

## Compósito cerâmico de $ZrO_2$ - $TiO_2$ dopados com lítio para uso como sensor de umidade relativa do ar

MENDES, C. P. <sup>1</sup>; NONO, M. C. A. <sup>2</sup>, ANDRADE, D. N. <sup>3</sup>; MANEA, S. <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil  
Aluna de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

<sup>2,3,4</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

Camila.mendes@inpe.br

---

**Resumo.** *Diversos estudos buscam desenvolver novos materiais para uso como elementos sensores, os quais precisam ser confiáveis, versáteis, de baixo custo de fabricação/calibração e que não desagreguem rapidamente com a incidência de radiação solar. Os sensores cerâmicos, em particular os óxidos metálicos destacam-se como candidatos ao monitoramento da umidade relativa do ar (UR) devido a sua capacidade de absorção/adsorção superficial química de moléculas de água, resistência mecânica e potencial de atendimento aos requisitos mencionados. O objetivo deste trabalho será avaliar os melhores parâmetros para obtenção e montagem do sensor e, com isso, obter uma otimização nas respostas elétricas dos sensores cerâmicos porosos de  $TiO_2$ - $ZrO_2$  dopados com  $Li^+$  em um ambiente controlado.*

---

**Palavras-chave:** Sensor cerâmico; Cerâmica funcional; Umidade relativa do ar; Adsorção de água.

### 1. Introdução

Atualmente, existe no mercado uma grande variedade de materiais utilizados como sensores de umidade do ar, os quais incluem os poliméricos (WANG et al., 2010), os eletrólitos (SHUK et al., 1998), os compósitos (LI et al., 2004) e os materiais cerâmicos (YANG e WU, 1991; ZHANG et al., 2008; OLIVEIRA, 2010; TRIPATHY et al., 2016; MENDES C, 2019; MENDES J, 2019). Entretanto, os sensores apresentam vantagens e limitações. Contudo, no caso dos sensores cerâmicos, uma das maiores limitações está relacionada ao controle da distribuição de tamanho de poros. Em contrapartida, estes materiais suportam faixas maiores de temperatura sem que ocorra a desagregação de sua estrutura, possuem elevada estabilidade química e rápida resposta as alterações de umidade (PELINO et al., 1994; FAIA et al., 2004; AGARWAL E SHARMA, 2002).

Estudos recentes (TRIPATHY et al., 2016; MENDES C, 2019; MENDES J, 2019) têm tentado desenvolver sensores de umidade mais sofisticados confiáveis, versáteis e de menor custo através da manipulação de várias características do sensor, tais como técnicas de processamento, faixa de frequência, capacitância, impedância e mecanismos de detecção

(CHEN E LU, 2005; TRIPATHY et al., 2016). Entretanto há uma grande deficiência de elementos sensores de umidade adequados as condições climáticas do Brasil. Os sensores importados são muito caros e apresentam deficiências em vários aspectos, entre as quais os métodos de calibração que são realizados em condições diferentes às encontradas no Brasil. Além disso, vale destacar a dificuldade de calibração e manutenção e o quanto clima do país influenciará no comportamento da adsorção das moléculas de água do sensor.

As cerâmicas de óxidos metálicos devem possuir a maior área superficial possível para permitir a adsorção química e física das moléculas de água. Estas serão responsáveis pela condutividade elétrica superficial no elemento sensor de umidade. O aumento desta área superficial é obtido pelo aumento da quantidade de poros, que devem ser conectados entre si e com a superfície da cerâmica (poros abertos e/ou poros interconectantes) (SHIMIZU et al., 1985; TRAVERSA, 1995; FAIA et al., 2004).

A presença de um grande volume de poros com uma distribuição adequada do tamanho dos poros é fundamental para alcançar uma elevada sensibilidade à umidade, característica esta que é amplamente influenciada pelo processo de fabricação destes elementos sensores e da escolha do tipo de material a ser usado como meio de detecção de umidade (SHIMIZU et al., 1985; AGARWAL e SHARMA, 2002).

