



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.17.23.09-TDI

## **ESTUDO DE CERÂMICAS POROSAS DE TITÂNIA E ZIRCÔNIA MONO E MULTICAMADAS PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES DE UMIDADE DO AR**

Marina Côrtes Pires

Dissertação de Mestrado 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 29 de novembro de 2011.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B7MN6L>>

INPE  
São José dos Campos  
2011

## **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

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**

### **Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

### **Membros:**

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr<sup>a</sup> Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.17.23.09-TDI

## **ESTUDO DE CERÂMICAS POROSAS DE TITÂNIA E ZIRCÔNIA MONO E MULTICAMADAS PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES DE UMIDADE DO AR**

Marina Côrtes Pires

Dissertação de Mestrado 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 29 de novembro de 2011.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B7MN6L>>

INPE  
São José dos Campos  
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Pires, Marina Côrtes.  
P665e      Estudo de cerâmicas porosas de titânia e zircônia mono e multicamadas para aplicação como sensores de umidade do ar / Marina Côrtes Pires. – São José dos Campos : INPE, 2011.  
              xxvi + 72 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.

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

1. sensores cerâmicos. 2. titânia. 3. zircônia. 4. sensores de umidade do ar. I. Título.

CDU 666.3-127

---

Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de Mestre em  
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores

Dr. Sérgio Luiz Mineiro

Presidente / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono

Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Rodrigo de Matos Oliveira

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

Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

Convidado(a) / USP / Lorena - SP

Este trabalho foi aprovado por:

( ) maioria simples

unanimidade

Aluno (a): Marina Côrtes Pires

São José dos Campos, 29 de novembro de 2011



*Dedico a minha família que é meu porto seguro.  
A meus amados pais Darci e Maria Carolina e a  
meus queridos irmãos João Rodolfo e Clarissa*





## AGRADECIMENTOS

À amiga e professora Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, orientadora desta dissertação, por todo empenho, sabedoria e compreensão que fizeram com que finalizássemos este trabalho.

Ao amigo e co-orientador Dr. Rodrigo Matos de Oliveira pelo apoio e orientação durante todo o processo de desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do grupo de Tecnologia Ambiental do LAS/CTE/INPE pela companhia, troca de experiências e convivência durante estes anos.

A todos os pesquisadores e técnicos do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/CTE/INPE), que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/INPE) pelas caracterizações realizadas nos materiais sensores.

Aos membros da Banca deste trabalho que disponibilizaram seus tempos para agregar conhecimento a este trabalho.

Aos amigos do INPE, adquiridos em todos esses anos.

A todos da Secretaria de Pós-Graduação (SPG) e da Biblioteca (Serviço de Informação e Documentação) do INPE, pela receptividade e presteza em todos os momentos.

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

Ao meu namorado, Tadeu Flores, que me ensina a cada dia uma nova maneira de viver.

Aos meus familiares que estão ao meu lado me incentivando e ajudando nas adversidades, sempre com muito amor, nunca duvidando de meu potencial.

A Deus por todas as oportunidades presentes na minha vida.



## RESUMO

A demanda crescente no monitoramento de parâmetros ambientais, fez com que os dispositivos chamados sensores participassem de intensos processos de pesquisa e de desenvolvimento tecnológico. A necessidade de uma melhor compreensão do comportamento de sensores cerâmicos porosos em relação à sensibilidade à umidade ambiente motivou o desenvolvimento desta pesquisa. Portanto, neste trabalho é proposta uma investigação sistemática de elementos sensores de cerâmicas porosas, micro e/ou submicroestruturados, de  $\text{TiO}_2$  nas fases cristalinas anatásio e rútilo, de  $\text{ZrO}_2$  e de suas misturas na forma monocamada e em camadas alternadas destes componentes (multicamadas). As cerâmicas porosas, em estudo, confeccionadas a partir de pós comerciais de  $\text{ZrO}_2$  e de  $\text{TiO}_2$ , foram compactadas por prensagem uniaxial e sinterizadas em temperaturas diferentes. A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada pela técnica de difração de raios X (DRX) e as análises das características morfológicas e das microestruturas dos pós e das cerâmicas sinterizadas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os valores de área superficial específica das cerâmicas sinterizadas foram obtidos pelo uso do método B.E.T. e as curvas de distribuição de tamanhos de poros nas cerâmicas sinterizadas foram determinadas pelo uso da técnica de porosimetria de mercúrio. A caracterização elétrica dos elementos sensores foi feita em uma câmara climática, através de uma ponte RLC, em umidades relativas do ar diferentes e temperaturas pré-estabelecidas, de acordo com os procedimentos desenvolvidos no Laboratório de Sensores Ambientais (LSA) do LAS/CTE/INPE. Os resultados mostraram que os elementos sensores com titânia em suas configurações apresentaram os melhores resultados quanto à sensibilidade à umidade ambiente. Os elementos sensores com titânia na fase rútilo apresentaram maior estabilidade com relação à medição de capacitância, e a cerâmica com  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio apresentou melhor resultado juntamente com a  $\text{ZrO}_2$  monoclínica. As cerâmicas multicamadas não apresentaram resultados eficientes como elementos sensores de umidade do ar. Os resultados desta investigação forneceram informações valiosas para a otimização de elementos sensores de cerâmicas porosas.



# **STUDY UNDER CERAMIC POROUS OF TITANIA AND ZIRCONIA IN MONO AND MULTILAYER CONFIGURATIONS TO USE AS AIR HUMIDITY SENSOR**

## **ABSTRACT**

The increasing demand for monitoring environmental parameters led devices called sensors to participate in an intense research and technological development. Concerning the ceramic porous titania-zirconia sensing elements there is insufficient information in literature and the need for a better understanding on the behavior of these sensors related to their environmental humidity sensitivity. Therefore, this paper proposes a systematic investigation of porous ceramic sensing elements, micro and/or submicrostructured, made of  $\text{TiO}_2$  in the anatase and rutile crystalline phases of  $\text{ZrO}_2$  and their mixtures in monolayer and alternated layers forms of these components (multilayer). The porous ceramics, in this case, made from commercial powders of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ , were compacted by uniaxial pressing and sintered at different temperatures. The crystalline phases identification was performed by using the technique of X-rays diffraction (XRD) and the analysis of morphology and microstructure of the powders and sintered ceramics were performed by scanning electron microscopy (SEM). The values of specific surface area of sintered ceramics were obtained by using the B.E.T. method and the distribution curves of pore sizes in the sintered ceramics were determined by using the technique of mercury porosimetry. The electrical characterization of the sensing elements was made in a climatic chamber, using a RLC bridge in different air relative humidities and pre-established temperatures, according to the procedures developed in the Laboratory of Environmental Sensors (LSA) of LAS / CTE / INPE. The results showed that sensing elements with titania in crystalline phase in its composition presented the best results in terms of sensitivity to environmental humidity. The sensors made titania in the rutile phase showed the best stability with sensitive in the capacitance curves. Also, the titania in the anatase phase with zirconia presented a better results then only titania in anatase phase. The multilayer ceramics didn't show good results as air humidity sensors. The results of this investigation provided valuable information for the optimization of porous ceramics sensing elements.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema de funcionamento de um sensor típico. ....	5
Figura 2.2 – Classificação dos sensores de acordo com o princípio de operação .....	7
Figura 2.3 – Esquema do princípio de interação de um sensor capacitivo com o meio analisado. ....	8
Figura 2.4 – Desenho esquemático de uma microestrutura típica de um sensor cerâmico .....	13
Figura 2.5 – Estrutura cristalina dos óxidos de titânio nas fases: a) anatásio e b) rutílio. ....	15
Figura 2.6 – Estrutura cristalina do óxido de zircônio na fase monoclinica. ....	16
Figura 2.7 – Etapas do mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos. ....	19
Figura 2.8 – Esquema de adsorção das moléculas de água na superfície do óxido metálico. ....	20
Figura 2.9 – Breve ilustração do mecanismo de Grotthuss. ....	21
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.....	25
Figura 3.2 – Desenho esquemático das configurações das camadas dos elementos sensores dos tipos multicamadas. ....	28
Figura 3.3 – Desenho esquemático do elemento sensor de cerâmica porosa, do tipo capacitivo, com recobrimento por filme metálico e eletrodos metálicos. ....	31
Figura 3.4 – Foto do elemento sensor completo fabricado no LAS/CTE/INPE. ....	31
Figura 3.5 – Fotos da câmara climática acoplada à ponte RCL para medição da capacitância dos elementos sensores em função da umidade relativa do ar.....	32
Figura 4.1 – Difractogramas de raios X dos pós precursores utilizados .....	33
Figura 4.2 - Imagem obtida por MEV do pó precursor de $TiO_2$ na fase cristalina anatásio. ....	34
Figura 4.3 – Imagem obtida por MEV do pó precursor de $TiO_2$ na fase cristalina rutílio. ....	35
Figura 4.4 – Imagem obtida por MEV do pó precursor de $ZrO_2$ na fase cristalina monoclinica .....	35

Figura 4.5 – Comparação dos difratogramas de raios X dos pós precursores com as cerâmicas sinterizadas de a) titânia anatásio, b) titânia rutílico e c) zircônia monoclinica .....	37
Figura 4.6 – Difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas a) titânia anatásio, zircônia monoclinica e mistura $ZrO_2$ - $TiO_2$ anatásio; b) titânia rutílico, zircônia monoclinica e mistura $ZrO_2$ - $TiO_2$ rutílico.....	38
Figura 4.7 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros das cerâmicas de $ZrO_2$ monoclinica, $TiO_2$ anatásio, $TiO_2$ rutílico, $ZrO_2$ - $TiO_2$ anatásio (monocamada) e $ZrO_2$ - $TiO_2$ rutílico (monocamada). .....	40
Figura 4.8 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica de $TiO_2$ anatásio sinterizada em 850 °C .....	41
Figura 4.9 – Imagem obtida por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica de $TiO_2$ rutílico sinterizada em 1000 °C .....	42
Figura 4.10 – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica de $ZrO_2$ monoclinica sinterizada em 1100 °C .....	42
Figura 4.11 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de uma cerâmica constituída por $TiO_2$ na fase anatásio e $ZrO_2$ monoclinica (1:1 em massa) sinterizada em 850 °C .....	43
Figura 4.12 – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de uma cerâmica constituída por $TiO_2$ na fase rutílico e $ZrO_2$ monoclinica (1:1 em massa) sinterizada em 1000 °C.....	43
Figura 4.13 – Imagens obtidas por MEV da interface de uma cerâmica do tipo multicamadas constituída de camadas de $ZrO_2$ monoclinica e de $TiO_2$ na fase anatásio, sinterizada em 850 °C.....	44
Figura 4.14 – Imagens obtidas por MEV da interface de uma cerâmica do tipo multicamadas constituídas de camadas de $ZrO_2$ monoclinica e de $TiO_2$ na fase rutílico, sinterizada em 1000 °C .....	45
Figura 4.15 – Curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa para o elemento sensor de $TiO_2$ anatásio em temperaturas ambiente diferentes. ....	47
Figura 4.16 – Curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa para o elemento sensor de $TiO_2$ rutílico em temperaturas ambiente diferentes.....	48
Figura 4.17 – Curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa para o elemento sensor de $ZrO_2$ monoclinica em temperaturas ambiente diferentes. ....	49
Figura 4.18 – Curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa para o elemento sensor composto por $TiO_2$ anatásio e $ZrO_2$ monoclinica em temperaturas ambiente diferentes. ....	50



Figura 4.19 – Curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa para o elemento sensor composto por TiO <sub>2</sub> rutilo e ZrO <sub>2</sub> monoclnica em temperaturas ambiente diferentes. ....	51
Figura 4.20 – Curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa para o elemento sensor multicamadas composto por camadas alternadas de de TiO <sub>2</sub> anatásio e ZrO <sub>2</sub> monoclnica, com a TiO <sub>2</sub> nas faces externas (TZT), em temperaturas ambiente diferentes. ....	51
Figura 4.21 – Curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa para o elemento sensor multicamadas composto por camadas alternadas de TiO <sub>2</sub> rutilo e ZrO <sub>2</sub> monoclnica, com a TiO <sub>2</sub> nas faces externas (TZT), em temperaturas ambiente diferentes. ....	52
Figura 4.22 – Curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa para o elemento sensor multicamadas composto por camadas alternadas de TiO <sub>2</sub> anatásio e ZrO <sub>2</sub> monoclnica, com a ZrO <sub>2</sub> nas faces externas (ZTZ), em temperaturas ambiente diferentes .....	53
Figura 4.23 – Curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa para o elemento sensor multicamadas composto por camadas alternadas de TiO <sub>2</sub> rutilo e ZrO <sub>2</sub> monoclnica, com a ZrO <sub>2</sub> nas faces externas (ZTZ), em temperaturas ambiente diferentes .....	53
Figura 4.24 – Comparação entre as curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa, na temperatura de 35 °C, para os elementos sensores constituídos pelas cerâmicas de TiO <sub>2</sub> anatásio, TiO <sub>2</sub> rutilo, ZrO <sub>2</sub> monoclnica, e para as cerâmicas compostas de ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> anatásio e ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> rutilo (1:1 em massa).....	54
Figura 4.25 – Comparação entre as curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa, na temperatura de 35 °C, para os elementos sensores constituídos pelas cerâmicas TiO <sub>2</sub> anatásio, TiO <sub>2</sub> rutilo, ZrO <sub>2</sub> monoclnica, e para as cerâmicas multicamadas de TiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> anatásio e TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> rutilo.....	56
Figura 4.26 – Comparação entre as curvas de capacitância <i>versus</i> umidade relativa, na temperatura de 35 °C, para os elementos sensores constituídos pelas cerâmicas compostas por TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> anatásio e TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> rutilo (1:1 em massa) e para as cerâmicas multicamadas de ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> anatásio e ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> rutilo. ....	56
Figura 4.27 – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TiO <sub>2</sub> anatásio. ....	57
Figura 4.28 – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TiO <sub>2</sub> rutilo.....	58
Figura 4.29 – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas ZrO <sub>2</sub> monoclnica. ....	58
Figura 4.30 – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> anatásio. ....	59

Figura 4.31 – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> rutilio. ....	59
Figura 4.32 – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TZT anatásio. ....	60
Figura 4.33 – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TZT rutilio. ....	60
Figura 4.34 - Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas ZTZ anatásio. ....	60
Figura 4.35 – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas ZTZ rutilio. ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Alguns materiais utilizados em sensores de umidade relativa (UR) do ar. 10	
Tabela 2.2 – Exemplos de sensores cerâmicos..... 12	12
Tabela 3.1 – Composição química do pó nanoparticulado de zircônia comercial utilizado neste trabalho..... 23	23
Tabela 3.2 – Dados característicos do pó de zircônia nanoparticulado comercial fornecidos pelo fabricante. .... 24	24
Tabela 3.3 – Características químicas e físicas dos pós de titânia utilizados..... 24	24
Tabela 4.1 – Valores de áreas superficiais e áreas específicas das cerâmicas sinterizadas. .... 40	40
Tabela A.1 – Dados de capacitância para o elemento sensor de titânia na fase anatásio. ....71	71
Tabela A.2 – Dados de capacitância para o elemento sensor de titânia na fase rutílio...71	71
Tabela A.3 – Dados de capacitância para o elemento sensor de zircônia na fase monoclinica.....71	71
Tabela A.4 – Dados de capacitância para o elemento sensor de solução sólida de titânia na fase anatásio com zircônia.....72	72
Tabela A.5 – Dados de capacitância para o elemento sensor de solução sólida de titânia na fase rutílio com zircônia.....72	72
Tabela A.6 – Dados de capacitância para o elemento sensor multicamadas de TiO <sub>2</sub> anatásio-ZrO <sub>2</sub> com zircônia nas extremidades.....72	72
Tabela A.7 – Dados de capacitância para o elemento sensor multicamadas de TiO <sub>2</sub> anatásio-ZrO <sub>2</sub> com titânia nas extremidades.....73	73
Tabela A.8 – Dados de capacitância para o elemento sensor multicamadas de TiO <sub>2</sub> rutílio-ZrO <sub>2</sub> com zircônia nas extremidades.....73	73
Tabela A.9 – Dados de capacitância para o elemento sensor multicamadas de TiO <sub>2</sub> rutílio-ZrO <sub>2</sub> com titânia nas extremidades.....73	73



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET	Brunauer-Emmet-Teller
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CTE	Coordenadoria de Tecnologias Especiais
DRX	Difratometria de Raios X
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SUCERA	Engenharia de Superfícies e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas
TECAMB	Tecnologias Ambientais
TZT	Configuração TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> multicamadas, tendo o óxido TiO <sub>2</sub> nas faces externas do elemento sensor
UR	Umidade Relativa
ZTZ	Configuração TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> multicamadas, tendo o óxido ZrO <sub>2</sub> nas faces externas do elemento sensor



## LISTA DE SÍMBOLOS

$2s^22p^6$	Configuração eletrônica do átomo de oxigênio
A	Área do eletrodo
C	Capacitância
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
d	Distância entre os eletrodos
D	Diâmetro do poro
F	Faraday
$\text{H}_2\text{O}$	Molécula da água
$\text{H}_3\text{O}^{1+}$	Hidrônio
Hg	Mercúrio
M	Átomo metálico na superfície de um óxido metálico
$\text{N}_2$	Nitrogênio gasoso
nm	Nanômetro
$\text{O}^{2-}$	Ânion bivalente de oxigênio (óxido)
$\text{OH}^{1-}$	Hidróxido (Hidroxila)
P	Pressão externa aplicada
r	Raio do poro
Ti	Átomo de titânio
$\text{TiO}_2$	Dióxido de titânio (titânia)
Zr	Átomo de zircônio
$\text{Zr}^{4+}$	Cátion tetravalente de zircônio ou zircônio (IV)
$\text{ZrO}_2$	Dióxido de zircônio (zircônia)

### Símbolos Gregos

$\epsilon_0$	Permissividade no vácuo
--------------	-------------------------

$\epsilon_r$	Permissividade relativa do material
$\sigma$	Tensão superficial do mercúrio
$\theta$	Ângulo de contato
$\mu$	Mícron



## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – SENSORES CERÂMICOS PARA MONITORAMENTO DE UMIDADE DO AR	5
2.1 Introdução	5
2.1.1 Características dos sensores de umidade ambiente	5
2.1.2 Classificação dos sensores	6
2.1.3 Sensores capacitivos	7
2.2 Umidade relativa do ar	8
2.2.1 Sensores de umidade do ar	9
2.3 Materiais cerâmicos utilizados em sensores	11
2.3.1 Microestrutura cerâmica aplicada a sensores de umidade do ar	12
2.4 Titânia	14
2.5 Zircônia	15
2.6 Solução sólida $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	16
2.7 Mecanismo de adsorção	16
2.7.1 Adsorção	16
2.7.1.1 Adsorção física ou fisissorção	17
2.7.1.2 Adsorção química ou quimissorção	17
2.7.2 Superfície de óxidos metálicos	18
2.7.3 Processo de adsorção de moléculas de água em superfície de óxidos metálicos	18
2.8 Mecanismo de condução nos elementos sensores de umidade	21
2.8.1 Mecanismo de condução elétrica em sensores cerâmicos iônicos	21
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23

3.1	Materiais utilizados	23
3.1.1	Zircônia (ZrO <sub>2</sub> )	23
3.1.2	Titânia (TiO <sub>2</sub> )	24
3.2	Procedimento experimental	25
3.2.1	Procedimento e caracterização dos pós	26
3.2.1.1	Preparação dos pós e suas misturas	26
3.2.1.2	Caracterização dos pós precursores	26
3.2.1.2.1	Análise das fases cristalinas presentes nos pós precursores	26
3.2.1.2.2	Análise morfológica das partículas dos pós precursores	27
3.2.2	Processamento e caracterização das cerâmicas sinterizadas	27
3.2.2.1	Compactação dos pós e suas misturas	27
3.2.2.1.1	cerâmicas do tipo monocamadas	27
3.2.2.1.2	Cerâmicas do tipo multicamadas	28
3.2.2.2	Sinterização dos corpos cerâmicos	29
3.2.2.3	Identificação das fases cristalinas das cerâmicas sinterizadas	29
3.2.2.4	Análise morfológica das cerâmicas sinterizadas	29
3.2.2.5	Determinação da área superficial específica	30
3.2.2.6	Análise de distribuição de tamanho de poros	30
3.2.3	Processamento e caracterização do elemento sensor	31
3.2.3.1	Preparação do elemento sensor	31
3.2.3.2	Caracterização dos elementos sensores	32
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES		33
4.1	Características dos pós cerâmicos precursores	33
4.1.1	Fases cristalinas presentes	33
4.1.2	Morfologia das partículas dos pós	34
4.2	Características das cerâmicas sinterizadas	36

4.2.1	Fases cristalinas presentes	36
4.2.2	Características dos poros	38
4.2.3	Área superficial dos poros	40
4.2.4	Morfologia das microestruturas das cerâmicas sinterizadas	41
4.3	Caracterização elétrica dos elementos sensores cerâmicos	45
4.3.1	Comportamentos dos elementos sensores cerâmicos em função da variação da temperatura	45
4.3.2	Comparação entre os elementos sensores cerâmicos investigados	53
4.3.3	Comportamentos de resposta na adsorção e dessorção de umidade pelos elementos sensores	57
	<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO</b>	<b>63</b>
	<b>CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>67</b>
	<b>APÊNDICE A – Dados de capacitância dos elementos sensores</b>	<b>71</b>



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A automação e o controle de processos na indústria e no campo, bem como o crescente interesse pelo monitoramento ambiental, têm exigido cada vez mais esforços no desenvolvimento de sensores e de sistemas sensores mais confiáveis, versáteis e com menor custo. Neste sentido, a busca de novos materiais proporciona o estudo de modelos de sensores e o desenvolvimento de novas técnicas de medições e processamento de sinais [1-13].

Os sensores de umidade ambiente têm sido desenvolvidos para uma variedade enorme de aplicações nas indústrias de sistemas de climatização de ambientes, de equipamentos médicos, de secadores, de microondas, automobilística, têxtil, de alimentos, eletrônica e outras, bem como na automação da produção agrícola e no monitoramento ambiental [10-11].

Existe no mercado, hoje, uma grande variedade de sensores de umidade, que incluem materiais cerâmicos, poliméricos, eletrólitos e compósitos. Entretanto, todos os tipos de sensores apresentam vantagens e limitações [10]. Os sensores de materiais poliméricos e eletrólitos podem ser aplicados apenas em uma faixa de temperatura entre 0 °C e 90 °C e em faixas de umidade relativa que não desagreguem fisicamente o material. Os sensores de materiais cerâmicos suportam temperaturas e umidades mais elevadas, porém, podem apresentar estabilidade mecânica baixa e dificuldades no controle dos tamanhos de poros, principalmente quando se deseja confeccionar filmes finos para diminuir o tempo de resposta e a “histerese” do elemento sensor [10-11].

Para os sensores de umidade cerâmicos são conhecidos dois mecanismos de adsorção de água: i) físico (adsorção física ou fisissorção) e ii) químico (adsorção química ou quimissorção) [10-11]. A natureza do material cerâmico e do mecanismo de adsorção de água, ou do grupo hidroxila (OH), são os fatores que irão determinar os tipos de alterações nos parâmetros físicos do elemento sensor. Neste tipo de elemento sensor as interações das moléculas de água com a superfície do sólido e nos contornos de grão são de fundamental importância no processo de medição.

A condutividade dos elementos sensores cerâmicos pode ser predominantemente eletrônica ou iônica [10-11]. Nos de natureza iônica, a água é absorvida química e

fisicamente nas superfícies dos poros, ao que se segue uma condensação da umidade nos microporos por capilaridade [10-12]. Os materiais cerâmicos utilizados como sensores de umidade, cuja condutividade é de natureza iônica são:  $ZnCr_2O_4$ , zeólitas porosas, vidros cerâmicos de La-Ti-V-O, apatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6F_4]$ , filmes finos de  $Zn_2Al(OH)_6Cl.nH_2O$ ,  $MgCr_2O_4-TiO_2$  dopados com  $V_2O_5$  e  $MgFe_2O_4$  dopado com íons alcalinos.

Os sensores de umidade do tipo semicondutor, são aqueles em que a condutividade eletrônica se modifica com a adsorção química da água. Os materiais cerâmicos utilizados que apresentam como característica condutividade de natureza eletrônica são: óxidos do tipo perovskita ( $CaTiO_3$ ,  $CaSnO_3$ ),  $ZrO_2-MgO$ ,  $ZrO_2-TiO_2$ ,  $SnO_2$  e  $Nb_2O_5$  dopada com  $TiO_2$  [10-12].

O controle da microestrutura (área superficial específica e distribuição de tamanhos dos poros) é de fundamental importância no desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas para a utilização no monitoramento da umidade ambiente. Para esta aplicação, os objetivos são: o tempo de resposta baixo e capacidade de regeneração alta, aliados à estabilidade mecânica e à reprodutibilidade no processamento.

