



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/05.22.02.54-TDI

**OTIMIZAÇÃO DE ELEMENTOS SENSORES
CAPACITIVOS DE COMPÓSITOS DE CERÂMICAS
POROSAS DE ZIRCÔNIA-TITÂNIA PARA APLICAÇÃO
NO MONITORAMENTO DA UMIDADE RELATIVA DO
AR**

Janaina Pereira Mendes

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 02 de maio de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3TBJRQL>>

INPE
São José dos Campos
2019

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

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

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/05.22.02.54-TDI

**OTIMIZAÇÃO DE ELEMENTOS SENSORES
CAPACITIVOS DE COMPÓSITOS DE CERÂMICAS
POROSAS DE ZIRCÔNIA-TITÂNIA PARA APLICAÇÃO
NO MONITORAMENTO DA UMIDADE RELATIVA DO
AR**

Janaina Pereira Mendes

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 02 de maio de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3TBJRQL>>

INPE
São José dos Campos
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Mendes, Janaina Pereira.

- M522o Otimização de elementos sensores capacitivos de compósitos de cerâmicas porosas de zircônia-titânia para aplicação no monitoramento da umidade relativa do ar / Janaina Pereira Mendes. – São José dos Campos : INPE, 2019.
xxvi + 92 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/05.22.02.54-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019.

Orientadora : Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono.

1. Sensores cerâmicos capacitivos.
2. Umidade relativa do ar.
3. Sensores de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$. I.Título.

CDU 666.3:620.171.3



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


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

Aluno (a): **Janaina Pereira Mendes**

Título: "OTIMIZAÇÃO DE ELEMENTOS SENSOES CAPACITIVOS DE COMPOSITOS DE CERÂMICAS POROSAS DE ZIRCÔNIA-TITÂNIA PARA APLICAÇÃO NO MONITORAMENTO DA UMIDADE RELATIVA DO AR"


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**

Dra. **Maria do Carmo de Andrade Nono**



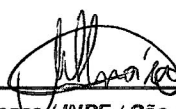
Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP
 Participação por Vídeo - Conferência
 Aprovado Reprovado

Dr. **João Paulo Barros Machado**




Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP
 Participação por Vídeo - Conferência
 Aprovado Reprovado

Dr. **Miguel Adriano Inácio**



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP
 Participação por Vídeo - Conferência
 Aprovado Reprovado

Dr. **Rodrigo de Matos Oliveira**



Convidado(a) / São José dos Campos - SP
 Participação por Vídeo - Conferência
 Aprovado Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

"Sucesso é algo que atrai pela pessoa que você se torna."

Jim Rhon

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

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente por mais uma etapa da minha vida concluída!

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 (LABAS), por disponibilizar a infraestrutura necessária para a execução deste trabalho.

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

A minha orientadora Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, por todo o apoio e incentivo incondicional durante o desenvolvimento deste trabalho, por todo o conhecimento compartilhado e pelo tempo juntas.

Aos membros Grupo de Pesquisa em Micro e Nanotecnologias em Cerâmicas e Compósitos (TECAMB) do Laboratório Associados de Sensores e Materiais (LABAS).

A Msc. Camila Porto Mendes, cujo trabalho de dissertação foi também em sensores cerâmicos para monitoramento de umidade ambiente, pelo profissionalismo e amizade com o compartilhamento dos conhecimentos e atividades laboratoriais.

Aos Eng. Msc. Daniel Alessandro Nono e Manuel Ribeiro (in memoriam) por suas incondicionais disposições para me auxiliar, por todo conhecimento compartilhado, pela amizade e bom senso de humor.

À Dra. Margareth Silva, professora do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), pela confiança e amizade e por todo incentivo.

A minha família e namorado Diego Flórez por todo o apoio e amizade ao longo dessa empreitada.

Aos demais colegas e pessoas, que de uma ou outra forma, ajudaram na evolução desta etapa da minha vida.