A escolha do material pelo uso de  $ZrO_2$  e  $TiO_2$  dopados com  $Li^+$  levou em conta os trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisas Micro e Nanotecnologia em Cerâmicas e Compósitos (TECAMB) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) da Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT) Coordenadoria de Tecnologias Especiais (CTE) do INPE, o qual vem atuando desde 1997 na pesquisa e no desenvolvimento de sensores cerâmicos de parâmetros ambientais (KURANAGA, 1999; OLIVEIRA, 2010; PIRES, 2011; SILVA, 2015; MENDES J, 2019; MENDES C, 2019). Sendo assim, a  $ZrO_2$  foi escolhida principalmente, pelo seu caráter anfotérico que promove a adsorção de cátions e ânions e a  $TiO_2$  por seu caráter hidrofílico, sua capacidade trocadora de íon e pela alta sensibilidade às alterações de umidade, conforme reportadas nos artigos mencionados e pelos trabalhos do grupo de pesquisas TECAMB. A adição de  $Li^+$  foi utilizada para o aumento da polarização/dissociação das moléculas de água, devido à alta densidade de carga deste íon. Esta polarização/dissociação de  $H_2O$  fornece maior quantidade de  $H^+$  ou  $H_3O^+$  para condução elétrica na superfície dos poros da cerâmica, aumentando a capacitância (JAIN, 1999; MENDES J, 2019).

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar as variações de capacitância ou impedância elétrica em função da mudança de umidade do ar (SHIMIZU et al., 1985; TRAVERSA, 1995; OLIVEIRA, 2010; TRIPATHY et al., 2016). Eles levam em conta as camadas quimissorvidas e fisissorvidas de moléculas de água, bem como a condensação capilar de água dentro dos poros. O desempenho de um sensor de umidade cerâmica é fortemente influenciado por sua microestrutura porosa e sua interação da superfície com a água (TRAVERSA, 1995; OLIVEIRA, 2010; TRIPATHY et al., 2016).

A adsorção nas cerâmicas é caracterizada por dois processos (Figura 1). As moléculas de água da primeira camada (na baixa umidade) ligam-se as cerâmicas por duas ligações de hidrogênio e, como resultado, as moléculas de água não são capazes de se

mexerem livremente, portanto, o valor da capacitância diminui. Em contraste, na segunda camada (maior umidade), as moléculas de água são adsorvidas apenas por uma molécula de hidrogênio. Assim, as moléculas de água são capazes de se moverem livremente e, portanto, o valor da capacitância aumenta (TRAVERSA, 1995; TRIPATHY et al., 2016)

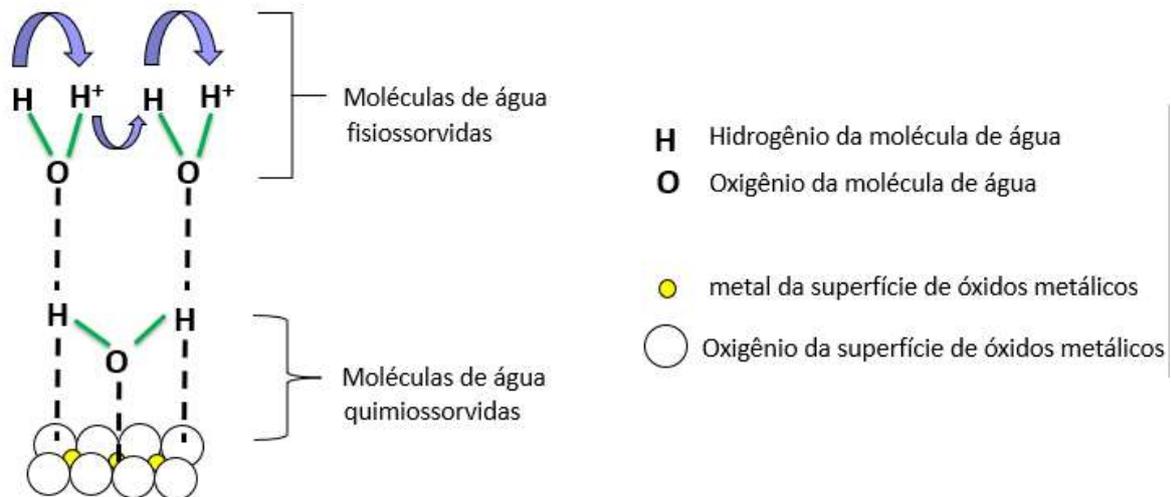


Figura 1: Mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos.  
[Fonte: Adaptado de Oliveira, 2010].