O grupo de Tecnologias Ambientais (TECAMB) – Engenharia de Superfície e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas (SUCERA) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) da Coordenadoria de Tecnologias Especiais (CTE) do INPE vem atuando desde 1997 na pesquisa e no desenvolvimento de sensores cerâmicos de parâmetros ambientais. Existe uma grande variedade de sensores de umidade disponível no mercado, porém, todos têm limitações de faixa de medição, confiabilidade, durabilidade, reprodutibilidade e custos.

Nos últimos anos, as pesquisas e desenvolvimentos em sensores de umidade realizadas no TECAMB/LAS têm sido enfocados na otimização das características dos elementos sensores cerâmicos de  $TiO_2-ZrO_2$  [1-5]. No entanto, motivada principalmente pelas características melhores de confiabilidade e de sensibilidade, pretende-se realizar pesquisas e desenvolvimentos utilizando inicialmente sensores nas formas de pastilhas e de filmes nanoestruturados (projeto aprovado pelo Instituto Nacional de Mudanças Climáticas/CNPq). Devido a pouca quantidade de informações na literatura [6-9] e à necessidade de uma melhor compreensão do comportamento destes sensores em relação à sensibilidade à umidade ambiente (ar) é necessário uma investigação sistemática de

elementos sensores de cerâmicas porosas do  $\text{TiO}_2$  nas fases cristalinas anatásio e rutílio, do  $\text{ZrO}_2$  e de suas misturas (solução sólida e multicamadas).

Nesta proposta de dissertação serão investigados elementos sensores cerâmicos micro e/ou submicroestruturados. Serão produzidas cerâmicas dos tipos monocamada e multicamadas. Os resultados desta investigação deverão fornecer informações para a otimização de elementos sensores através do estudo da influência na sensibilidade à umidade destes elementos constituídos pelas seguintes cerâmicas: i) das formas cristalinas do  $\text{TiO}_2$  (anatásio e rutílio) e da zircônia monoclínica e ii) do tipo de misturas destes materiais, ou seja, misturas ( $\text{TiO}_2$  (anatásio)- $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  (rutílio)- $\text{ZrO}_2$ ) e iii) camadas alternadas de  $\text{TiO}_2$  (anatásio) e  $\text{ZrO}_2$  e de  $\text{TiO}_2$  (rutílio) e  $\text{ZrO}_2$ .





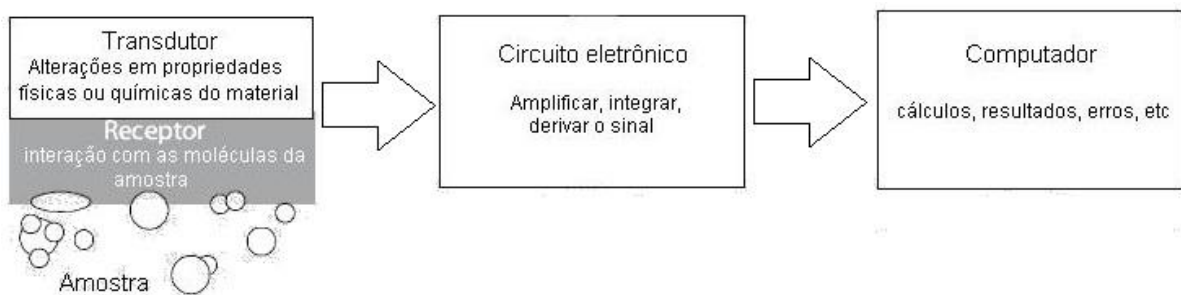
## CAPÍTULO 2

### SENSORES CERÂMICOS PARA MONITORAMENTO DE UMIDADE DO AR

#### 2.1 Introdução

A demanda nas áreas científicas de microeletrônica e de química analítica, assim como no monitoramento de parâmetros ambientais, entre outras, fizeram com que os dispositivos chamados “sensores” participassem de um intenso processo de desenvolvimento resultando nas mais diversas tecnologias e aplicações [14].

Estes dispositivos convertem propriedades químicas e/ou físicas em um sinal elétrico conveniente a ser analisado. São constituídos, principalmente, por duas partes: um material sensor (receptor) e um transdutor físico-químico. A função do receptor é interagir com as moléculas da substância a ser analisada. O transdutor é o responsável pela conversão da magnitude da interação das moléculas com o receptor em sinais elétricos. A Figura 2.1 apresenta um esquema de um sistema sensor [15].



**Figura 2.1** – Esquema de funcionamento de um sensor típico.  
Fonte: Adaptada de[15]

#### 2.1.1 Características dos sensores de umidade ambiente

Para a eficiência de um sensor, é necessário que ele possua uma série de características inerentes durante o seu funcionamento, dentre elas se destacam: a sensibilidade, que é a relação entre o sinal físico e/ou químico recebido com o sinal elétrico de saída; a reprodutibilidade das análises e conseqüentemente sua confiabilidade e precisão; a resolução dos sinais de saída; um tempo de resposta rápido, ou efetivo para sua aplicação; amplo range de operação; um processo de calibração simplificado; dimensões e características físicas condizentes com sua aplicação

(formato, peso, tamanho); preço (boa relação custo benefício); durabilidade e seletividade, que significa responder exclusivamente ao tipo de amostra a ser analisada, esta característica é importante especialmente para sensores químicos [15, 16].

Para a otimização destas características, diversos materiais têm sido desenvolvidos e aplicados como elementos sensores. Observa-se um grande volume de pesquisas nesta área, variando desde polímeros, óxidos cerâmicos, cerâmicas semicondutoras, entre outros.

### **2.1.2 Classificação dos sensores**

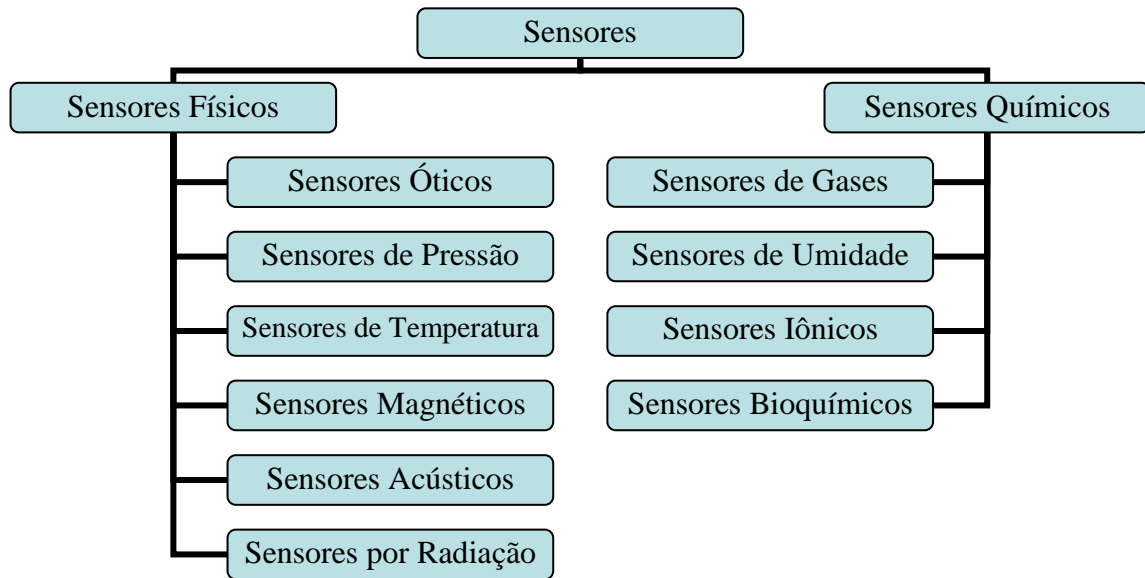
Os sensores podem ser classificados de diversas maneiras, por exemplo, pelo princípio de conversão (efeitos químicos ou físicos nos quais se baseia o funcionamento do sensor), por função, por material, pelo tipo de sinal de saída [17].

A classificação dos sensores em função do princípio de operação é mostrada na Figura 2.2. Eles podem ser divididos em sensores físicos ou químicos. Sensores físicos empregam efeitos físicos, como piezoelectricidade, magnetização, ionização, propriedades termoelétricas, fotoelétricas, etc. Os sensores químicos incluem sensores os quais resultam de uma adsorção química, reações eletroquímicas, etc. Pequenas variações nestas grandezas são convertidas em um sinal elétrico [17].

Os sensores químicos são responsáveis pela análise de nosso meio-ambiente, eles são capazes de detectar quais substâncias estão presentes no meio e em quais quantidades. Pela definição da IUPAC em 1991, sensores químicos são dispositivos que transformam uma informação química, desde a concentração de um componente específico até a composição total de uma amostra, em um sinal capaz de ser analisado [18].

A informação da composição das amostras pode ser obtida através da medição de sua condutividade elétrica (ou resistividade). A interação entre o receptor e o meio a ser medido causa alteração nas propriedades elétricas do material sensor (receptor). Estas alterações são medidas e convertidas em resultados analíticos. [15]

Dentre os sensores químicos existentes, podemos citar os sensores de umidade do ar, que serão discutidos no item 2.2.1



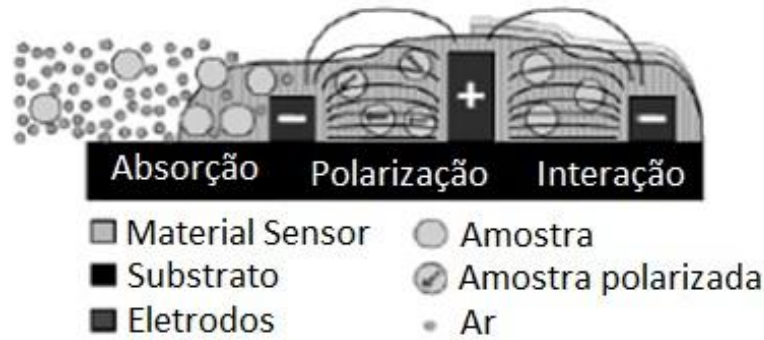
**Figura 2.2** – Classificação dos sensores de acordo com o princípio de operação  
Fonte: Adaptada de [17]

Dentre os sensores químicos existentes, podemos citar os sensores de umidade do ar, que serão discutidos no item 2.2.1.

### 2.1.3 Sensores capacitivos

Entre os tipos de classificação dos sensores citados no item 2.1.2, os sensores podem ser divididos de acordo com o parâmetro físico medido. Dentre eles estão os sensores capacitivos, que se destacam dentro do escopo deste trabalho.

Capacitor é um componente de um circuito elétrico que pode estocar energia em resposta a um campo elétrico. Ele consiste em um material dielétrico que é disposto entre dois eletrodos paralelos de metal. A Figura 2.3 apresenta um esquema representativo do sensor capacitivo.



**Figura 2.3** – Esquema do princípio de interação de um sensor capacitivo com o meio analisado.  
Fonte: Adaptada de [19]

Quando uma voltagem é aplicada neste sistema, cargas são acumuladas nos eletrodos. A capacitância pode ser expressa em:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d \quad (2.1)$$

Onde:

$\epsilon_0$  = permissividade no vácuo;

$\epsilon_r$  = permissividade relativa do material;

A = área do eletrodo e

d = distância entre os eletrodos.

O princípio de operação dos sensores capacitivos se baseia na alteração dos parâmetros  $\epsilon_r$ , A ou d, alterando a capacitância do circuito. Desta maneira, a presença da amostra a ser analisada pode ser detectada.

A alteração na área do sensor não é muito utilizada, entretanto a permissividade do material e a distância são parâmetros comumente utilizados [19].

Um dos sensores capacitivos de gases mais comuns, baseados na alteração da constante dielétrica do material, são os sensores de umidade. Nos sensores capacitivos de umidade, o material sensor entre os eletrodos adsorve vapor de água do ar alterando sua constante dielétrica [19].

## 2.2 Umidade relativa do ar

A umidade do ar não é só um fator natural importante para o equilíbrio ambiental, ela também é importante na sociedade moderna desde aspectos econômicos

até mesmo para o conforto do homem. Por isso seu monitoramento e controle se destacaram nas aplicações de sensores, sendo encontrados em processos industriais e mesmo, em utensílios domésticos [20, 21].

Umidade é o termo utilizado para descrever a quantidade de vapor de água no ar (ou em qualquer outro gás). Algumas definições foram criadas para expressar a umidade quantitativamente, entre elas estão umidade absoluta, umidade específica e umidade relativa [22, 23].

A umidade absoluta e a umidade específica são similares por definirem a quantidade de vapor de água em uma unidade de ar. Umidade absoluta é definida como a massa de vapor de água por um dado volume de ar e, a umidade específica é razão entre a massa do vapor de água por uma dada massa de ar (incluindo a massa do vapor de água). Em um ambiente aberto o ar se desloca, e mesmo não havendo alterações na quantidade de vapor de água, mudanças de pressão e temperatura podem ocorrer, resultando em alterações no volume, e conseqüentemente limita o uso da umidade absoluta e específica como um valor preciso.

Sendo assim, a umidade relativa do ar é definida como a razão do vapor de água contido em uma determinada massa de ar pela máxima quantidade de vapor de água presente nessa massa de ar a mesma temperatura. Quando o ar possui sua capacidade máxima de vapor de água diz-se que ele está saturado.

### **2.2.1 Sensores de umidade do ar**

Atualmente, a maioria de sensores de umidade é projetada para detectar a umidade através de mudanças nas propriedades elétricas, como resistência elétrica, utilizando eletrólitos sólidos, óxidos metálicos, polímeros orgânicos, semicondutores e cerâmicas porosas como materiais sensíveis [24].

Suas aplicações são as mais variadas possíveis indo desde aplicações domésticas em microondas e ar condicionado, equipamentos médicos como incubadoras, em indústrias como a têxtil, alimentícia e de dispositivos eletrônicos, na agricultura em estufas, para medir umidade do solo e controle de plantações, e até mesmo em outros dispositivos de medição como higrômetros [17, 25, 26].

Entre os materiais mais utilizados para sensores de umidades do ar comerciais estão os filmes poliméricos e as cerâmicas porosas. Entretanto cada um desses materiais apresenta limitações. Filmes poliméricos não podem operar em temperaturas elevadas e ambientes com altas umidades, além de se degradarem com exposição de alguns solventes químicos. Os materiais cerâmicos também apresentam desvantagens, como a necessidade de regeneração periódica das propriedades sensitivas do material [27]. A Tabela 2.1 apresenta alguns materiais utilizados em sensores de umidade.

**Tabela 2.1** – Alguns materiais utilizados em sensores de umidade relativa (UR) do ar.

<b>MATERIAIS</b>	<b>ELEMENTO SENSOR</b>	<b>PRINCÍPIO</b>	<b>FAIXA DE OPERAÇÃO E DE TEMPERATURA</b>
Eletrólitos	LiCl	Alteração da condutividade iônica do LiCl	20-90 % U.R.; 0 a 60 °C
Cerâmicas	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -LiZnVO <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub> amorfo + óxido metálico Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – dopado com 2 % Si Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> Filme Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Óxidos do tipo perovskita ZrO <sub>2</sub> -MgO	Alteração da condutividade através da adsorção física da água nas superfícies dos poros das cerâmicas      Alteração da condutividade através da adsorção química no óxido semiconductor	10-100 % U.R., 0 a 150 °C  0-100 % U.R.; 0 a 60 °C  1-2000 ppm; 25 °C 10 <sup>2</sup> -10 <sup>6</sup> ppm; 300 a 600 °C
Polímeros	Resina higroscópica + carbono  Polímeros condutivos Polímeros hidrofílicos  Filmes orgânicos poliméricos	Alteração da condutividade através da mudança na distância das partículas de C por entumescência  Alteração da condutividade do polímero pela adsorção de água  Alteração da capacitância do polímero pela adsorção de água	20-90 % U.R., -30 a 40 °C  30-90 % U.R.; 0 a 50 °C  0-100 % U.R.; -40 a 80 °C 0-100 % U.R.; 0 a 40 °C

Fonte: Adaptada de [7]

O princípio para a medição da umidade do ar com sensores cerâmicos utilizado neste trabalho é através das mudanças na capacitância pela adsorção química

(quimissorção) e adsorção física (fisissorção) e/ou condensação capilar de moléculas de água nas superfícies dos poros do sensor cerâmico, que serão descritas nos itens 2.7 e 2.8 [4].

### **2.3 Materiais cerâmicos utilizados em sensores**

Entre os materiais estudados para a fabricação de sensores, as cerâmicas tem tido um papel importante no desenvolvimento destes dispositivos por suas características: superior resistência mecânica, estabilidade térmica e inércia química na maioria dos ambientes analisados [4].

O processamento e a microestrutura dos materiais cerâmicos também são fatores importantes para a escolha desses materiais como elemento sensor. As cerâmicas são preparadas por um processo relativamente simples, consistindo na mistura dos pós como matérias primas, conformação e sinterização. Sua microestrutura é única dentre os materiais, consistindo em grãos, contornos de grãos, e, quando porosas apresentam uma grande área de superfície inter e intragranular entre os poros [28].

As características desejadas na microestrutura das cerâmicas podem ser obtidas através do controle dos parâmetros durante o processamento do material, tais como pressão, temperatura e tempo de sinterização. Com mudanças nesses parâmetros, muitas propriedades podem ser aprimoradas e propriedades desconhecidas podem ser descobertas, intensificando a importância da pesquisa com os materiais cerâmicos.

Em se tratando de custos para o processo, as cerâmicas apresentam outra vantagem em relação aos demais materiais, pois as matérias-primas (sais e óxidos), em geral, possuem um custo pequeno e são de fácil acesso, o processamento é simples, e na maioria dos casos, não exige equipamentos sofisticados e nem condições ambientais rigorosas [17].

A aplicação dos sensores cerâmicos pode ser encontrada em diversas literaturas e nas mais variadas aplicações. A Tabela 2.2 mostra alguns exemplos de materiais cerâmicos e suas finalidades.

**Tabela 2.2** – Exemplos de sensores cerâmicos

TIPO DO SENSOR	MATERIAL
Sensores de temperatura	NiO, CoO, FeO, MnO MnO-NiO-CoO CoO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaSiO <sub>3</sub> BaTiO <sub>3</sub> VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ferritas com bases de Mn-Zn, Ni-Zn, Mn-Cu (Ba <sub>(1-x)</sub> Sr <sub>x</sub> )TiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , PZT ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> -CaO
Sensores de gases	Pt catalítico/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pt condutor SnO <sub>2</sub> , ZnO <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> O, WO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> Termistores ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO,MgO, LaO <sub>2</sub> , etc
Sensores de umidade	LiCl, ZnO-Li <sub>2</sub> O TiO <sub>2</sub> , ZnO, MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , etc
Sensores ópticos	SrTiO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub> , PZT, PbTiO <sub>3</sub> , etc
Sensores ultra-sônicos	PZT, PbTiO <sub>3</sub> , PbZrO <sub>3</sub>
Sensores para medições de força, pressão e aceleração	PZT, PbTiO <sub>3</sub> , PbZrO <sub>3</sub> ZnO-NiO-Li <sub>2</sub> O, ZnO-TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Fonte: Adaptada de [17]

### 2.3.1 Microestrutura cerâmica aplicada a sensores de umidade do ar

Muitas aplicações tradicionais das cerâmicas exigem uma microestrutura densa, com o mínimo de porosidade possível, especialmente quando se trata de propriedades estruturais e elétricas. Entretanto, em um número crescente de aplicações, entre eles, sensores de umidade e sensores de gás, a porosidade não é um requisito apenas desejável, e sim, uma propriedade essencial para tais aplicações [27, 29].

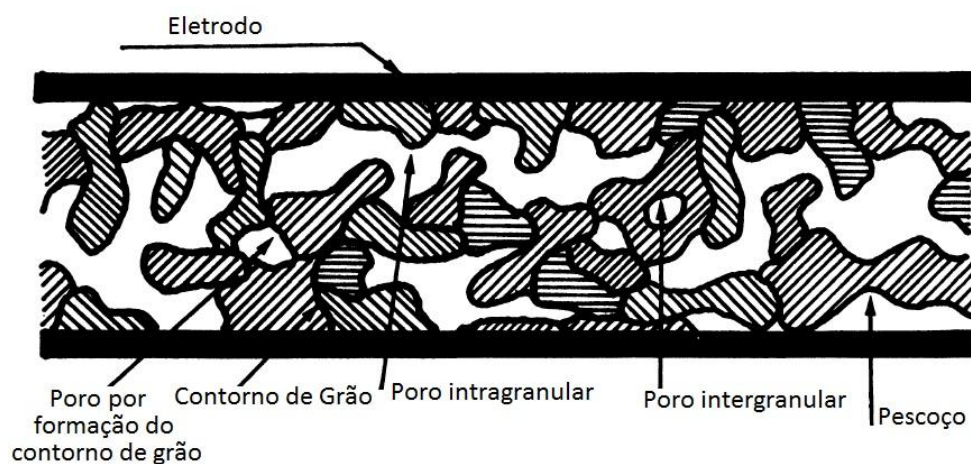
Muitos princípios das aplicações dos materiais cerâmicos são baseados em suas propriedades microestruturais, como os sensores de temperatura, sensores de oxigênio, sensores de pressão, sensores de infravermelho que utilizam propriedades semicondutoras, piezoelétricas e piroelétricas presentes na estrutura do grão do material



e, também, o caso de sensores químicos e catalisadores que exploram as propriedades microestruturais, através da adsorção de gases e vapores nas superfícies do material e/ou condensação nos poros presentes. Como resultados, várias interações incluindo transferências de cargas ocorrem entre a fase sólida e as espécies adsorvidas [17, 30].

Como a adsorção das moléculas de água e a condensação capilar ocorrem na superfície dos poros em sensores de umidade do ar, a porosidade do material é essencial para uma boa resposta do sensor. Os poros interconectados permitem que o vapor de água passe pela estrutura do material, facilitando a adsorção dessas moléculas no interior da cerâmica e também, são os responsáveis pelo aumento significativo da área superficial na microestrutura [31].

A Figura 2.4 apresenta um desenho esquemático dos tipos de poros presentes em uma microestrutura cerâmica. Ela é composta pelos contornos de grãos formados durante a sinterização, os “pescoços” entre os grãos, poros intergranulares (abertos ou fechados), poros intragranulares (dentro da estrutura de cada grão), e os poros formados entre os grãos. Uma das características principais das cerâmicas porosas é sua área específica, que pode ser maior que  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  [7].



**Figura 2.4** – Desenho esquemático de uma microestrutura típica de um sensor cerâmico  
Fonte: Adaptada de [7]

As características da microestrutura das cerâmicas são controladas pelo ajuste das dimensões das partículas da matéria-prima e das condições de processamento, tais como pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização. As propriedades, também são aprimoradas através da adição de dopantes na composição do material.

As modificações nos parâmetros de microestrutura e composição química permitem uma melhora no desempenho da sensibilidade das propriedades elétricas, assim como atingir características específicas requeridas para determinadas aplicações.

O controle da porosidade e da área superficial ativa é a primeira preocupação para a fabricação de sensores de umidade do tipo iônico. Valores grandes de porosidade e de área superficial específica são desejáveis para a otimização da sensibilidade, desde que não comprometa a estabilidade mecânica. A presença de poros abertos permite a condensação da água em capilares. A quantidade de água condensada depende da quantidade de poros, de sua distribuição e tamanho. Estudos mostram melhores resultados de sensores com tamanhos de poros entre 20 – 500 nm, e que muitos fatores, como o tempo de resposta, por exemplo, são influenciados pela microestrutura do sensor [7].

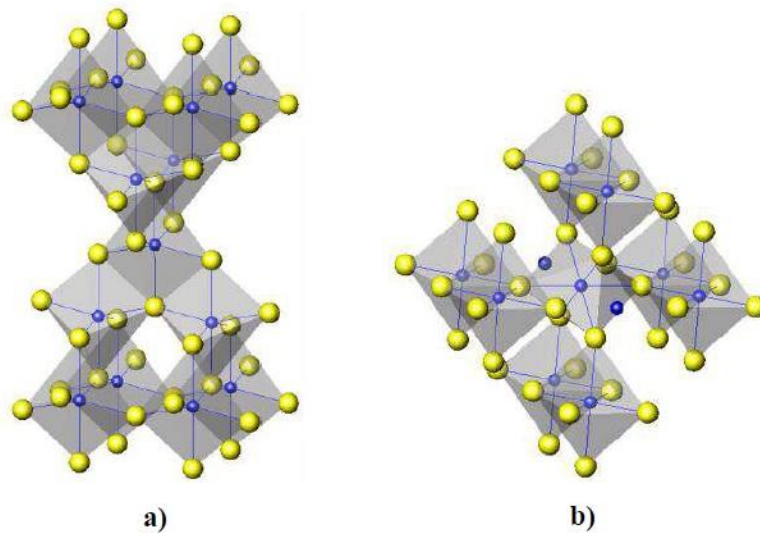
Materiais com dimensões de tamanhos de partículas dos pós precursores nas escalas submicrométrica e nanométrica vêm sendo estudados para a obtenção de cerâmicas porosas, devido à possibilidade da obtenção de uma maior área superficial de poros e miniaturização dos dispositivos [32, 33].

