

## DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS DE $ZrO_2-TiO_2$ COM POROSIDADE CONTROLADA PARA USO COMO SENSORES DE UMIDADE AMBIENTE

Rodrigo de Matos Oliveira <sup>(1)</sup>; Maria do Carmo de Andrade Nono <sup>(1)</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Pesquisa em Engenharia de Superfícies de Sólidos e de Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas – SUCERA

Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS  
Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS  
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos, SP  
[rodmatos@las.inpe.br](mailto:rodmatos@las.inpe.br)

**Resumo.** *As necessidades do controle de umidade ambiente, no Brasil, apresentam uma diversidade muito grande, incluindo as inúmeras aplicações industriais, estocagem de grãos, bem como o monitoramento de florestas tropicais. Apesar da existência de muitos sensores disponíveis no mercado, a maioria importados, estes não atendem de forma satisfatória às necessidades específicas do país, uma vez que eles são projetados para condições ambientais diferentes. No monitoramento de parâmetros ambientais, devem ser consideradas as diferenças climáticas do Brasil, o que torna necessário o desenvolvimento de sensores personalizados para cada região do país. Dessa forma, neste trabalho foram confeccionados corpos de prova cerâmicos, através da mistura dos pós de  $ZrO_2$  e de  $TiO_2$  por processamento em moinho de bolas, prensagem e sinterização em diferentes temperaturas, para serem aplicados como elementos sensores de umidade relativa do ar no Projeto de “Geossensores Ambientais” do INPE, em parceria com a FAPESP–Microsoft Research e a Johns Hopkins University, para o monitoramento em 3D de Florestas Tropicais brasileiras. As microestruturas das cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX) e porosimetria de mercúrio. A densidade foi feita pelo Método de Arquimedes. As medições elétricas de capacitância, em função das umidades pré-estabelecidas, foram realizadas nas cerâmicas sinterizadas preparadas na forma de capacitores, em uma câmara climática, utilizando uma ponte RLC. As análises dos resultados indicaram que os elementos sensores de cerâmicas porosas de  $ZrO_2-TiO_2$ , desenvolvidos neste trabalho, são muito promissores quanto ao potencial de utilização no monitoramento da umidade relativa do ar, sob temperatura definida.*

**Palavras-chave:** *elementos sensores cerâmicos; monitoramento ambiental; umidade relativa do ar; geossensores ambientais; florestas tropicais.*

### 1. Introdução

O desenvolvimento de sensores para o monitoramento de umidade relativa do ar, em regiões brasileiras, com tecnologias nacionais, é uma das grandes necessidades identificadas pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) para viabilizar projetos futuros e minimizar a dependência de componentes e materiais importados. Neste sentido, integrantes do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Superfícies de Sólidos e de Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas (SUCERA) da Linha de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (TECAMB), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/CTE/INPE), vêm atuando, ao longo dos últimos 20 anos, na elaboração de técnicas de diagnóstico de materiais, desenvolvimento e aprimoramento de elementos e sistemas sensores para serem aplicados no controle de processos industriais, no armazenamento de produtos e, principalmente, no monitoramento de parâmetros ambientais (Kuranaga, 1999; Kuranaga, 2001; Kuranaga, Nono, Silva, Mineiro, 2001). Desde 2009, tem-se dado ênfase na confecção de elementos sensores de umidade do ar para o monitoramento, em 3 Dimensões (3D), de Florestas Tropicais (Mata Atlântica e Floresta Amazônica), juntamente com Pesquisadores do Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CCST) do INPE, no Projeto de Geossensores Ambientais intitulado “Desenvolvimento e Aplicação de Rede de Geossensores para o Monitoramento Ambiental”.

O presente Projeto de Geossensores Ambientais desenvolve atividades de pesquisa científica e tecnológica cooperativa no âmbito do Instituto Virtual de Pesquisas FAPESP–Microsoft Research, principalmente buscando o objetivo de desenvolvimento e aplicação de instrumentos e técnicas da Tecnologia da Informação

e Comunicação (TIC), o que criará grande potencial para aplicações em estudos de interação da biosfera terrestre com o meio ambiente.