O objetivo deste estudo é definir os melhores parâmetros para obtenção e montagem do elemento sensor capacitivo de  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , sendo assim, pretende-se:

- 1) investigar cerâmicas porosas sinterizadas em 700 e 1000 °C e
- 2) determinar a distância otimizada entre as placas paralelas do capacitor, considerando a utilização de fitas de carbono como as placas condutoras elétricas.

## 2. Metodologia

Serão confeccionados elementos sensores cerâmicos, do compósito  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , com a composição química de 1:1 em mol % e adicionado 5% de perclorato de lítio, conforme o procedimento de obtenção de mistura (Figura 2) desenvolvido por MENDES J, (2019).

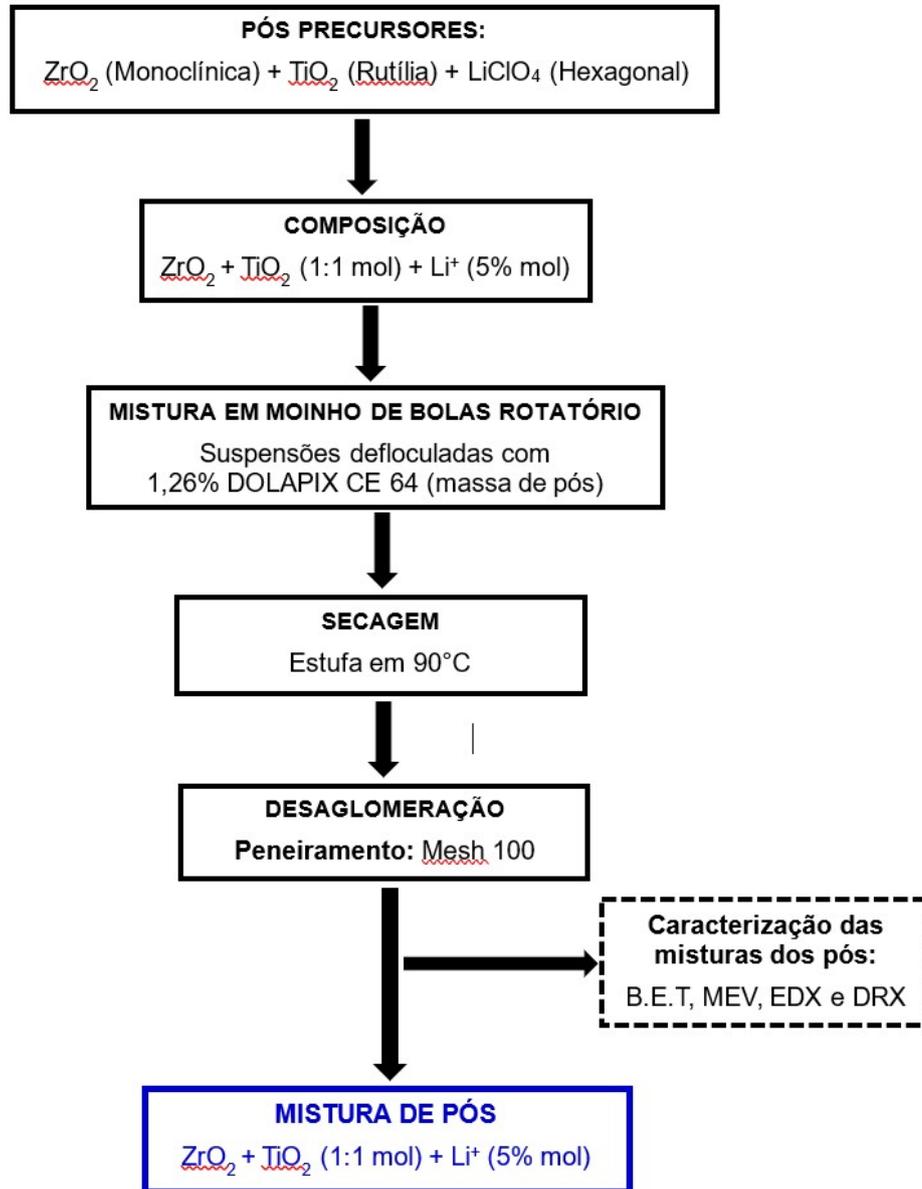


Figura 2 - Fluxograma mostrando os procedimentos e parâmetros de processos para a obtenção de misturas dos pós que serão utilizados neste trabalho. [Fonte: (MENDES J,2019)].