## **2.4 Titânia**

A titânia,  $\text{TiO}_2$ , é um material acessível e com características que permitem sua aplicação em diversos segmentos da indústria. É encontrada desde pigmentos de tintas até dispositivos eletrônicos; estudos recentes mostram sua presença em atividades catalíticas e como células solares [8], também são utilizadas em sensores de oxigênio [34] e sensores de umidade do ar [35].

O óxido de titânio existe em três formas cristalinas diferentes: brookita, anatásio e rutílio. O rutílio é a fase mais termodinamicamente estável e mais comum, enquanto a anatásio é metaestável a baixas temperaturas e muito rara na natureza [11, 36]. Quando em temperaturas altas ( $\sim 800$  °C), a anatásio começa a se transformar em rutílio, até que toda sua estrutura seja modificada ( $\sim 900$  °C) [29].

A Figura 2.5 apresenta a estrutura cristalina das fases da titânia.



**Figura 2.5** – Estrutura cristalina dos óxidos de titânio nas fases: a) anatásio e b) rutílio.  
Fonte: [5]

Em se tratando da sensibilidade da umidade do ar, as fases anatásio e rutílio são as mais utilizadas devido à capacidade de adsorção de moléculas de água e mudanças significativas na capacitância do material [11].

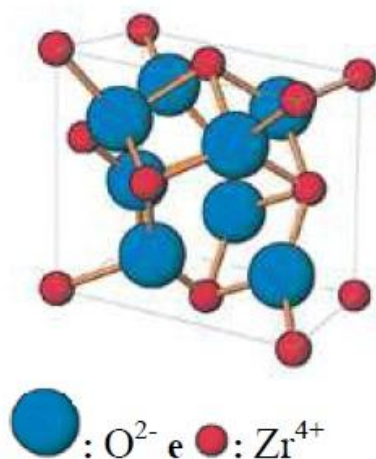
## 2.5 Zircônia

A zircônia,  $ZrO_2$ , é um óxido metálico que se destaca entre as outras cerâmicas devido algumas propriedades específicas deste material. Sua resistência mecânica se mostra superior a outras cerâmicas, fazendo com que o óxido possa ser encontrado em diversas áreas de aplicações estruturais. Em adição, as propriedades térmicas e elétricas, também, destacam-se, sua baixa condutividade térmica permite que o óxido de zircônio se encontre em aplicações como barreiras térmicas, especialmente em dispositivos que operam em temperaturas elevadas. Muitas aplicações da zircônia fazem uso de sua condutividade iônica alta, como exemplo sensores de oxigênio e de umidade, e de sua aplicação em semicondutores [37].

O óxido de zircônio puro altera sua estrutura cristalina no mínimo três vezes durante o processo de aquecimento desde uma temperatura ambiente até sua temperatura de fusão. Em condições ambiente o  $ZrO_2$  se mostra em uma estrutura monoclinica, conhecida como badeleíta. Com o aquecimento, ela se transforma em uma estrutura tetragonal em torno de 1170 °C. Uma estrutura cúbica perfeita se forma

quando a temperatura atinge um valor próximo de 2371 °C, seguida de sua fusão completa em uma temperatura de 2715 °C [38]. A princípio, em condições ambiente de temperatura, somente a fase monoclinica pode ser encontrada, entretanto as demais fases podem ser estabilizadas com dopantes como Ca, Mg e Y [39].

A Figura 2.6 apresenta a estrutura cristalina da fase monoclinica da zircônia.



**Figura 2.6** – Estrutura cristalina do óxido de zircônio na fase monoclinica.  
Fonte: [5]

## 2.6 Solução sólida TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

A solução sólida de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tem sido estudada em muitos casos para aprimorar características das aplicações dos materiais, como propriedades fotovoltaicas [40] e em sensores de umidade de acordo com as propriedades de adsorção e dessorção de moléculas de água de cada material e com suas respectivas capacidades de condução iônica e mudança na condutividade do material [41, 42, 43].

## 2.7 Mecanismo de adsorção

### 2.7.1 Adsorção

Quando uma superfície é exposta a um gás, as moléculas deste gás interagirão com a superfície. A adsorção é um processo extremamente importante que resulta no primeiro passo para uma reação química na superfície de um determinado substrato.

A molécula presente no gás cobre a superfície em questão até que esta se torne passiva em relação ao gás. Esta saturação em relação à superfície varia de sistema para sistema e é determinada pelas interações de atração e repulsão entre as moléculas vizinhas. Algumas moléculas permanecem intactas durante a adsorção, enquanto outras se dissociam quando adsorvidas. Estes comportamentos são funções da temperatura e composição da superfície [44].

Os fatores que controlam o comportamento do processo de adsorção dependem de complexas interações entre os adsorvatos e os substratos, e também, entre as moléculas de adsorvatos entre si [44].

### **2.7.1.1 Adsorção física ou fisissorção**

A fisissorção é um processo de adsorção onde a estrutura eletrônica do sistema é levemente perturbada pelas interações adsorvato-substrato e as espécies adsorvidas fisicamente são presas à superfície por fracas ligações químicas (forças de Van der Waals). Esta força de atração se torna fraca devido às flutuações nas cargas da superfície e das moléculas adsorvidas, e acarretam numa distância relativamente grande entre as moléculas fisissorvidas e a superfície, da ordem de 3 Å ou mais [44].

### **2.7.1.2 Adsorção química ou quimissorção**

A quimissorção ocorre quando o potencial de atração entre as moléculas e a superfície é alto e durante a adsorção uma forte ligação química é formada entre adsorvato-substrato, resultando na alteração do estado eletrônico de ambos. Estas interações podem ser, tanto, como uma ligação iônica com transferência de cargas ou mesmo como uma ligação covalente com o compartilhamento de elétrons.

Quando uma molécula adsorve sobre uma superfície, ela pode permanecer intacta ou se dissociar. Uma quimissorção, em que ocorre dissociação, é comum para muitos tipos de moléculas, porém, quando desorvidas (aquecimento da amostra) elas se recombinam entre si, ou, às vezes, apenas uma parte é desorvida enquanto a outra permanece ligada a superfície [44].

## 2.7.2 Superfície de óxidos metálicos

As superfícies de óxidos têm um papel importante em processos de corrosão, catálise, sensores, células combustíveis, etc.

Devido a sua extensa versatilidade, o interesse nas propriedades das superfícies e interfaces dos óxidos vem crescendo nos últimos anos, desenvolvendo novas tecnologias e aplicações [45].

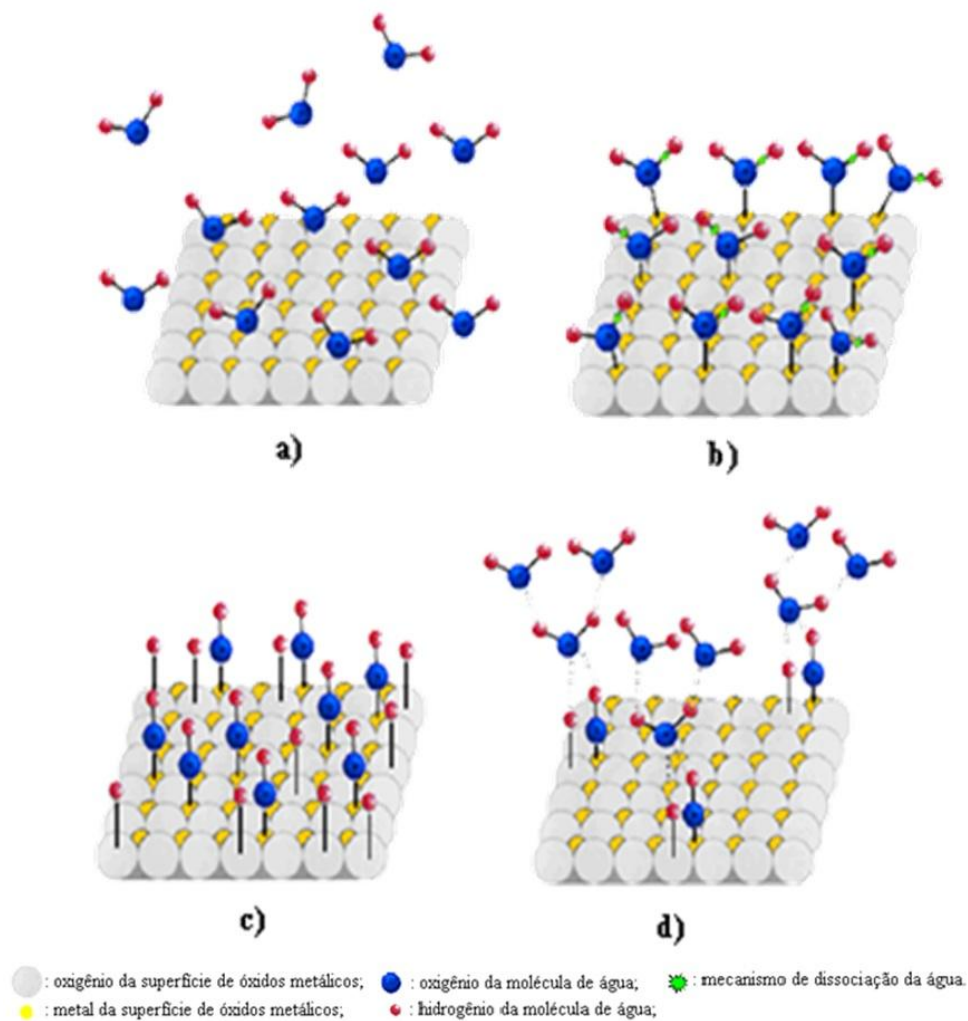
A estrutura cristalina dos óxidos metálicos consiste em cátions metálicos coordenados ligados por átomos de oxigênio. Uma das propriedades mais importantes dos óxidos metálicos é sua ionicidade, proveniente do átomo de oxigênio (O) na estrutura cristalina tender para a sua configuração eletrônica  $2s2p^6$  mais estável, resultando no íon  $O^{2-}$ . É natural que as superfícies destoem da estrutura cristalina existente no *bulk*, visto que o arranjo coordenado dos átomos é interrompido e as cargas tendem a se rearranjar de maneira mais estável para que ocorra o equilíbrio e a neutralidade no material. Desta forma, a superfície pode ser considerada como um tipo de defeito de microestrutura, e se trata de uma interface entre o óxido e o meio em que está presente [5, 45].

Este “defeito” de superfície proporciona a presença de cátions e ânions na superfície do óxido metálico. Estes íons resultam em várias formas de interação entre a superfície e moléculas presentes no ambiente, como o caso da adsorção física e/ou química citadas no item 2.7.1 [45].

## 2.7.3 Processo de adsorção de moléculas de água em superfície de óxidos metálicos

A sensibilidade em relação à umidade do ar nos sensores cerâmicos é fundamentada na mudança das propriedades elétricas das cerâmicas devido ao processo de adsorção das moléculas de água na superfície dos poros.

Esse processo ocorre da seguinte maneira sobre os óxidos metálicos (Figura 2.7):



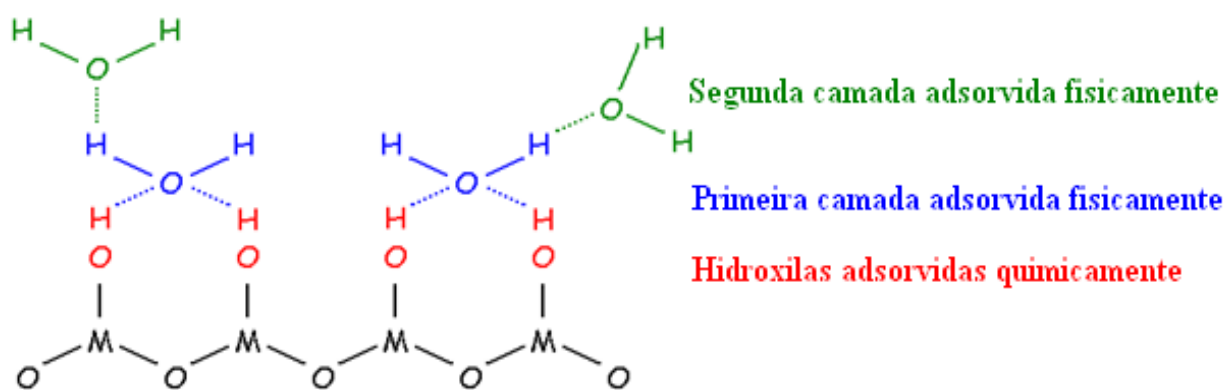
**Figura 2.7** – Etapas do mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos. Fonte: Adaptada de [5]

O óxido metálico, quando em contato com ambientes úmidos (Figura 2.7a), sofre adsorção química de moléculas de água sobre sítios ativos da superfície, que existem devido à polaridade existente na superfície pelas diferenças das cargas do  $O^{2-}$  e  $M^+$ , formando dois íons hidroxila por molécula de água por um mecanismo de dissociação (um grupo hidroxila da molécula de água adsorve sobre o cátion metálico, e o próton,  $H^+$ , adsorve sobre o grupo  $O^{2-}$  adjacente na superfície do óxido), conforme podem ser visualizadas na seguinte seqüência de Figuras: 2.7b, 2.7c. A camada quimissorvida, uma vez formada, não é afetada pela exposição à umidade [7, 11, 27].

Após a primeira camada formada, conforme mostrada na Figura 2.7c, camadas subsequentes de moléculas de água são fisicamente adsorvidas nesta. A primeira camada fisissorvida é caracterizada por duas ligações de hidrogênio presentes na

camada quimissorvida com o oxigênio da molécula de água. A fisissorção muda de monocamadas para multicamadas à medida que a pressão de vapor de água aumenta no ambiente [7, 11, 27].

As moléculas de água são sucedidas por camadas fisissorvidas, mas agora, com apenas uma ligação de hidrogênio resultando em uma rede de ligações com mobilidade espacial da molécula, como se fosse um líquido. Entretanto, essas ligações podem formar dipolos e se reorientarem livremente sobre a influência de um campo elétrico externo, resultando no aumento da constante dielétrica. A figura 2.8 apresenta um esquema simplificado das formações das camadas adsorvidas na superfície de um óxido metálico.



**Figura 2.8** – Esquema de adsorção das moléculas de água na superfície do óxido metálico.

Fonte: [11]

Em temperaturas elevadas, as camadas adsorvidas quimicamente são as únicas responsáveis pela mudança nas propriedades elétricas. A energia em temperaturas acima de 100 °C aproximadamente é maior do que a energia para a adsorção física das moléculas. Dessa forma, óxidos como a titânia e a zircônia apresentam o mecanismo eletrônico de condução em temperaturas altas, em temperatura ambiente, o mecanismo pode ser considerado iônico [11, 29].



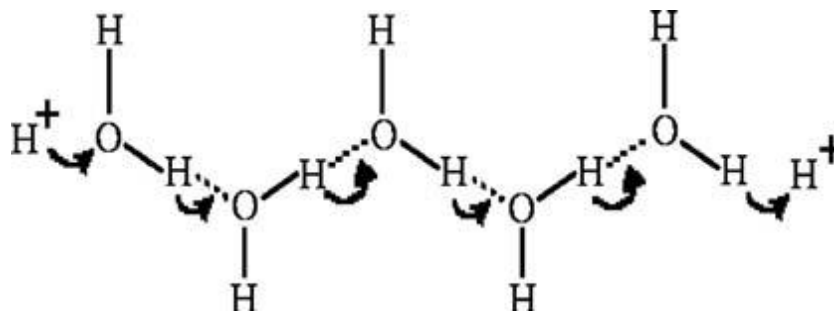
## 2.8 Mecanismo de condução nos elementos sensores de umidade

Vários princípios de operação em relação à sensibilidade à umidade foram identificados nas cerâmicas. Um dos mais comuns é encontrado em cerâmicas porosas com a sensibilidade baseada em um mecanismo de condução iônica (sensores iônicos). Outros princípios são encontrados quando se trata de sensores feitos de eletrólito sólido e com materiais semicondutores [27].

### 2.8.1 Mecanismos de condução elétrica em sensores cerâmicos iônicos

A condução iônica se baseia na adsorção de moléculas de água, onde a umidade é detectada através de variação da condutividade elétrica do material. Os sensores iônicos apresentam alteração consideráveis pela adsorção da água, como, por exemplo, o decréscimo de sua resistividade com o aumento da umidade relativa no caso dos óxidos metálicos.

O mecanismo de condução é devido à transferência de prótons entre as moléculas de água vizinhas nas camadas adsorvidas fisicamente. O transporte de carga ocorre quando um grupo  $\text{H}_3\text{O}^+$  se aproxima de uma molécula de água,  $\text{H}_2\text{O}$ , ionizando-a e formando outro grupo hidroxila, resultando em um transporte de prótons de uma molécula para outra. Esse processo é conhecido como o mecanismo de Grotthuss. A Figura 2.9 apresenta o mecanismo de Grotthuss.



**Figura 2.9** – Breve ilustração do mecanismo de Grotthuss.

Fonte: [11]



## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais e o procedimento experimental utilizados nesta investigação foram selecionados com base na experiência adquirida pelo Grupo de Sensores Ambientais e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) da Coordenadoria de Tecnologias Especiais (CTE) do INPE.

As caracterizações dos pós e cerâmicas foram realizadas de acordo com as técnicas registradas na literatura. A caracterização elétrica dos elementos sensores foi feita em uma câmara climática em umidades relativas do ar e temperaturas diferentes, de acordo com procedimentos desenvolvidos e otimizados no Laboratório de Sensores Ambientais (LSA) do LAS/CTE/INPE [5].

#### 3.1 Materiais utilizados

Os materiais cerâmicos precursores utilizados nesta investigação, para a confecção dos elementos sensores porosos, foram pós comerciais.

##### 3.1.1 Zircônia ( $ZrO_2$ )

O pó de zircônia utilizado, na confecção dos elementos sensores, foi a zircônia na fase cristalina monoclínica, produzida pela empresa Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd. (China) (do tipo *Nano-zirconic powder ZS-1*). Na Tabela 3.1 é mostrada a composição química deste material.

**Tabela 3** – Composição química do pó nanoparticulado de zircônia comercial utilizado neste trabalho.

COMPONENTES	$Zr(Hf)O_2$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$Na_2O$	$CaO$
QUANTIDADE (% em peso)	99,9	$\leq$ 0,003	$\leq$ 0,02	$\leq$ 0,02	$\leq$ 0,001	$\leq$ 0,001	$\leq$ 0,002

A Tabela 3.2 apresenta as características físicas do pó de zircônia utilizado

**Tabela 4** – Dados característicos do pó de zircônia nanoparticulado comercial fornecidos pelo fabricante.

PARÂMETRO	VALORES
Tamanho médio de partículas (nm)	50
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	5,68
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	> 45
Estrutura cristalina	monoclínica

S<sub>BET</sub> = Superfície específica das partículas do pó medida por B.E.T. (m<sup>2</sup>/g)

### 3.1.2 Titânia (TiO<sub>2</sub>)

Os pós de titânia, nas fases cristalinas anatásio e rutílio, utilizados na confecção dos elementos sensores cerâmicos, foram produzidos pela empresa Kronos Incorporated, Estados Unidos. Este material foi doado pela Empresa Certronic Ind. e Com. Ltda., Diadema, SP, Brasil. A Tabela 3.3 mostra as características químicas e físicas dos óxidos de titânio nas fases cristalinas anatásio e rutílio utilizados neste trabalho.

**Tabela 5** – Características químicas e físicas dos pós de titânia utilizados.

MATERIAL	PUREZA QUÍMICA (% em peso)	TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA (nm)	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )
TiO <sub>2</sub> anatásio	99,20	300	4,17
TiO <sub>2</sub> rutílio	99,60	700	4,23

### 3.2 Procedimento experimental

Na Figura 3.1 é mostrado o fluxograma do procedimento experimental adotado nesta investigação.

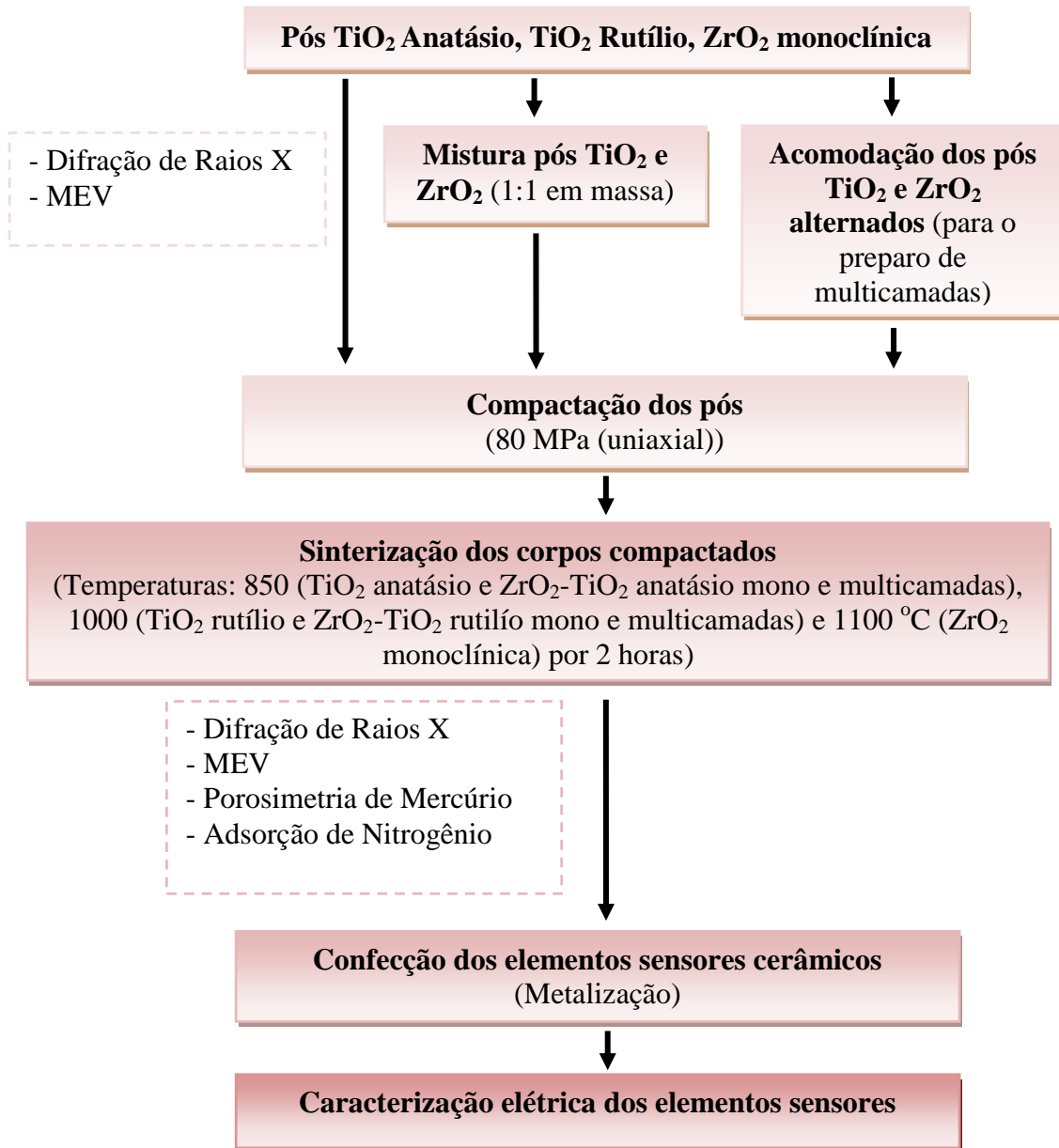


Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

### **3.2.1 Processamento e caracterização dos pós**

#### **3.2.1.1 Preparação dos pós e suas misturas**

Os pós cerâmicos comerciais foram divididos em dois grupos para o seu preparo. No primeiro grupo foram utilizados os pós na forma pura para a fabricação dos elementos sensores, desaglomerados em um almofariz e desaglomerados em peneiras (100 mesh). O segundo grupo se refere às duas misturas de pós de  $ZrO_2$ - $TiO_2$ , sendo uma com a titânia na fase cristalina anatásio e a outra com a fase cristalina rutílio, na proporção de 1:1 em peso. Os pós foram misturados em um moinho de bolas com 10 % (em volume) de álcool etílico durante 30 minutos e com rotação de 200 rpm. A secagem da mistura dos pós foi realizada em um evaporador rotativo, a fim de minimizar a segregação física por decantação dos componentes da mistura e a formação de agregados de partículas. Após a secagem, os pós foram submetidos ao mesmo processo do primeiro grupo: desaglomeração e peneiramento.

Para a preparação dos pós foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Peneiras de 100 mesh, com 150  $\mu$ m de abertura de malha, marca Granutest (LAS/CTE/INPE);
- Balança analítica com precisão de  $10^{-4}$  g, marca BEL, modelo MARK 210A (LAS/CTE/INPE);
- Moinho centrífugo, marca Retsch, modelo S100 (LAS/CTE/INPE) e
- Evaporador rotativo, marca Tecnal, modelo TE 210 (LAS/CTE/INPE).

