1 - Principais aplicações de sensores de umidade, com faixas de temperaturas e de umidade relativa de operação.

INDÚSTRIAS	ÁREAS DE APLICAÇÃO	TEMPERATURA (ºC)	UMIDADE RELATIVA (% UR)
Eletrodomésticos	Ar condicionado	5 - 40	40 - 70
	Secadora de roupa	80	0 - 40
	Fornos de micro-ondas	5 - 100	0 - 100
Automobilística	Linha de montagem do motor	17 - 25	40 - 55
Médica	Produtos biológicos e farmacêuticos	20 - 25	20 - 65
	Equipamento respiratório	20 - 30	80 - 100
	Esterilizadores e Incubadoras	10 - 30	50 - 80
Agricultura	Estufa, umidade do ar e solos	5 - 40	0 - 100
	Estocagem de cereais e carnes	15 - 20	0 - 45
Agricultura	Estufa, umidade do ar e solos	5 - 40	0 - 100
	Estocagem de cereais e carnes	15 - 20	0 - 45
Indústria	Controle de umidade para secadores	50 - 500	0 - 100
	Umidificadores para a indústria papel, têxteis e eletrônica	10 - 30	50 - 100
	Pós cerâmicos na dessecação tijolo	5 - 100	0 - 50
Alimentação	Alimentos secos	50 - 100	0 – 50
	Armazenamento de fruta e açúcar	-1 - 25	0 - 45
	Armazenamento de carne congelada	-17 - 15	85
	Fabricação de chocolate	16 - 17	50 - 55
Outros	Banhos termo-estático	-5 - 100	0 - 100
	Umidade de solo	5 - 30	0 - 90
	Reparação e calibração de instrumentos	18	50 - 55
	Armazenamento de livro	17 - 20	38 - 50
	Fotografia e impressão	20 - 30	40 - 80

Fonte: [1-8]

2.2. Sensores de umidade ambiente

O aumento crescente da temperatura da superfície da Terra e das mudanças climáticas tem motivado o grande interesse pelo monitoramento ambiental do planeta, pois estes fatores resultam em um desequilíbrio crescente dos recursos ambientais como ar, água e solo. Para atender às demandas para este tipo de monitoramento, a pesquisa e o desenvolvimento de sensores ambientais têm sido implementados visando principalmente aos requisitos de confiabilidade, versatilidade, custo baixo e facilidade na integração com sistemas eletrônicos de controle [13].

2.2.1. Composição química, pressão de vapor e umidade relativa do ar

O ar atmosférico é formado por diversos gases, onde os dois mais abundantes são o nitrogênio e o oxigênio, com 99 %, além de outros componentes como o dióxido de carbono, hidrogênio, hélio, neônio e outros [37]. Os componentes mais importantes são mostrados na Tabela 2.2 de Gases of the air 2007 [38].

Tabela 2.2 – Composição química característica do ar.

COMPOSTOS QUÍMICOS GASOSOS	QUANTIDADE (%)
Nitrogênio	78,08
Oxigênio	20,94
Argônio	0,9325
Dióxido de Carbono	0,03
Hidrogênio	0,01
Neônio	0,0018
Hélio	0,0005
Criptônio	0,0001
Xenônio	0,000009

Fonte: [38]

Além destes componentes, existe uma quantidade variável de vapor de água, conforme a temperatura, região, estação do ano, etc. A evaporação das águas dos rios, dos lagos e dos mares pela ação do calor solar, mistura-se com o ar atmosférico e passa a fazer parte de sua composição, resultando no vapor de água [39-41].

Em condições normais, o teor de água na atmosfera varia de 0 a 5 %, em função dos elementos constituintes da atmosfera. O conteúdo de vapor d'água é maior no equador do que nos polos, e diminui com a altitude, tornando-se quase desprezível acima de 10.000 metros [41-42].

Pressão de vapor ocorre num sistema heterogêneo, em equilíbrio termodinâmico, no qual uma das fases é gasosa. Exemplos de fenômenos que envolvem o conceito de pressão de vapor são a sublimação (equilíbrio sólido + gás) e a evaporação (equilíbrio líquido + gás) [39-40].

Quando o vapor de água alcança a atmosfera, ele se mistura com outros gases e contribui para definir a sua pressão total. A pressão parcial exercida apenas pelo vapor

de água é chamada de pressão de vapor (P_v), que pode ser definida como a pressão exercida por um vapor que está em equilíbrio termodinâmico com um líquido ou sólido [39-40].

A umidade do ar é definida como a quantidade de vapor de água existente na atmosfera em uma determinada temperatura. Os valores podem ser expressos em números absolutos (kg/m³) ou em forma relativa (%) ao seu ponto de saturação. A umidade do ar é um dos parâmetros analisados para a caracterização climática de um determinado local. Portanto, à medida que a temperatura aumenta, a pressão de vapor da água aumenta, o que facilita sua evaporação e retenção na atmosfera [39-40].

A umidade relativa (UR) é calculada pela razão entre a quantidade de umidade no ar e a quantidade máxima de vapor de água que o ar pode conter, ou seja, a razão entre a pressão parcial do vapor da água (P_v) e a sua pressão de vapor de água na mesma temperatura (P_s), conforme mostrado na Equação 2.1 [39,42].

$$UR = (P_v/P_s) \times 100 \tag{2.1}$$

A umidade do ar pode ser influenciada por diversos fatores, tais como: temperatura, cobertura vegetal, quantidade de edificações, presença de rios, lagos, mares, etc. O vapor de água presente no ar atmosférico pode desencadear nevoeiros, neblinas, orvalhos, geadas, etc [40].

Nos dias de hoje, com o aquecimento global e a poluição, entre outros agravamentos ambientais, a umidade relativa é de grande importância meteorológica, pois determina a taxa de evaporação da água. Assim, para o homem, considera-se que a faixa de umidade relativa de 40 a 70 % proporciona conforto máximo. Acima de 70 %, a umidade relativa é alta, o que se reflete na dificuldade da água evaporar-se e, com isso, o ambiente fica abafado, provocando tonturas e proliferação de fungos. Abaixo de 40 %, a evaporação ocorre com muita facilidade, refletindo em problemas respiratórios, sangramentos nasais, garganta e nariz secos, etc [41]. A Figura 2.2 mostra a umidade relativa do ar característica das diversas regiões do Brasil.

Figura 2.2 - Representação da umidade relativa do ar característica das diversas regiões do Brasil.
Fonte: [42]

2.3. Sensores cerâmicos

A utilização de materiais cerâmicos para a fabricação de elementos sensores vem sendo cada vez mais estudada, devido ao seu grande número de características, tais como: estabilidade térmica, resistência mecânica, resistência quanto ao ataque químico e estabilidade física e química em ambientes hostis [1-8,13,21-30,43-46].

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, formados por elementos metálicos e não metálicos ligados quimicamente entre si, fundamentalmente, por ligações iônicas e/ou covalentes. Quando utilizados como elemento sensores têm por característica principal a sua microestrutura, que consiste de grãos, contornos de grãos, e, quando porosas apresentam uma área de superfície grande. Esta característica viabiliza o fluxo de vapor de água e sua condensação nas superfícies dos poros da microestrutura cerâmica. O controle da microestrutura é realizado desde a escolha do material precursor, misturas dos pós, conformação da peça e os tratamentos térmicos até a etapa de sinterização dos corpos cerâmicos conformados [13,23,29-30].

As características da microestrutura das cerâmicas podem ser obtidas através do controle dos parâmetros durante o processamento do material, esse fator converge diretamente com as propriedades físicas e a estrutura final do corpo, acentuando ainda mais a importância da pesquisa com os materiais cerâmicos e suas aplicações desejadas [13,21-30].

Outro fator relevante é que apesar dos materiais cerâmicos possuírem um custo relativamente alto, quando comparado aos polímeros, o seu processamento pode ser simples, pois não requer condições ambientais rigorosas e nem equipamentos sofisticados [13]. A Tabela 2.3 mostra alguns exemplos de materiais cerâmicos e suas aplicações como sensores.

Tabela 2.3 - Composição dos sensores cerâmicos e principais aplicações.

Tipo de sensor	Material cerâmico
Sensores de umidade	LiCl, ZnO-Li_2O, ZrO_2 TiO_2, ZnO, $MgCr_2O_4$-TiO_2, Fe_2O_3, etc
Sensores de temperatura	NiO, CoO, FeO, MnOMnO-NiO-CoO CoO-Al_2O_3-$CaSiO_3$, $BaTiO_3$, VO_2, V_2O_5 Mn-Zn, Ni-Zn, Mn-Cu, ZrO_2-CaO $(Ba(1-x)Sr_x)TiO_3$, $BaTiO_3$, PZT, ZrO_2-Y_2O_3,
Sensores de gases	Pt catalítico/Al_2O_3/Pt condutor SnO_2, ZnO_2, In_2O, WO_3, Fe_2O_3, NiO, Cr_2O_3, TiO_2, ZrO_2-Y2O_3, CaO,MgO, LaO_2, etc
Sensores ópticos	$SrTiO_3$, $LiNbO_3$, PZT, $PbTiO_3$, etc
Sensores ultrassônicos	PZT, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$
Sensores para medições de força, pressão e aceleração	PZT, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, ZnO-NiO-Li_2O, ZnO-TiO_2-B_2O_3, V_2O_5

Fonte: [45]

2.4. Sensores cerâmicos de umidade

Atualmente, diversos sensores de umidade, que incluem materiais cerâmicos, materiais poliméricos orgânicos, polímeros dielétricos e eletrólitos estão sendo pesquisados e desenvolvidos em diversos países, porém os materiais cerâmicos têm mostrado vantagens em termos de resistência mecânica, durabilidade, confiabilidade, resistência aos contaminantes e estabilidade física. Esses materiais apresentam uma estrutura única, consistindo de grãos, contornos de grão, superfícies e poros, o que os tornam adequados para serem aplicados como sensores de umidade quando apresentam uma microestrutura controlada [13, 21-30].

O princípio de detecção de umidade desses elementos sensores, desenvolvidos com materiais cerâmicos, ocorre devido à adsorção química e física de vapor de água na

superfície exposta da cerâmica que, consequentemente, gera uma variação da resistência ou capacitância/impedância, de acordo com as variações das suas propriedades elétricas com a umidade relativa. Os elementos sensores de umidade do ar mais utilizados são os resistivos e capacitivos [43-49].

Os elementos sensores cerâmicos do tipo capacitivos apresentam as seguintes vantagens, quando comparados aos resistivos [47]:

- faixa larga de medição de umidade relativa (0 a 100 %);
- faixa larga de medição de temperatura ambiente (até 200 ^{o}C);
- histerese pequena (menor que 1 %);
- desvio pequeno de dados;
- tempo de resposta pequeno;
- estabilidade e linearidade excelentes;
- resistência química alta;
- tamanhos pequenos;
- custo baixo e
- necessidade de pouca manutenção.

As principais desvantagens são [47]:

- distância limitada entre o elemento sensor e o sistema de aquisição de dados e
- necessidade de eletrônica adequada para converter capacitância em umidade relativa.

2.4.1. Sensor de umidade capacitivo com placas paralelas

Os sensores de umidade do ar do tipo capacitivo com placas paralelas baseiam-se na variação da constante dielétrica do material higroscópico, quando em contato com a umidade relativa do meio. Um capacitor pode ser definido como um componente eletrônico que armazena energia em um campo elétrico, que tem como configuração duas placas condutoras separadas por um material isolante (dielétrico) [31-32]. Na Figura 2.3 é mostrado um capacitor típico, cuja configuração é utilizada como elemento sensor de umidade sendo do material dielétrico uma cerâmica porosa monolítica [43-44,46-55].

Figura 2.3 - Configuração do sensor de umidade capacitivo de placas paralelas.

O valor da capacitância (C), de um capacitor de placas paralelas é diretamente proporcional ao tamanho da área (A) das placas condutoras, e inversamente proporcional à distância (d) entre elas, conforme dada na Equação 2.2, onde o ε_o é a permissividade dielétrica do vácuo, que vale $8{,}85.10^{-12}$ $C^2/N.m^2$, e o ε_r é a permissividade relativa do material. A capacitância do elemento sensor aumenta de acordo com o aumento da constante dielétrica, através do mecanismo de absorção/adsorção de moléculas de água, conforme mostrada na Equação 2.2 [29-31,41-42]:

$$C = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_r A}{d} \qquad (2.2)$$

2.4.2. Sensores de umidade capacitivos com eletrodos interdigitados

Os sensores de umidade, confeccionados com filme poroso e eletrodos interdigitados, vêm sendo fabricados e estudados desde a década de 70 [4,5-8]. Esses tipos de sensores são conhecidos como capacitores de placas coplanares, que consistem de dois eletrodos interdigitados, posicionados horizontalmente sobre um filme poroso. Os eletrodos são separados por uma distância (d) e os eletrodos têm uma largura (l). Devido ao seu formato, nota-se que esse capacitor funciona com base no fenômeno do efeito de borda das linhas de campo elétrico [51-52]. A Figura 2.4 ilustra um capacitor coplanar com as linhas de borda.