O processamento adotado (Figura 3) permitirá a obtenção de uma mistura homogênea dos pós, o que implica na obtenção de cerâmicas sinterizadas com estrutura homogênea garantindo a repetibilidade e a confiabilidade em suas propriedades. Além disso,

para garantir que o processo seja reprodutivo, cada etapa do processamento da cerâmica será documentada, especificando os equipamentos utilizados (modelo, marca, incerteza, local), a composição dos elementos necessários para a fabricação da pastilha e as etapas a serem seguidas (quantidade das misturas, pressão de compactação e temperatura de sinterização).

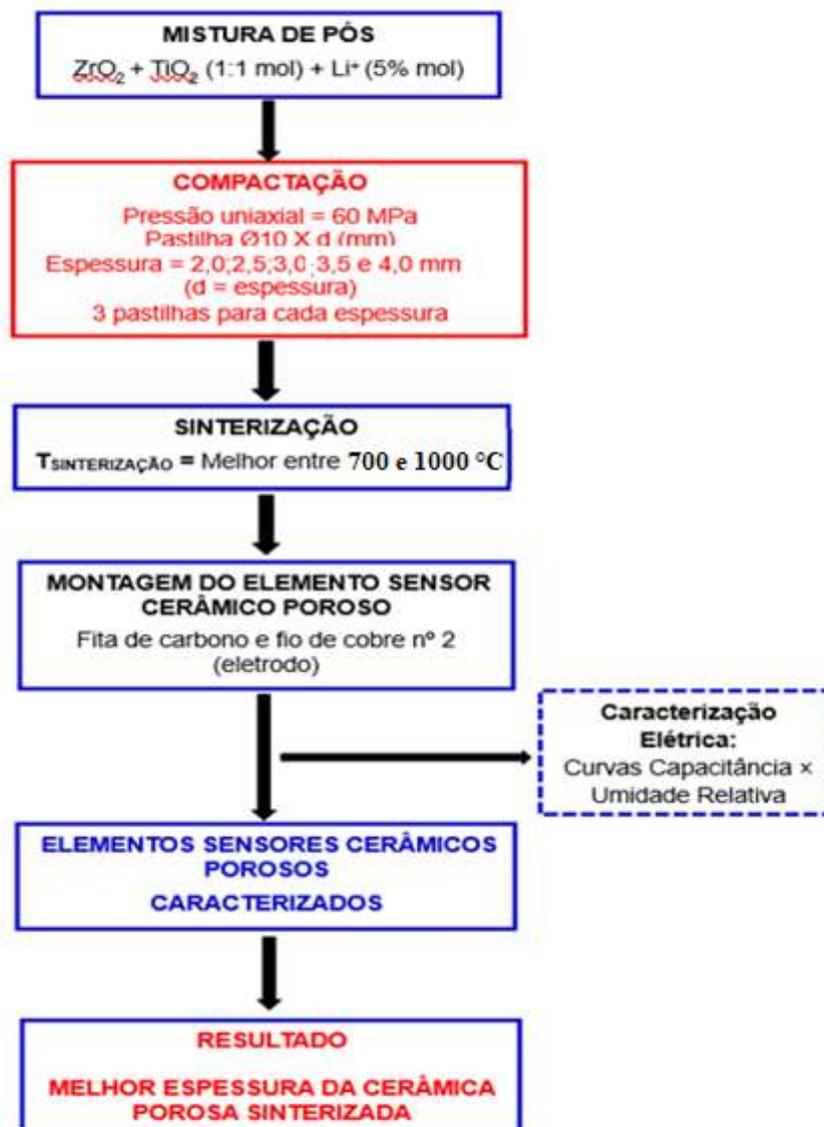


Figura 3 - Fluxograma mostrando os procedimentos e parâmetros de processos otimizados para a obtenção das cerâmicas que serão utilizadas neste trabalho. [Fonte: adaptado de MENDES, J (2009)].