#### **3.2.1.2 Caracterização dos pós precursores**

##### **3.2.1.2.1 Análise das fases cristalinas presentes nos pós precursores**

A identificação das fases cristalinas presentes nos pós precursores comerciais, para a confecção das pastilhas cerâmicas, foi realizada pela técnica de difração de raios X, empregando-se o método do pó. O espectro obtido foi comparado com os padrões compilados nas fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para a sua caracterização.

O equipamento utilizado para a análise das fases cristalinas foi um difratômetro de raios X da marca PHILIPS, modelo PW 1380/80 (LAS/CTE/INPE). Os parâmetros de medida foram: radiação de  $CuK\alpha$  de comprimento ( $\lambda$ ) igual a 1,54439 Å, no

intervalo de medição de medição de  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  e varredura com passo angular de  $0,05^\circ$ .

#### **3.2.1.2.2. Análise morfológica das partículas dos pós precursores**

A análise morfológica das partículas dos pós foi realizada utilizando imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), observando a forma e o tamanho de aglomerados e/ou agregados de partículas.

O equipamento utilizado para esta análise foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-5310 (LAS/CTE/INPE).

### **3.2.2 Processamento e caracterização das cerâmicas sinterizadas**

O processamento das cerâmicas teve como objetivo a obtenção de cerâmicas porosas sinterizadas para o estudo comparativo de nove tipos diferentes de elementos sensores. Os parâmetros utilizados neste experimento foram baseados em resultados experimentais anteriores do TECAMB-LAS [5].

#### **3.2.2.1 Compactação dos pós e suas misturas**

##### **3.2.2.1.1 Cerâmicas do tipo monocamada**

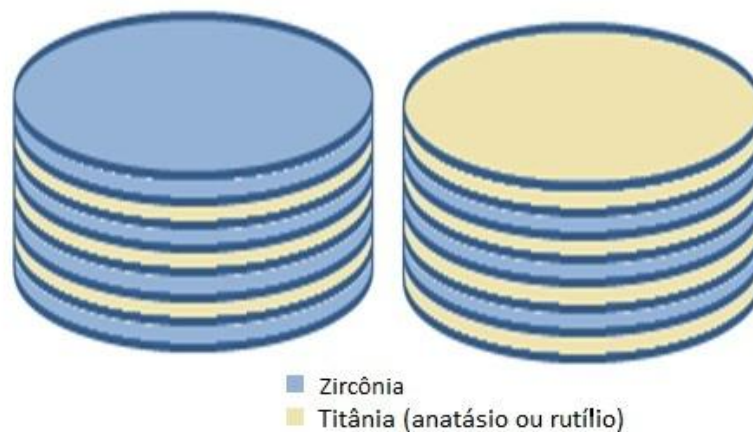
Os pós utilizados para a fabricação dos elementos sensores cerâmicos do tipo monocamada, tanto os pós puros quanto as misturas de  $ZrO_2$ - $TiO_2$ , foram conformados, na forma de pastilhas cilíndricas por prensagem uniaxial, em matriz de aço-ferramenta. As pastilhas foram obtidas com as seguintes dimensões: 13 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. A pressão uniaxial aplicada foi de 80 MPa. Ao final desta etapa, obtiveram-se cinco composições diferentes de sensores do tipo monocamada:  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  na fase anatásio,  $TiO_2$  na fase rutilio, mistura de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  na fase anatásio (1:1 em massa) e mistura de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  na fase rutilio (1:1 em massa).

### 3.2.2.1.2 Cerâmicas do tipo multicamadas

Os sensores multicamadas têm o intuito de fornecer comparações do modo como cada material influencia na condução de sinais elétricos para o desempenho final do sensor. Para verificar este desempenho foram feitas quatro configurações diferentes de sensores cerâmicos multicamadas. Dois destes são constituídos de camadas de zircônia e titânia na fase anatásio intercaladas entre si. Os outros dois são feitos de camadas de zircônia e titânia na fase rutilio.

Ao total, são sete camadas em cada sensor, sendo que, para os dois sensores  $ZrO_2$  com  $TiO_2$  na fase anatásio, a diferença se concentra em qual material está nas faces das pastilhas, ou seja, zircônia ou titânia na fase anatásio. O mesmo foi feito para os dois sensores  $ZrO_2$  com  $TiO_2$  na fase rutilio. Um esquema das disposições das camadas é mostrado na Figura 3.2.

Cada camada possui aproximadamente 0,46 mm de espessura e as pastilhas foram conformadas utilizando a mesma matriz e pressão de compactação utilizadas para a confecção das cerâmicas do tipo monocamada, ou seja, prensagem uniaxial em matriz de aço ferramenta com 13 mm de diâmetro e 3,2 mm de espessura total, com 80 MPa de pressão de compactação.



**Figura 3.2** – Desenho esquemático das configurações das camadas dos elementos sensores dos tipos multicamadas.

O equipamento utilizado para a compactação dos pós cerâmicos na forma de corpos cerâmicos, foi uma prensa com banco de testes mecânicos acoplados da marca Comten Industries modelo 944KVC0100, alocado no LAS/CTE/INPE.



### **3.2.2.2 Sinterização dos corpos cerâmicos**

As cerâmicas foram sinterizadas em temperaturas diferentes de acordo com a fase cristalina da titânia utilizada. As cerâmicas de zircônia pura foram sinterizadas na temperatura de 1100 °C. As cerâmicas compostas por titânia na fase cristalina anatásio tanto pura, quanto como mistura com a zircônia e como componente na cerâmica multicamada foram sinterizadas na temperatura de 850 °C, pois acima disso começaria a transformação da fase cristalina anatásio da titânia em rutilio. As cerâmicas contendo titânia na fase cristalina rutilio foram sinterizadas em 1000 °C.

Os parâmetros de sinterização adotados para todas as temperaturas utilizadas foram de 2 horas de sinterização, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, em atmosfera ambiente (ao ar). A taxa de resfriamento obedeceu à inércia do forno até temperatura ambiente.

Para a realização da etapa de sinterização das cerâmicas foi utilizado um forno do tipo mufla da marca Brasimet, modelo K150, alocado no LAS/CTE/INPE

### **3.2.2.3 Identificação das fases cristalinas das cerâmicas sinterizadas**

A identificação das fases cristalinas presentes nas cerâmicas sinterizadas foram realizadas pelo uso da técnica de difração de raios X, empregando-se a mesma técnica, equipamento e parâmetros utilizados nas identificações dos pós precursores (item 3.2.1.2.1).

### **3.2.2.4 Análise morfológica das cerâmicas sinterizadas**

Para as análises da microestrutura das cerâmicas sinterizadas em relação à forma e ao tamanho de grãos, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a obtenção de imagens das superfícies de fratura das cerâmicas. Para as análises das microestruturas das cerâmicas multicamadas, a mesma técnica foi utilizada para observação da microestrutura das interfaces entre as camadas.

O equipamento utilizado é o mesmo referenciado no item 3.2.1.2.2.

### 3.2.2.5 Determinação da área superficial específica

Os valores de área superficial específica das cerâmicas sinterizadas foram obtidos pelo uso do método B.E.T., desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1938, utilizando o princípio de adsorção física superficial de gases [46].

A área superficial específica influencia diretamente à capacidade de adsorção de umidade pelas cerâmicas porosas.

O equipamento utilizado para a análise é da marca Quantachrome NOVA, modelo 1200 Ver 6.01. Antes do teste de adsorção de N<sub>2</sub> gasoso, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico prévio das amostras em 200 °C por 2 horas em vácuo (LCP/CTE/INPE), para a dessorção de umidade.

### 3.2.2.6 Análise de distribuição de tamanho de poros

As curvas de distribuição de tamanhos de poros nas cerâmicas sinterizadas foram determinadas pelo uso da técnica de porosimetria de mercúrio. A distribuição de tamanhos de poros pode ser obtida pela porosimetria por intrusão de mercúrio por meio da medida do volume de mercúrio penetrado a uma dada pressão [46]. A curva de distribuição pode ser calculada através da derivada da curva de intrusão pelo tamanho dos poros. A relação entre a pressão exercida sobre o mercúrio,  $p$ , e o tamanho dos poros,  $r$ , é dada pela equação de Washburn:

$$p = 2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta \cdot r^{-1} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde  $\sigma$  é a tensão superficial do mercúrio e  $\theta$  é o ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície do poro [47].

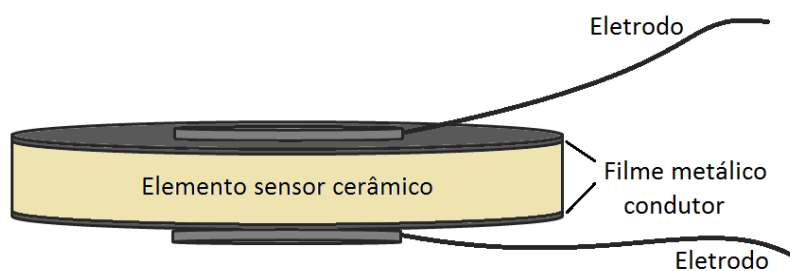
A técnica de porosimetria deste trabalho utilizou um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome, modelo Autoscan-33 com tratamento térmico prévio das cerâmicas em 120° C por 2 horas (LCP/CTE/INPE).

### 3.2.3 Processamento e caracterização do elemento sensor

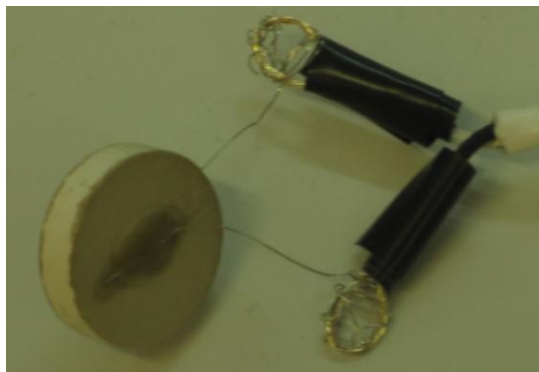
#### 3.2.3.1 Preparação do elemento sensor

Após sinterizadas, as cerâmicas mono e multicamadas foram revestidas por um filme metálico de cola de prata em suas superfícies.

Depois de seco o filme, os eletrodos foram acoplados ao filme, formando um sistema de sensor capacitivo, conforme a Figura 3.3. A Figura 3.4 mostra a foto de um elemento de cerâmica.



**Figura 3.3** – Desenho esquemático do elemento sensor de cerâmica porosa, do tipo capacitivo, com recobrimento por filme metálico e eletrodos metálicos.



**Figura 3.4** – Foto do elemento sensor completo fabricado no LAS/CTE/INPE.

Desta maneira, confeccionou-se um elemento sensor cerâmico capacitivo, onde o desempenho do sensor é fornecido pela condução iônica nas superfícies dos poros do elemento sensor poroso e seu respectivo sinal elétrico é medido.

### 3.2.3.2. Caracterização dos elementos sensores

A sensibilidade em relação à umidade relativa do ar foi determinada através de medições da variação dos valores de capacitância em função do conteúdo de umidade adsorvida e em função da temperatura ambiente, realizadas em uma câmara climática WEISS TECHNIK, modelo WKL 100/40. As cerâmicas ficaram no interior da câmara climática, enquanto que seus eletrodos foram acoplados a uma ponte RCL da marca Philips, modelo PM6304, conectada a um computador, sendo possível obter os valores da capacitância (e impedância) dos elementos sensores em uma determinada umidade relativa e determinada temperatura fixada.

As medições foram feitas em cinco temperaturas diferentes, 25, 30, 35, 40 e 45 °C, com a umidade relativa ambiente variando de 35 a 95 %. Os comportamentos em relação à desorção de umidade de cada cerâmica foram obtidos pela variação da umidade relativa de 95 a 35 %, com passos de 10 % de umidade entre os pontos. Os pontos experimentais foram medidos após a estabilização da umidade no interior da câmara.

A Figura 3.5 mostra fotos do equipamento utilizado para a medição e coleta de dados para a caracterização dos elementos sensores cerâmicos.



**Figura 3.5** – Fotos da câmara climática acoplada à ponte RCL para medição da capacitância dos elementos sensores em função da umidade relativa do ar.

Com os valores obtidos, foi possível traçar curvas de capacitância *versus* umidade relativa ambiente, para cada um dos valores de temperatura selecionados.

## CAPÍTULO 4

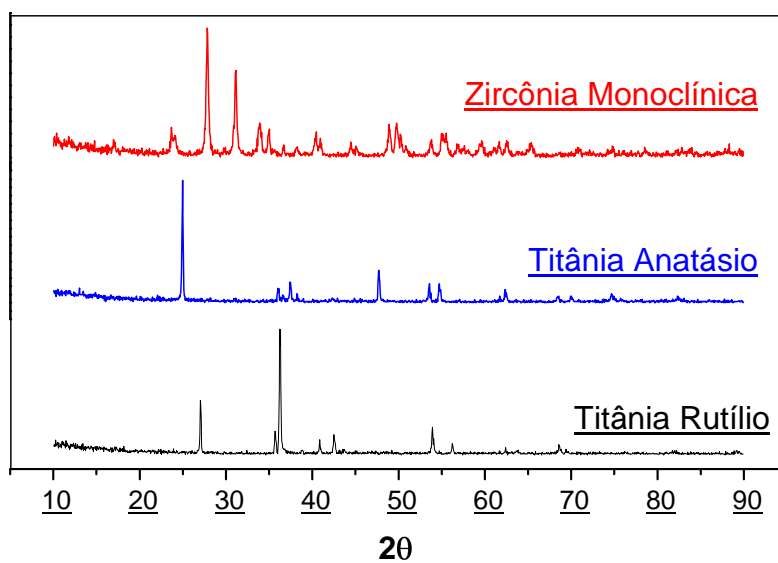
### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 Características dos pós cerâmicos precursores

Os pós de zircônia e de titânia nas fases cristalinas anatásio e rutílio utilizados neste trabalho, para a fabricação dos elementos sensores cerâmicos, foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises realizadas tiveram como objetivo a identificação/confirmação das fases cristalinas presentes nos pós e, observação de suas características quanto às formas e ao estado de aglomeração/agregação das partículas.

##### 4.1.1 Fases cristalinas presentes

As difratometrias de raios X foram realizadas para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós precursores dos elementos sensores cerâmicos. A Figura 4.1 mostra as curvas de difração de raios X dos pós de zircônia na fase cristalina monoclinica, titânia na fase cristalina rutílio e titânia na fase cristalina anatásio. As curvas foram comparadas com os padrões das fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) números 83-0943, 84-1285, 87-0920 com os pós de zircônia monoclinica, titânia anatásio e titânia rutílio, respectivamente.

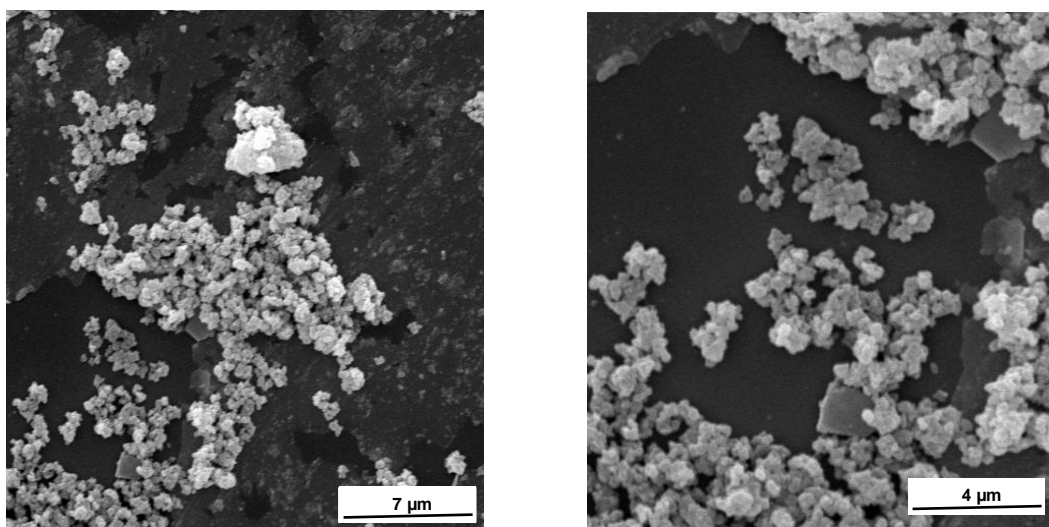


**Figura 4.1** – Difratogramas de raios X dos pós precursores utilizados

#### 4.1.2 Morfologia das partículas dos pós

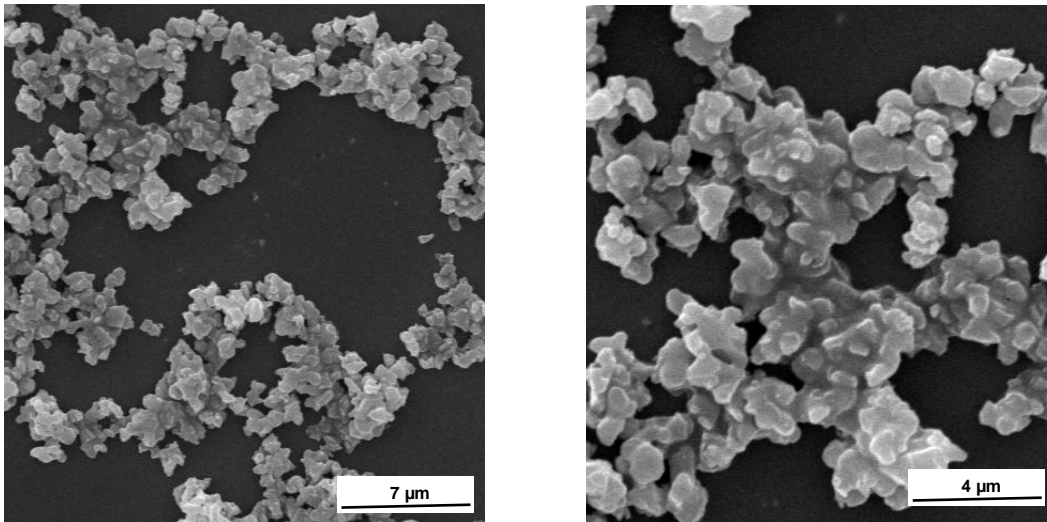
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós precursores mostraram que os pós de titânia apresentaram tamanhos de partículas (aglomerados e agregados) nas escalas micrométrica ( $1\mu\text{m} \leq \text{tamanho de partícula} < 1\text{mm}$ ) e submicrométrica ( $100\text{nm} \leq \text{tamanho de partícula} < 1\mu\text{m}$ ).

A Figura 4.2 mostra uma imagem do pó de titânia na fase cristalina anatásio e nota-se a presença de aglomerados em maior quantidade e poucos agregados. No entanto, observa-se que os agregados são formados por partículas com tamanhos na escala submicrométrica. Observa-se ao fundo da imagem, uma película, que pode ter sido formada durante a preparação da amostra (por dispersão do pó em álcool etílico) que resultou na formação de uma suspensão coloidal das nanopartículas presentes no pó.



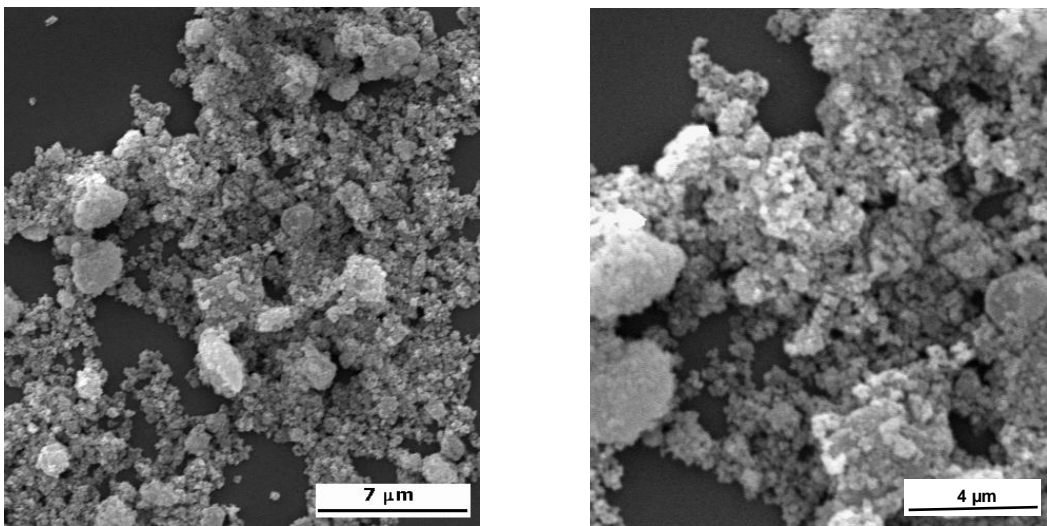
**Figura 4.2** - Imagem obtida por MEV do pó precursor de  $\text{TiO}_2$  na fase cristalina anatásio.

As imagens obtidas do pó de titânia na fase rutilio são mostradas na são Figura 4.3, onde as partículas possuem tamanhos na escala micrométrica. Diferente da titânia na fase anátasio, observa-se que o pó é composto por agregados de partículas.



**Figura 4.3** – Imagem obtida por MEV do pó precursor de  $\text{TiO}_2$  na fase cristalina rutílio.

Na Figura 4.4 são mostradas imagens obtidas do pó de zircônia na fase monoclinica. Observa-se a presença dominante de aglomerados e poucos agregados. Nota-se claramente que as partículas componentes dos aglomerados são muito menores que as presentes nas duas fases da titânia das Figuras 4.2 e 4.3. A resolução das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura utilizado não permite a observação de partículas na escala nanométrica ( $1\text{ nm} \leq \text{tamanho de partícula} < 100\text{ nm}$ ).



**Figura 4.4** – Imagem obtida por MEV do pó precursor de  $\text{ZrO}_2$  na fase cristalina monoclinica

Desta forma, somente é possível observar que este pó é formado por aglomerados formados por partículas com tamanhos na escala submicrométrica.

## 4.2 Características das cerâmicas sinterizadas

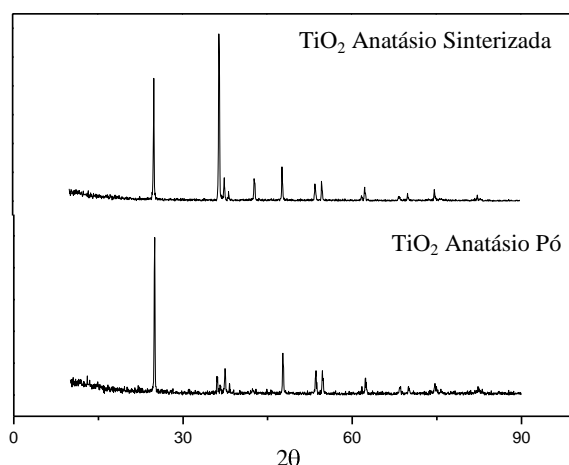
As cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria de mercúrio e análise da área superficial pela técnica de B.E.T.

A microestrutura de poros do material tem grande importância na resposta do material como elemento sensor de umidade, por isso, a necessidade da análise da área superficial específica da cerâmica e da sua distribuição de tamanho de poros.

### 4.2.1 Fases cristalinas presentes

A Figura 4.5 mostra a comparação com as curvas de difração dos pós precursores e das cerâmicas sinterizadas para os três materiais utilizados neste trabalho.

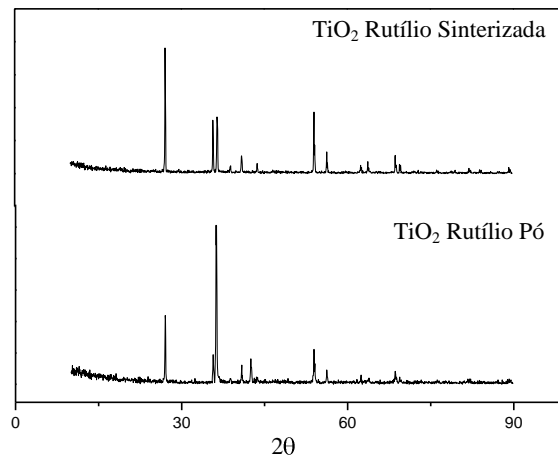
A Figura 4.5a apresenta o pó e a cerâmica sinterizada da titânia na fase anatásio. Esta comparação nos mostra que todos os picos presentes no pó apareceram na cerâmica, entretanto, na cerâmica o pico em torno dos  $36^\circ$  se mostrou com maior intensidade e apareceu um pico com pouca intensidade por volta dos  $42^\circ$ , que pode ser devido ao início da transformação da fase da titânia anatásio na titânia rutilio, visto que a temperatura está bem próxima do início desta transformação. Contudo, não houve grandes alterações no comportamento da cerâmica como titânia predominantemente anatásio.