RESUMO

O Brasil é um país com uma grande extensão territorial e possui várias regiões climáticas com combinações diferentes de umidade e de temperatura ambiente. As cerâmicas são materiais que apresentam propriedades capazes de suportar estas condições de uso, além de resistência alta à degradação por radiação solar. Portanto, o Grupo de Pesquisa em Micro e Nanotecnologias em Cerâmicas e Compósitos (TECAMB) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do INPE, desde 1999 tem investigado elementos sensores cerâmicos porosos de ZrO_2 - TiO_2 com excelentes resultados. Nesse trabalho tem os seguintes objetivos: i) aumentar a reprodutibilidade dos valores de capacitância destes sensores em umidades relativas de ar inferiores a 95 %, adotando a mistura de pós defloculados e i) aumentar os valores de capacitância na faixa de 35 a 55 % de umidade relativa pela adição de Li^+ . Os materiais cerâmicos comerciais utilizados para confeccionar os elementos sensores foram ZrO_2 na fase monoclinica e TiO_2 na fase cristalina rutilio. Os pós comerciais de ZrO_2 e de TiO_2 foram misturados e defloculados na proporção de 1:1 (em mol) em moinho de bolas rotatório em suspensão aquosa com defloculante Dolapix CE 64 fabricado por “Zschimmer and Schwarz”. Foram preparados 2 tipos de mistura defloculada: i) ZrO_2 e de TiO_2 (1:1 em mol) e ii) ZrO_2 e de TiO_2 (1:1 em mol) com adição de 5 mol % de Li^+ (na forma do sal perclorato de lítio anidro – $LiClO_4$). As misturas dos pós foram caracterizadas quanto a morfologia e homogeneidade por MEV (microscopia eletrônica de varredura), as fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX) e a área superficial específica por B.E.T. Os pós foram conformados por prensagem uniaxial e unidirecional a 60 MPa no formato de pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro e 3 mm de altura e sinterizadas em 900, 1000 e 1100°C. As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas quanto a morfologia e homogeneidade química por MEV (Microscópio eletrônico de varredura), as fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX), a área superficial específica por B.E.T e distribuição de tamanhos de poros por porosimetria de mercúrio. As pastilhas foram montadas com fita de carbono simulando as placas paralelas e eletrodos formando um sensor do tipo capacitivo e posteriormente foram feitas as caracterizações elétricas através de medições de capacitância pela ponte RLC (Resistor, Indutor e Capacitor) em função de valores crescentes da umidade relativa, sob variação de temperatura dada pela câmara climática. Os resultados indicaram que os elementos sensores cerâmicos com lítio ($ZrO_2+TiO_2+Li^+$) sinterizados em 900°C apresentaram maior variação dos valores de capacitância em função da umidade relativa do ar entre 35% a 95% nas temperaturas de 25°C a 55°C. Este resultado viabiliza a confecção de sistemas completos de coleta de dados para uso em ambiente externo.

Palavras-chave: Sensores cerâmicos capacitivos, Umidade relativa do ar, Sensores de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$.

OPTIMIZATION OF CAPACITIVE SENSORS ELEMENTS OF POROUS ZIRCONIA-TITANIA COMPOSITES FOR APPLICATION IN THE RELATIVE AIR HUMIDITY MONITORING

ABSTRACT

Brazil is a country with a great territorial extension and has several climatic regions with different combinations of humidity and ambient temperature. Ceramics are materials that have properties capable of withstanding these conditions of use, in addition to high resistance to degradation by solar radiation. Therefore, the Research Group on Micro and Nanotechnologies in Ceramics and Compounds (TECAMB) of INPE's Associated Laboratory of Sensors and Materials (LABAS), since 1999 has investigated porous ceramic elements of ZrO_2 - TiO_2 with excellent results. This work has the following objectives: i) to increase the reproducibility of the capacitance values of these sensors in relative humidity of less than 95%, adopting the mixture of deflocculated powders and ii) to increase the capacitance values in the range of 35 to 55% of relative humidity by the addition of Li^+ . The commercial ceramic materials used to make the sensor elements were ZrO_2 in the monoclinic phase and TiO_2 in the rutile phase. The ZrO_2 and TiO_2 commercial powders were mixed and deflocculated in a ratio of 1:1 (in mol) to a water suspension rotary ball mill with Dolapix CE 64 dispersant manufactured by Zschimmer and Schwarz. Two types of the deflocculated mixture were prepared: i) ZrO_2 and TiO_2 (1:1 mol) and ii) ZrO_2 and TiO_2 (1: 1 mol) with the addition of 5 mol% Li^+ (as perchlorate salt of anhydrous lithium- $LiClO_4$). The powder mixtures were characterized in terms of morphology and homogeneity by SEM (scanning electron microscopy), crystalline phases by X-ray diffraction (XRD) and the specific surface area by B.E.T. The powders were formed by uniaxial and unidirectional pressing at 60 MPa in the shape of cylindrical pellets 10 mm in diameter and 3 mm in height and sintered at 900, 1000 and 1100 ° C. The sintered pellets were characterized as morphology and chemical homogeneity by SEM (Scanning Electron Microscopy), crystalline phases by X-ray diffraction (XRD), specific surface area by BET and pore size distribution by porosimetry of

mercury. The pellets were mounted with carbon tape simulating the parallel plates and electrodes forming a capacitive type sensor and later the electrical characterizations were made through capacitance measurements by the RLC bridge as a function of increasing values of relative humidity, under temperature variation given by climatic chamber. The results indicated that the ceramic sensors with lithium ($\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{Li}^+$) sintered at 900°C showed a greater variation of the capacitance values as a function of the relative air humidity between 35% and 95% at temperatures of 25°C to 55°C . This result enables the creation of complete data collection systems for use in an external environment.