Figura 2.4 – Representação de um capacitor coplanar e as linhas de campo elétrico.
Fonte: adaptada [52]

Os sensores de umidade capacitivos, com eletrodos interdigitados, possuem algumas vantagens em relação aos outros formatos. Com os eletrodos fixados em um mesmo plano, evita-se o seu desalinhamento, garantindo maior repetibilidade e, consequentemente, melhor estabilidade das medições [43,52-55].

A capacitância resultante desses eletrodos interdigitados depende da largura dos eletrodos (l) e do espaçamento entre eles (d) e dos valores de permissividade elétrica do material (filme) ao redor dos eletrodos, conforme observadas na Figura 2.4. A variação da distância entre os eletrodos do capacitor tem grande influência sobre a capacitância, pois quando a distância d é reduzida, a capacitância tende a ser maior. A capacitância do capacitor coplanar aumenta de maneira não linear com o aumento da relação l/d, ou seja, ao aumentar-se a largura das placas, maior será a capacitância, caso seja mantida a distância entre as placas [43]. A Figura 2.5 ilustra a configuração física de um sensor de umidade com filme cerâmico e os eletrodos.

Figura 2.5 - Configuração do sensor de umidade capacitivo do tipo filme cerâmico poroso e eletrodos interdigitados.
Fonte: [43]

A capacitância total de um capacitor com placas coplanares interdigitados deve ser contabilizada em arranjo paralelo, já que estão submetidos a uma diferença de potencial. Levando em conta toda teoria estudada, para calcular a capacitância equivalente foi considerada a Equação 2.3 [51-52].

$$C_{eq} = \sum^{n}_{Cj=1} \tag{2.3}$$

Onde, C_{eq} é a capacitância total equivalente, C_j é o valor da capacitância dos capacitores em arranjo paralelo e n é o número total de capacitores contabilizados no arranjo paralelo. A distância entre as placas dos eletrodos deve ser pequena, para que se possa obter maiores valores de capacitância.

2.5. Cerâmicas porosas

Cerâmicas porosas têm um elevado potencial para serem utilizadas em diversas áreas e aplicações, tais como: filtros ambientais, isolantes térmicos, materiais para proteção contra fogo, queimadores de gás, suporte de catalisadores, materiais estruturais leves, materiais biocerâmicos, biorreatores e sensores. Para obter cerâmicas porosas com determinadas propriedades, há a necessidade de combinar matérias-primas com técnicas de processamento. Elevados valores de resistência mecânica, resistência ao ataque químico, elevada refratariedade e elevada uniformidade estrutural são algumas das propriedades que as tornam apropriadas para uma variedade de aplicações, nas quais

as tensões térmicas e mecânicas não permitem o uso de materiais metálicos ou poliméricos [45-50].

Diversas técnicas de processamento cerâmico têm sido utilizadas para a confecção dos materiais cerâmicos porosos. De um modo geral, a obtenção de cerâmicas porosas segue quatro rotas clássicas [57-62]:

- queima de partículas orgânicas;
- réplica;
- *gelcasting* de espumas cerâmicas;
- processamento cerâmico tradicional.

Na queima de partículas orgânicas, produtos orgânicos são incorporados nos corpos cerâmicos, e extraídos durante o processo de queima, gerando poros dentro da estrutura, cujo tamanho está associado com as partículas dos agentes orgânicos. A obtenção das cerâmicas pelo método de réplica consiste na impregnação de uma esponja polimérica (poliuretano) em uma suspensão cerâmica, sendo que após a secagem, a esponja é removida por uma operação de queima e o material é sinterizado, resultando em um material com porosidade aberta [61-62]. No método de *gelcasting* de espumas cerâmicas, os poros são incorporados no material cerâmico a partir da adição de uma espuma estável. Esta espuma, por sua vez, é produzida através de um agente surfactante que é adicionado na suspensão cerâmica e essa mistura é intensamente agitada, promovendo a incorporação de ar e, consequentemente, a porosidade no material [52,53]. Esses métodos têm as suas vantagens e usos potenciais onde apresentam limitações no controle do processamento, resultando em estruturas com arranjos desordenados de poros irregulares, compreendidos em uma ampla variedade de tamanhos. No processamento tradicional para a obtenção de cerâmica com porosidade controlada 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 desejada [57-61].

Há dois tipos de poros, que podem ser classificados como abertos (conectados à superfície da partícula do pó ou da peça cerâmica) ou fechados (não se conectam com a superfície da peça cerâmica). Na Figura 2.6, são mostrados, esquematicamente, o poro fechado característico (a) e os diversos tipos de poros abertos (b, c, d, e, f e g), possíveis

de estarem presentes em partículas de aglomerados e agregados de pós e em cerâmicas porosas [13].

Figura 2.6 – Representação esquemática dos diferentes tipos de poros: (a) fechados ou isolados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade na superfície.
Fonte: [13]

A escolha apropriada do material para ser utilizado como elemento sensor de umidade é bastante complicada e deve ser baseada em materiais que apresentam sensitividade em uma ampla faixa de umidade *versus* temperatura, estabilidade nos ciclos térmicos e de tempo e quanto à exposição em ambientes agressivos e a produtos químicos específicos [47]. Neste caso, as cerâmicas, com características de óxidos metálicos, têm mostrado vantagens em relação a sua resistência mecânica, resistência quanto ao ataque químico e estabilidade física e química em ambientes hostis [43]. As cerâmicas têm sido utilizadas como elementos sensores, principalmente como corpos porosos sinterizados, preparados pelo processamento cerâmico convencional, com poros interconectados e abertos para a superfície externa da peça, para permitir que a água passe livremente através de sua microestrutura e ocorra a condensação nas superfícies dos poros [13,57]. As técnicas de processamento, combinadas às matérias primas adequadas, permitem a otimização do desempenho dos corpos cerâmicos como elementos sensores de umidade, através do controle de suas propriedades elétricas e das demais solicitações exigidas.

2.6. Mecanismo da adsorção da água em superfícies cerâmicas

A adsorção de água na superfície dos elementos sensores cerâmicos altera as propriedades elétricas destas superfícies, principalmente em óxidos metálicos [63-65].

Os óxidos metálicos, quando estão em contato com a água no estado gasoso e/ou líquido, adsorvem as moléculas de água em sua superfície, principalmente nos grãos dos cristais, que por dissociação formam dois íons de hidroxila (OH-) para cada molécula de água e o próton reage com o oxigênio da superfície de óxidos metálicos adjacentes para formar um segundo grupo –OH [63-65]. A camada adsorvida quimicamente, uma vez formada, não pode mais ser afetada pela exposição à umidade [44]. Quando a primeira camada de água é adsorvida, outras camadas de moléculas de água são fisicamente adsorvidas pela camada de hidroxila. A adsorção física da água é facilmente dissociada em H_3O^+, devido à camada eletrostática formada na camada adsorvida quimicamente. A adsorção física ocorre em mais camadas quando ocorre um aumento na pressão de vapor da água. A adsorção física das moléculas de água só ocorre em temperaturas menores que 100 ºC. A partir desta temperatura só ocorre adsorção química (até 400 ºC) [13, 63-65]. A Figura 2.7, resumidamente, apresenta o mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos.

Figura 2.7 – Mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos.
Fonte: [13]

2.7. Sensores do tipo filmes

O filmes cerâmicos (revestimentos) geralmente são aplicados em substratos por várias técnicas que resultam em: i) filmes finos: imersão (*dip coating*), deposição química via fase vapor (*vapor chemical deposition* - CVD), deposição física via fase

vapor (*vapor physical deposition* - PVD) ou ii) filmes espessos como: *spray*, imersão, *spray* térmico (por chama ou por plasma), deposição assistida por laser, deposição iônica [58-60,66-70].

2.7.1. Deposição de filmes cerâmicos por *dip coating*

A deposição de filmes por imersão (*dip coating*) é muito versátil, economicamente viável, com equipamentos mais simples e permite a obtenção de filmes de espessuras diferentes, desde finos a espessos, dependendo do tamanho da espécie presente no meio de imersão [68]. O meio de imersão pode ser suspensões em líquidos de partículas com tamanhos na escala nanométrica (suspensões coloidais) até suspensões de micropartículas. Esta técnica tem sido muito utilizada para a obtenção de revestimentos (filmes finos) de vidros e lentes por imersão em suspensões coloidais, conhecidas por *sol-gel dip coating*. No revestimento por filmes espessos a suspensão geralmente utilizada é constituída por partículas sólidas com dimensões na escala micrométrica. Esta técnica é utilizada, principalmente, para a obtenção de filmes porosos [68].

Para a deposição de filmes por *dip coating* o substrato a ser revestido é imerso em uma suspensão de partículas, e emergido com uma velocidade constante e controlada e o filme deixado suspenso para evaporar a maior parte do líquido (Figura 2.8) [67].

A espessura do filme é dada por:

$$h = 0.94 \times \frac{(\eta.v)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6}(\rho.g)^{1/2}} \qquad 2.4$$

Onde, 0,94 é uma constante dos fluídos newtonianos e não newtonianos, o h é a espessura do filme sólido depositado, η é a viscosidade da suspensão, v é a velocidade de emersão do substrato com o filme, γ_{lv} é a tensão superficial líquido-vapor, ρ é a densidade e g constante da gravidade [67].

A Equação 2.4 indica que a espessura do filme depositado depende, principalmente, da velocidade de emersão do substrato (v), da concentração de sólidos na suspensão e da viscosidade da suspensão. Esta técnica permite a deposição de filmes espessos através da repetição do procedimento de *dip coating*.

Figura 2.8 - Representação esquemática das etapas de deposição de filmes por dip coating.

2.8. Suspensões cerâmicas e reologia de partículas

Suspensões cerâmicas são misturas do tipo sólido/líquido, em que as partículas do pó cerâmico são distribuídas de maneira uniforme, em um meio líquido. Muitas vezes a não dispersão dessas partículas acarreta um problema muito comum, que é o de aglomeração e a formação de estruturas tridimensionais de partículas, que aprisionam água em seu interior. Esse processo é ocasionado pela atuação da força de atração existente entre as partículas da suspensão, conhecida como força de Van der Waals, que é a interação superficial entre os dipolos elétricos, presentes no interior das partículas [65,71].

O processamento cerâmico requer cada vez mais suspensões com presença mínima de aglomerados, que além de influenciar na reologia das suspensões, aumentando a viscosidade, também podem interferir no empacotamento e na microestrutura do material, promovendo a incidência de defeitos e microestruturas heterogêneas. A utilização de suspensões cerâmicas, em diversos processos tecnológicos e industriais, tem justificado a importância do estudo e o conhecimento das características reológicas desses sistemas, bem como o estudo e o controle das forças que tendem a formar suspensões aglomeradas [65,72].

2.8.1. Mecanismos de estabilização de suspensões

A estabilização das suspensões ou a desaglomeração de partículas é consequência de três mecanismos básicos: a estabilização eletrostática, estabilização estérica e estabilização eletroestérica, como mostrados na Figura 2.9 [65,73].

a) Estabilização eletrostática b) Estabilização estérica

c) Estabilização eletroestérica

Figura 2.9 - Representação esquemática dos tipos de estabilização para prevenir a aglomeração das partículas em suspensões.
Fonte: [73]

Na estabilização eletrostática, forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada partícula, conhecida como dupla camada elétrica. À medida que a partícula se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre elas tende a mantê-las afastadas [73]. Enquanto que na estabilização estérica, ocorre à adsorção de moléculas e outra espécie química nas superfícies das partículas, formando uma espécie de coloide protetor ao redor delas. E a estabilização eletroestérica é a junção ou a soma de uma barreira eletrostática ao efeito estérica, através de adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos.

Tais mecanismos de estabilização auxiliam na obtenção de suspensões dispersas, onde as partículas são mecanicamente impedidas de se aproximar o suficiente para entrar no campo de atuação das forças de van der Waals. Para tal procedimento, é fundamental o uso de um aditivo químico conhecido como defloculante ou dispersante, que tem por principal função desaglomerar as partículas, diminuindo a interação superficial de atração entre elas e, consequentemente, a viscosidade, pois suspensões dispersas apresentam baixa viscosidade e as partículas estão individualizadas, resultando em suspensões homogêneas e estáveis por um período maior de tempo.

Esquematicamente, esse processo está representado na Figura 2.10 [73-78].