As cerâmicas serão sinterizadas nas temperaturas de 700 e 800 °C, para completar as informações da faixa de temperatura utilizada no trabalho anterior (MENDES J,2019), que passará a ser de 700, 800, 900 e 1000 °C, após a sinterização, serão caracterizadas por:

- B.E.T. por adsorção de nitrogênio (Laboratório PETROBRAS-UNIVAP) - fornecerá os valores de área superficial específica das cerâmicas porosas.
- Porosimetria de mercúrio e de adsorção de nitrogênio (Laboratório PETROBRAS-UNIVAP) - irão fornecer a distribuição de tamanhos de poros com diâmetros na faixa de 6 μm a 5 nm, nas cerâmicas.
- Microscopia eletrônica de varredura - MEV (LAS/CTE/INPE) - será realizada com o objetivo de caracterizar as cerâmicas com relação ao grau de aglomeração das partículas, tamanho e forma dos aglomerados, e a microestrutura de poros da cerâmica sinterizada.
- Difração de raios X (LAS/CTE/INPE) - será utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes nos pós estudados e nas cerâmicas sinterizadas.

Após a caracterização, os elementos sensores cerâmicos porosos do tipo capacitivo, do composto  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , serão confeccionados adotando-se a metodologia utilizada e otimizada por (MENDES J,2019) (Figura 4).

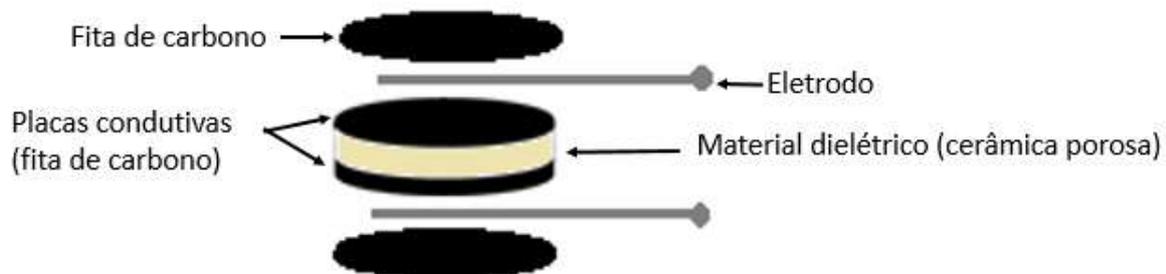


Figura 4 - Desenho esquemático de um elemento sensor capacitivo. [Fonte: MENDES C,2019].

A caracterização deste sensor será feita pela obtenção das curvas de condutância em função da umidade relativa do ar (UR de 35 a 95 %) e função da temperatura (de 25 a 55 °C) em um ambiente controlado, com o uso de uma ponte RLC para a medição da capacitância do elemento sensor (Figura 5).

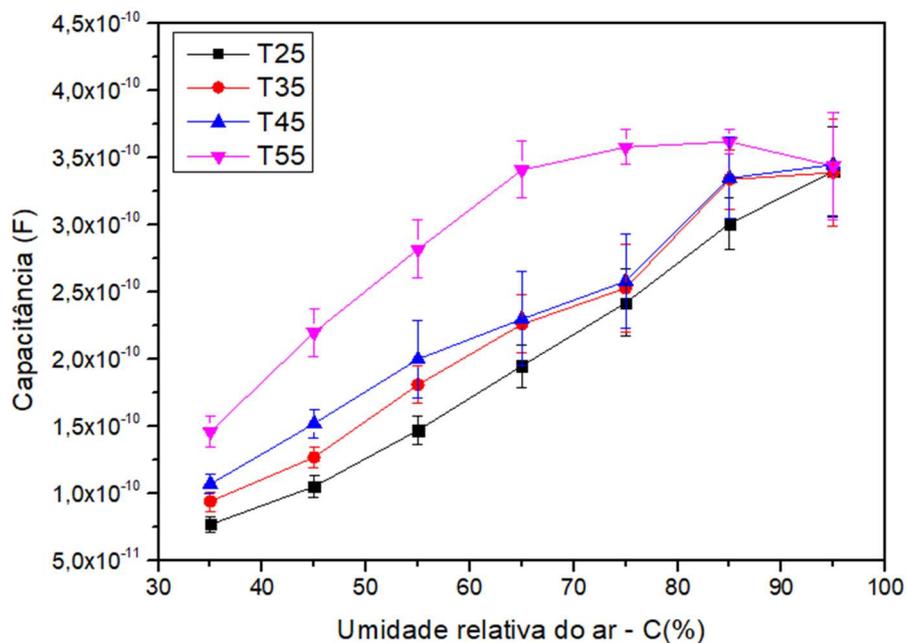


Figura 5 - Curvas variação da capacitância  $\times$  umidade relativa do elemento sensor  $ZrO_2+TiO_2 + Li^+$  com cerâmica sinterizada na temperatura de  $900^\circ C$  ( $T_s$  = temperatura de sinterização). Fonte: (MENDES J,2019).