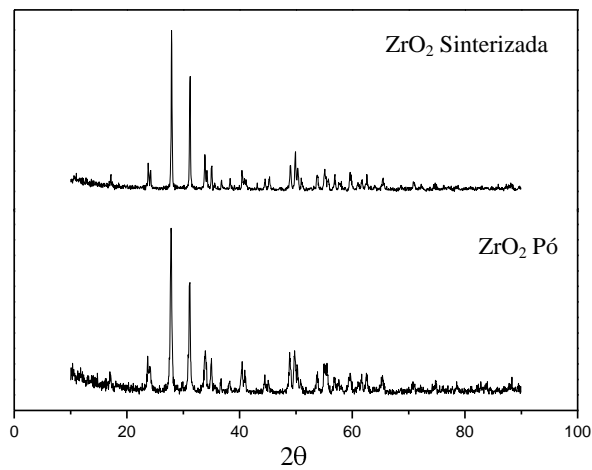
(a)

As figuras 4.5b e 4.5c apresentam os difratogramas dos pós e cerâmicas da titânia na fase rutilio e da zircônia monoclinica, respectivamente. Estes dois materiais apresentaram os picos equivalentes dos pós e nas cerâmicas sinterizadas.





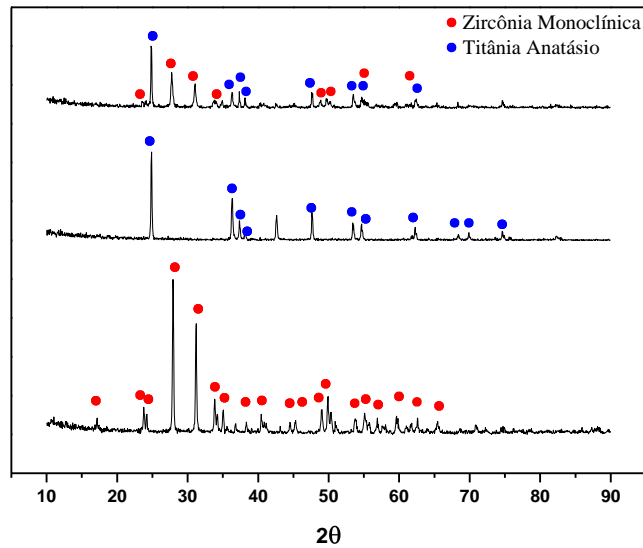
(b)



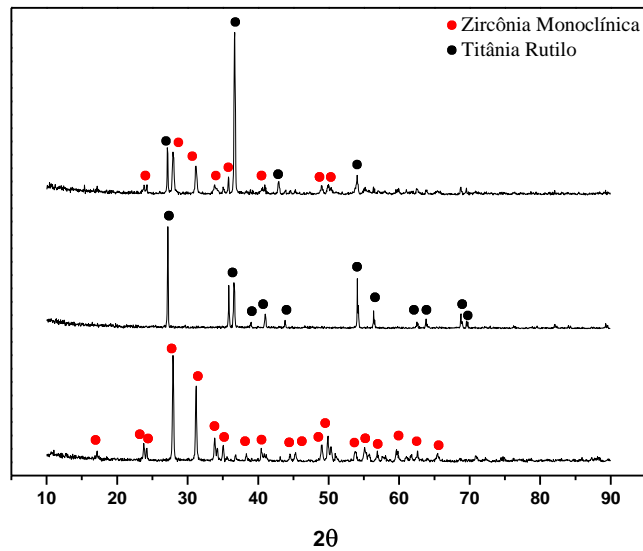
(c)

**Figura 4.5** – Comparação dos difratogramas de raios X dos pós precursores com as cerâmicas sinterizadas de a) titânia anatásio, b) titânia rutílio e c) zircônia monoclínica

A Figura 4.6 apresenta os difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas de zircônia monoclínica, titânia e da cerâmica constituída da mistura de zircônia monoclínica e de titânia. A Figura 4.6a apresenta as cerâmicas de zircônia e de titânia na fase rutílio e a Figura 4.6b as cerâmicas de zircônia e de titânia na fase anatásio.



(a)



(b)

**Figura 4.6** – Difrátogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas a) titânia anatásio, zircônia monoclínica e mistura  $ZrO_2$ - $TiO_2$  anatásio; b) titânia rutilo, zircônia monoclínica e mistura  $ZrO_2$ - $TiO_2$  rutilo.

#### 4.2.2 Características dos poros

A Figura 4.7 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros (curvas de diâmetro de poros  $\times$  volume de Hg penetrado) das cerâmicas estudadas para a aplicação como elemento sensor de umidade. As curvas foram obtidas por porosimetria de mercúrio.

A curva de distribuição de tamanho de poros para a cerâmica de TiO<sub>2</sub> anatásio sinterizada mostra que os tamanhos de poros estão na faixa de 30,0 a 150,0 nm, ou seja, com tamanhos nas escalas submicrométrica e nanométrica. O tamanho médio de poros é de 115,0 nm.

A cerâmica de titânia na fase rutílio sinterizada possui poros com tamanhos entre 4,0 µm a 0,1 µm, ou seja, com dimensões nas escalas micrométrica, submicrométrica e nanométrica. O tamanho médio de poros é de 0,3 µm.

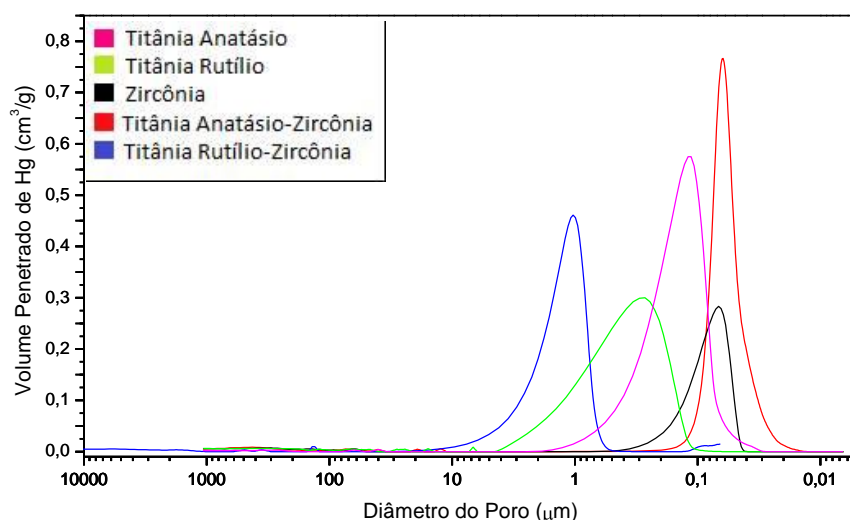
A curva de distribuição de tamanho de poros da cerâmica zircônia monoclinica sinterizada mostra que os poros possuem tamanhos entre 40,0 a 380,0 nm, ou seja, nas escalas de tamanhos submicrométrica e nanométrica. O tamanho médio de poros é de 70,0 nm.

A cerâmica do tipo monocamada constituída pela mistura de zircônia e de titânia na fase anatásio apresenta poros nas faixas de tamanhos de 20,0 a 160,0 nm, portanto na escalas de tamanhos nanométrico e submicrométrico. O tamanho médio dos poros presentes nesta cerâmica é de 60,0 nm. Assim, observa-se a influência da zircônia ao diminuir o diâmetro dos poros nesta cerâmica e a influência da temperatura de sinterização baixa utilizada.

A curva de distribuição de tamanhos de poros da cerâmica de ZrO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> rutílio mostra que os poros estão na faixa de tamanhos de 0,5 µm a 12,0 µm, ou seja, nas escalas submicrométricas e nanométricas. O tamanho médio de poros é de 1,0 µm. Embora a presença da zircônia tenha tido grande influência no estreitamento dos diâmetros dos poros na solução sólida com a titânia anatásio, nesta cerâmica esta característica não foi observada.

É notável que a distribuição de tamanhos de poros se concentra apenas em uma faixa de diâmetro para cada material, não havendo faixas variadas de tamanhos variados para as cerâmicas.

Não foram obtidas as curvas de distribuição de tamanhos de poros para as cerâmicas multicamadas, pois entendeu-se que os volumes das interfaces são muito pequenos comparados ao volume total da amostra e que cada camada apresenta as mesmas características da cerâmica monocamada com a mesma composição química, como mostrado nas imagens obtidas por MEV.



**Figura 4.7** – Curvas de distribuição de tamanhos de poros das cerâmicas de  $ZrO_2$  monoclinica,  $TiO_2$  anatásio,  $TiO_2$  rutilio,  $ZrO_2-TiO_2$  anatásio (monocamada) e  $ZrO_2-TiO_2$  rutilio (monocamada).

#### 4.2.3 Área superficial das cerâmicas

Para complementar a análise sobre porosidade na microestrutura das cerâmicas estudadas, foi realizada, também, a análise para o cálculo da área superficial total e área superficial específica das cerâmicas pelo método de B.E.T.

Os valores apresentados na Tabela 4.1 mostram que as cerâmicas que foram sinterizadas em temperatura menor possuem valores de área superficial maiores. A presença da zircônia aumentou o valor de área superficial da cerâmica. A cerâmica  $TiO_2$  rutilio foi a que apresentou os valores de área superficial menores, entretanto, a presença da zircônia aumentou o valor desta área. A zircônia monoclinica pura apresentou um valor intermediário de área específica entre as duas titânias estudadas. Nota-se que houve um somatório das áreas superficiais das cerâmicas de zircônia com as titânias.

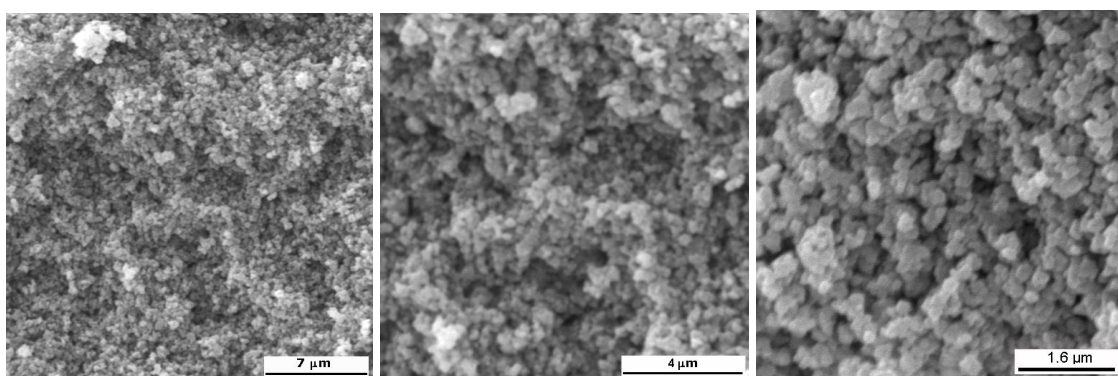
**Tabela 6** – Valores de áreas superficiais e áreas específicas das cerâmicas sinterizadas.

	$ZrO_2$	$TiO_2$ Anatásio	$TiO_2$ Rutilio	$ZrO_2-TiO_2$ Anatásio	$ZrO_2-TiO_2$ Rutilio
Área superficial total ( $m^2$ )	1,02	1,51	0,28	2,58	1,19
Área superficial específica ( $m^2/g$ )	4,76	8,39	1,65	13,64	6,46

#### 4.2.4 Morfologia das microestruturas das cerâmicas sinterizadas

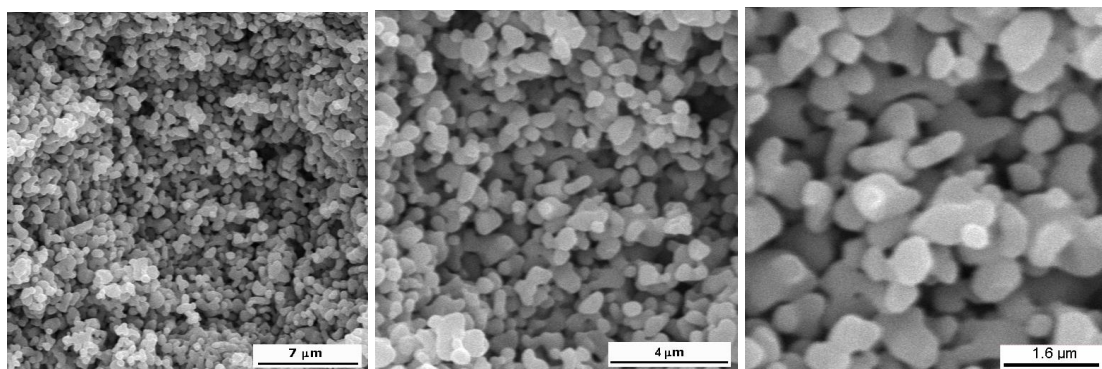
As imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas sinterizadas são apresentadas nas Figuras 4.7 a 4.13. As análises são feitas considerando os grãos e os poros com tamanhos nas escalas micrométrica e submicrométrica, uma vez que a condutividade superficial da amostra recoberta com ouro não permitiu obter imagens com aumentos maiores do que 20.000 vezes.

A Figura 4.8 mostra imagens da cerâmica de  $\text{TiO}_2$  anatásio sinterizada. Pelas imagens é possível observar que esta cerâmica possui poros com tamanhos predominantemente na escala submicrométrica. Os grãos possuem tamanhos na maioria na escala submicrométrica e também grãos com tamanhos na escala micrométrica. A microestrutura não mostra um crescimento de grãos, o que foi relacionado com a temperatura de sinterização utilizada. Para evitar a formação de um material frágil (sinterizado em uma baixa temperatura), a temperatura escolhida foi o limite para a transformação da fase cristalina anatásio para rutilo,  $850^\circ\text{C}$ , entretanto na figura 4.5a observou-se alguma evidência da possível transformação de fases.



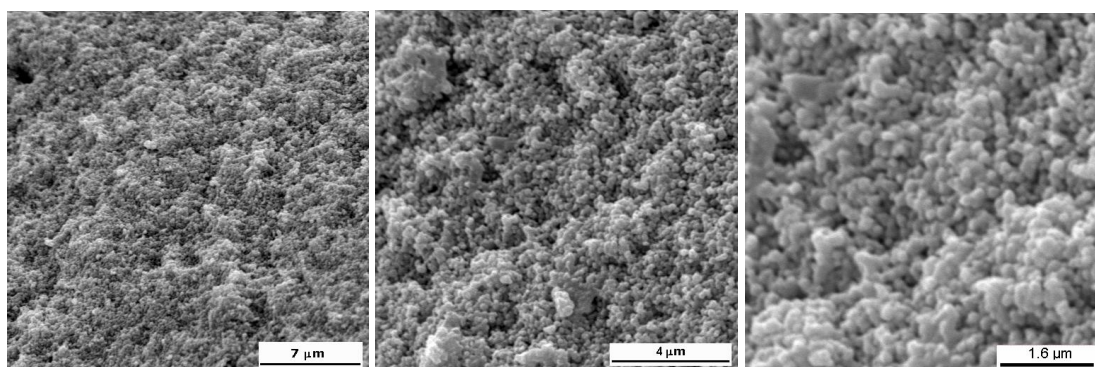
**Figura 4.8** – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica de  $\text{TiO}_2$  anatásio sinterizada em  $850^\circ\text{C}$ .

As imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da cerâmica de  $\text{TiO}_2$  rutilo, sinterizada em  $1000^\circ\text{C}$ , são mostradas na Figura 4.9. Observa-se que os grãos possuem tamanhos nas escalas micrométricas e submicrométricas. As partículas agregadas dos pós precursores (Figura 4.3) se transformaram em grãos densos, porém não se observa um crescimento acentuado dos tamanhos destes grãos. A cerâmica possui uma quantidade e tamanhos de poros maiores do que a cerâmica de  $\text{TiO}_2$  anatásio.



**Figura 4.9** – Imagem obtida por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica de TiO<sub>2</sub> rutilio sinterizada em 1000 °C.

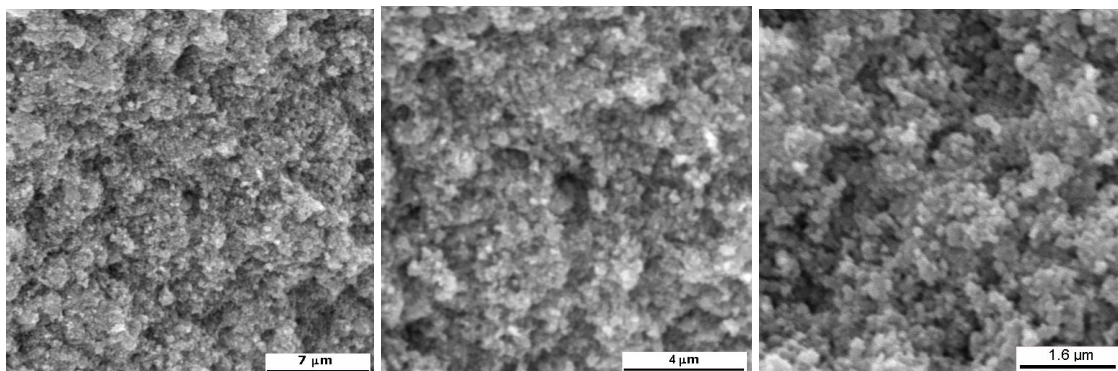
A Figura 4.10 apresenta as imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da cerâmica de ZrO<sub>2</sub> monoclinica sinterizada em 1100 °C. A cerâmica apresenta grãos com tamanhos na escala submicrométrica com uma distribuição homogênea de tamanhos. A microestrutura mostra um elevado grau de sinterização, com maior densificação da cerâmica.



**Figura 4.10** – Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura de uma cerâmica de ZrO<sub>2</sub> monoclinica sinterizada em 1100 °C.

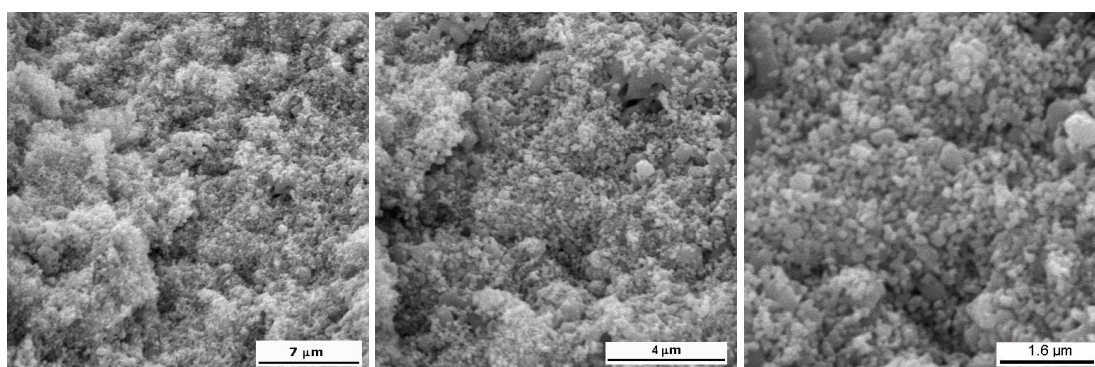
A Figura 4.11 apresenta as imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da cerâmica sinterizada constituída por ZrO<sub>2</sub> monoclinica e TiO<sub>2</sub> na fase anatásio (1:1 em massa). Nas imagens nota-se que esta microestrutura são coerentes com as imagens das cerâmicas de TiO<sub>2</sub> anatásio e ZrO<sub>2</sub> monoclinica, mostradas nas Figura 4.7 e 49, exceto pelo grau de sinterização menor resultante da temperatura de tratamento térmico utilizada. Os grãos possuem tamanhos na escala submicrométrica, na sua grande maioria. Isto é coerente com os tamanhos das partículas dos pós precursores utilizados

(Figuras 4.2 e 4.4). É possível observar a presença de poucos poros com tamanhos na escala micrométrica e submicrométrica.



**Figura 4.11** – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de uma cerâmica constituída por  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio e  $\text{ZrO}_2$  monoclinica (1:1 em massa) sinterizada em 850 °C.

A Figura 4.12 mostra as imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da cerâmica de zircônia na fase cristalina monoclinica com titânia na fase rutilio (1:1 em massa). As imagens mostram que a presença da zircônia influenciou a microestrutura desta cerâmica, quando comparada às imagens da  $\text{TiO}_2$  rutilio (Figura 4.8) e da  $\text{ZrO}_2$  (Figura 4.9). Devido aos tamanhos das partículas de zircônia na escala nanométrica, as imagens apresentam a característica de grãos equivalentes às imagens da Figura 4.9, porém com a presença de uma pequena quantidade de grãos maiores (na escala micrométrica). A temperatura de sinterização utilizada (1000 °C), não foi suficiente para promover o crescimento de grãos. Os tamanhos de poros possíveis de ser observados nas imagens apresentam dimensões nas escalas micro e submicrométrica.

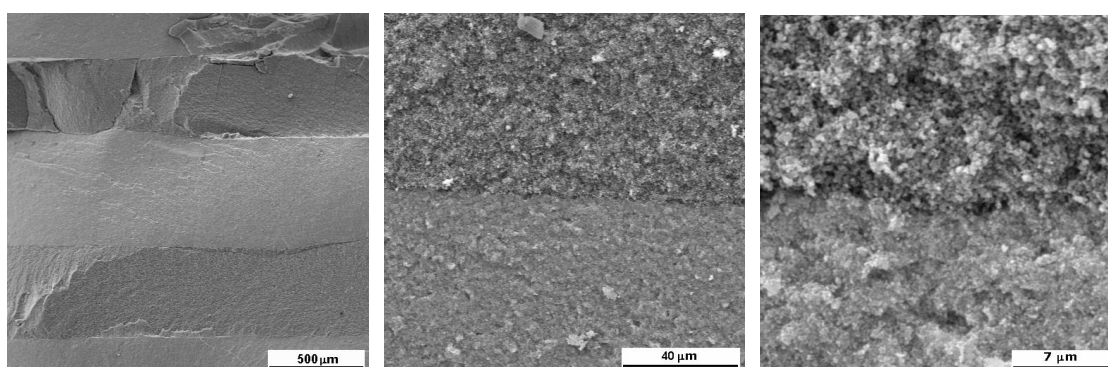


**Figura 4.12** – Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de uma cerâmica constituída por  $\text{TiO}_2$  na fase rutilio e  $\text{ZrO}_2$  monoclinica (1:1 em massa) sinterizada em 1000 °C.

As imagens obtidas por MEV, apresentadas nas figuras 4.13 e 4.14 mostram as superfícies de fratura das cerâmicas multicamadas compostas por camadas de  $ZrO_2$  e de  $TiO_2$  anatásio e de  $ZrO_2$  e de  $TiO_2$  rutilíto, respectivamente. Como o interesse desta análise é a formação de interface entre os materiais das camadas, as imagens mostradas são das regiões das interfaces entre as camadas de  $ZrO_2$  e de  $TiO_2$ . Foi considerado que estas camadas apresentam as características já mostradas e discutidas anteriormente para as cerâmicas do tipo monocamada.

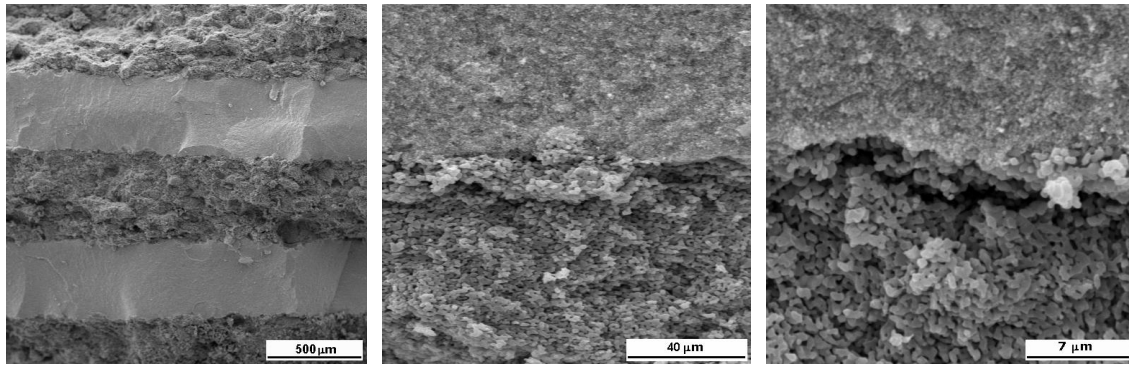
As imagens obtidas por MEV apresentadas na Figura 4.13 mostram a interface formada entre as camadas de  $ZrO_2$  monoclínica e de  $TiO_2$  anatásio. Observa-se que a interface apresenta uma interação adequada com as camadas, apesar dos graus de densificação das mesmas serem diferentes. Devido à impossibilidade de se obter imagens com aumentos maiores, não é possível mostrar que a interface pode ter sido formada por grãos de  $ZrO_2$  e de  $TiO_2$ .

A Figura 4.14 mostra as imagens das interfaces formadas entre as camadas de  $ZrO_2$  monoclínica e de  $TiO_2$  rutilíto. Observa-se que as interfaces não possuem interação entre si, pois as camadas possuem porosidades bastante diferentes. A camada formada pela zircônia é mais densa e com tamanhos de grãos menores do que a camada composta pela titânia, que apresenta um menor empacotamento das partículas dos pós na interface, gerando uma interface heterogênea entre os materiais. Pode-se notar que nas Figuras 4.9 e 4.10, as microestruturas são bem diferentes, o que é coerente com o observado nas camadas mostrada na Figura 4.14.



**Figura 4.13** – Imagens obtidas por MEV da interface de uma cerâmica do tipo multicamadas constituída de camadas de  $ZrO_2$  monoclínica e de  $TiO_2$  na fase anatásio, sinterizada em 850 °C.