Figura 2.10 - Representação esquemática da estabilização ocasionada pelo uso de defloculante para prevenir a aglomeração das suspensões.
Fonte: adaptada [74]

2.8.1.1. Defloculante

Diversos estudos sobre o uso de defloculante têm sido efetuados em suspensões cerâmicas, esses aditivos químicos se tornam necessários para evitar os aglomerados e a sedimentação das partículas e, consequentemente, a segregação de fases sólida e líquida da suspensão, possibilitando a preparação de suspensões homogêneas com concentração ideal de sólidos. Um fato importante é o da influência do defloculante na desaglomeração das partículas, onde o objetivo é encontrar a concentração ideal de defloculante (CID) a ser utilizado na suspensão [75]. Para isso, é necessário adicionar quantidades crescentes de defloculante, a fim de obter um ponto crítico de defloculação e conduzir a suspensão a um ponto mínimo de viscosidade aparente. Essa metodologia é apresentada na Figura 2.11 [73-87].

Alguns fatores podem afetar a defloculação da suspensão, que são o percentual de sólidos, temperatura, tamanho de partículas, matéria orgânica, meio líquido utilizado no processo, entre outros.

Figura 2.11 - Representação da metodologia aplicada para determinação do ponto de concentração ideal de defloculante.
Fonte adaptada [77]

2.8.2. Propriedades reológicas

Diversos processamentos cerâmicos utilizam suspensões de partículas, que consiste no material cerâmico particulado em meio líquido, e que se faz necessário e fundamental ao estudo das propriedades reológicas, onde a principal propriedade a ser estudada é a viscosidade, para que seja conhecida e controlada. O conhecimento da reologia das suspensões pode garantir uma maior homogeneização, elevada estabilidade, maior concentração de sólidos e redução de defeitos [76-82].

Reologia pode ser definida como a ciência que estuda as propriedades e o comportamento mecânico dos materiais, quando submetidos a uma determinada tensão e que sofre uma deformação (sólidos elásticos) ou um escoamento (fluido-líquido ou gás). Na reologia podemos estudar o comportamento de fluidos, dentre os quais se destacam os líquidos, suspensões de partículas e emulsões (misturas líquido–líquido). Alguns fluidos têm comportamento reológico simples e, em outros casos, grande parte dos fluidos apresentam características reológicas de maior complexidade, que se enquadram as suspensões utilizadas nas indústrias de cerâmicas, de tintas, de alimentos, de extração de petróleo, entre outras, cuja viscosidade e viscoelasticidade podem variar dependendo das condições externas aplicadas, tais como: tensão, esforço, escala de tempo e temperatura [78-85].

Viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, pois descreve a facilidade de escoamento, ou seja, a sua deformação sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa. Isaac Newton [73], criou um modelo matemático para descrever a viscosidade (η) e investigou a relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação (γ) dos fluidos, através de duas lâminas planas e paralelas, com áreas iguais (A), separadas por uma distância dx e movidas na mesma direção, em velocidades diferentes (V_1 e V_2), conforme mostrado esquematicamente na Figura 2.12.

Figura 2.12 – Modelo de Isaac Newton para definir a viscosidade (η): relação de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento (γ) e a tensão externa aplicada sobre as lâminas denominada de tensão de cisalhamento (τ). Fonte: [80]

O espaço entre as lâminas foi preenchido por um fluido e sobre uma lâmina foi aplicada uma força tangencial (F). Matematicamente, a viscosidade (η) é a derivada da força de cisalhamento por unidade de área entre dois planos paralelos de líquido em movimento relativo (tensão de cisalhamento, τ) *versus* o gradiente de velocidade dv/dx (taxa de cisalhamento, γ) entre os planos, isto é, $\tau = \eta\gamma$, conforme verificado na Equação 2.5 [77-80].

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} = \eta\gamma \tag{2.5}$$

De acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade de medida da viscosidade é Pa.s (Pascal × segundo), conforme descreve a Equação 2.5. Os valores de viscosidade obtidos em viscosímetros são frequentemente tabelados em cP (centipoise). A relação entre a atual unidade SI e a tabelada pelos viscosímetros é 1 mPa· s que é igual a 1 cP.

$$[\eta] = \frac{N/m^2}{ms^{-1}/m} = \frac{N/m^2}{s^{-1}} = Pa\ s$$

Todos os fluidos, que obedecem à Equação 2.5, são denominados de fluidos Newtonianos, conforme Figura 2.13. A maioria dos líquidos puros e muitas soluções e dispersões apresentam este tipo de comportamento, enquanto que os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento [84-87].

As principais causas do fluxo não-newtoniano, em suspensões, é a formação de uma estrutura de partículas com diferentes formas e tamanhos. Quando eles passam uns pelos outros, conforme acontece durante o fluxo, o seu tamanho, forma e coesão irão determinar quanta força é necessária para mover o fluido. A quantidade $d\tau/d\gamma$, no caso de sistemas não-newtonianos, é a viscosidade aparente (ηap), pois seu valor depende da tensão de cisalhamento aplicada ao líquido. Fluidos não-newtonianos podem apresentar dois tipos de fenômenos que os distinguem de sistemas newtonianos: fenômenos independentes do tempo e fenômenos dependentes do tempo, como podemos observar na Figura 2.13 a) e b) [77-82]. Onde: η é a viscosidade aparente e γ é a taxa de cisalhamento.

(a) (b)

Figura 2.13 – Comportamento básico dos fluidos: (1a) fluido newtoniano, o demais são fluidos não-newtonianos divididos em comportamento independentes do tempo (2a) pseudoplástico, (3a) dilatante e os dependentes do tempo (4b) tixotropia, (5b) reopexia.
Fonte: adaptada [8]

2.8.2.1. Comportamento independente do tempo

Como indicados na Figura 2.12a, os dois principais tipos de comportamentos reológicos, independentes do tempo, são denominados pseudoplástico e dilatante, conforme apresentados a seguir.

Pseudoplástico: apresenta uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa ou da tensão de cisalhamento. As causas mais comuns desse comportamento, em suspensões, são o fracionamento dos aglomerados de partículas e a orientação de partículas assimétricas, provocadas pelo aumento da taxa de cisalhamento [73-80].

Dilatante: é caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa ou da tensão de cisalhamento. O comportamento dessas suspensões é devido às altas concentrações, onde as partículas se encontram devidamente empacotadas, dificultando as condições de cisalhamento. E quando se aumenta a taxa de cisalhamento, esse empacotamento deve ser quebrado para permitir que as partículas se movam umas em relação às outras. A expansão resultante faz com que o líquido seja insuficiente para preencher os vazios criados, no que resulta no aumento da viscosidade [73-81].

2.8.2.2. Comportamento dependente do tempo

Os dois principais tipos de comportamentos reológicos de suspensões de sólidos em líquidos, dependentes do tempo, são denominados tixotropia e reopexia, conforme ilustrados na Figura 2.13b:

Tixotropia: é caracterizado pela diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma taxa de cisalhamento constante. Como no pseudoplástico, a diminuição da viscosidade aparente com o tempo é devida à quebra de uma estrutura organizada no fluido, contendo aglomerados fracos de partículas.

Reopexia: é o fenômeno caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento a uma taxa de cisalhamento constante. Suspensões contendo aglomerados fracos são, primeiramente mantidas em alta taxa de cisalhamento, por um longo intervalo de tempo e logo após, são submetidas a uma baixa taxa de cisalhamento, resultando na formação gradativa de novos aglomerados de partículas, que aumentam a viscosidade da suspensão em função do tempo [73-81].

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O objetivo deste trabalho de tese é desenvolver um elemento sensor de umidade do ar, do tipo capacitivo, composto por um filme de cerâmica porosa de zircônia (ZrO_2) e de titânia (TiO_2), depositado em um substrato de alumina (Al_2O_3) pelo processo de revestimento por imersão (*dip-coating*). Para a deposição dos eletrodos, confeccionados em ouro, na superfície do filme cerâmico, utilizou-se a técnica de evaporação por feixe de elétrons (*electron beam*).

Os materiais e o procedimento experimental utilizados na tese foram selecionados com base na experiência adquirida pelo Grupo de Pesquisa (TECAMB/LAS/CTE) do INPE. A caracterização elétrica dos elementos sensores cerâmicos de umidade foi realizada em uma câmara climática, em diferentes condições de tempo e de temperatura, de acordo com os procedimentos desenvolvidos e otimizados pelo Grupo de Pesquisa (TECAMB/LAS/CTE) do INPE [4-13].

3.1 Materiais utilizados

3.1.1 Alumina (Al_2O_3)

O pó de Al_2O_3 utilizado, como o material para a obtenção do substrato foi fornecido pela empresa Alcan - Alumínio do Brasil Ltda, cujo código do produto é OP1000. A composição química deste material, fornecida pelo fabricante é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química do pó de Al_2O_3.

COMPONENTES	QUANTIDADE (% em peso)
Al_2O_3	> 99,5%
Na_2O	0,05 %
SiO_2	0,06 %
Fe_2O_3	0,03 %

Fonte: Disponibilizada pela Empresa Alcan - Alumínio do Brasil Ltda (Etiqueta do produto).

3.1.2 Zircônia (ZrO_2)

O pó de ZrO_2 na fase cristalina monoclínica, utilizado na preparação do filme, foi produzida pela empresa Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd. (China)

(do tipo Nano-zirconic powder ZS-1). A composição química deste material fornecida pelo fabricante é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição química do pó de ZrO_2 comercial.

COMPONENTES	QUANTIDADE (% em peso)
$Zr(Hf)O_2$	99,900
Fe_2O_3	0,003
SiO_2	0,020
Al_2O_3	0,020
TiO_2	0,001
Na_2O	0,001
CaO	0,002

Fonte: Disponibilizada pela Empresa Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd. (Etiqueta do produto)

3.1.3 Titânia (TiO_2)

O pó de TiO2 utilizada na preparação do filme foi fornecida pela Empresa Certronic Ind. e Com. Ltda., Diadema, SP, Brasil. A composição química da TiO2 é mostrada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 –Composição química do pó de TiO_2 comercial.

COMPONENTES	QUANTIDADE (% em peso)
TiO_2	98,020
Al_2O_3	1,260
SiO_2	0,340
Fe_2O_3	0,080
Na_2O	0,130
Outros	0,170

Fonte: Disponibilizada pela Empresa Certronic Ind. e Com. Ltda. (Etiqueta do produto).

3.1.4 Defloculante PABA (ácido 4-amino benzóico)

O PABA é um composto orgânico com fórmula molecular $C_7H_7NO_2$. É caracterizado por tratar-se de um pó cristalino de cor branca, inodoro e solúvel

em álcool e água. A sua molécula consiste de um anel de benzeno ligado a um grupo amina e a um grupo carboxila, conforme mostra a Figura 3.1. O PABA foi utilizado como defloculante na dispersão das partículas na solução de ZrO_2-TiO_2. Algumas propriedades do defloculante podem ser vistas na Tabela 3.4.

Figura 3.1 - Monômero do ácido 4-amino benzóico

Fonte: [75].

Tabela 3.4 - Propriedades química do PABA utilizada neste trabalho

Propriedades	**Quantidade**
Massa molar	137,136
Densidade	1,38 g. cm^{-3}
Ponto de fusão	188,5 ºC
Pressão de vapor	37,06 mPa (25 ºC)
Acidez	2,38 (pKa)

Fonte: Disponibilizada pela empresa Sigma-Aldrich (Etiqueta do Produto)

3.1.5 Álcool isopropílico

O álcool isopropílico, C_3H_8O ou ($\underline{H_3C}$-$\underline{HCOH}$-$\underline{CH_3}$), foi utilizado para a mistura em moagem dos pós de ZrO_2 e TiO_2 e na obtenção da solução de ZrO_2-TiO_2, pois é uma molécula menos polarizada do que a do álcool etílico e possui menos que 1 % de água em sua composição. Sua temperatura de evaporação é de 82,3 °C e o produto utilizado foi fabricado pela LabSynth Produtos Laboratórios Ltda.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Obtenção do substrato de alumina

Foi realizada a mistura do pó de Al_2O_3 com 5 %, em massa de álcool isopropílico em moinho de bolas centrífugo da marca Retsch, modelo S100 (TECAMB/LAS/INPE), por 2 h. A velocidade de rotação foi de 200 rpm, a secagem da

mistura foi realizada na estufa por 1 h, em temperatura de 100 °C e passou pela peneira (200 mesh) com 200 µm de abertura de malha, marca Granutest (TECAMB/LAS/INPE).

Para a compactação do substrato, utilizou-se uma matriz de aço de dimensões de 24 x 24 mm, prensa uniaxial com força de 100 MPa, para cada substrato foi utilizado 3,1 g em massa. Os substratos foram sinterizados na temperatura de 1600 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C. min.$^{-1}$ em forno tipo mufla da marca Carbolite e modelo HTF1800.

O substrato de Al_2O_3 foi caracterizado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a análise de morfologia, pela técnica de difratometria de raios X (DRX), para analisar as fases presentes e pelo método de Arquimedes (norma ASTM C-20-00 (2010)), para determinar a densidade dos substratos. Todas essas etapas estão descritas no fluxograma representado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Fluxograma mostrando as etapas de obtenção do substrato de alumina

3.2.2 Limpeza dos substratos

Os substratos de Al_2O_3 foram higienizados com álcool etílico e submetidos por 5 minutos ao ultrassom da marca Sonics VCX750 (TECAMB/LAS/INPE) para limpeza em temperatura ambiente e foram secos na estufa em temperatura de 100 ºC, por 2h.