Atualmente, uma variedade de sensores de umidade, que incluem materiais cerâmicos; filmes de materiais poliméricos orgânicos, geralmente aplicados como polieletrólitos ou polímeros dielétricos; eletrólitos, como por exemplo, o LiCl desenvolvido por Dunmore na década de 30 e o do tipo composto cerâmica-polímero, foram desenvolvidos em diversos países do mundo (Furlani *et al.*, 1992; Sakai, 1993; Matsuguchi *et al.*, 1993). Entretanto, todos estes tipos de sensores apresentam vantagens e limitações (Fagan, Amarakoon, 1993; Yang, Wu, 1991). Os sensores de materiais poliméricos e eletrólitos, por exemplo, podem ser aplicados apenas em faixas restritas de temperatura e umidade relativa, para evitar que o material não desagregue fisicamente e, assim, comprometa sua sensibilidade à umidade (Matsuguchi *et al.*, 1991; Kuroiwa *et al.*, 1993). No caso dos sensores cerâmicos, as limitações estão relacionadas ao controle da distribuição de tamanho de poros, mas, em contrapartida, estes materiais suportam faixas maiores de temperatura e de umidade relativa sem que ocorra a desagregação de sua estrutura (Pelino, Cantalini, Faccio, 1994). Estas características praticamente inviabilizam a utilização de sensores poliméricos, de eletrólitos e de compostos cerâmica-polímero para o monitoramento de umidade do ar em ambientes hostis, como é o caso das Florestas Tropicais.

As cerâmicas, em particular os óxidos metálicos, por sua vez, têm mostrado vantagens do ponto de vista de sua resistência mecânica, resistência quanto ao ataque químico e estabilidade física e química em ambientes hostis devido, principalmente, à estabilidade de suas fortes ligações químicas (Nitta, 1988). É importante ressaltar que as cerâmicas possuem uma estrutura única, consistindo de grãos, contornos de grãos, superfícies e poros, cujo controle permite a obtenção de microestruturas adequadas para serem utilizadas como sensores de umidade (Shimizu, Arai, Seiyama, 1985).

O objetivo deste trabalho, portanto, é o estabelecimento de parâmetros de processamento das cerâmicas para se obter a reprodutibilidade dos elementos sensores, em função da matéria-prima utilizada. Os resultados deste trabalho serão utilizados para a fabricação de elementos sensores que servirão de modelo para a adaptação de sistemas de coleta de dados de umidade ambiente em função da temperatura (dataloggers) aos quais serão acoplados.

## 2. Procedimento experimental

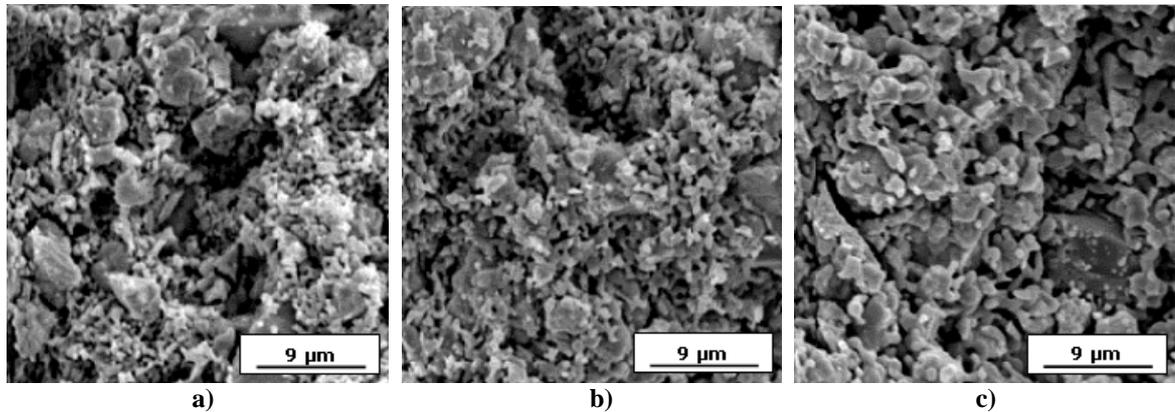
Os elementos sensores cerâmicos para o monitoramento da umidade relativa do ar foram confeccionados a partir de tecnologias previamente desenvolvidas pelo Grupo SUCERA. Na produção das cerâmicas foram utilizados dois pós comerciais de óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) e de óxido de titânio ( $TiO_2$ ). A mistura destes pós, através de processamento mecânico em moinho de bolas, na proporção de 1:1 em mol, foi compactada na forma de pastilhas, por prensagem uniaxial de 100 MPa, para adquirir forma e resistência mecânica ao manuseio e sinterizadas em temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, por 2 horas, visando obter cerâmicas com porosidade controlada. As cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas quanto a sua microestrutura de poros, pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e porosimetria de mercúrio e fases cristalinas presentes, pela técnica de difratometria de raios X (DRX). A densidade foi medida pelo Método de Arquimedes. As medições elétricas de capacitância, em função de valores crescentes de umidade do ar de 35, 45, 55, 65, 75, 85 e 98 %, sob temperatura ambiente de 25 °C, foram realizadas nas pastilhas cerâmicas sinterizadas preparadas na forma de capacitores, em uma câmara climática, utilizando uma ponte RLC.