Após a análise da melhor temperatura de sinterização a ser adotada, pretende-se investigar a distância entre as placas condutoras do capacitor, visto que a área e a distância entre as placas do capacitor influenciam no valor da capacitância (Figura 4 e Equação 2.1).

Em trabalhos anteriores foi utilizado a cola prata, que pode penetrar nos poros das cerâmicas porosas por capilaridade. Como resultado o valor real da espessura do dielétrico ( $d$ ), que é igual à distância entre as placas paralelas condutoras, pode variar, afetando a reprodutibilidade e confiabilidade das medições para obter os valores de capacitância. Para minimizar este efeito foi adotado o uso de fita de carbono para a confecção das placas paralelas, uma vez que a penetração é muito pequena (Figura 6).

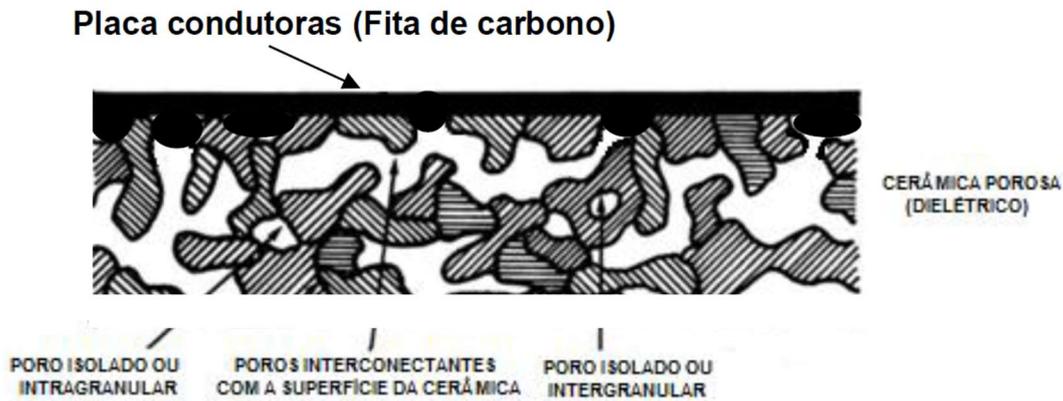


Figura 6 - Secção transversal do capacitor desenvolvido no TECAMB mostrando os ancoramentos mecânicos das placas nas superfícies das cerâmicas. [Fonte: BARBOSA, 2021]

$$C = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times A}{d} \quad (2.1)$$

Onde,

C = capacitância (F);

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

$\epsilon_0$  = constante dielétrica ou permissividade relativa do isolante utilizado;

A = área das placas do capacitor e

d = distância entre as placas.

Após a determinação da temperatura de sinterização e da espessura das cerâmicas de  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , todos os parâmetros do processamento estarão definidos. Assim, deverão ser obtidas as cerâmicas otimizadas para a confecção dos elementos sensores que serão completamente caracterizados em ambiente controlado.

### 3. Resultados esperados

Os resultados específicos esperados decorrentes deste trabalho são

- 1 – Produzir elementos sensores do tipo capacitivo, de cerâmica porosa de  $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  nas formas de pastilhas, para monitoramento de umidade relativa do ar no intervalo de 35 a 55 % de umidade relativa ambiente, nas temperaturas de 25 a 95°C;

- 2 – Estabelecer os parâmetros de controle de processamento dos elementos sensores cerâmicos, para manter a sua reprodutibilidade e confiabilidade;
- 3 – Publicar de artigos em anais de congressos e revistas especializadas internacionais indexadas.