3.2.3 Mistura dos pós de ZrO_2-TiO_2

Os pós de ZrO_2 e de TiO_2 comerciais, na proporção de 1:1 (em massa), foram misturados mecanicamente por 2 horas, em moinho de bolas centrífugo, em meio alcoólico. A velocidade de rotação do moinho foi de 200 rpm, para a mistura dos pós precursores. A secagem da mistura dos pós foi realizada na estufa em temperatura de 100 ºC e foram parcialmente desaglomerados em um almofariz e passados em peneira (200 mesh) para a eliminação de aglomerados grandes e para obter melhor grau de homogeneização física do pó. O pó foi caracterizado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a análise de morfologia, e pela técnica de difratometria de raios X (DRX), para análise das fases presentes. Na Figura 3.3 é mostrado o fluxograma do procedimento da mistura dos pós de ZrO_2 e TiO_2.

Figura 3.3 – Fluxograma mostrando as etapas de processamento da mistura de ZrO_2-TiO_2.

3.2.4 Solução de defloculante PABA

O defloculante PABA foi dissolvido, na quantidade de 0,5 g, em 15 ml de álcool isopropílico, cuja quebra das partículas de PABA foram realizadas no ultrassom, marca Sonics e modelo VCX750(TECAMB/LAS/INPE), por 1 minuto. O uso do defloculante é devido à necessidade de promover a desaglomeração das partículas do pó de ZrO_2-TiO_2 mais fracamente ligadas e mantê-las dispersas no meio alcoólico.

Para a análise de eficiência e para determinar a concentração ideal do defloculante (CID), foi necessário obter a curva de defloculação com diferentes concentrações de defloculante, em massa. O objetivo do estudo foi determinar a quantidade mínima de defloculante para se obter a mínima viscosidade da suspensão da ZrO_2-TiO_2. Este estudo foi feito no viscosímetro da marcar Brookfield, modelo LV D-II + PRO (TECAMB/LAS/INPE), mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Viscosímetro da marca Brookfield, modelo LV D-II + PRO.

3.2.5 Obtenção do filme de ZrO_2-TiO_2 com 10, 12,5 e 15 % em sólidos de massa

Para esse trabalho, realizou-se um estudo sobre o comportamento reológico da solução de ZrO_2-TiO_2, cujas medições de viscosidade pela taxa de cisalhamento foram obtidas. Para a técnica de deposição de filme via *dip-coating*, utilizada nesse trabalho, a taxa de cisalhamento é da ordem de 10^1 a 10^2 rpm. Este estudo possibilitou a definição das proporções de 10, 12,5 e 15 % em massa de sólidos a serem trabalhadas.

3.2.5.1 Preparação da suspensão de ZrO_2-TiO_2 com 10, 12,5 e 15 % em sólidos

Foram obtidas suspensões de ZrO_2-TiO_2 com 10, 12,5 e 15 %, em massa de sólidos, diluídos em álcool isopropílico. Após 30 minutos no agitador, adicionou-se o defloculante nas seguintes proporções: 0,02; 0,04; 0,06; 0,10 e 0,20 g, para cada solução, e a agitação ocorreu novamente por mais 20 minutos, para uma melhor homogeneização do sistema. Conforme mencionado, os defloculantes agem na desaglomeração das partículas. A eficiência do defloculante foi investigada através das curvas de viscosidade e a medida da variação da viscosidade aparente foi realizada em função da taxa de cisalhamento, nas seguintes rotações: 10, 20, 30, 40, 50, 100 rpm, com permanência de 10 s para cada rotação.

3.2.6 Deposição do filme de ZrO_2-TiO_2 pela técnica *dip coating*

Os substratos de Al_2O_3, higienizados, foram mergulhados nas soluções de ZrO_2-TiO_2 nas respectivas proporções de defloculante, através da técnica de *dip coating*. O equipamento *dip coater* permitiu imergir e emergir o substrato na solução através de uma alavanca, que é controlada por um motor de passo, cujas velocidades de subida e de descida (do substrato) podem ser controladas, foram fixadas em 5 cm.min.$^{-1}$. Foram depositadas 4 camadas de filme para a solução de 10 % de sólidos, 3 camadas de filme para a solução de 12,5 % de sólidos e 2 camadas de filme para a solução de 15 % de sólidos. O tempo de secagem entre as camadas foram de 20 min. ao ar na temperatura ambiente. Com o uso do viscosímetro, foi possível medir o tempo de sedimentação da solução, já que a cada camada depositada a solução era agitada por 20 min. e sua viscosidade era medida. O equipamento utilizado, nessa etapa do processo, é da marca Construmaq modelo KW-4A (TECAMB/LAS/INPE), conforme mostrado na Figura 3.5.

Figura 3.5 – *Dip coater* da marca Construmaq alocado no TECAMB/LAS/INPE.

Os filmes de ZrO_2-TiO_2, sinterizados na temperatura de 1200 °C por 2 h, foram caracterizados por MEV, para a análise da morfologia, por DRX, para analisar as fases presentes, e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), para verificar espessura do filme, composição química do filme cerâmico de ZrO_2-TiO_2, e difusão do filme no substrato de Al_2O_3. Todo procedimento de obtenção do filme poderá ser seguido passo a passo através do fluxograma abaixo correspondente à Figura 3.6.

Figura 3.6 – Fluxograma mostrando as etapas de obtenção dos filmes de ZrO_2-TiO_2 nas proporções de 10, 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos.

3.2.7 Confecção da máscara mecânica

A capacitância total de um capacitor com placas coplanares interdigitados devem ser contabilizadas em arranjo paralelo, já que estão submetidos a uma diferença de potencial elétrico. Levando em conta toda teoria estudada e as limitações do projeto determinou que a distância entre as placas dos eletrodos deve ser pequena, a fim de que possam obter maiores valores de capacitância. A distância e a largura dos eletrodos foram definidas em 1 mm, sendo este um valor pequeno suficiente para o

funcionamento do sensor e para as confecções do desenho e, posteriormente, da máscara mecânica. A Máscara mecânica é um porta substrato que foi desenvolvido para ser utilizado na deposição dos eletrodos, a distância entre os eletrodos e a largura dos eletrodos de ouro é de 1 mm. A Figura 3.7 apresenta o *layout* com as dimensões preliminares.

Figura 3.7 – Desenho com as dimensões do sensor e dos eletrodos desenvolvidos neste trabalho.

A Figura 3.8 apresenta a secção transversal com o filme e os eletrodos já depositados, onde a espessura (h) é do filme ZrO_2-TiO_2, a distância (d) entre os eletrodos e a largura (l) é dos eletrodos de ouro.

Figura 3.8 – Secção transversal do sensor de umidade capacitivo com filme cerâmico poroso e eletrodos interdigitados.

3.2.8 Deposição dos eletrodos de ouro pela técnica de EB-PVD deposição física evaporação por feixe de elétrons (*electron beam-physical vapor deposition* - EB-PVD)

A deposição dos eletrodos de ouro sobre o filme poroso de ZrO_2-TiO_2 foi realizada por PVD em uma evaporadora por feixe de elétrons da marca Edwards FL 400 e modelo Auto 306 Cryo, alocada no Laboratório de Células Solares (CELSOL/LAS/INPE), conforme ilustra a Figura 3.9. O procedimento de deposição foi realizado num ambiente de alto vácuo, onde um feixe de elétrons de alta energia (5 keV), extraído de um ânodo e direcionado por um campo magnético, bombardeia o material a ser evaporado. Por sua vez, o material aquecido evapora e deposita nos substratos de Al_2O_3, já contendo o filme de ZrO_2-TiO_2. Ou melhor, o ouro deposita no filme de ZrO_2-TiO_2, responsável pela adsorção das moléculas de água do meio. O processo de evaporação permite altas taxas de deposição sem causar danos à superfície do substrato. Isso se deve à baixa energia das espécies incidentes e da contaminação mínima do filme pelo gás residual, devido ao alto vácuo e do pouco aquecimento do substrato.

Figura 3.9 – Foto da evaporadora por feixe de elétrons onde foi realizada a deposição dos eletrodos dos elementos sensores desenvolvidos.

A uniformidade da espessura do eletrodo de ouro foi obtida a partir da fixação e, posteriormente, da distribuição dos substratos em suportes que, durante a evaporação do ouro, giram em torno de um eixo vertical da própria câmara de processo. Esse modo de operação, no processo, possibilitou que a deposição do ouro sobre os sensores ocorresse de maneira homogênea. Os eletrodos foram depositados em 3 etapas, devido às limitações do equipamento por auto aquecimento. Essas etapas foram feitas em 3 dias, obedecendo sempre ao mesmo intervalo de deposição, de exatamente 30 min, e cuja

espessura obtida ao final foi da ordem de 1 μm. Os eletrodos de ouro foram caracterizados por MEV.

3.2.9 Caracterização elétrica dos elementos sensores

As caracterizações elétricas dos elementos sensores de umidade cerâmicos, confeccionados a partir de filmes de ZrO_2-TiO_2, depositados em substratos de Al_2O_3, foram determinadas através de medições das variações dos valores de capacitância em função da umidade do ar e da temperatura ambiente. Essas caracterizações foram realizadas em um sistema especialmente montado para este propósito [10]. As medições foram realizadas com o uso de uma ponte RLC da marca Philips, modelo PM6304, para a aquisição dos valores de capacitância, acoplada em uma câmara climática da marca WEISS TECHNIK, modelo WKL 100/40, responsável pela simulação das condições climáticas utilizadas. Ambos os equipamentos estão locados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS – Grupo TECAMB), do INPE.

As medições elétricas de capacitância, obtidas através da adsorção/dessorção da umidade do ar pelos sensores cerâmicos, foram realizadas em diferentes temperaturas, que foram de 25, 35, 45 e 55 ºC, com valores crescentes e decrescentes de umidade do ar, que variaram de 35 a 95 % e, em seguida, de 95 a 35 %, com passos de 10 % entre as medições [13,14]. A Figura 3.10 mostra fotos do equipamento utilizado para a medição e coleta de dados para a caracterização dos elementos sensores cerâmicos.

Figura 3.10 – Fotos da câmara climática conectada a uma ponte RCL utilizadas para as medições de capacitância dos elementos sensores em função da umidade do ar e da temperatura ambiente.

Na Figura 3.11 o diagrama esquemático representando as etapas da caracterização elétrica dos elementos sensores de umidade cerâmicos, confeccionados a partir de filmes de ZrO_2-TiO_2, depositados em substratos de Al_2O_3.

Figura 3.11 - Diagrama esquemático do sistema de caracterização elétrica dos sensores de umidade desenvolvidos neste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Características dos pós precursores dos filmes cerâmicos

Os pós precursores de ZrO_2 e TiO_2 e da mistura de ZrO_2-TiO_2 (1:1, em massa), utilizados para as confecções dos filmes cerâmicos foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada a fim de observar a morfologia das partículas dos pós de ZrO_2 e TiO_2 e da mistura de ZrO_2-TiO_2.

4.1.1. Fases cristalinas dos pós de ZrO_2 e de TiO_2 e da mistura de ZrO_2 eTiO_2

Nos difratogramas de raios X, dos pós de ZrO_2 e de TiO_2, foi identificada a presença dos picos característicos da estrutura cristalina monoclínica da zircônia, conforme comparação com a ficha padrão JCPDS 00-007-0343 (Figura 4.1) e dos picos característicos da estrutura cristalina tetragonal da titânia (anatásio), conforme comparação com a ficha padrão JCPDS 01-071-1166 (Figura 4.2).

Figura 4.1 - Difratogramas de raios X do pó de ZrO_2 com estrutura cristalina monoclínica.

Figura 4.2 - Difratogramas de raios X dos pós de TiO_2 com estrutura cristalina do anatásio.

O difratograma de raios X da mistura de ZrO_2-TiO_2, na proporção de 1:1 (em peso), não mostrou evidências de mudança de fases cristalinas, decorrentes do processo de mistura mecânica (Figura 4.3).

Figura 4.3 - Difratogramas de raios X dos pós de ZrO_2 e de TiO_2 e da mistura de pós ZrO_2 e TiO_2.

Na mistura de pós de ZrO_2 e TiO_2 observa-se somente a presença dos picos característicos dos pós precursores. Portanto, esse resultado indica que os componentes iniciais (ZrO_2 e TiO_2) não tiveram reação entre si e não foram detectados contaminantes no pó obtido, provenientes, principalmente, dos equipamentos utilizados no processamento cerâmico da mistura de pós (jarro e bolas de alumina).