**Figura 4.14** – Imagens obtidas por MEV da interface de uma cerâmica do tipo multicamadas constituídas de camadas de  $ZrO_2$  monoclinica e de  $TiO_2$  na fase rutilio, sinterizada em  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 4.3 Caracterização elétrica dos elementos sensores cerâmicos

A caracterização elétrica dos elementos sensores produzidos neste trabalho foi realizada com três enfoques diferentes:

- 1º) Comportamento da capacidade de adsorção de umidade de cada material com variação de temperatura de  $25$  a  $45\text{ }^\circ\text{C}$  com passo de  $5\text{ }^\circ\text{C}$  entre os experimentos;
- 2º) Comparação entre as capacidades de adsorção de umidade de cada material e
- 3º) Efeito de histerese de adsorção/dessorção de umidade em cada material.

#### 4.3.1 Comportamentos dos elementos sensores cerâmicos em função da variação da temperatura

Os resultados apresentados mostram o comportamento de cada material sensor em relação à umidade relativa do ar em temperaturas diferentes. As temperaturas escolhidas para a realização dos testes foram de acordo com as temperaturas registradas no território brasileiro. Porém, a temperatura mínima utilizada de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  foi restrita pela capacidade atual da câmara climática. Desta forma, os experimentos foram realizados e estão restritos à faixa das temperaturas ambiente de  $25$  até  $45\text{ }^\circ\text{C}$ .

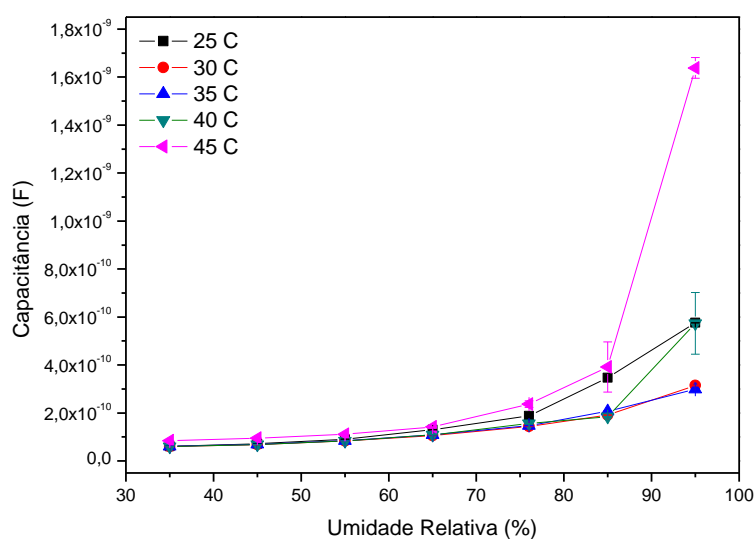
Nesta etapa de caracterização, as cerâmicas porosas já estão com as duas faces planas recobertas por cola prata e os eletrodos conectados (formando um capacitor de placas paralelas). Portanto, passarão a ser chamadas de elemento sensor de cerâmica porosa, elemento sensor cerâmico ou apenas elemento sensor.

As Figuras 4.15 a 4.23 mostram os comportamentos das curvas de capacitância em função da umidade relativa (UR) com variação da temperatura para cada um dos elementos dos sensores cerâmicos.

Observa-se, nas curvas mostradas na Figura 4.15, referentes ao elemento sensor de cerâmica porosa de titânia anatásio, que a temperatura exerce pouca influência nos valores de capacitância obtidos ( $\approx 0,8 \times 10^{-10}$  a  $1,0 \times 10^{-10}$  F) para valores de umidade relativa de 25 até cerca de 65%. Nesta faixa de umidade relativa, este elemento sensor apresenta comportamentos semelhantes para todas as temperaturas testadas. A partir de 65% de umidade relativa, as curvas relativas às temperaturas de 30 e 35°C possuem comportamentos semelhantes, porém, com a variação dos valores de capacitância de aproximadamente  $1,0 \times 10^{-10}$  a  $3,0 \times 10^{-10}$  F. A partir dos 65% de umidade relativa notou-se uma discrepância nos pontos medidos, podendo-se notar o ponto de 45°C a 95% de umidade bem destoante da curva e o acréscimo das barras de erros, esta característica mostra uma certa instabilidade deste material em operar em ambientes muito úmidos.

As barras de erros mostradas foram calculadas durante a medição de um ponto em que se tirava 30 valores de capacitância, a oscilação entre estes valores durante o período mostra o comportamento do material e sua condutividade na condição determinada. Os valores medidos estão mostrados no apêndice A.

Como resultado das análises das curvas obtidas para os elementos sensores de cerâmica de titânia anatásio, tem-se que até 65% de umidade relativa, os comportamentos de todas as curvas são semelhantes para as temperaturas utilizadas, apresentando pouca variação dos valores de capacitância em função da umidade relativa e a elevadas temperaturas o material possui um acréscimo nos valores de capacitância medidos, porém com certa instabilidade.

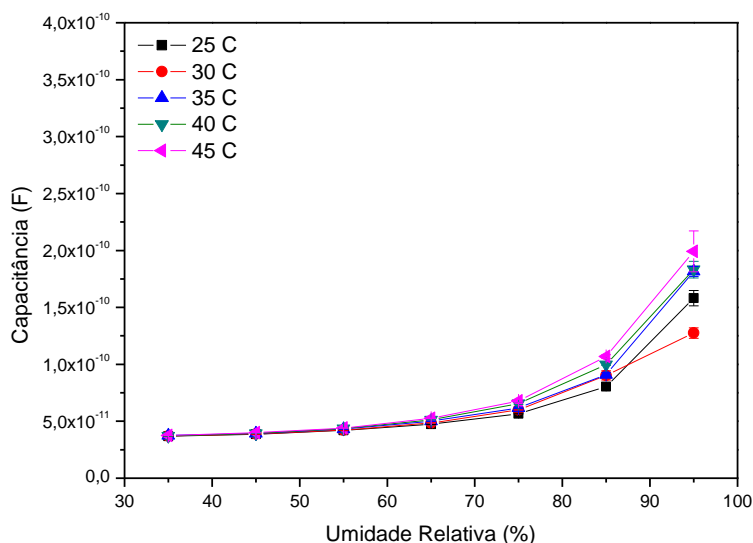


**Figura 4.15** – Curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor de TiO<sub>2</sub> anatásio em temperaturas ambiente diferentes.

A Figura 4.16 mostra as curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor de cerâmica porosa de TiO<sub>2</sub> rutilio em temperaturas diferentes. Os comportamentos das curvas de capacitância  $\times$  umidade relativa são semelhantes aos observados para o elemento sensor de titânia na fase anatásio, na faixa de 35 a 65 % de umidade relativa. Nesta faixa de umidade relativa os valores de capacitância foram de aproximadamente  $3,5 \times 10^{-11}$ F. Para os valores de umidade relativa de 65 a 95 %, as curvas mostram comportamentos parecidos (curvas equidistantes), porém com valores de capacitância diferentes para cada temperatura (variando de  $3,0 \times 10^{-11}$  a  $1,9 \times 10^{-10}$  F). A 95% de umidade relativa, o valor medido a 30°C é destoante do restante da curva apresentando um valor de capacitância menor do que o referente às outras temperaturas, entretanto, os valores em altas umidades se mostraram mais instáveis em todas as medições.

Quando comparado ao elemento sensor de titânia na fase anatásio, o de TiO<sub>2</sub> na fase rutilio apresenta um comportamento mais estável nas temperaturas utilizadas nesta investigação.

Os resultados obtidos indicam que a cerâmica de titânia na fase cristalina anatásio tem a capacidade de adsorver maior quantidade de moléculas de água do que a cerâmica titânia na fase cristalina rutilio. Este comportamento pode estar associado a: i) o TiO<sub>2</sub> rutilio ser mais hidrofóbico do que o TiO<sub>2</sub> anatásio e/ou ii) distribuição diferente dos tamanhos de poros e maior área superficial específica da TiO<sub>2</sub> anatásio.

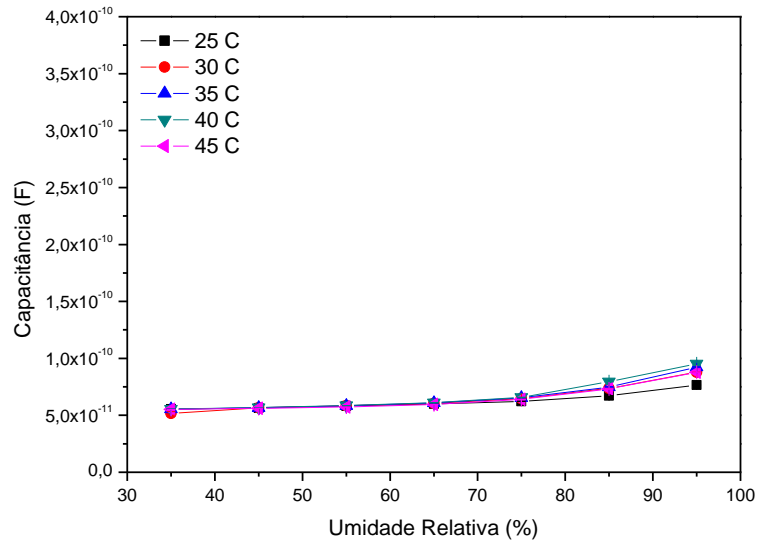


**Figura 4.16** – Curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor de TiO<sub>2</sub> rutilio em temperaturas ambiente diferentes.

No entanto, os valores de capacitância medidos estão na faixa de aproximadamente  $8 \times 10^{-11}$  a  $1,7 \times 10^{-9}$  F para o elemento sensor de TiO<sub>2</sub> na fase anatásio (na faixa de 65 a 95 % de UR) e de  $4,0 \times 10^{-11}$  a  $1,9 \times 10^{-10}$  F (na faixa de 65 a 95% de UR) o elemento sensor de TiO<sub>2</sub> na fase rutilio. Este resultado indica que, a partir da umidade relativa de 65%, a variação dos valores de capacitância é maior para elemento sensor de TiO<sub>2</sub> na fase anatásio.

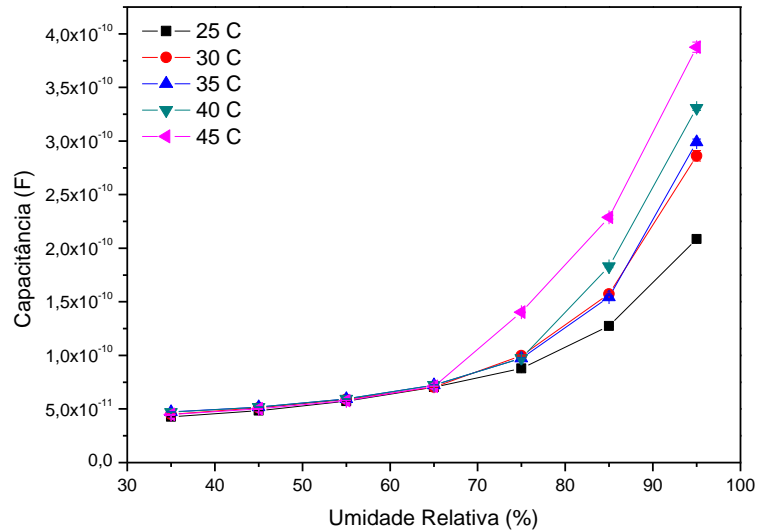
Segundo Labat [8] os elementos sensores de titânia na fase cristalina anatásio são menos estáveis do que os de titânia rutilio. Pode ser observado na Figura 4.15 que para valores de umidade de 85 e 95%, as medições de capacitância dos elementos sensores de TiO<sub>2</sub> testados nas temperaturas de 40 e 45°C, apresentaram valores com desvios padrão significativos. Este resultado é concordante com a literatura e implica na diminuição da confiabilidade de medição deste elemento sensor.

A Figura 4.17 é referente ao elemento sensor de zircônia na fase monoclinica. As curvas não apresentam variação de valor de capacitância até a umidade relativa de 65 % ( $5,0 \times 10^{-11}$  F) e uma variação muito pequena deste parâmetro entre 65 a 95 % de UR (de  $5,0 \times 10^{-11}$  a  $9,0 \times 10^{-11}$  F). O elemento sensor de zircônia na fase monoclinica apresentou os menores valores de capacitância quando comparados aos elementos sensores de titânia anatásio e de titânia rutilio. Deve ser lembrado que a cerâmica de zircônia monoclinica apresentou o menor volume de poros, quando comparado às cerâmicas de titânia, porém, possui um valor da área superficial específica maior do que a cerâmica na fase rutilio. Este dados nos mostra que a zircônia se comporta de uma maneira mais hidrofóbica que a TiO<sub>2</sub>, especialmente a da fase rutilio, que com uma área supercial cerca de 3x menor do que a da ZrO<sub>2</sub> mostrou uma resposta mais acentuada em sua capacitância.



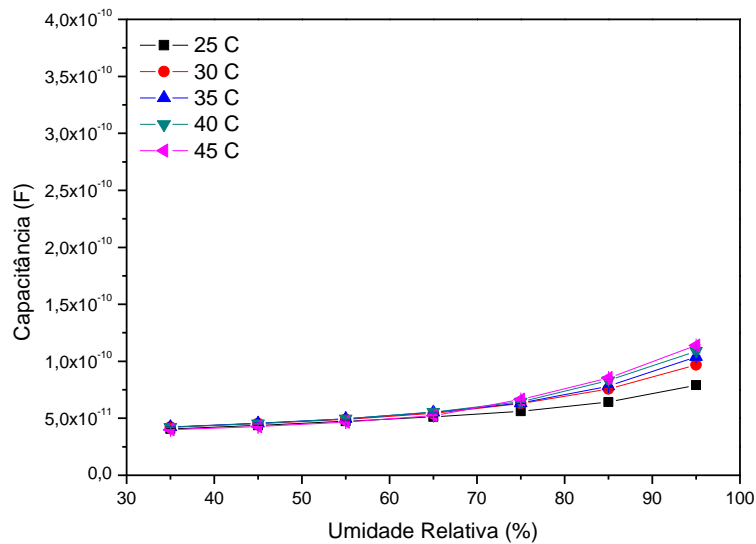
**Figura 4.17** – Curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor de  $ZrO_2$  monoclinica em temperaturas ambiente diferentes.

A Figura 4.18 apresenta as curvas de capacitância  $\times$  umidade relativa, em várias temperaturas, obtidas para o elemento sensor constituído pela mistura de  $TiO_2$  anatásio e zircônia monoclinica na proporção de 1:1 em massa. Na faixa de umidade relativa de 35 a 65% de UR as curvas apresentaram o mesmo comportamento e apresentaram pouca variação dos valores de capacitância ( $4,0 \times 10^{-11}$  a  $7,0 \times 10^{-11}$  F). No entanto, as curvas mostram variações maiores dos valores de capacitância em função da UR e também da temperatura para valores de umidade relativa de 65 a 95%, ou seja,  $4,9 \times 10^{-11}$  a  $3,9 \times 10^{-10}$  F. Estes valores indicam que os valores mínimos e máximos de capacitância foram influenciados pela presença da zircônia monoclinica. Observa-se também uma diminuição na faixa de valores de capacitância quando comparada à da titânia anatásio e um aumento na faixa destes valores quando comparada à da zircônia monoclinica. Desta forma, os valores obtidos são intermediários àqueles dos componentes individuais. Os comportamentos destas curvas são coerentes com aqueles obtidos por outros autores [5, 48].



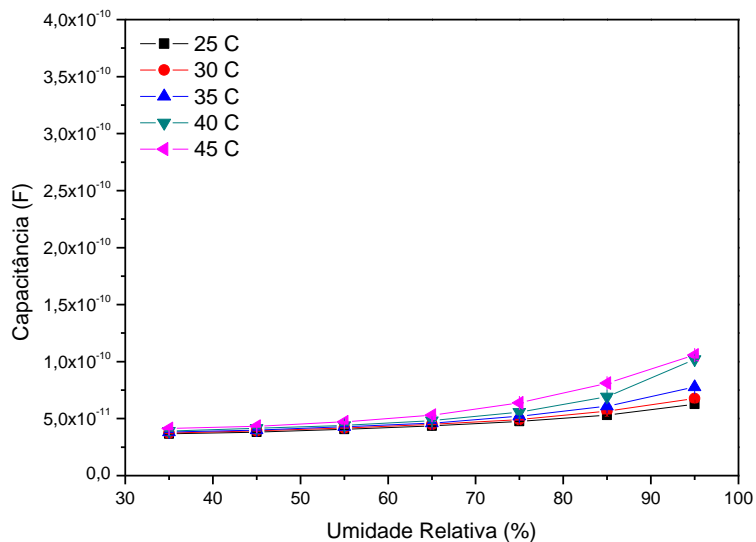
**Figura 4.18** – Curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor composto por TiO<sub>2</sub> anatásio e ZrO<sub>2</sub> monoclinica em temperaturas ambiente diferentes.

As curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor de cerâmica porosa composto da mistura de zircônia monoclinica e de titânia rutílio são mostradas na Figura 4.19. Praticamente, não há variação dos valores de capacitância na faixa de 35 a 65% de umidade relativa. Os valores de capacitância variam de  $4,0 \times 10^{-11}$  a  $1,2 \times 10^{-10}$  F, indicando a influência da zircônia monoclinica. Assim como na mistura ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anatásio, na mistura com a TiO<sub>2</sub> rutílio, os valores da capacitância se mostraram intermediários aos valores mensurados de cada material. Embora a presença da zircônia tenha aumentado a área superficial da TiO<sub>2</sub> rutílio, esta não agregou valor ao elemento sensor diminuindo sua sensibilidade. O que evidencia novamente a hidrofobicidade da ZrO<sub>2</sub> em relação a TiO<sub>2</sub>.



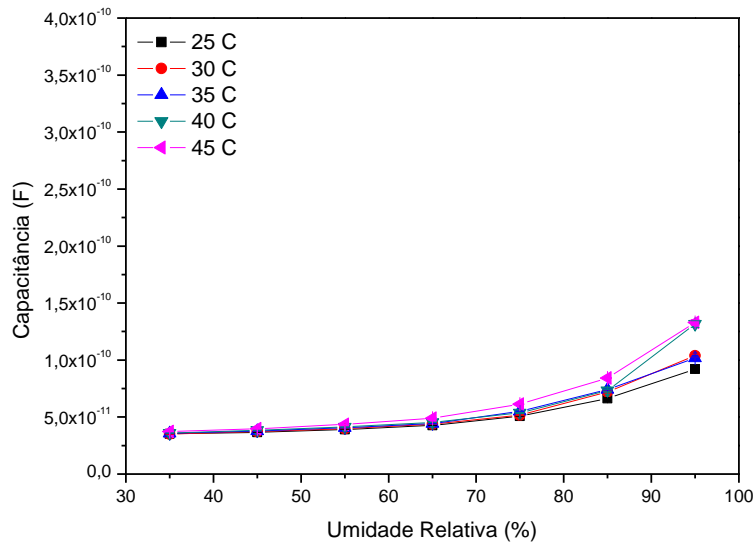
**Figura 4.19** – Curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor composto por TiO<sub>2</sub> rutilo e ZrO<sub>2</sub> monoclinica em temperaturas ambiente diferentes.

A Figura 4.20 apresenta as curvas de capacitância *versus* umidade relativa da cerâmica multicamadas composta por TiO<sub>2</sub> anatásio e ZrO<sub>2</sub> com a titânia nas camadas externas (configuração TZZ anatásio). Os valores de capacitância variam de  $4,0 \times 10^{-11}$  a  $1,2 \times 10^{-10}$  F e permanecem aproximadamente constantes para umidades relativas menores que 65%. Esperava-se que esta cerâmica se comportasse como um composto, onde cada camada contribuiria com o seu valor de capacitância. No entanto, comparando estas curvas com aquelas das Figuras 4.16 a 4.17, observa-se que a zircônia monoclinica exerceu uma influência dominante no comportamento destas curvas.



**Figura 4.20** – Curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor multicamadas composto por camadas alternadas de de TiO<sub>2</sub> anatásio e ZrO<sub>2</sub> monoclinica, com a TiO<sub>2</sub> nas faces externas (TZZ), em temperaturas ambiente diferentes.

São mostradas na Figura 4.21, as curvas de capacitância *versus* umidade relativa da cerâmica multicamadas composta por TiO<sub>2</sub> rutilio e ZrO<sub>2</sub> com a titânia nas camadas externas (configuração TZT rutilio). Até a umidade relativa de 65 % praticamente não se observa variação dos valores de capacitância. Os valores de capacitância para este elemento sensor variam de  $6,0 \times 10^{-11}$  a  $1,3 \times 10^{-10}$  para a faixa de UR de 65 a 95 %.



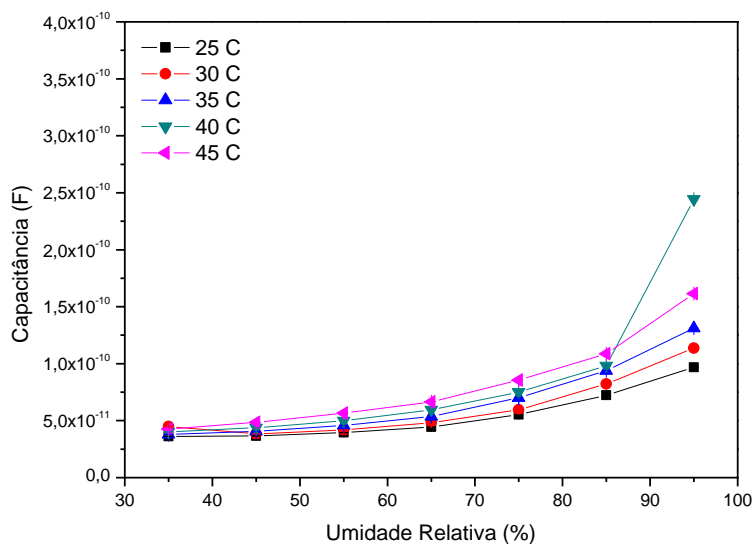
**Figura 4.21** – Curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor multicamadas composto por camadas alternadas de TiO<sub>2</sub> rutilio e ZrO<sub>2</sub> monoclinica, com a TiO<sub>2</sub> nas faces externas (TZT), em temperaturas ambiente diferentes.

A Figura 4.22 apresenta as curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor multicamadas composto por camadas alternadas de TiO<sub>2</sub> anatásio e de ZrO<sub>2</sub> monoclinica, com a configuração multicamadas onde o ZrO<sub>2</sub> se encontra nas camadas externas (configuração ZTZ). Neste sistema, a influência da temperatura nos valores da capacitância começa a ser observada na curva a partir de próximo de 50 % de umidade relativa, onde os pontos experimentais não se sobrepõem completamente como mostrados na curvas anteriores. Nota-se que os valores de capacitância variam a  $3,0 \times 10^{-11}$  a  $1,6 \times 10^{-10}$  F, exceto para a curva obtida na temperatura de 40°C onde em 95% de umidade relativa o valor de capacitância é de  $2,4 \times 10^{-10}$  F. Neste caso a zircônia monoclinica também influenciou os valores da capacitância.

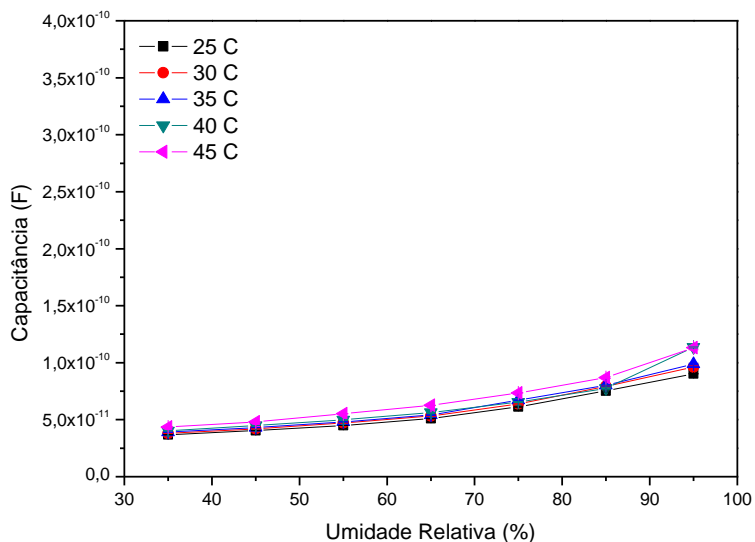
A Figura 4.23 apresenta as curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor multicamadas constituído por camadas alternadas de zircônia monoclinica e de titânia na fase rutilio, com zircônia nas camadas externas (configuração ZTZ). Até a umidade relativa de 65 % praticamente não se observa



variação dos valores de capacitância. Os valores de capacitância para este elemento sensor variam de  $3,5 \times 10^{-11}$  a  $1,2 \times 10^{-10}$  para a faixa de UR de 65 a 95 %.