## 3. Resultados

As pastilhas cerâmicas de  $ZrO_2-TiO_2$  utilizadas como elementos sensores de umidade de ar, confeccionadas a partir do processamento cerâmico tradicional, foram caracterizadas pela microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, porosimetria de mercúrio e a densidade relativa foi obtida pelo Método de Arquimedes. Em seguida, realizaram-se medidas elétricas de capacitância em função de uma faixa de umidade do ar pré-estabelecida. Os melhores resultados obtidos entre as cerâmicas sinterizadas selecionadas são mostrados a seguir.

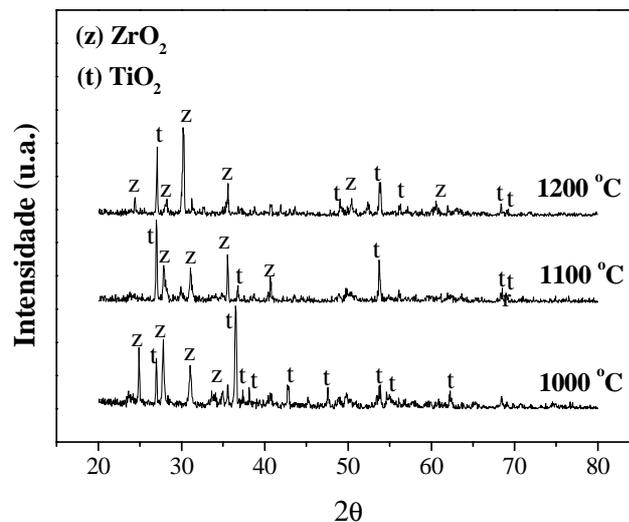
Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pastilha cerâmica sinterizada na temperatura de 1000 °C, conforme mostra a Fig. 1a, identifica-se uma microestrutura porosa, com poros de vários tamanhos e formas. A cerâmica sinterizada na temperatura de 1100 °C mostra que uma grande quantidade de partículas estão fortemente ligadas, indicando que o sistema atingiu o estágio inicial de sinterização (Fig. 1b).

Na Figura 1c, observa-se o progresso do processo de sinterização na cerâmica sinterizada na temperatura de 1200 °C, apresentando uma menor quantidade de poros, com tamanhos menores quando comparado à cerâmica sinterizada em 1100 °C (Fig. 1b).



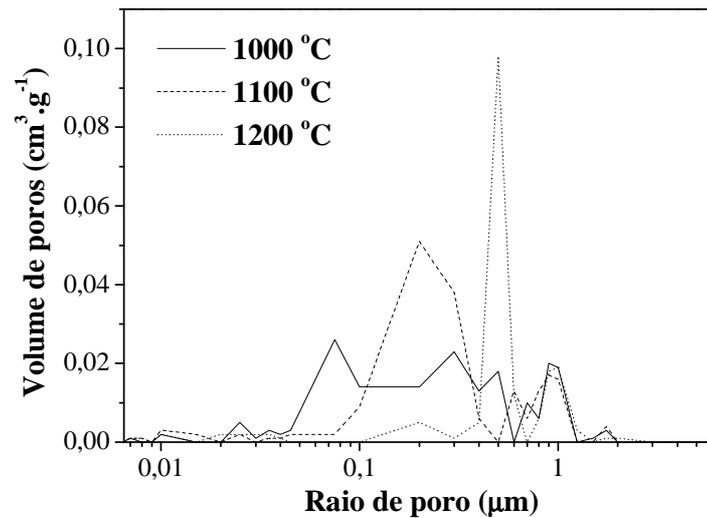
**Figura 1. Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de: a) 1000, b) 1100 e c) 1200 °C.**

O difratograma de raios X mostra a presença de zircônia e titânia, em solução sólida, em todas as cerâmicas analisadas (Fig. 2). Não foi identificada a presença de compostos cristalinos formados pela reação química entre  $ZrO_2$  e  $TiO_2$  na faixa de temperatura de sinterização utilizada.