4.1.2. Morfologia dos pós de ZrO_2 e de TiO_2 e da mistura de ZrO_2 e TiO_2

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a morfologia das partículas dos pós precursores de ZrO_2 e de TiO_2 (Figuras 4.4 e 4.5). Nas imagens obtidas por MEV dos pó de ZrO_2 e TiO_2 observa-se características morfológicas semelhantes, ou seja, ambos os pós mostram as presenças de partículas aglomeradas e agregadas com diferentes tamanhos.

A Figura 4.6 mostra as imagens da mistura de pós de ZrO_2 e TiO_2, na proporção de 1:1 (em massa), em que pode ser observado que as características morfológicas são coerentes àquelas encontradas nos pós individuais (Figuras 4.4 e 4.5). As imagens mostram uma diminuição de tamanhos dos aglomerados e dos agregados, decorrente da mistura a úmido em moinho de bolas. A morfologia das partículas e distribuição de tamanhos de agregados e aglomerados dos pós exercem grande influência no empacotamento das partículas do pó e consequente na porosidade após a etapa de sinterização [57, 60-61].

Figura 4.4 - Imagens obtidas por MEV do pó de ZrO_2.

Figura 4.5 - Imagens obtidas por MEV do pó de TiO_2.

Figura 4.6 – Imagens, obtidas por MEV da mistura de pós ZrO_2-TiO_2 na proporção de 1:1 em massa.

4.2. Características do substrato de Al_2O_3 sinterizado

Os substratos, obtidos por compactação por prensagem uniaxial de pó de Al_2O_3 em 100 Mpa, foram sinterizados na temperatura de 1600 °C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C . min.$^{-1}$. A Figura 4.7a apresenta os substratos conformados na forma de placas sinterizadas e o tamanho real do substrato é mostrado na Figura 4.7b, com dimensão aproximada de 20 × 20 mm (com espessura de ≈ 3 mm). Os substratos foram caracterizados pelas técnicas de DRX, MEV e densidade relativa.

(a) (b)

Figura 4.7 – As imagens mostram: a) os substratos sinterizados e b) um substrato individual sinterizado.

Os valores da temperatura e do tempo utilizados para a sinterização dos substratos de Al_2O_3 foram obtidos com base em estudos anteriores realizados pelos pesquisadores do Grupo de Pesquisa TECAMB/LAS/INPE.

4.2.1. Fases cristalinas presentes no substrato de Al_2O_3 sinterizado

A Figura 4.8 apresenta o difratograma de raios X da cerâmica sinterizada em 1600 °C, por 2 horas, mostra a presença apenas da fase cristalina de α-Al_2O_3, conforme comparação com a ficha padrão JCPDS 01-089-7716.

Figura 4.8 – Difratograma de raios X do substrato de Al_2O_3 sinterizado.

A alumina densa na fase cristalina alfa apresenta adsorção de umidade desprezível. Os sensores de alumina investigados por outros pesquisadores são de Al_2O_3 na fase γ, que é uma fase cristalina higroscópica [89].

4.2.2. Característica da microestrutura do substrato de Al_2O_3 sinterizado

As imagens obtidas por MEV do substrato de Al_2O_3, são mostradas na Figura 4.9. Identifica-se uma microestrutura densa, com poucos poros, tanto na superfície da placa de alumina quanto na sua superfície de fratura.

(a)

(b)

Figura 4.9 – Imagens obtidas por MEV das superfícies do substrato sinterizado na temperatura de 1600 °C, sendo: (a) superfície e de (b)fratura.

4.2.3. Densidade relativa dos substratos

Os valores da densidade relativa/porosidade mostrados na Tabela 4.1, indicam que os substratos de Al_2O_3, apresentam valores de densidades alta. Estes valores correspondem às medições realizadas em 10 substratos. Os valores de densidade e

porosidade relativas são coerentes com as imagens da microestrutura do substrato mostradas na Figura 4.9.

Tabela 4.1 – Valores da densidade e porosidade dos substratos de Al_2O_3 sinterizados.

DENSIDADE (%)	DENSIDADE RELATIVA (%)	POROSIDADE APARENTE (%)
3,78 ± 0,02	95,14 ± 0,59	1,47 ± 0,78

Os resultados indicam que o substrato é composto de α-Al_2O_3 com valores de porosidade de 1,47 ± 0,78 %, o minimizam a capacidade a adsorção/absorção de umidade ambiente. Assim sendo, os valores de capacitância foram associados aos filmes porosos de ZrO2-TiO2.

4.3. Processamento dos filmes cerâmicos de ZrO_2-TiO_2

Os filmes cerâmicos porosos foram preparados a partir da suspensão da mistura de pós de ZrO_2 e TiO_2, na quantidade de 1:1, em meio alcoólico, com adição do defloculante PABA, cujo papel foi desaglomerar as partículas contidas na suspensão mencionada e obter uma viscosidade mínima da solução.

Neste trabalho, foram realizados os seguintes experimentos para a obtenção de: (i) viscosidade das suspensões de ZrO_2 e de TiO_2, (ii) pontos mínimos de viscosidade com a respectivas quantidades de defloculante e (iii) viscosidade aparente e de sedimentação para as suspensões com concentrações de sólidos de 10, 12,5 e 15 % (em massa). Estes valores de concentrações foram determinados baseando-se em investigações preliminares, sendo que para valores: i) menores do que 10 %, o filme obtido era muito frágil e com pouca aderência ao substrato e ii) valores maiores que 15 %, ocorreram trincas e/ou escamação do filme.

As deposições dos filmes cerâmicos, pela técnica de *dip-coating*, foram realizadas de forma a se obter filmes aproximadamente a mesma espessura. Assim:

- Para 10 % (em massa) de sólidos foram depositadas 4 camadas;
- Para 12,5 % (em massa) de sólidos foram depositadas 3 camadas e
- Para 15 % (em massa) de sólidos, foram depositadas 2 camadas de filmes cerâmicos.

Após esta etapa, os filmes cerâmicos depositados nos substratos, foram secos em estufa na temperatura de 110 °C e sinterizados em 1200 °C, por 2 horas. As caracterizações dos filmes sinterizados foram realizadas por MEV, EDX e DRX.

4.3.1. Viscosidade e comportamento reológico da ZrO_2 e da TiO_2

De acordo com a Figura 4.10, as curvas de viscosidade pela variação crescente e decrescente da taxa de cisalhamento das suspensões de ZrO_2 e de TiO_2 são mostradas. Pelo comportamento apresentado, pode-se dizer que as suspensões analisadas são pseudoplásticas e tixotrópicas, pois a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, com a velocidade de rotação (rpm) e em tempo estabelecido de 1 minuto, a cada variação da velocidade. Esse comportamento é consequência da presença de aglomerados das partículas, que foram desfeitos pelo aumento da taxa de cisalhamento. Essas partículas tendem a se orientar numa mesma direção e, com isso, o menor valor de viscosidade e as curvas de ida e volta não coincidem. Portanto, a histerese, observada na Figura 4.10, foi causada pela diminuição da viscosidade com o tempo, uma vez que as partículas tendem a sedimentar.

Figura 4.10 – Curvas de viscosidade pela variação crescente (curva 1) e decrescente (curva 2) da taxa de cisalhamento das soluções de ZrO_2 e TiO_2.

4.3.2 Concentração ideal de defloculação

Para determinar o valor de concentração ideal de defloculante (CID) para as supensões investigadas, foi necessário obter curvas de defloculação com diferentes quantidades de defloculante (em massa). O objetivo destes experimentos foi determinar a quantidade mínima de defloculante necessária para se obter o menor valor de viscosidade.

Soluções contendo a mistura de pós ZrO_2 e TiO_2 (1:1) foram produzidas com concentrações de 10, 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos, onde o defloculante foi adicionado em diferentes quantidades. Para 10 % de sólidos foram adicionadas 0,02; 0,04; 0,06; 0,10 e 0,12 g de defloculante (PABA), para 12,5 % de sólidos foram adicionadas concentrações de 0,06; 0,08 e 0,10 g de defloculante e para 15 % de sólidos foram adicionadas concentrações de 0,08; 0,10 e 0,12 g de defloculante. As suspensões da mistura de pós de ZrO_2 e TiO_2 com maiores concentrações de sólidos apresentaram valores maiores de viscosidade, necessitando uma quantidade maior de defloculante. Em seguida, a viscosidade foi medida, com rotação fixa de 40 rpm, determinando-se as curvas de defloculação para as suspensões de sólidos com 10, 12,5 e 15 % (em massa) da mistura de pós de ZrO_2-TiO_2 (Figura 4.11). Verifica-se que a suspensão com concentração menor de sólidos necessitou de quantidade menor de defloculante para se obter o valor menor de viscosidade. Dessa forma, para a suspensão com concentração de 10 % de sólidos, o valor mínimo de defloculante foi de 0,06 g, para 12,5 % de sólidos o valor mínimo foi de 0,08 g e para a suspensão com 15 % de sólidos, o valor mínimo de defloculante é 0,10 g.

Figura 4.11 - Curva ideal de defloculação das suspensões com 10, 12,5 e 15 % (em massa) da mistura dos pós de ZrO_2-TiO_2.

4.3.3. Medições da viscosidade das suspensões de sólidos

A variação da viscosidade em função da velocidade de rotação foi medida para cada adição de defloculante. Para isso, foram programadas, no viscosímetro, as seguintes velocidades de rotação: 10, 20, 30, 40, 50, 100 rpm e a permanência mínima de 1 minuto, em cada rotação.

Este estudo permitiu entender o comportamento reológico da suspensão da mistura de pós de ZrO_2 e TiO_2, devido à diminuição do valor de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar que a suspensão de ZrO_2 e TiO_2 apresenta um comportamento pseudoplástico. Tal comportamento ocorre devido à presença de aglomerados de partículas, que são originadas devido às forças de Van Der Waals atuantes entre elas. Esses aglomerados são desfeitos com o aumento da taxa de cisalhamento (velocidade de rotação), o que provoca um aumento do fluxo e a orientação das partículas. Isto resulta em um menor valor de viscosidade, conforme ilustrado na Figura 4.12 para a suspensão de 10 % de sólidos, a Figura 4.13 para a suspensão de 12,5 % de sólidos e a Figura 4.14 para a suspensão de 15 % de sólidos.

(a)

Figura 4.12 - Curvas de viscosidade em função da velocidade de rotação para a suspensão com 10 % (em massa) de sólidos da mistura de pós de ZrO_2 - TiO_2.

Figura 4.13 - Curvas de viscosidade em função da velocidade de rotação para a suspensão com 12,5 % (em massa) de sólidos da mistura de pós de ZrO_2 -TiO_2.

Figura 4.14 - Curvas de viscosidade em função da velocidade de rotação para a suspensão com 15 % (em massa) de sólidos da mistura de pós de ZrO_2 - TiO_2.

4.3.4. Fases cristalinas presentes no filme de ZrO_2-TiO_2 sinterizado

A Figura 4.15 apresenta o difratograma de raios X da superfície do filme de ZrO_2-TiO_2, obtidos a partir das suspensões de 10, 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos e sinterizados na temperatura de 1200 ºC. Estes difratogramas de raios X permitiram identificar as fases cristalinas tetragonal e monoclínica da ZrO_2 e os picos característicos da TiO_2 nas fases cristalinas anatásio em quantidade minoritária e rutílio. Não foi observada a presença de qualquer outro composto cristalino nos filmes sinterizados. Este resultado indica a formação do compósito cerâmico ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.15 - Difratogramas de raios X dos filmes de: 10, 12,5 e 15 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2, sinterizados na temperatura de 1200 ºC.

4.3.5 Características da microestrutura do filme de ZrO_2-TiO_2 sinterizado

As microestruturas dos filmes cerâmicos de ZrO_2-TiO_2 sinterizados foram caracterizadas utilizando imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 4.16). Na Figura 4.16a, o filme com 10 % de sólidos apresenta uma microestrutura porosa, com poros de vários tamanhos e formas. A microestrutura desta cerâmica mostra que uma parte das partículas estão agregadas com formação de pescoço entre as partículas cerâmicas, tal característica está associada ao primeiro estágio da sinterização do filme cerâmico. As Figuras 4.16b e 4,16c, para os filmes com 12,5 e 15 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2 respectivamente, mostram imagens muito semelhantes quanto ao estágio de sinterização e à quantidade de poros. Quando comparadas com as imagens da Figura 4.16a, observa-se que a quantidade e o tamanhos de poros são maiores para o filme cerâmico com 10% de sólidos. É possível observar uma melhor homogeneidade nos tamanhos e formas de poros, assim como dos grãos componentes das microestruturas dos filmes 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos. Esta característica

de homogeneidade da microestrutura está associada ao fato de que a maioria das partículas estão desaglomeradas nas suspensões utilizadas para a obtenção dos filmes cerâmicos.

Figura 4.16 - Imagens obtidas por MEV das superfícies dos filmes de: (a) 10, (b) 12,5 e (c) 15 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2.