**Figura 4.22** – Curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor multicamadas composto por camadas alternadas de TiO<sub>2</sub> anatásio e ZrO<sub>2</sub> monoclinica, com a ZrO<sub>2</sub> nas faces externas (ZTZ), em temperaturas ambiente diferentes



**Figura 4.23** – Curvas de capacitância *versus* umidade relativa para o elemento sensor multicamadas composto por camadas alternadas de TiO<sub>2</sub> rutílico e ZrO<sub>2</sub> monoclinica, com a ZrO<sub>2</sub> nas faces externas (ZTZ), em temperaturas ambiente diferentes

#### 4.3.2 Comparação entre os elementos sensores cerâmicos investigados

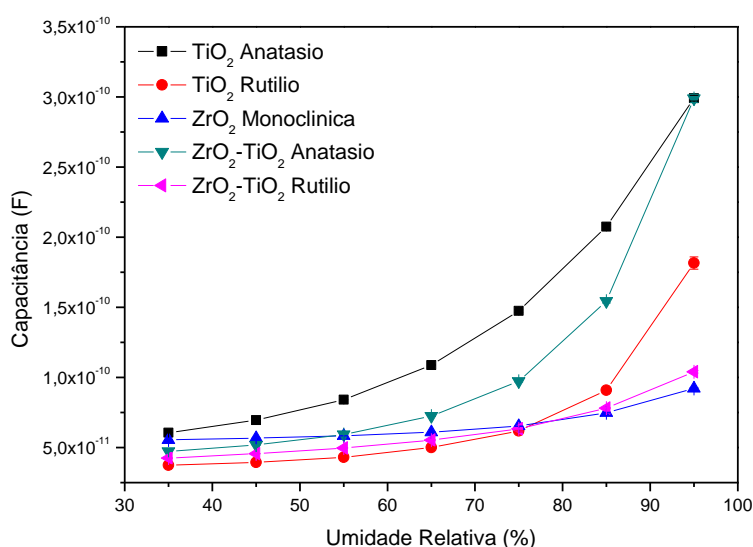
A discussão apresentada neste item refere-se à comparação dos comportamentos das curvas de capacitância *versus* umidade relativa para cada tipo de elemento sensor investigado neste trabalho.

Para a comparação, as curvas mostradas nas Figuras 4.24 a 4.26 referem-se aos valores de umidade relativa obtidos em relação às medições feitas na temperatura de 35°C, pois é o valor intermediário entre as temperaturas utilizadas.

Para uma melhor visualização do comportamento de cada material e para facilitar a comparação são apresentadas três curvas comparando os grupos de elemento sensores constituídos por: i) materiais precursores individuais, ii) misturas destes materiais e iii) camadas alternadas destes materiais (multicamadas).

A Figura 4.24 mostra as curvas de capacitância *versus* umidade relativa dos elementos sensores constituídos dos materiais precursores ( $ZrO_2$  monoclinica,  $TiO_2$  anatásio e  $TiO_2$  rutilio) e as misturas de  $ZrO_2$  e  $TiO_2$  anatásio e de  $ZrO_2$  com  $TiO_2$  rutilio na proporção de 1:1 (em massa).

Nota-se claramente, como já observado nas curvas apresentadas anteriormente, que o elemento sensor de titânia na fase anatásio é aquele que apresenta a maior variação dos valores de capacitância na faixa de umidade relativa utilizada. Na temperatura de 35 °C, os valores de capacitância variam de  $6,0 \times 10^{-11}$  a  $3,0 \times 10^{-10}$  F, e são os maiores valores quando comparados com os valores dos elementos sensores mostrados na Figura 4.24. O elemento sensor constituído da mistura de  $ZrO_2$  e  $TiO_2$  anatásio apresenta valores de capacitância próximos aos apresentados pelo elemento sensor de  $TiO_2$  anatásio para as umidades relativas de 35 e 95 %, porém os valores para as demais umidades relativas são menores.



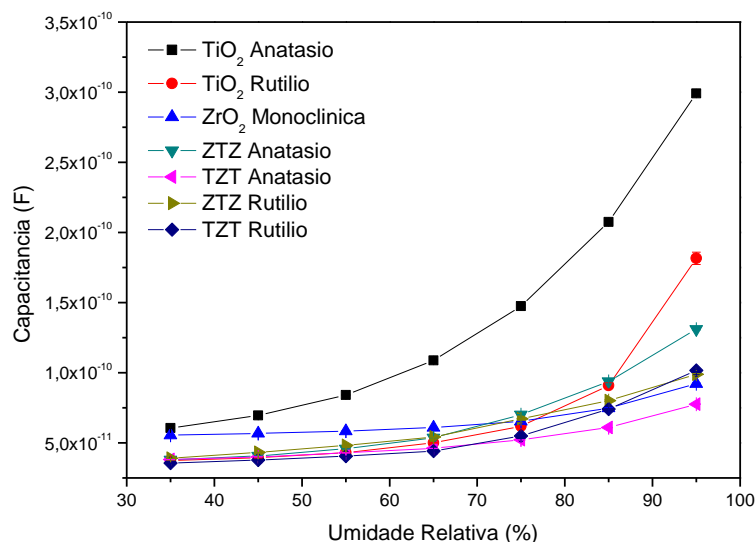
**Figura 4.24** – Comparação entre as curvas de capacitância *versus* umidade relativa, na temperatura de 35 °C, para os elementos sensores constituídos pelas cerâmicas de  $TiO_2$  anatásio,  $TiO_2$  rutilio,  $ZrO_2$  monoclinica, e para as cerâmicas compostas de  $ZrO_2-TiO_2$  anatásio e  $ZrO_2-TiO_2$  rutilio (1:1 em massa)

Este resultado é coerente com as análises de microestrutura, onde as cerâmicas que contêm  $\text{TiO}_2$  na fase cristalina anatásio apresentam os maiores volumes de poros. Este dado é confirmado pelas análises de porosimetria e pelos valores de área superficial específica, nos quais as cerâmicas de titânia anatásio e as de zircônia com titânia anatásio apresentam maiores valores de área superficial específica. Observa-se que, embora a cerâmica de  $\text{TiO}_2$  anatásio com  $\text{ZrO}_2$  monoclinica tenham apresentado maior valor de área superficial específica que cerâmica de  $\text{TiO}_2$  anatásio, os valores de capacitância da primeira mostra uma variação menos acentuada. A contribuição da zircônia para este comportamento pode ser devido ao volume menor de poros e à sua menor capacidade de adsorver quimicamente moléculas de água. Porém, a diminuição da quantidade de  $\text{TiO}_2$  na cerâmica com o acréscimo da zircônia permitiu melhoria na estabilidade nos ambientes com maiores valores de umidade e em temperaturas mais elevadas.

O elemento sensor de titânia na fase rutilio apresenta valores de capacitância menores do que os elementos sensores que contem anatásio, para todas as umidades relativas testadas. A microestrutura da cerâmica de  $\text{TiO}_2$  rutilio apresenta uma estrutura com grãos maiores e com uma distribuição de tamanhos de poros mais larga, o que acarretou em uma menor área superficial específica. Entretanto, embora tivesse pouca área para adsorver as moléculas de água, o material de  $\text{TiO}_2$  rutilio apresentou uma boa resposta aos valores de capacitância medidos.

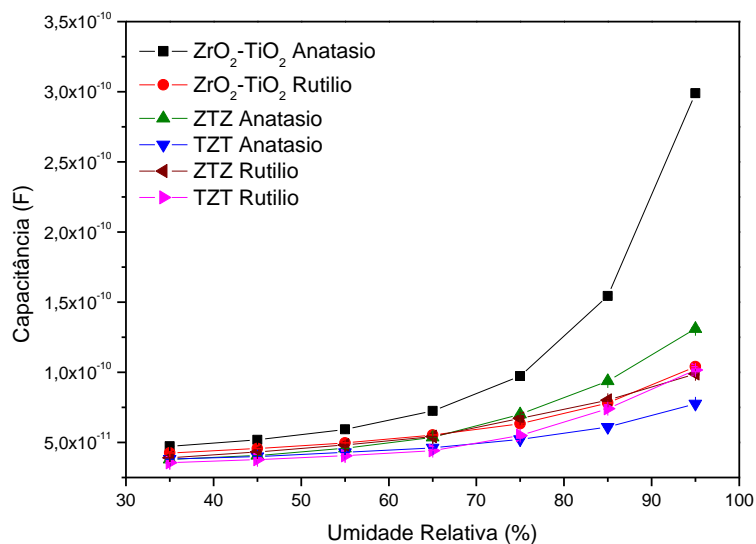
O elemento sensor de zircônia monoclinica apresenta os menores valores de capacitância para todas as umidades relativas testadas. Os resultados mostram que a zircônia, quando presente nos elementos sensores diminui os valores de capacitância, entretanto elevou a estabilidade dos valores medidos da titânia anatásio.

A Figura 4.25 apresenta as curvas de capacitância *versus* umidade relativa dos elementos sensores de  $\text{TiO}_2$  anatásio,  $\text{TiO}_2$  rutilio e multicamadas. Os elementos sensores de  $\text{TiO}_2$  anatásio mostra os maiores valores de capacitância para todas as umidades testadas.



**Figura 4.25** – Comparação entre as curvas de capacitância *versus* umidade relativa, na temperatura de 35 °C, para os elementos sensores constituídos pelas cerâmicas TiO<sub>2</sub> anatásio, TiO<sub>2</sub> rutilio, ZrO<sub>2</sub> monoclinica, e para as cerâmicas multicamadas de TiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> anatásio e TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> rutilio

As curvas de capacitância *versus* umidade relativa dos elementos sensores constituídos das misturas de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anatásio e ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> rutilio e multicamadas, são mostradas na Figura 4.26. Observa-se que o elemento sensor da mistura ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anatásio apresenta os maiores valores de capacitância para todas as umidades testadas.

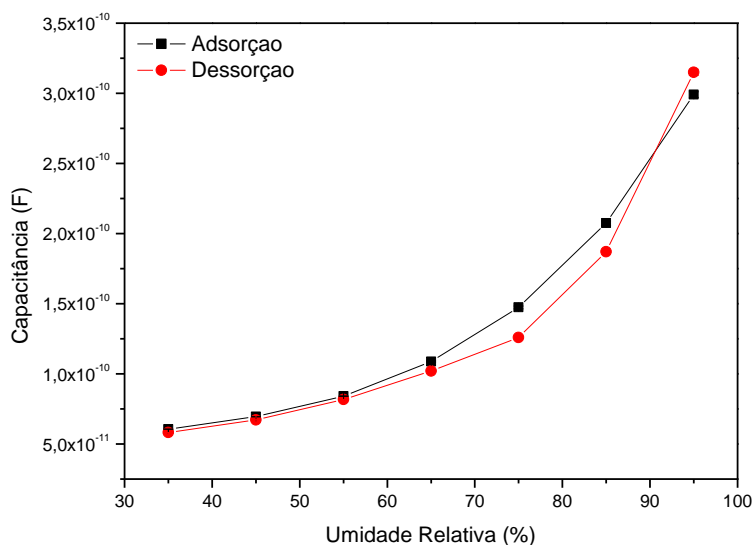


**Figura 4.26** – Comparação entre as curvas de capacitância *versus* umidade relativa, na temperatura de 35 °C, para os elementos sensores constituídos pelas cerâmicas compostas por TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> anatásio e TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> rutilio (1:1 em massa) e para as cerâmicas multicamadas de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anatásio e ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> rutilio.

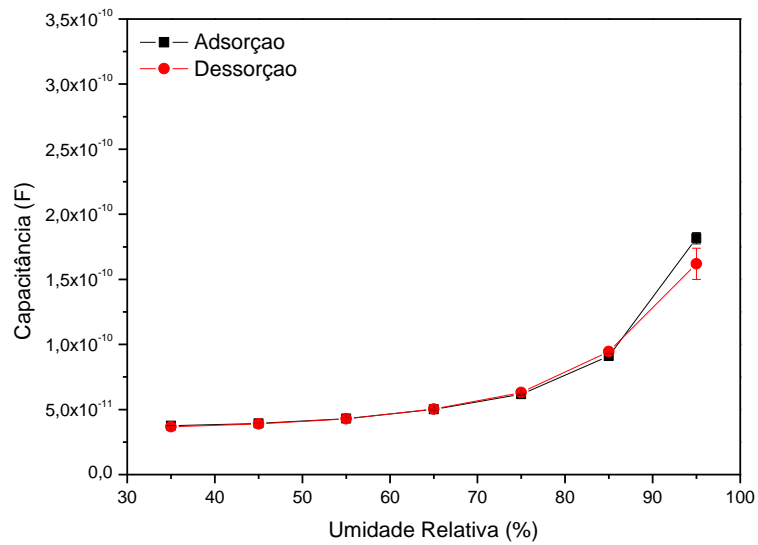
### 4.3.3 Comportamentos de resposta na adsorção e dessorção de umidade pelos elementos sensores

Os comportamentos dos elementos sensores quanto à capacidade de dessorção de água, chamado efeito da histerese, de cada material cerâmico e em suas diferentes configurações, são apresentados nas Figuras 4.27 a 4.36. Estas medições foram realizadas na temperatura de 35°C.

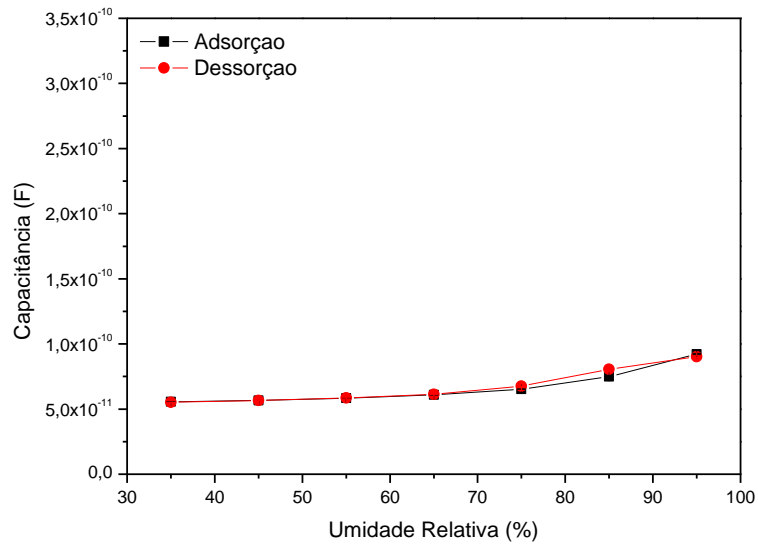
As Figuras 4.27 a 4.29 mostram os comportamentos dos elementos sensores de TiO<sub>2</sub> anatásio, TiO<sub>2</sub> rutilo e ZrO<sub>2</sub> monoclinica, respectivamente. Nota-se que, exceto para o elemento sensor de TiO<sub>2</sub> anatásio, os outros materiais apresentam diferenças insignificantes na adsorção e dessorção, ou seja, histerese muito pequena. No entanto, é observado, para o elemento sensor de TiO<sub>2</sub> anatásio, nas umidade relativas de 65, 75 e 85% de umidade, valores de capacitância maiores na adsorção do que na dessorção. Para a umidade relativa de 95 % o valor da capacitância na dessorção é maior do que na adsorção, indicando que o elemento sensor perdeu uma maior quantidade de água do que adsorveu, indicando um erro na coleta de dados. Este resultado provavelmente está relacionado à condição de estabilização de umidade interna na câmara climática durante a coleta dos dados de adsorção. Porém, este comportamento pode ter sido acentuado devido à menor estabilidade da titânia anatásio durante o processo de adsorção/dessorção.



**Figura 4.27** – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TiO<sub>2</sub> anatásio.

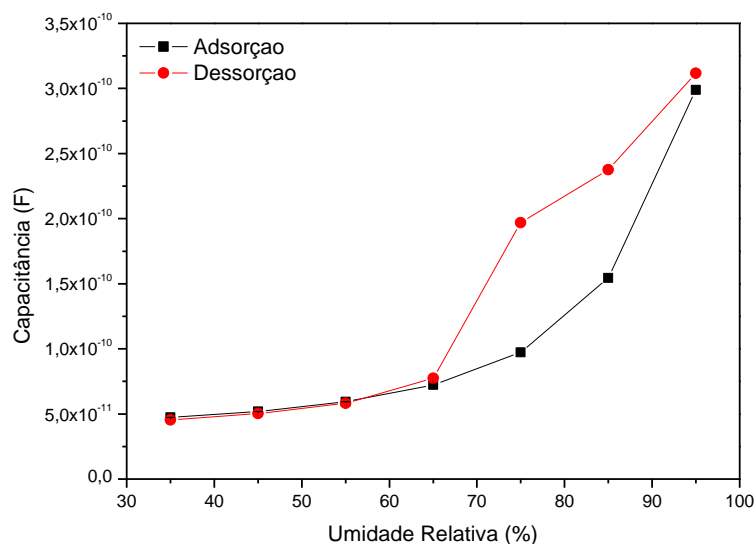


**Figura 4.28** – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TiO<sub>2</sub> rutílico.



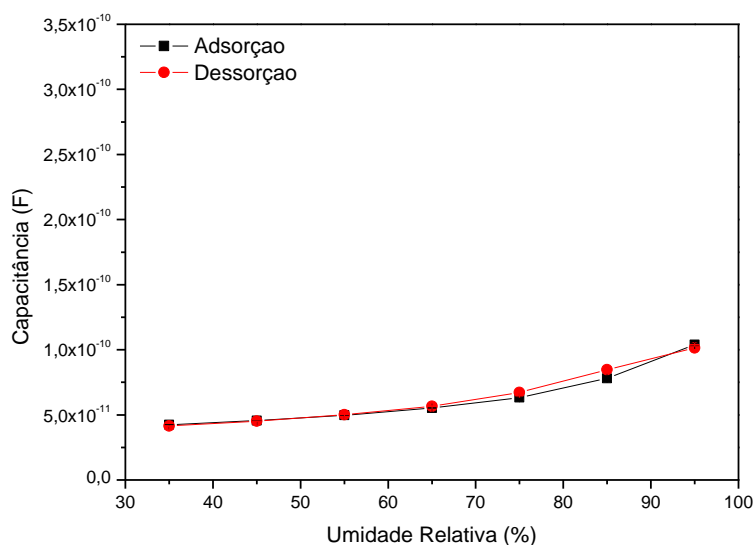
**Figura 4.29** – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas ZrO<sub>2</sub> monoclinica.

As Figuras 4.30 e 4.31 mostram os comportamentos dos elementos sensores das misturas de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anatásio e de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> rutílico, respectivamente. A Figura 4.30 apresenta diferenças consideráveis nos valores de capacitância durante o processo de dessorção, na faixa de 65 a 85 % de umidade relativa. Este comportamento pode ser referenciado a presença do menor diâmetro dos poros presentes neste sistema por causa da zircônia nanométrica, e da maior capacidade de adsorção de moléculas de água da titânia anatásio.



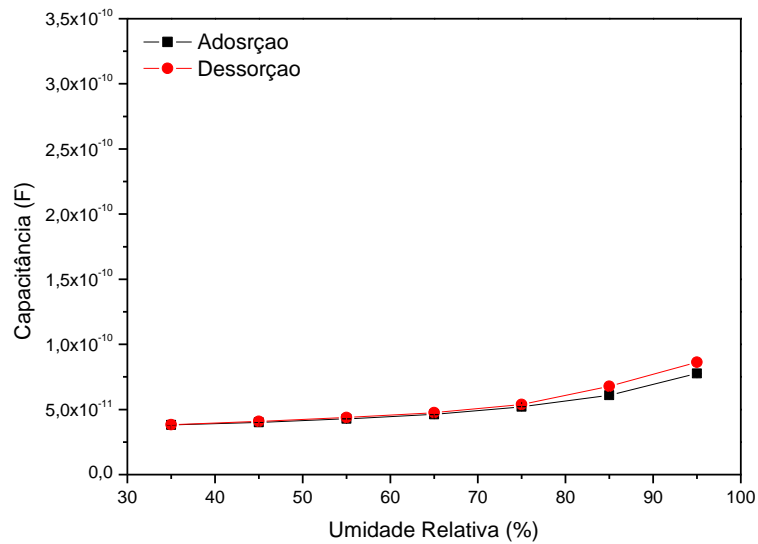
**Figura 4.30** – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> anatásio.

Entretanto, para o elemento sensores constituído da mistura de titânia na fase rutilíio e de zircônia monoclínica, esse efeito de histerese foi insignificante (Figura 4.31).

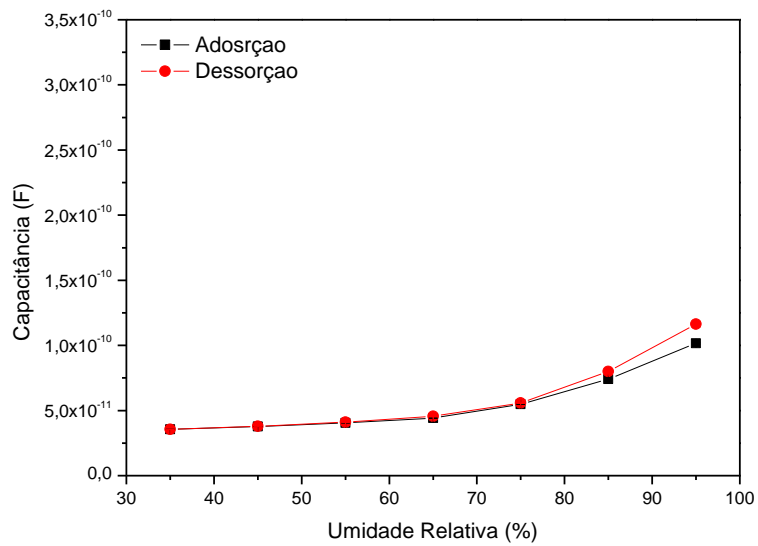


**Figura 4.31** – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> rutilíio.

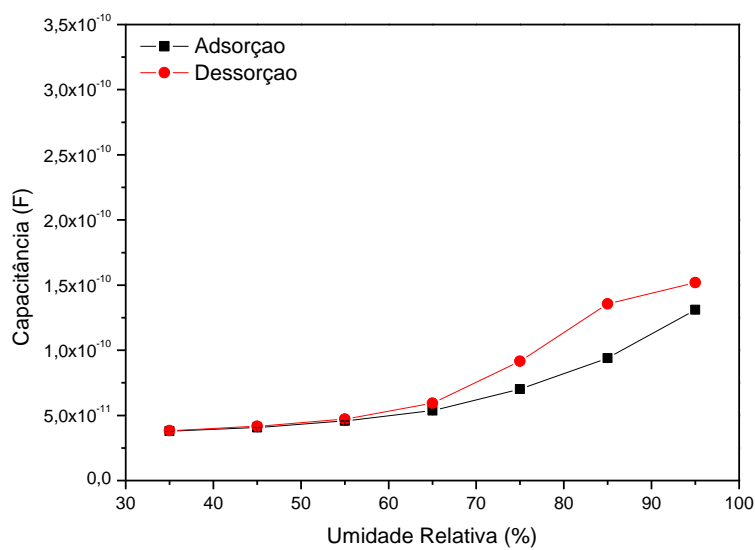
Nas Figuras 4.32 a 4.35 são apresentados os comportamentos dos elementos sensores dos tipos multicamadas: TZT anatásio, TZT rutilíio, ZTZ anatásio e ZTZ rutilíio, respectivamente. Nestes elementos sensores observa-se uma histerese insignificante, exceto a configuração ZTZ anatásio, onde a curva apresenta um comportamento semelhante ao do elemento sensor de mistura ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anatásio mostrado na Figura 4.30.



**Figura 4.32** – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TZT anatásio.

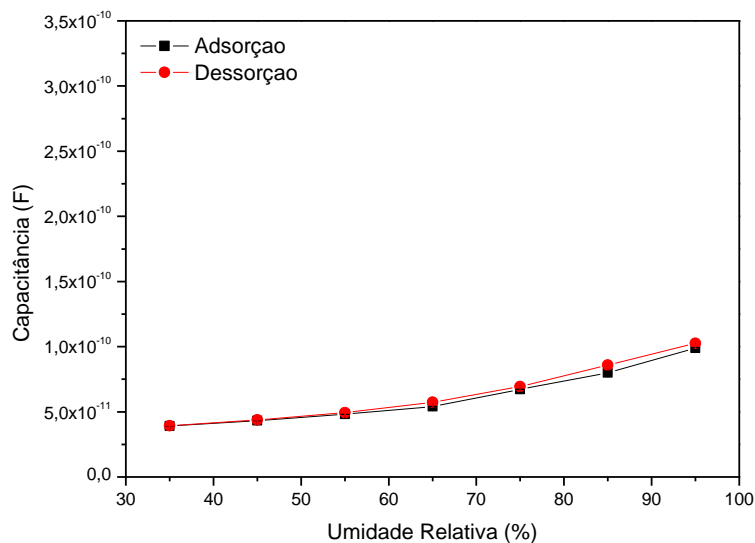


**Figura 4.33** – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas TZT rutilo.



**Figura 4.34** - Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas ZTZ anatásio





**Figura 4.35** – Curvas de adsorção e dessorção, na temperatura de 35 °C, das cerâmicas ZTZ rutílio.

As curvas de adsorção e dessorção dos elementos sensores contendo anatásio, apresentaram histerese. Além da instabilidade durante a adsorção mostrada na Figura 4.15, todos os elementos sensores com titânia na fase anatásio em sua composição mostraram histerese na adsorção/dessorção. Estes resultados são coerentes com informações da literatura que qualifica a titânia na fase cristalina anatásio como sendo termodinamicamente mais instável do que a titânia na fase cristalina rutílio [49].