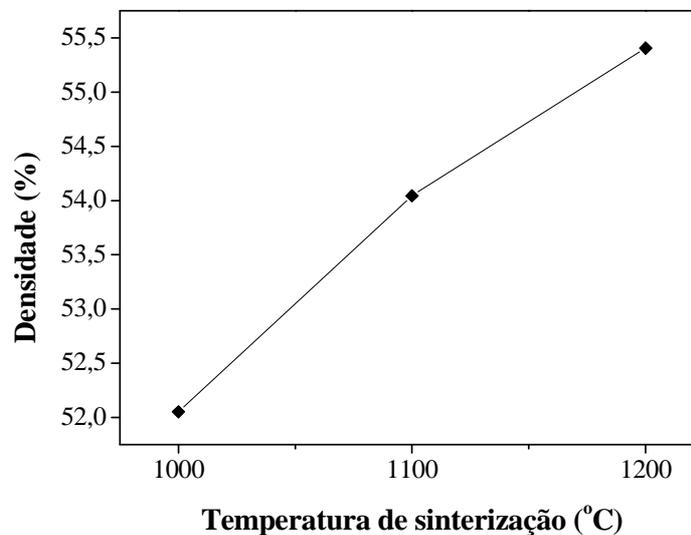
**Figura 2. Difratogramas de raios X das pastilhas cerâmicas sinterizadas em 1000, 1100 e 1200 °C por 2 horas.**

Na Figura 3, as curvas de distribuição de tamanhos de poros das cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C foram obtidas através da técnica de porosimetria de mercúrio. Na cerâmica sinterizada na temperatura de 1000 °C, os raios dos poros situam-se na faixa de 0,006 a 2,0 µm, sendo que o maior volume de poros encontra-se na faixa de 0,04 a 1,1 µm. A cerâmica sinterizada em 1100 °C mostra poros na mesma faixa de tamanhos, porém com maior volume de poros na faixa de tamanhos entre 0,08 e 1,1 µm. Finalmente, observa-se que a cerâmica sinterizada em 1200 °C apresenta poros na faixa de tamanhos entre 0,006 a 1,3 µm, porém o maior volume de poros está situado na faixa de 0,4 a 0,7 µm.



**Figura 3. Curvas de distribuição de tamanhos de poros nas cerâmicas sinterizadas em temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C.**

A Figura 4 mostra o comportamento da curva de densidade relativa em função da temperatura de sinterização das cerâmicas de  $ZrO_2-TiO_2$ . O comportamento da curva mostra que o aumento da temperatura de sinterização promoveu o aumento na densidade das cerâmicas. Porém, os valores de densidade relativa apresentaram uma variação pequena.



**Figura 4. Comportamento da densidade relativa em função da temperatura de sinterização das cerâmicas de  $ZrO_2-TiO_2$ .**

Desta forma, a distribuição de tamanhos de poros obtidas por porosimetria de mercúrio (Fig. 3) e a densidade relativa obtida pelo Método de Arquimedes (Fig. 4) das pastilhas cerâmicas analisadas mostraram ser coerentes com a microestrutura de poros (Fig. 1).

Na Figura 5, os elementos sensores cerâmicos sinterizados em 1000, 1100 e 1200 °C foram caracterizados eletricamente, através de medições de capacitância em função de valores crescentes de umidade do ar de 35, 45, 55, 65, 75, 85 e 98 %, em uma câmara climática, sob temperatura ambiente (25°C).

Neste ensaio, observou-se que os valores das medições de capacitância, em todos os elementos sensores selecionados, comportaram-se de forma crescente ao longo da faixa de umidade definida, sob temperatura ambiente. Este comportamento linearizável crescente dos elementos sensores cerâmicos condiz com a literatura consultada. No entanto, houve uma diferença nessas variações elétricas, onde o elemento sensor com o maior volume de poros, porém em uma faixa mais restrita de raios de poros (Fig. 3), no caso a cerâmica sinterizada em 1200 °C, apresentou maiores valores de capacitância e o elemento sensor sinterizado em 1000 °C, com volume de poros menores, porém em uma faixa de raios de poros mais ampla (Fig. 3), apresentou menores valores de capacitância.

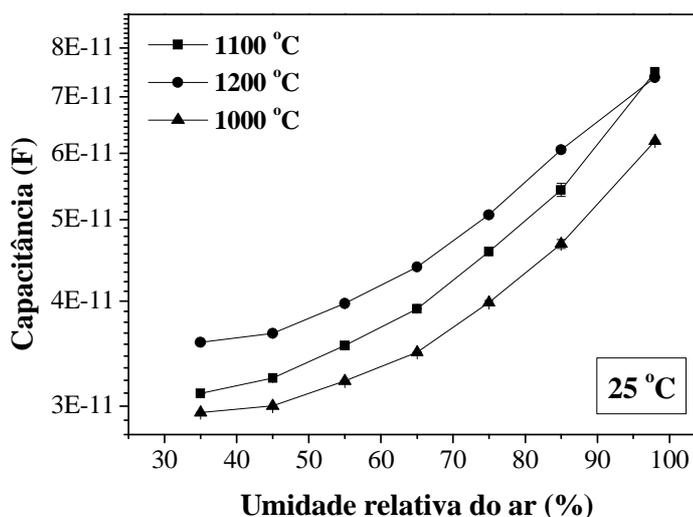


Figura 5. Comportamento da variação da capacitância em função da umidade relativa do ar utilizando elementos sensores cerâmicos de  $ZrO_2-TiO_2$  sinterizados em temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, em temperatura ambiente (25 °C).