O processamento digital das imagens foi realizado utilizando a plataforma de domínio público Image J [88] e mostrados nas Figuras 4.17 a 4.19. As imagens analisadas foram os negativos das imagens mostradas na Figura 4.16 com aumento de 10.000×. Os processamentos digitais aplicados nestas imagens forneceram as Figuras 4.17 a 4.19, respectivamente.

Os resultados obtidos são mostrados nas formas de histogramas conforme Figuras 4.17b, 4.18b e 4.19b, os valores obtidos para área superficial e tamanhos dos grãos são mostrados na Tabela 4.2. Como observado, os valores são dependentes da área da amostra selecionada para a obtenção da imagem. Observa-se que os valores de área superficial dos poros são relativamente próximos para os filmes com concentração de sólidos com 12,5 e 15 % (em massa).

(a)

(b)

Figura 4.17 – Análise de imagem pela plataforma Image J, (a) negativo da imagem, (b) histogramas do número de poros da superfície do filme com 10 % (em massa) de sólidos de ZrO_2 e TiO_2.

(a)

(b)

Figura 4.18 - Análise de imagem pela plataforma Image J, (a) negativo da imagem, (b) histogramas do número de poros da superfície do filme com 12,5 % (em massa) de sólidos de ZrO_2 e TiO_2.

Para medição de área específica a técnica mais confiável é a que utiliza a adsorção de N_2 nas superfícies dos poros abertos do material, conhecida como B.E.T. Porém, para se obter valores confiáveis é necessário um volume mínimo da amostra. A espessura do filme e o tamanho das amostras impediram a utilização desta técnica.

(a)

(b)

Figura 4.19 - Análise de imagem pela plataforma Image J, (a) negativo da imagem, (b) histogramas do número de poros da superfície do filme com 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2 e TiO_2.

Tabela 4.2 - Valores de porosidade obtidos por análise usando a plataforma Image J.

FILME DE ZrO_2-TiO_2 (%)	FAIXA DE TAMANHOS DE POROS (μm)	ÁREA SUPERFICIAL DOS POROS (μm^2)	TAMANHO MÉDIO DE POROS (μm)	POROSIDADE (%)
10	0 – 6,6	46,1	0,42	25,0
12,5	0 – 2,2	22,7	0,12	11.7
15	0 – 1,9	30,7	0,19	15,8

Na Figura 4.20 podem ser observadas as secções transversais mostrando as espessuras dos filmes cerâmicos de ZrO_2-TiO_2, dos filmes de 10, 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos e correspondem às Figuras 4.19a, 4.19b e 4.19c, respectivamente. Apesar dos números diferentes de camadas depositadas para a obtenção de cada filme,

as medições de espessura indicam valores muito próximos, cuja média é de aproximadamente 55 µm. Este valor classifica estes filmes como espessos.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.20 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal dos filmes sinterizados com: a) 10, b) 12,5 e c) 15 % (em massa) de sólidos.

Os espectros de EDX foram obtidos utilizando mapeamento por imagem dos filmes com 10, 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos e são mostrados nas Figuras 4.21a, 4.21b e 4.21c, respectivamente. A composição química do filme cerâmico de ZrO_2-TiO_2, preparado na proporção de 1:1 (em massa), corresponde aproximadamente aos valores das quantidades da mistura dos pós de ZrO_2 e da TiO_2, conforme apresentados na Tabela 4.3.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.21 - Espectros obtidos por EDX das superfícies dos filmes de ZrO_2-TiO_2 com: a)10, b) 12,5 e c) 15 % (em massa) de sólidos.

Tabela 4.3 - Valores da composição química obtidos por EDX de ZrO_2 e de TiO_2 nos filmes cerâmicos sinterizados.

ÓXIDOS	**COMPOSIÇÃO EM MASSA (%)**			**ERRO ANALÍTICO (%)**
	Filme de 10%	**Filme de 12,5%**	**Filme de 15%**	
ZrO_2	51,92	52,41	50,69	± 2,39
TiO_2	48,08	47,59	49,31	± 1,93

Para avaliar a difusão dos filmes porosos de ZrO_2-TiO_2 às superfícies dos substratos de Al_2O_3, foram realizadas análises por EDX utilizando o mapeamento por linha nas seções transversais do filme/substrato, mostradas na Figura 4.22.

Todos os filmes analisados mostram a formação de uma interface diluída entre o filme e substrato. Esta interface pode ser resultante da pequena porosidade do substrato com material do filme e difusão dos átomos do filme na rede cristalina do substrato e/ou difusão dos átomos do substrato na rede cristalina do filme.

A formação desta interface é um indicativo de melhoria da aderência do filme no substrato. No entanto, a técnica de EDX, devido ao grande volume de interação do feixe de elétrons com a matéria, não é confiável para medição e/ou avaliação das espessuras das interfaces formadas.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.22 - Mapeamento por linha (EDX) das seções transversais do filme/substrato (a) 10, (b) 12,5 e (c) 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

4.3.6 Características da microestrutura do eletrodo depositado sobre o filme de ZrO_2-TiO_2

Para a deposição dos eletrodos foi utilizado um molde, ou seja, uma máscara com largura dos eletrodos (l) e distância entre eles (d) de 1 mm, mostrado na Figura 4.23a. A Figura 4.23b mostra os elementos sensores com os eletrodos de ouro depositados sobre o filme poroso de ZrO_2-TiO_2. Os eletrodos estão em um arranjo em paralelo, aumentar a intensidade do sinal de capacitância medido, pois neste arranjo os valores de capacitância de cada filete são somados.

(a)

(b)

Figura 4.23 - As imagens mostram: a) máscara mecânica utilizada e b) elementos sensores cerâmicos, com os eletrodos de ouro depositados sobre os filmes porosos de ZrO_2-TiO_2.

A caracterização dos eletrodos de ouro depositados por EB-PVD sobre as superfícies dos filmes cerâmicos porosos de ZrO_2-TiO_2 sinterizados foi realizada em imagens obtidas por MEV conforme apresentadas na Figura 4.24.

As micrografias, apresentadas nas Figuras 4.24a, 4.24b e 4.24c, mostram os eletrodos de ouro depositados sobre as superfícies dos filmes de 10, 12,5 e 15 % (em massa) sólidos de ZrO_2-TiO_2, respectivamente. Pode ser observado que as superfícies

são relativamente homogêneas, em todas as imagens analisadas. No entanto, os eletrodos apresentam microestruturas com poros, o que pode afetar a condução de corrente elétrica. Porém, a porosidade destes eletrodos podem ser minimizadas ajustando os parâmetros de deposição e a espessura do filme.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.24 - Imagens obtidas por MEV das superfícies dos eletrodos de ouro depositados sobre a superfícies dos filmes de (a) 10, (b) 12,5 e (c) 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

4.4. Caracterização elétrica dos elementos sensores cerâmicos com os eletrodos interdigitados

4.4.1. Comportamento dos elementos sensores cerâmicos em relação à adsorção de umidade

As caracterizações elétricas tiveram como objetivo investigar algumas características desejáveis do elemento sensor cerâmico, tais como: (a) sensibilidade à umidade, (b) estabilidade, (c) histerese e (d) confiabilidade [3-4]. A caracterização elétrica dos elementos sensores, produzidos neste trabalho, foi realizada com três objetivos diferentes:

1 - Verificar a capacidade de adsorção de umidade dos elementos sensores com variação de temperatura de 25 a 55 ºC, com passo de 10 ºC, e de umidade relativa de 35 a 95 %, com passo de 10 %;

2 - Relacionar as capacidades de adsorção de umidade de cada elemento sensor de ZrO_2-TiO_2 com as suas proporções em massa de 10, 12,5 e 15 % e

3 - Analisar o efeito de histerese de adsorção/dessorção de umidade nos sensores produzidos.

4.4.2 Comportamento elétrico dos elementos sensores cerâmicos de umidade em função da variação da temperatura ambiente

O comportamento elétrico dos elementos sensores foi avaliado através da adsorção da umidade relativa do ar, em temperaturas diferentes, cuja resposta foi dada como capacitância (F), pois a cerâmica porosa é um material dielétrico que pode conduzir eletricidade quando adsorve água nas superfícies de seus poros. Nesta etapa da caracterização, a configuração do elemento sensor foi constituído de um filme poroso com diferentes proporções em massa de ZrO_2-TiO_2 e de dois eletrodos interdigitados, que formam capacitores coplanares. Essa configuração é equivalente à soma de vários capacitores. Esses eletrodos são conectados a uma ponte RLC e submetidos à câmara climática. Ambos equipamentos estão alocados no laboratório do TECAMB/LAS/INPE.

As temperaturas escolhidas, para a realização dos testes, foram de acordo com as temperaturas registradas no território brasileiro e em trabalhos já realizados pelo Grupo de Pesquisas TECAMB [13,22-30]. A temperatura mínima utilizada foi de 25 °C, devido à capacidade de operação da câmara climática. Os experimentos foram restritos à faixa de temperaturas de 25 até 55 °C.

As Figuras 4.25 a 4.27 mostram os comportamentos das curvas de capacitância em função da umidade relativa (UR), com variação da temperatura ambiente, para cada um dos elementos sensores cerâmicos desenvolvidos, nas seguintes proporções de 10, 12,5 15 % em sólidos de massa de ZrO_2-TiO_2.

As curvas mostradas na Figura 4.25 são referentes ao elemento sensor com filme de 10 % de sólidos, em massa de ZrO_2-TiO_2. As medições elétricas obtidas partiram de valores de capacitância em torno de $2,3 \times 10^{-8}$ F e chegaram até $3,1\times 10^{-8}$ F. Observa-se que todas as curvas apresentaram comportamentos semelhantes para as temperaturas testadas, 25, 35, 45 e 55 °C. O elemento sensor apresentou uma sensibilidade menor até em torno da umidade relativa do ar de 65 % e, a partir daí, mostrou-se mais eficiente, apresentando uma sensibilidade maior. E, com isso, as curvas se tornaram mais lineares, para todas as temperaturas ambiente estudadas. Portanto, o elemento sensor com 10 % em sólidos apresentou melhores resultados em umidades relativas altas. No entanto, o elemento sensor, em estudo, apresentou diminuição da confiabilidade dos valores de capacitância na umidade relativa de 90 %, indicada por um acréscimo nas barras de erro das medições.

A Figura 4.26 mostra as curvas de capacitância em relação à umidade relativa, obtidas pelo elemento sensor, com filme de 12,5 % de sólidos em massa de ZrO_2-TiO_2. Os valores de capacitância apresentados foram de $3,0 \times 10^{-8}$ até $5,5 \times 10^{-8}$ F. Nota-se que as curvas mostraram comportamentos parecidos (curvas equidistantes), até em torno da umidade relativa de 75 % e, a partir daí, as curvas de capacitância realizadas nas temperaturas ambiente de 25, 35 e 45 ^{o}C apresentaram comportamentos praticamente idênticos. Já os valores de capacitância medidos para a temperatura de 55 °C são maiores, ao longo de toda a faixa de umidade relativa, o que demonstra maior sensibilidade do elemento sensor cerâmico, em estudo, para temperatura ambiente maior (Figura 4.27).

O elemento sensor de 10 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2 (Figura 4.25), apresentou tendências à linearidade somente a partir da umidade relativa do ar de 65 %. Os elementos sensores, com 12,5 e 15 % de sólidos, apresentaram tendências maiores à linearidade desde a umidade relativa de 35 %, como podem ser observadas nas Figuras 4.26 e 4.27.

Figura 4.25 - Gráfico da capacitância em função da umidade relativa nas temperaturas ambiente de 25, 35, 45 e 55 °C dos elementos sensores com 10 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.26 - Gráfico da capacitância em função da umidade relativa nas temperaturas ambiente de 25, 35, 45 e 55 °C dos elementos sensores com 12,5 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.27 - Gráfico da capacitância em função da umidade relativa (%) nas temperaturas ambiente de 25, 35, 45 e 55 °C dos elementos sensores com 15 % (em massa) de ZrO_2-TiO_2.

A Figura 4.27 apresenta as curvas de capacitância pela umidade relativa, em temperaturas diferentes, obtidas para o elemento sensor com 15 % de sólidos de ZrO_2-TiO_2. As curvas, em questão, apresentaram comportamentos semelhantes, com variações de valores da capacitância da ordem de $3{,}5 \times 10^{-8}$ até $5{,}9 \times 10^{-8}$ F. No entanto, as curvas mostraram variações maiores e menores dos valores de capacitância, em função da umidade relativa, para a maior e a menor temperaturas estudadas, respectivamente.

Estes resultados indicam que o filme com maiores quantidades de tamanhos de poros maiores apresentam menor variação da capacitância em umidades relativas ambiente menores.

O elemento sensor com 15 %, em sólidos, apresentou maior sensibilidade ao longo da faixa de UR estudada, semelhante ao elemento sensor com 12,5 %, em sólidos. A maior sensibilidade do elemento sensor e, consequentemente, a curva mais linear, ocorreu na maior temperatura ambiente medida, que foi de 55 ^{o}C, e o resultado que apresentou menor sensibilidade do elemento sensor, ocorreu na temperatura de 25 ^{o}C.