Assim sendo, apesar de apresentar valores menores de condutância em função da temperatura, os elementos sensores de cerâmica contendo titânia na fase cristalina rutílio apresentaram histerese muito baixa.

Por outro lado, a zircônia contribui para o aumento da estabilidade na adsorção/dessorção. Desta forma, os sensores das misturas de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> se mostram exequíveis para a fabricação de elementos sensores de umidade do ar, especialmente com a TiO<sub>2</sub> anatásio, em que melhorou significativamente seus valores de capacitância medidos a elevadas URs.

Este resultado qualifica estes materiais para a utilização como elementos sensores para monitoramento da umidade ambiente.



## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO

Os resultados desta investigação comprovaram informações da literatura e apresentaram informações inéditas.

A titânia, nas fases cristalinas anatásio e rutílio, apresentou maior capacidade de adsorção de moléculas de água do que a zircônia na fase monoclinica, confirmando as informações da literatura.

Comprovou-se, também, que a titânia na fase cristalina anatásio apresenta capacidade de adsorção de moléculas de água mais instável do que na fase rutílio.

A presença de zircônia na composição dos elementos sensores resultou na diminuição dos valores de capacitância, ou seja, na diminuição da capacidade de adsorção de moléculas de água. No entanto, a zircônia aumentou a estabilidade dos materiais durante o processo de adsorção/dessorção nas temperaturas ambiente utilizadas.

Quanto aos comportamentos na adsorção e na dessorção, as cerâmicas de titânia na fase cristalina rutílio e de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  rutílio apresentaram histerese muito pequenas. Os elementos sensores contendo  $TiO_2$  anatásio e  $ZrO_2$  foram os que apresentaram maior grau de histerese entre os materiais medidos. Este fato pode ser devido à diferença entre a capacidade de adsorção de moléculas de água de cada material e o estreitamento da faixa de diâmetro de poros presentes na cerâmica.

Os elementos sensores do tipo multicamadas apresentaram os menores valores de capacitância, quando comparados com aqueles compostos pela mistura de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  e não se mostraram eficientes como elementos sensores de umidade do ar nestas configurações.

A titânia anatásio mostrou uma resposta mais acentuada à adsorção de moléculas de água do que a titânia na fase rutílio, entretanto se mostrou um tanto instável nas medições de capacitância em temperaturas altas, tendo que ser estabilizada com  $ZrO_2$  monoclinica. Nesta configuração  $ZrO_2$ - $TiO_2$ , o material se mostrou viável como elemento sensor embora tenha apresentado histerese durante seu processo de dessorção.

A titânia na fase rutílio apresentou uma excelente resposta às análises feitas neste trabalho, pois respondeu com intensidade à umidade embora tivesse a menor área

superficial de todos os materiais, não mostrou tanta instabilidade, em relação à capacidade de absorção/adsorção de água, quanto a  $\text{TiO}_2$  anatásio, e mostrou histerese pequena. Ainda quando comparado ao  $\text{TiO}_2$  anatásio, este elemento sensor se mostrou mecanicamente mais resistente durante seu manuseio, devido a maior temperatura de sinterização utilizada.

## CAPÍTULO 6

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho mostrou a necessidade de trabalhos futuros para aumentar a compreensão do fenômeno adsorção/dessorção destas cerâmicas.

Desta maneira, sugere-se o estudo da capacidade de absorção/adsorção de umidade dos materiais estudados neste trabalho, porém com características de semelhantes de distribuição de tamanho de poros.

Para os elementos sensores multicamadas, a sugestão de trabalhos futuros é a investigação da capacidade de adsorção de moléculas de água por elementos sensores com espessuras de camadas muito menores, depositadas por *dip coating*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KURANAGA, C.; NONO, M. C. 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), 2002, Curitiba, PR, Brasil. **Anais...** Curitiba: SBMM, 2002. v. 1.
- [2] OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; BRITTO FILHO, G. P. Influence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the electrical properties of porous ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramic used as soil humidity sensor for environmental monitoring. **Materials Science Forum**, v. 591, p. 402-407, 2008
- [3] OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; KURANAGA, C.; WADA, M. Development of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> porous ceramic as soil humidity sensor for application in environmental monitoring. **Materials Science Forum**, v. 530, p. 414-420, 2006
- [4] MINEIRO, S. L.; NONO, M. C. A.; KURANAGA, C.; SILVA, M. D. Humidity sensitive characteristics of ZnO-TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramic.. **Materials Science Forum**, Suíça, v. 498, p. 293-298, 2005.
- [5] OLIVEIRA, R. M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos**. 2010. 210 p. (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: 18 jan. 2012..
- [6] NENOV, T. G.; YORDANOV, S. P.; Ceramic Sensors: Technology and Applications. **Technomic – Lancaster-Basel**, p. 4-10, p. 71-74, 1996.
- [7] PELINO, M., CANTALINI, C., FACCIIO, M., Principles and applications of ceramic humidity sensors. **Active and Passive Elec. Comp.**, n. 16, p. 69-87, 1994.
- [8] LABAT, F.; BARANEK, P.; ADAMO, C. Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO<sub>2</sub> surfaces: An ab initio investigation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, n. 4, 341-352, 2008.
- [9] CHEN, Z.; LU, C. Humidity sensors: A review of materials and mechanisms. **Sensor Letters**, v. 3, p. 274- 295, 2005.
- [10] FAGAN, J. G.; AMARAKOON, V. R. W. Humidity Sensors. **Am. Cer. Soc. Bull.** n. 72, v. 3, p. 119, 1993.
- [11] YANG, S.; WU, J. Ceramic Humidity Sensors. **J. Mater. Sci.**, n.26, p. 631, 1991.
- [12] CHANG, D. A.; TSENG, T. Y. Humidity-Sensitivity Characteristics of CaTiO<sub>3</sub> Porous Ceramics. **J. Mater Sci. Letters**, n. 9, p. 943, 1990.
- [13] KETRON, L. Ceramic Sensors. **Ceram. Bull.**, v. 4, n. 68, p. 860, 1989.
- [14] GRANDKE, T.; Ko, W. H. **Fundamentals and general aspects**. Weinheim: VCH, 247-278p, 1989. Sensors: A comprehensive survey, Vol. 1.
- [15] GRÜNDLER, P. **Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers**. Berlin Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2007. p.1-25.

- [16] KENNY, T. Sensor fundamentals. In: WILSON, J. S. (Ed.). **Sensor technology handbook**. Oxford: Elsevier, 2005. p. 1-13.
- [17] NENOV, G. T.; YORDANOV, P. S. **Ceramic sensors: technology and applications**. Lancaster: Technomic Pub, 1996. 379p.
- [18] HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical Sensor: Definitions and Classifications. **Pure & Appl. Chem.**, v. 63, n. 9, p. 1247-1250, 1991.
- [19] ATASBBAR, M. Z.; KRISHNAMURTLRY, S.; KOROTCENKOV, G.; Basic principles of chemical sensor operation. 8p. In: KOROTCENKOV, G. (Ed.). **Sensors: fundamentals of sensing materials**, v. 1, general approaches. New York: Momentum Press, 2010.
- [20] 1993 ASHRAE Handbook Fundamentals SI Edition. Atlanta, GA: American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, Inc., 1993.
- [21] General EASTERN INSTRUMENTS CORPORATION. **Selecting humidity sensors for industrial processes: handbook**. Watertown, MA: The Corporation, 1982.
- [22] WIEDERHOLD, R. P. Water vapor measurement. New York: Marcel Dekker, 1997.
- [23] A GUIDE to the measurement of humidity. London: The Institute of Measurement and Control, 1996.
- [24] ADRIAN, P. A Novel Conductive Humidity Sensor, Sensor Technology Alert and Newsletter, 2007. Disponível em: < <http://www.sensorsmag.com/sensors-mag/a-novel-conductive-humidity-sensor-1336>> Acesso em: 13Nov2009
- [25] VISSHCER, G. J. W., Moisture and humidity measurement. Proc. 1985 Int. Symp. Moisture and Humidity, Washington, D.C., April 15-18, 1985.
- [26] SONNTAG, D. Advancements in the field of hygrometry. (Review Article) **Meteorologische Zeitschrift**, N.F., n. 3, p. 51-66, 1994.
- [27] TRAVERSA, E. Ceramic Sensor for humidity detection: the state-of-the-art and future developments. **Sensors and Actuators**, B23, 135-156, 1995.
- [28] MANZANI, D. **Preparação por rota química de filmes finos e pós nanoparticulados de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aplicação como sensor de umidade**. 2010. 91 p. (sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/06.13.12.45-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/06.13.12.45>>. Acesso em: 19 jan. 2012.
- [29] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials, science and engineering**. New York: Springer, 2007. 422p.
- [30] LIU, D. M.; Porous ceramic materials: fabrication, characterization, applications. **Key Engineering Materials**, v. 115, p.167-180, 1996.
- [31] BIJU, K. P.; JAIN, M. K. Sol-gel derived TiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> multilayer thin films for humidity sensing application. **Sensors and Actuators**, B 128, p. 407-413, 2008.

- [32] TAI, W. P.; KIM, J. G.; OH, J. H.; KIM, Y. S. Preparation and humidity sensing behaviors of nanostructured potassium tantalite: titania films. **Sensors and Actuators**, v. B 105, 199-203, 2005.
- [33] TAI, W. P.; KIM, J. G.; OH, J. H.; LEE, C.; PARK, D. W.; AHN, W. S.; Preparation and humidity-sensing properties of nanostructured potassium tantalite thin films. **Journal of Material Science: Material in Electronics**, v. 15, 25-28, 2004.
- [34] CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. USA: John Wiley & Sons, 1996. 142p.
- [35] 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**, v. B 31, p. 59-70, 1996.
- [36] KITIYANAN, A.; SAKULKHAEMARUETHAI, S.; SUZUKI, Y.; YOSHIKAWA, S. Structural and photovoltaic properties of binary TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides system prepared by sol-gel method. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1259-1265, 2006.
- [37] SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and glass materials: structure, properties and processing**. New York: Springer, 2008. 169-176p.
- [38] ZHUIYKOV, S. **Electrochemistry of zirconia gas sensors**. CRC Press, 2008. 1-4p. Print ISBN: 978-1-4200-4761-5, eBook ISBN: 978-1-4200-4762-2.
- [39] FOSTER, A. S.; SULIMOV, V. B.; LOPEZ GEJO, F.; SHLUGER, A. L.; NIEMINEN, R. M. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia. **Physical Review B**, v. 64, 2001. 224108 01-10
- [40] ZOU, H.; LIN, Y. S. Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, n. 1, p. 35-42, 2004.
- [41] COSENTINO, I. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors. **Sensors and Actuators**, v. B 96, p. 677-683, 2003.
- [42] COSENTINO, I. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. The influence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the humidity sensor performance of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> based porous ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, p. 407-414, 2007.
- [43] JAIN, M. K.; BHATNAGAR, M. C.; SHARMA, G. L. Effect of Li<sup>+</sup> doping ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> humidity sensor. **Sensors and Actuators**, v. B 55, p. 180-185, 1999.
- [44] YARMOFF, J. A. Surfaces and interfaces. In: MOORE, J. H.; SPENCER, N. D. (Eds.). **Encyclopedia of chemical physics and physical chemistry**. Bristol, England: Institute of Physics, 2001.
- [45] HENRICH, V. E. Metal oxide surface and interface: concepts and issue. In: **WOODRUFF, D. P. (Ed.) The chemical physics of solid surfaces**, v. 9: Oxides Surfaces. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [46] TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.



- [47] GARCIA, D. B. **Modelación y estimación de la durabilidad de materiales pétreos poroso frente a La cristalización de Sales**. 2002. Tesis de Doctorado. Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante.
- [48] 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)
- [49] MATTHEWS, A. The Crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions. **American Mineralogist**, v. 61, p. 419-424, 1976.

## Apêndice A – Dados de capacitância dos elementos sensores

**Tabela A.1 – Dados de capacitância para o elemento sensor de titânia na fase anatásio**

Temperatura	25° C		30° C		35° C		40° C		45° C	
Umidade (%)	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C
35	6,06E-11	3,39E-14	5,99E-11	2,91E-14	6,05E-11	2,06E-14	5,97E-11	2,44E-14	8,42E-11	1,97E-13
45	7,16E-11	5,60E-14	6,79E-11	5,10E-14	6,95E-11	5,91E-14	6,83E-11	5,44E-14	9,48E-11	3,48E-13
55	9,11E-11	1,84E-13	8,34E-11	1,41E-13	8,42E-11	1,70E-13	8,31E-11	1,60E-13	1,11E-10	8,07E-13
65	1,30E-10	8,38E-13	1,06E-10	3,42E-13	1,09E-10	4,03E-13	1,09E-10	3,51E-13	1,42E-10	8,58E-13
76	1,88E-10	1,33E-12	1,44E-10	1,27E-12	1,47E-10	9,66E-13	1,56E-10	2,65E-13	2,37E-10	1,39E-11
85	3,47E-10	2,57E-12	1,91E-10	1,45E-12	2,07E-10	1,52E-12	1,84E-10	1,02E-12	3,91E-10	1,04E-10
95	5,76E-10	6,24E-13	3,15E-10	1,50E-12	2,99E-10	2,02E-12	5,73E-10	1,29E-10	1,64E-09	4,35E-11

**Tabela A.2 – Dados de capacitância para o elemento sensor de titânia na fase rutílico**

Temperatura	25o C		30o C		35o C		40o C		45o C	
Umidade (%)	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C
35	3,68E-11	1,58E-14	3,71E-11	6,90E-15	3,75E-11	3,24E-14	3,70E-11	1,54E-14	3,75E-11	2,76E-14
45	3,87E-11	3,44E-14	3,87E-11	1,80E-14	3,93E-11	2,39E-14	3,93E-11	2,52E-14	3,99E-11	2,20E-14
55	4,19E-11	6,98E-14	4,22E-11	8,55E-14	4,31E-11	1,31E-13	4,37E-11	7,67E-14	4,40E-11	6,99E-14
65	4,74E-11	1,03E-13	4,86E-11	1,54E-13	5,01E-11	2,38E-13	5,13E-11	1,77E-13	5,26E-11	1,97E-13
75	5,67E-11	2,56E-13	6,01E-11	3,27E-13	6,18E-11	7,15E-13	6,55E-11	8,93E-13	6,78E-11	1,19E-12
85	8,05E-11	9,79E-13	9,03E-11	3,97E-12	9,09E-11	1,97E-12	9,98E-11	7,46E-13	1,07E-10	1,68E-12
95	1,58E-10	6,71E-12	1,27E-10	4,66E-12	1,82E-10	4,37E-12	1,83E-10	7,33E-12	1,99E-10	1,80E-11

**Tabela A.3 – Dados de capacitância para o elemento sensor de zircônia na fase monoclinica**

Temperatura	25° C		30° C		35° C		40° C		45° C	
Umidade (%)	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C
35	5,55E-11	6,15E-15	5,17E-11	1,68E-12	5,55E-11	8,06E-15	5,56E-11	7,06E-15	5,52E-11	8,92E-15
45	5,65E-11	6,53E-15	5,66E-11	2,06E-14	5,67E-11	1,02E-14	5,67E-11	8,03E-15	5,62E-11	1,54E-14
55	5,81E-11	9,43E-15	5,83E-11	1,84E-14	5,84E-11	1,01E-14	5,85E-11	9,77E-15	5,73E-11	7,97E-14
65	6,01E-11	2,11E-14	6,03E-11	2,06E-14	6,09E-11	2,09E-14	6,11E-11	2,45E-14	5,96E-11	1,72E-14
75	6,23E-11	5,36E-14	6,47E-11	1,32E-13	6,53E-11	1,22E-13	6,59E-11	5,71E-14	6,40E-11	5,67E-14
85	6,71E-11	1,02E-13	7,36E-11	2,91E-13	7,49E-11	2,44E-13	7,96E-11	2,43E-13	7,32E-11	4,49E-13
95	7,66E-11	1,35E-13	8,78E-11	2,04E-13	9,22E-11	4,77E-13	9,52E-11	1,32E-12	8,77E-11	2,59E-13

**Tabela A.4** – Dados de capacitância para o elemento sensor de solução sólida de titânia na fase anatásio com zircônia

Temperatura	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C		45 °C	
Umidade (%)	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C
35	4,27E-11	1,67E-14	4,51E-11	9,07E-15	4,73E-11	1,75E-14	4,70E-11	8,97E-15	4,50E-11	1,89E-14
45	4,85E-11	3,96E-14	5,10E-11	1,22E-14	5,18E-11	2,84E-14	5,18E-11	4,01E-14	5,00E-11	1,54E-14
55	5,72E-11	6,36E-14	5,89E-11	5,41E-14	5,94E-11	3,84E-14	5,94E-11	4,60E-14	5,77E-11	4,40E-14
65	7,05E-11	1,52E-13	7,04E-11	1,33E-13	7,24E-11	1,34E-13	7,22E-11	9,47E-14	7,12E-11	1,11E-13
75	8,79E-11	2,11E-13	9,97E-11	5,38E-13	9,73E-11	5,15E-13	9,73E-11	3,17E-13	1,40E-10	3,06E-13
85	1,27E-10	4,59E-13	1,57E-10	1,18E-12	1,54E-10	1,39E-12	1,83E-10	1,20E-12	2,29E-10	1,77E-12
95	2,09E-10	7,61E-13	2,86E-10	4,91E-12	2,99E-10	3,01E-12	3,31E-10	2,19E-12	3,88E-10	4,72E-12

**Tabela A.5** – Dados de capacitância para o elemento sensor de solução sólida de titânia na fase rutilio com zircônia

Temperatura	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C		45 °C	
Umidade (%)	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C
35	4,06E-11	1,50E-14	4,23E-11	9,43E-15	4,25E-11	7,57E-15	4,22E-11	1,37E-14	4,00E-11	1,01E-14
45	4,38E-11	1,39E-14	4,53E-11	1,76E-14	4,56E-11	2,00E-14	4,54E-11	1,94E-14	4,27E-11	1,57E-14
55	4,73E-11	3,28E-14	4,91E-11	6,45E-14	4,97E-11	4,16E-14	4,96E-11	4,16E-14	4,67E-11	3,93E-14
65	5,13E-11	6,03E-14	5,43E-11	8,36E-14	5,53E-11	9,66E-14	5,56E-11	8,18E-14	5,23E-11	6,91E-14
75	5,62E-11	1,26E-13	6,30E-11	1,80E-13	6,34E-11	2,92E-13	6,44E-11	2,61E-13	6,64E-11	1,53E-13
85	6,42E-11	4,26E-13	7,57E-11	5,52E-13	7,81E-11	3,25E-13	8,31E-11	8,16E-13	8,55E-11	8,24E-13
95	7,91E-11	1,03E-13	9,68E-11	2,52E-13	1,04E-10	9,25E-13	1,09E-10	1,46E-12	1,14E-10	1,01E-12

**Tabela A.6** – Dados de capacitância para o elemento sensor multicamadas de TiO<sub>2</sub> anatásio-ZrO<sub>2</sub> com zircônia nas extremidades

Temperatura	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C		45 °C	
Umidade (%)	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C
35	3,63E-11	6,31E-14	4,49E-11	5,23E-13	3,79E-11	8,46E-15	4,01E-11	8,46E-15	4,27E-11	1,17E-14
45	3,67E-11	8,33E-15	3,83E-11	1,43E-14	4,07E-11	1,55E-14	4,39E-11	1,64E-14	4,85E-11	1,59E-14
55	3,95E-11	9,57E-15	4,19E-11	2,50E-14	4,57E-11	4,80E-14	4,98E-11	3,49E-14	5,65E-11	3,23E-14
65	4,45E-11	2,74E-14	4,83E-11	4,97E-14	5,37E-11	4,50E-14	5,95E-11	5,77E-14	6,66E-11	7,16E-14
75	5,53E-11	4,23E-14	5,95E-11	1,39E-13	7,01E-11	9,80E-14	7,50E-11	2,74E-13	8,56E-11	1,20E-13
85	7,23E-11	2,74E-13	8,21E-11	3,65E-13	9,39E-11	1,71E-13	9,82E-11	6,84E-13	1,09E-10	5,84E-13
95	9,68E-11	2,40E-13	1,14E-10	3,61E-13	1,31E-10	5,40E-13	2,44E-10	7,09E-13	1,61E-10	1,52E-12

**Tabela A.7 – Dados de capacitância para o elemento sensor multicamadas de TiO<sub>2</sub> anatásio-ZrO<sub>2</sub> com titânia nas extremidades**

Temperatura	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C		45 °C	
Umidade (%)	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C
35	3,66E-11	8,60E-15	3,72E-11	7,45E-15	3,81E-11	1,20E-14	3,91E-11	1,01E-14	4,13E-11	1,62E-14
45	3,81E-11	1,20E-14	3,92E-11	1,99E-14	4,01E-11	3,63E-14	4,14E-11	2,30E-14	4,32E-11	2,97E-14
55	4,06E-11	3,17E-14	4,19E-11	3,99E-14	4,29E-11	3,66E-14	4,41E-11	4,35E-14	4,72E-11	5,98E-14
65	4,35E-11	4,58E-14	4,49E-11	4,77E-14	4,61E-11	1,29E-13	4,83E-11	7,56E-14	5,30E-11	9,00E-14
75	4,76E-11	1,08E-13	4,93E-11	1,07E-13	5,21E-11	9,99E-14	5,58E-11	1,60E-13	6,39E-11	1,91E-13
85	5,30E-11	2,31E-13	5,65E-11	1,11E-13	6,09E-11	1,44E-13	6,92E-11	1,54E-13	8,12E-11	2,02E-13
95	6,27E-11	2,99E-13	6,76E-11	3,49E-13	7,76E-11	2,76E-13	1,02E-10	2,65E-13	1,06E-10	9,08E-13

**Tabela A.8 – Dados de capacitância para o elemento sensor multicamadas de TiO<sub>2</sub> rutilio-ZrO<sub>2</sub> com zircônia nas extremidades**

Temperatura	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C		45 °C	
Umidade (%)	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C
35	3,69E-11	8,30E-15	3,79E-11	1,24E-14	3,90E-11	9,87E-15	4,03E-11	1,68E-14	4,37E-11	2,41E-14
45	4,04E-11	1,72E-14	4,19E-11	3,16E-14	4,32E-11	2,09E-14	4,49E-11	2,52E-14	4,81E-11	3,92E-14
55	4,49E-11	2,85E-14	4,71E-11	5,19E-14	4,81E-11	4,76E-14	4,99E-11	5,33E-14	5,53E-11	7,54E-14
65	5,10E-11	1,28E-13	5,32E-11	1,35E-13	5,41E-11	1,23E-13	5,63E-11	1,15E-13	6,26E-11	1,03E-13
75	6,14E-11	4,59E-13	6,38E-11	3,00E-13	6,72E-11	2,02E-13	6,53E-11	1,82E-13	7,35E-11	1,47E-13
85	7,53E-11	8,47E-13	7,93E-11	5,88E-13	8,01E-11	5,82E-13	7,74E-11	4,63E-13	8,69E-11	5,87E-13
95	9,04E-11	1,98E-13	9,62E-11	1,28E-12	9,88E-11	6,80E-13	1,14E-10	8,28E-13	1,13E-10	1,80E-12

**Tabela A.9 – Dados de capacitância para o elemento sensor multicamadas de TiO<sub>2</sub> rutilio-ZrO<sub>2</sub> com titânia nas extremidades**

Temperatura	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C		45 °C	
Umidade (%)	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C	C	Erro C
35	3,52E-11	9,80E-15	3,51E-11	1,48E-14	3,90E-11	9,87E-15	3,59E-11	7,95E-15	3,73E-11	1,78E-14
45	3,65E-11	1,30E-14	3,73E-11	1,45E-14	4,32E-11	2,09E-14	3,85E-11	1,50E-14	3,98E-11	2,30E-14
55	3,91E-11	2,39E-14	3,99E-11	2,58E-14	4,81E-11	4,76E-14	4,12E-11	3,35E-14	4,36E-11	5,39E-14
65	4,27E-11	5,44E-14	4,39E-11	8,04E-14	5,41E-11	1,23E-13	4,54E-11	8,57E-14	4,90E-11	9,69E-14
75	5,08E-11	2,54E-13	5,17E-11	4,58E-13	6,72E-11	2,02E-13	5,36E-11	2,82E-13	6,13E-11	2,58E-13
85	6,63E-11	7,69E-13	7,20E-11	1,07E-12	8,01E-11	5,82E-13	7,32E-11	1,15E-12	8,42E-11	4,63E-13
95	9,21E-11	5,76E-13	1,04E-10	1,33E-12	9,88E-11	6,80E-13	1,32E-10	2,95E-12	1,33E-10	2,50E-12