#### 4. Conclusões

De modo geral, as pastilhas cerâmicas porosas selecionadas de  $ZrO_2-TiO_2$ , confeccionadas na proporção de 1:1 (em mol) e sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C, com distribuição de tamanhos de poros diferentes, mostraram a capacidade de serem utilizadas como elementos sensores para o monitoramento da umidade relativa do ar, sob temperatura definida. Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que o processamento cerâmico tradicional (ou convencional), empregado para a confecção das cerâmicas porosas sensoras de umidade do ar, mostrou ser prático e eficaz para esta aplicação. Este processamento apresenta potencial para a produção em larga escala, desde que se determine e controle os parâmetros do processamento, incluindo a distribuição de tamanhos de partículas dos pós precursores. Dessa forma, os parâmetros de processamento das pastilhas cerâmicas para se obter a reprodutibilidade dos elementos sensores porosos, em função da matéria-prima utilizada, foram alcançados, conforme proposto inicialmente.

**Referências bibliográficas**

- FAGAN, J. G.; AMARAKOON, V. R. W. Humidity sensors. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 72(3), 119-132p., 1993.
- FURLANI, A.; IUCCI, G.; RUSSO, M. V.; BEARZOTTI, A.; D'AMICO, A. Thin films of iodine polyphenylacetylene as starting materials for humidity sensors. *Sens. Actuators B*, v. 7, 447-450p., 1992.
- KURANAGA, C. **Pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas para aplicação como sensores de umidade ambiente**. 1999. 15p. Relatório de bolsa DTI/CNPq. (Supervisores: Maria do Carmo de A. Nono e Marcos Dias da Silva).
- KURANAGA, C. **Pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas para aplicação como sensores de umidade ambiente**. 2001. 15p. Relatório de bolsa DTI/CNPq. (Supervisores: Maria do Carmo de A. Nono e Marcos Dias da Silva).
- KURANAGA, C.; NONO, M. A.; SILVA, M. D.; MINEIRO, S. L. Influence of microstructure on humidity sensing properties of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics. In: CONGRESSO DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE NO MERCOSUL (MICROMAT), 2002, Curitiba. *Anais...* Curitiba: UFPR, 2002.
- KUROIWA, T.; HAYASHI, T.; ITO, A.; MATSUGUCHI, M.; SADAOKA, Y.; SAKAI, Y. A capacitive relative humidity sensor using a polyimide sensing material. *Tech. Digest, 7<sup>th</sup> Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '93)*, Yokohama, Japan, June 7-10, 487-490p., 1993.
- MATSUGUCHI, M.; SADAOKA, Y.; SAKAI, Y.; KUROIWA, T.; ITO, A. A capacitive-type humidity sensor using cross-linked poly (methyl methacrylate) thin films. *J. Electrochem. Soc.*, v. 138, 1862-1865p., 1991.
- MATSUGUCHI, M.; SADAOKA, Y.; NUWA, Y.; SHINMOTO, M.; SAKAI, Y.; KUROIWA, T. Capacitive type humidity sensors using polymerized carboxylic acid vinyl ester. *Tech. Digest, 7<sup>th</sup> Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '93)*, Yokohama, Japan, June 7-10, 306-309p., 1993.
- NITTA, T. Development and application of ceramic humidity sensors. In: SEIYAMA, T. (ed.), **Chemical sensor technology**, v.1, Kodansha, Tokyo/Elsevier, Amsterdam, p. 57-78, 1988.
- PELINO, M.; CANTALINI, C; FACCIO, M. Principles and applications of ceramic humidity sensors. *Active and Passive Elec. Comp.*, v. 16, 69-87p., 1994.
- SAKAI, Y. Humidity sensors using chemically modified polymeric materials. *Sens. Actuators B*, v. 13, 82-85p., 1993.
- SHIMIZU, Y.; ARAI, H.; SEIYAMA, T. Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors. *Sens. Actuators*, v. 7, 11-22p., 1985.
- YANG, S.; WU, J. Ceramic humidity sensors. *J. Mater. Sci.*, v. 26, 631-635p., 1991.