Estes resultados indicam que o filme com maiores quantidade de tamanhos de poros maiores apresentam menor variação da capacitância em umidades relativas ambiente menores. Estes comportamentos estão associados aos fatos de que em condições de umidade relativa ambiente baixas a umidade que penetra nos poros estão na forma de vapor. A partir de 45 % de umidade relativa o ar passa a ser composto de

quantidade crescentes de gotículas de água no estado líquido, cuja penetração nos poros será por capilaridade [23].

A Figura 4.28 mostram as curvas de capacitância em função da umidade relativa para elementos sensores em forma de pastilhas obtidas por Oliveira [13], para cerâmica de ZrO_2-TiO_2 (1:1 em massa) sinterizada em 1100 ^oC. Esta cerâmica porosa apresentou os melhores valores de capacitância na faixa de umidade relativa de 35 a 98 %, para as temperaturas de 25. 35 e 45 ^oC, ou seja, entre $1,0 \times 10^{-11}$ a $1,0 \times 10^{-10}$ F. No entanto, até valores de umidade relativa menores do que 55 %, as variações das capacitâncias foram muito pequenas.

Os comportamentos das curvas mostradas na Figura 4.28 e a faixa de valores de capacitância foram associadas, por Oliveira [13], à distribuição de tamanhos de poros (maior volume de poros entre de 90 nm a 1,1 μm), com tamanho médio de 0,18 μm (Figuras 4.29 e 4.30). Esta cerâmica apresentou um valor de área superficial específica (volumétrica), obtida por B.E.T. de 2,92 m^2/g.

Figura 4.28 - Gráfico da capacitância em função da umidade relativa (%) nas temperaturas ambiente de 25, 35 e 45 °C dos elementos sensores de ZrO_2-TiO_2 (1:1 em massa) das pastilhas cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1100 ºC.
Fonte[13].

Figura 4.29 - Imagens obtidas por MEV da pastilha de cerâmica de ZrO_2-TiO_2 (1:1 em massa) sinterizada na temperatura de 1100 ^oC: a) superfície da pastilha e b) superfície de fratura.
Fonte[13]

Figura 4.30 - Curva de distribuição de tamanhos de poros em função do volume de poros das pastilhas cerâmicas de ZrO_2-TiO_2 (1:1 em massa) sinterizadas na temperaturas 1100 ^oC, obtida pela combinação das técnicas de porosimetria de mercúrio e B.E.T.
Fonte [13]

O resultado mais significante deste trabalho foi o grande aumento nos valores da capacitância medida para todos os elementos sensores na forma de filmes porosos com eletrodos incorporados (Figuras 4.25 a 4.27) quando comparados ao elemento sensor na forma de pastilha (Figura 4.28). Estes resultados foram associados ao fato de, nos filmes, os eletrodos estão em um arranjo de capacitores em paralelo, que foi responsável pelo aumento da intensidade do sinal de capacitância medido, pois neste arranjo os valores de capacitância de cada filete são somados.

4.4.3. Comportamento elétrico dos elementos sensores cerâmicos em relação à adsorção e dessorção da umidade

Para avaliar a histerese dos elementos sensores cerâmicos, foram realizadas caracterizações elétricas de capacitância em relação às medições crescentes e decrescentes das umidades relativas do ar de 35, 45, 55, 65, 75, 85 e 95 %, nas temperaturas ambiente de 25, 35, 45, e 55 °C, para os elementos sensores com 10, 12,5 e 15 % em sólidos de massa de ZrO_2-TiO_2, conforme mostradas na Figura 4.31 a 4.34. De acordo com o ensaio anterior, as condições foram simuladas na câmara climática.

Na Figura 4.31, observou-se uma diferença dos valores de capacitância crescentes (curva 1) e decrescentes (curva 2), para todas as temperaturas medidas. Nesse efeito de histerese, diferença entre as curvas crescentes e decrescentes de capacitância, constatou que a camada de moléculas de água adsorvidas quimicamente na superfície dos poros do filme cerâmico sensor (10 % de sólidos em massa de ZrO_2-TiO_2), uma vez formada, não é mais afetada pela exposição à umidade. No entanto, essa camada pode ser termicamente dessorvida em temperaturas altas, em torno de 400 ^oC [3].

Conforme constatado nas Figuras 4.31 a 4.34, o efeito de histerese se repetiu para os elementos sensores com filmes cerâmicos confeccionados com 12,5 e 15 % de sólidos, conforme podem ser vistos nas Figuras 4.35 e 4.38, respectivamente, para todas as temperaturas medidas. No entanto, as maiores diferenças entre as curvas de capacitância crescentes (curva 1) e decrescentes (curva 2) ocorreram em baixas temperaturas. Inclusive, essa histerese alta também pode ser observada nas curvas apresentadas pelo elemento sensor com 10 % de sólidos, principalmente nas curvas crescentes/decrescentes de capacitância medidas na temperatura ambiente de 25 ^oC (Figura 4.30).

Figura 4.31 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 25 °C, para o elemento sensor fabricado com 10 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.32 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 35 °C, para o elemento sensor fabricado com 10 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.33 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 45 °C, para o elemento sensor fabricado com 10 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.34 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 55 °C, para o elemento sensor fabricado com 10 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

Para as Figuras 4.35 a 4.38, as medições da variação dos valores de capacitância realizadas com o elemento sensor com 12,5 % de sólidos apresentaram maior diferença entre as curvas crescentes (curva 1) e decrescentes (curva 2) para a temperatura de 25 ^{o}C, principalmente na faixa de umidade relativa do ar de 35 a 85 % (Figura 4.34).

Figura 4.35 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 25 °C, para o elemento sensor fabricado com 12,5 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

E com o aumento da temperatura ambiente, de 35, 45 e 55 °C, que correspondem às Figuras 4.36 a 4.38, respectivamente, nota-se uma diminuição desse efeito de histerese.

Figura 4.36 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 35 °C, para o elemento sensor fabricado com 12,5 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.37 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 45 °C, para o elemento sensor fabricado com 12,5 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.38 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 55 °C, para o elemento sensor fabricado com 12,5 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

Para as Figuras 4.39 a 4.42, o maior efeito da histerese ocorre, também, para a temperatura ambiente de 25 ^{o}C, principalmente na faixa de umidade relativa de 35 a 85 % (Figura 4.38). Como, também, observado nas medições do elemento sensor com 12, 5 % de sólidos, ocorreu uma diminuição do efeito de histerese com o aumento da

temperatura ambiente, porém bastante acentuado, conforme podem ser vistos nas Figuras 4.39 a 4.42.

Figura 4.39 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 25 °C, para o elemento sensor fabricado com 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.40 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 35 °C, para o elemento sensor fabricado com 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.41 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 45 °C, para o elemento sensor fabricado com 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

Figura 4.42 - Curvas de comportamento da capacitância em função da umidade relativa ambiente, com medições de UR crescentes (curva 1) e de UR decrescentes (curva 2) na temperatura de 55 °C, para o elemento sensor fabricado com 15 % (em massa) de sólidos de ZrO_2-TiO_2.

5. CONCLUSÕES

- ✓ Os elementos sensores capacitivos na forma de filmes porosos de ZrO_2 - TiO_2 na proporção de 1:1 (em massa), mostraram grande potencial de serem utilizados como sensores para a medição da umidade relativa do ar.
- ✓ Os elementos sensores capacitivos de filmes cerâmicos porosos de ZrO_2-TiO_2 obtidos nas proporções de 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos, apresentaram microestruturas adequadas para serem utilizados como elementos sensores de umidade ambiente, para valores de umidade relativa de 35 a 96 %.
- ✓ A deposição dos eletrodos de ouro sobre o filme poroso de ZrO_2-TiO_2 por EB-PVD (Electron beam physical vapor deposition) mostrou-se eficiente, apesar filme depositado ser muito fino, mas suficiente para o recobrimento dos grão superficiais do filme cerâmico.
- ✓ As caracterizações elétricas de filmes cerâmicos de ZrO_2-TiO_2 foram determinantes, pois mostraram que o comportamento de adsorção e de dessorção dos elementos sensores desenvolvidos apresentou histereses pequenas, principalmente para os filmes de 12,5 e 15 % (em massa) de sólidos.
- ✓ O filme de 12,5 % (em massa) de sólidos apresentou as curvas de capacitância muito próximas, o que foi um indicativo da boa estabilidade térmica do elemento sensor.
- ✓ As suspensões defloculadas com 12,5 e 15 % (em massa) das misturas de pós de ZrO_2 e TiO_2 forneceram filmes cerâmicos sinterizados com muito boa homogeneidade de distribuição de poros.
- ✓ O resultado mais significante deste trabalho foi o grande aumento nos valores da capacitância medida para todos os elementos sensores na forma de filmes porosos com eletrodos incorporados, que foram relacionadas ao arranjo dos eletrodos de como capacitores em paralelo.

6. SUGESTÕES PARA INVESTIGAÇÕES FUTURAS

Este trabalho mostrou a necessidade de vários trabalhos futuros tanto em pesquisa quanto desenvolvimento. Desta maneira sugere-se:

- ✓ O estudo da capacidade de absorção/adsorção de umidade dos materiais estudados neste trabalho, bem como o estudo da influência da porosidade nas proporções em massas utilizadas;

- ✓ Estudo da deposição de eletrodos com espessuras maiores e a utilização de outros materiais condutores elétricos com resistência química ao ambiente aos quais serão expostos;

- ✓ Utilizando medições de potencial zeta obter suspensões com maiores valores de sólidos para se obter filmes mais espessos em uma única etapa de processo para a produção de elementos sensores de umidade porosos.

- ✓ Utilizar tecnologia sol-gel para incorporação de poros com distribuição de tamanhos de poros controlados para ampliar a faixa de umidade relativa de 0 a 100 %;

- ✓ O desenvolvimento de um projeto eletrônico como um condicionador de sinais, ou seja, amplificadores ou filtros específicos, para ser utilizado junto ao elemento sensor para melhorar a aquisição de dados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] FAGAN, J. G.; AMARAKOON, V. R. W. Humidity sensors. **Am. Ceram. Soc. Bull.,** v. 72, n. 3, p. 119 – 143, 1993.

[2] YANG, S.-L.; WU, J.-M. ZrO_2-TiO_2 Ceramic humidity sensors. **J. Mater. Sci.**, v. 26, p. 631-636, 1991.

.

[3] CHEN, Z.; LU. C. Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. **Sensor Letters**, v. 3, p. 274-295, 2005.

[4] FARAHANI, H.; WAGIRAN, R.; HAMIDON, M. N. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. **Sensors,** v. 14, p. 7881-7939, 2014.

[5] TRAVERSA, E. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments. **Sensors and Actuators B**, v. 23, p. 135–156, 1995.

[6] TRAVERSA, E.; GNAPPI, G.; MONTENERO, A.; GUSMANO, G. Ceramic thin films by sol-gel processing as novel materials for integrated humidity sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 31, n. 1-2, p. 59-70, 1996.

[7] GOLONKA, L. J.; LICZNERSKI, B. W.; NITSCH, K.; TETERYCZ, H. Thick-film humidity sensors. **Meas. Sci. Technol.,** v. 8, p. 92–98, 1997.

[8] QU, W.; MEYER, J. U. A novel thick-film ceramic humidity sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 40, p. 175-182, 1997.

[9] MONTESPERELLI, G.; PUMO, A.; TRAVERSA, E.; GUSMANO, G.; BEARZOTTI, A.; MONTENERO, A.; GNAPPI, G. Sol-Gel Processed TiO_2-based thin films as innovative humidity sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 24-25, p.705-709, 1995.

[10] COSENTINO, I. C.; MUCILLO, E. N. S.; MUCILLO, R. Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors. **Sens. Actuators B**, v. 96, p. 677–683, 2003.

[11] KUYYADI P. BIJU, K. P.; JAIN, M. K. Sol–gel derived TiO_2-ZrO_2 multilayer thin films for humidity sensing application. **Sensors and Actuators B**, vol. 128: p. 407–413, 2008.

[12] MARENGO, J. A. **Mudanças climáticas globais e seus efeitos sobre a biodiversidade:** caracterização do clima atual e definição das alterações climáticas para o território brasileiro ao longo do século XXI. Brasília, DF: MMA, 2006.

[13] OLIVEIRA, R. M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO_2 –TiO_2 para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos**. 2010. 210 p. (sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/04.27.14.44-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010. Disponível em:<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/37D8NTE>. Acesso em: 22 jul. 2015.

[14] REICHMANIS, E.; FRANK, C. W.; O'DONNELL, J. H.; HILL, D. J. T. Radiation effects on polymeric materials - A brief overview. In: REICHMANIS, E.; FRANK, C. W.; O'DONNELL, J. H. (eds.). **Irradiation of polymeric materials**. American Chemical Society Publ., Chap. 1, 1993, p.1-8.