#### 4. Conclusão

Através da análise dos resultados obtidos experimentalmente e da documentação adequada de todo processo de concepção, desenvolvimento e montagem do sensor, espera-se obter um compósito cerâmico de  $ZrO_2$ - $TiO_2$  dopados com lítio cujo os parâmetros do processamento sejam os com melhor resultado de resposta elétrica, o qual será utilizado para o monitoramento da umidade relativa do ar.

***Agradecimentos:** Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações, bem como ao Laboratório Associados de Sensores e Materiais (LAS), por ter disponibilizado a infraestrutura necessária para a execução deste trabalho.*

#### Referências

- AGARWAL, S.; SHARMA, G. **Humidity sensing properties of (Ba, Sr)  $TiO_3$  thin films grown by hydrothermal-electrochemical method**, Sens. Actuators B, v.85, p.205–211, 2002
- CHEN, Z.; LU, C. **Humidity sensors: A review of materials and mechanisms**. Sens. Lett. 2005, 3, 274–295.
- FAIA, P. M.; FURTADO, C. S.; FERREIRA, A. J. **Humidity sensing properties of a thick-film titania prepared by a slow spinning process**. Sensors and Actuators, B: Chemical, v. 101, n. 1–2, p. 183–190, 2004.
- JAIN, M. K.; BHATNAGAR, M. C.; SHARMA, G. L. **Effect of  $Li^+$  doping on  $ZrO_2$ – $TiO_2$  humidity sensor**. Sensors and Actuators B, v. 55, p. 180-185, 1999.
- KURANAGA, C. **Pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas para aplicação como sensores de umidade ambiente**. 1999. 15p. Relatório de bolsa DTI/CNPq. (Supervisores: Maria do Carmo de A. Nono e Marcos Dias da Silva).
- LI, Y.; YANG, M. J.; SHE, Y. **Humidity sensors using in situ synthesized sodium polystyrenesulfonate/ $ZnO$  nanocomposites**. Talanta, v. 62, n. 4, p. 707–712, 2004.
- MENDES, P.C. **Estudo da confiabilidade de dados de umidade relativa por sensores de cerâmica porosa para o sistema brasileiro de coleta de dados ambientais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologias Espaciais / Gerenciamento de Sistemas Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, 2019.

- MENDES, J. P. **Otimização de elementos sensores capacitivos de compósitos de cerâmicas porosas de zircônia-titânia para aplicação no monitoramento da umidade relativa do ar.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, 2019.
- OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico.** 1 ed. São Carlos, SP: Editora Fazendo Arte, 2000. 224p.
- PELINO, M.; CANTALINI, C.; FACCIO, M. **Principles and applications of ceramic humidity sensors.** Active and Passive Electronic Components, v. 16, p. 69-87, 1994.
- PIRES, M. C. **Estudo de cerâmicas porosas de titânia e zircônia mono e multicamadas para aplicação como sensores de umidade do ar.** 2011. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011
- SHIMIZU, Y.; ARAI H.; SEIYAMA, T. **Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors,** Sens. Actuators, v.7, p. 11–22, 1985.
- SHUK, P.; GREENBLATT, M. **Solid electrolyte film humidity sensor.** Solid State Ionics 1998, 113, 229–233
- SILVA, S. A. **Desenvolvimento de elementos sensores do tipo capacitivo composto por filme de cerâmica porosa, com eletrodos integrados, para monitoramento de umidade do ar.** 116 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015.
- TRAVERSA, E. **Ceramic sensors for humidity detection: The state-of-the-art and future developments.** Sensors and Actuators B, v. 23, p.135-156, 1995.
- TRIPATHY, A. et al. **Design and development for capacitive humidity sensor applications of lead-free Ca, Mg, Fe, Ti-oxides-based electro-ceramics with improved sensing properties via physisorption.** Sensors (Switzerland), v. 16, n. 7, 2016.
- WANG, X.; DING, B.; YU, J.; WANG, M.; PAN, F. **A highly sensitive humidity sensor based on a nanofibrous membrane coated quartz crystal microbalance.** Nanotechnology, v. 21, n. 5, 2010.
- YANG, S.; WU, J. **ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramic humidity sensors.** Journal of Materials Science, n.26, p. 631-636, 1991.
- ZHANG, Y. et al. **A novel humidity sensor based on Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanowires with rapid response-recovery.** Sensors and Actuators, B: Chemical, v. 135, n. 1, p. 317–321, 2008.