[15] ÖZDEMIR, T. **Effect of ionizing radiation on different polymers and possible use of polymers in radioactive (nuclear) waste management.** PhD Thesis, Middle East Technical University, England, UK, 2006.

[16] CLOUGH, R. L.; GILLEN, K. T. Polymer degradation under ionizing radiation: the role of ozone. Journal of Polymer Science: Part A. **Polymer Chemistry**, v. 27, p. 2313-2324, 1999.

[17] HARTMANN, G. A. A anomalia magnética do Atlântico Sul: causas e efeitos. **Rev. Bras. Geof**., v. 24, n. 3, 2006. Disponível em: <http:// www.scielo.br/scielo.php>. Acesso em: 15 jan. 2014.

[18] SILVEIRA, V. Radiação cósmica preocupa cientistas. **Jornal da Ciência**, n. 4012, de 18 de maio de 2010.

[19] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Atlas geográfico escolar**. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ, 2006, 216p.

[20] FEDERICO, C. A. **Dosimetria da radiação cósmica no interior de aeronaves no espaço aéreo brasileiro**. 2011. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2012.

[21] YAMAGUTI, W.; ORLANDO, V.; PEREIRA, S. P. Sistema brasileiro de coleta de dados ambientais: status e planos futuros. iN: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 14. (SBSR), 2009, Natal. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2009. p. 1633-1640. DVD, On-line. ISBN 978-85-17-00044-7. (INPE-16070-PRE/10679). Disponível em: <http://urlib.net/dpi.inpe.br/sbsr@80/2008/11.17.21.20.46>. Acesso em: 22 jul. 2015.

[22] NONO, M. C. A.; SILVA, M. D.; KURANAGA, C.; MINEIRO, S. L.; OLIVEIRA, R. M. Pesquisa e desenvolvimento de sensores ambientais no instituto nacional de pesquisas espaciais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (XV CBECIMAT), 15., 2002, Natal, RN. **Anais...** 2002. (em CD)

[23] KURANAGA, C; NONO, M. C. A.; NONO, M. C. A.; SILVA, M. D.; MINEIRO, S. L. Influence of microstructure on humidity sensing properties of ZrO_2-TiO_2 ceramics. In: CONGRESSO DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE NO MERCOSUL (MICROMAT 2002), 2002. Curitiba, PR. **Anais...** 2002. (em CD)

[24] MINEIRO, S. L.; NONO, M. C. A.; KURANAGA, C.; SILVA, M. D. Humidity sensitive characteristicsof ZnO-TiO_2-Ta_2O_5 ceramic. **Materials Science Forum**, Suiça, v. 498, p. 293-298, 2005.

[25] OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; KURANAGA, C.; WADA, M. Development of ZrO_2-TiO_2 porous ceramic as soil humidity sensor for application in environmental monitoring. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 414-419, 2006.

[26] MANZANI, D. **Síntese e preparação de pó e filme fino de Ta_2O_5 nanocristalino e sua aplicação como sensor de umidade.** Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, SP, 2007.

[27] OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; BRITTO FILHO, G. P. Influence of Nb_2O_5 on the electrical properties of porous ZrO_2-TiO_2 ceramic used as soil humidity sensor for environmental monitoring. **Materials Science Forum**, v. 591-593, p. 402-407, 2008

[28] OLIVEIRA, R. M. ; NONO, M. C. A. Porous ceramic as air humidity sensors. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 545-549, 2012.

[29] OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; REIS, F. C. The Influence of microstructures of ceramics on the monitoring of environmental humidity. **Materials Science Forum**, v. 798-799, p. 713-718, 2014.

[30] PIRES, M. C. **Estudo de cerâmicas porosas de titânia e zircônia mono e multicamadas para aplicação como sensores de umidade do ar**. 2011. 98 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.17.23.09-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B7MN6L>. Acesso em: 22 jul. 2015. .

[31] GRANDKE, T.; KO, W. H. **Sensors:** a comprehensive survey - fundamentals and general aspects. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1989. p. 247-278.

[32] FRADEN, J. **Handbook of modern sensors** - physics, designs and aplications. 3. ed. San Diego, CA, USA: Advanced Monitors Corporation (AIP Press) and Springer-Verlag, 2004. 589p.

[33] VISSCHER, G. J. W. Humidity and moisture measurement. In: WEBSTER, J. G. (ed). **Measurement, instrumentation and sensors handbook**. 1. ed. New York, USA: CRC Press LLC, 1999. 2596p.

[34] The MAC humidity/moisture handbook. Sandusky, Ohio, OH, USA: Machine Applications Coorporation, 2011. 19p.

[35] WEBSTER, J. **Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook**. CRC Press LLC, USA,1999.

[36] NAWROCKI, W. **Measurement systems and sensors**. 1. ed. Boston/London: Artech House Inc., 2005. 338p.

[37] CARVALHO, V. S. B. **Meteorologia da qualidade do ar no que tange as concentrações de ozônio e dos óxidos de nitrogênio na região metropolitana do Rio de Janeiro**. Dissertação (Mestrado Ciências Atmosféricas em Engenharia) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

[38] SHAKHASHIRI. **Gases of the air.** 2007. Disponível em: http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/airgas.pdf. Acesso em: julho de 2014.

[39] SUGUIO, K. **Mudanças ambientais da terra**. São Paulo: Instituto Geológico, 2008, 336 p.

[40] AYOADE, J. O. **Introdução à climatologia para os Trópicos**. 4. ed. São Paulo, SP: Bertrand Editora, 1996.

[41] ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química:** questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2006. 965 p.

[42] INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). **Previsão sazonal da umidade relativa do ar (%).** http://www.inmet.gov.br. Acesso em: 12 fevereiro de 2014.

[43] NENOV, G. T.; YORDANOV, P. S. **Ceramic sensors:** technology and applications. Lancaster: Technomic Pub, 1996. 379p.

[44] NITTA, T. Development and application of ceramic humidity sensors. In: SEIYAMA, T.(ed.). **Chemical sensor technology**. Amsterdam: Elsevier, 1988. v. 1, p. 57-78.

[45] GRÜNDLER, P. **Chemical sensors:** an introduction for scientists and engineers. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2007, p.1-25.

[46] KULWICKI, B. M. Humidity sensors. **J. Am. Ceram. Soc**., v. 74, 697-708p., 1991.

[47] TRIPATHY, A.; PRAMANIK, S.; CHO, J.; SANTHOSH, J.; OSMAN, N. A. A. Role of morphological structure, doping, and coating of different materials in the sensing characteristics of humidity sensors (review). **Sensors,** v.14, p.16343-16422, 2014.

[48] RIBEIRO, L. E. B. **Sensor químico baseado em microponte de impedância.** Dissertação (Mestrado em Sensores Microeletrônicos) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2012.

[49] 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.

[50] SHIMIZU, Y.; ARAI, H.; SEIYAMA, T. Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors. **Sensors and Actuators,** v. 7, 1 p. 11-22, 1985.

[51] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of physics.** 9. ed. (Estendida). Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, 2011. 1248 p.

[52] HEGG, M. C.; MAMISHEV, A. V. Influence of variable plate separation on fringing electric fields in parallel-plate capacitors. In: IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRICAL INSULATION, 2004, Indianapolis, IN, USA. **Proceedings…** Indianápolis: IEEE, 2004. p. 384-387.

[53] TSAMIS, E. D.; AVARITSIOTIS, J. N. Design of planar capacitive type sensor for water content monitoring in a production line. **Sensors and Actuators A**, v.118, p. 202-211, 2005.

[54] BESSA, W.K.S. M. **Avaliação do método capacitivo de placas coplanares para determinação da umidade da soja em movimento**. 2013. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Paraná (UFPR),Curitiba, PR, 2013. Disponível em: http://dspace.c3sl.ufpr.br:8080/dspace/bitstream/handle/1884/33767/R%20-%20D%20-%20WILLIAM%20KUHL%20SVOBODA%20MARQUES%20BESSA.PDF?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 23 jul. 2015.

[55] VENDIK, O. G.; ZUBKO, S. P.; NIKOL'SKII, M. A. Modeling and calculation of the capacitance of a planar capacitor containing a ferroelectric thin film. **Technical Physics**, v. 44, n. 4, p. 349-355, 1999

[56] QU, W.; GREEN, R.; AUSTIN, M. Development of multi-functional sensors in thick-film and thin-film technology. **Meas. Sci. Technol.,** v.11, p. 1111–1118, 2000.

[57] CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics:** principles for ceramic science and engineering. 1. ed. New York, USA: John Wiley & Sons, 1996. 522p.

[58] REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1995. 658p.

[59] LANGE, F. F. Powder processing science and technology for increased reliability. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.72, n. 1, p.3-15, 1989.

[60] RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. 1. ed. New York, USA: Academic Press, 1995, 961p.

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

[62] SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. (ed.) **Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and Applications**. Germany: Wiley-VCH, , 2005.

[63] THIEL, P. A.; MADEY, T. E. The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. **Surf. Sci. Rep.**, v. 7, p. 214-239, 1987.

[64] HENDERSON, M. A. The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects revisited. **Surf. Sci. Rep.**, v. 46, p. 29-33, 2002.

[65] CHOU, K.-S.; LEE, T.-K; LIU, F.-J. Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 56, p. 106–111, 1999.

[66] CARTER, B. C.; GRANT, N. M. (ed.) **Ceramic materials: science and engineering**. Springer Publ., New York, 2007, p. 481-493.

[67] RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 1.ed. New York: Marcel-Dekker, Inc., 1995. p. 316-321.

[68] BRINKER, C. J.; FRYE, G. C.; HURD, A. J.; ASHLEY, C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin Solid Films**, v. 201, p. 97 108, 1991.

[69] Advances in sol-gel technology. Disponível em: http://www.ceramicindustry.com/articles/83256-advances-in-sol-gel-technology . Acesso em: 4/05/2014.

[70] GOLONKA, L. J.; LICZNERSKI, B. W.; NITSCH, K.; TETERYCZ, H. Thick-film humidity sensors. **Meas. Sci. Technol.,** v. 8, p.92–98, 1997.

[71] ORTEGA, F. S. et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas: Parte II. **Cerâmica,** v. 43, p. 238 243, 1997.

[72] HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica.** v. 43, n. 7, p. 157- 164, 1997.

[73] OLIVEIRA, I. R.; STUART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas:** princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo,SP: Fazendo Arte, 2000.

[74] http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/. **Dispersing process.** Consultada em 10 de setembro de 2014.

[75] ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, J.A. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersante poliacrílicos. **Industrial**, v. 2, n. 5, p. 34-37, 1997.

[76] 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.

[77] GOMES, C.M., AMORIM, L.V., FERREIRA, H.C., Influência da velocidade de agitação na reologia de dispersões de argilas bentoníticas. **Jornadas SAM**, p. 827-834, 2001.

[78] MISTLER, R. E., SHANEFIELD, D. J., RUNK, R. B., Tape Casting of Ceramic Processing In: G. Y. ONODA, L. L. HENCH, (Ed.) **Ceramics. Before Firing**. New York: John Wiley, 1978. p. 411-48

[79] DENGER, D.R. **Rheology for ceramists**. Clemsom: Dinger Ceramic Consulting Services, 2002. 213p.

[80] BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES INC. **More solutions to sticky problems -** aguide to getting more from your brookfield viscometer. Disponível em: http://www.brookfield engineering.com.htm. Acesso em: 2014

[81] BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC. **Brookfield DV-II+ Programmable Viscometer** - operating instr. man. M/97-164. Disponível em http://www.brookfield engineering.com.htm. Acesso em: 2014.

[82] SCHARAMM G. **Reologia e reometria:** fundamentos teóricos e práticos. São Paulo, SP: Artliber Editora, 2006.

[83] DE NONI, Jr. A; GARCIA, D. E.; HOTZA, D.A Modified model for the viscosity of ceramic suspensions. **Ceramics International**, v. 28, n. 7, p. 731-735, 2002.

[84] ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Análise da relação entre distância de separação entre partículas (IPS) e viscosidade de suspensões. **Cerâmica,** v. 45, n. 295, p. 155 159, 1999.

[85] SHAW, D. S. **Introdução à química dos colóides e de superfícies.** Tradução: Juergen Heinrich Maar.São Paulo: Edgard Blucher - Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1975.

[86] NETO, J. B. R. **Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argilas.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 1999. 138p.

[87] PERREIRA, F. R. **Influência do processo de preparação nas características reológicas de suspensões cerâmicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e

Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2001. 64 p.

[88] RASBAND, W. **Image J documentation**. Disponível em: <http://rsb.info.nih.gov/ij/docs/index.html>. Acesso em: 30 de jun. 2013.

[89] ISLAM, T.; UPENDRA MITTALA, U.; NIMALB, A. T.; SHARMAB, M. U. A nanoporous thin-film miniature interdigitated capacitive impedance sensor for measuring humidityInternational. **J. Smart and Nano Materials,** v.5, n. 3, p. 169–179, 2014.