Keywords: Capacitive ceramic sensors, Relative air humidity, $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2+\text{Li}^+$ sensors.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Fluxograma das áreas de aplicação do sensor de umidade de ar. . 6	
Figura 2.2 - Desenho esquemático de uma microestrutura típica de um sensor cerâmico..... 7	
Figura 2.3 - Esquema de adsorção das moléculas de água na superfície do óxido metálico. 8	
Figura 2.4 - Breve ilustração do mecanismo de Grotthuss..... 8	
..... 8	
Figura 2.5 - Desenho esquemático de um capacitor 9	
Figura 2.6 - Representação esquemática da estrutura cristalina da zircônia polimórfica sob pressão atmosférica. 11	
Figura 2.7 - Representação esquemática da estrutura cristalina da titânia polimórfica: a) anatásio; b) rutilo e c) broquita..... 12	
Figura 2.8 - Comportamento da variação da impedância em função da umidade relativa do ar em 25°C, para elementos sensores cerâmicos dopados com 5 mol % de Li ⁺ e sinterizados em várias temperaturas, por 2 horas..... 13	
Figura 2.9 - Boas práticas de preenchimento do jarro..... 15	
Figura 2.10 - Representação esquemática de uma suspensão estabilizada. .. 16	
Figura 2.11 - Mecanismo de estabilização: a) estérico; b) eletroestático e c) eletroestérico..... 17	
Figura 2.12 - Efeito da adição de defloculante sobre a viscosidade e potencial zeta. 18	
Figura 2.13 - Representação de uma curva de defloculação. 18	
Figura 3.1 - Estrutura molecular do defloculante - Dolapix CE 64..... 22	
Figura 3.2 - Estrutura Molecular do Perclorato de Lítio 23	
Figura 3.3 - Fluxograma experimental do processo de obtenção dos sensores cerâmicos porosos. 27	
Figura 3.4 - Desenho esquemático de um elemento sensor capacitivo, como proposto neste trabalho..... 34	
Figura 3.5 - Distribuição dos elementos sensores na câmara climática..... 35	

Figura 3.6 - Caracterização elétrica dos elementos sensores.....	35
Figura 3.7 - Fluxograma esquemático da caracterização do elemento sensor capacitivo	36
Figura 4.1 - Curva de defloculação da mistura dos pós (ZrO_2+TiO_2).	37
Figura 4.2 - Curvas de defloculação dos pós precursores (ZrO_2 e TiO_2).	38
Figura 4.3 - Curvas de potencial zeta dos pós precursores (ZrO_2 e TiO_2).	39
Figura 4.4 - Difratoograma de raios x do pó de ZrO_2	40
Figura 4.5 - Difratoograma de raios X do pó de TiO_2	41
Figura 4.6 - Difratoograma de raios X do pó de $LiClO_4$ anidro.	41
Figura 4.7 - Difratoograma de raios X dos pós precursores e da mistura dos pós ZrO_2+TiO_2	42
Figura 4.8 - Difratoograma de raios X dos pós precursores e da mistura dos pós $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$	43
Figura 4.9 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia do pó precursor de ZrO_2	44
Figura 4.10 – Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia do pó precursor de TiO_2	44
Figura 4.11 – Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia da mistura dos pós de ZrO_2+TiO_2	45
Figura 4.12 – Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia da mistura dos pós $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$	45
Figura 4.13 – Área da superfície específica dos pós precursores e misturas. .	47
Figura 4.14 - Difratoograma de raios X da cerâmica ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $900^\circ C$	48
Figura 4.15 - Difratoograma de raios X da cerâmica ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1000^\circ C$	48
Figura 4.16 - Difratoograma de raios X da cerâmica ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1100^\circ C$	49
Figura 4.17 - Difratoograma de raios X da cerâmica $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $900^\circ C$	50
Figura 4.18 - Difratoograma de raios x da cerâmica $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $1000^\circ C$	51

Figura 4.19 - Difratograma de raios x da cerâmica $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $1100^\circ C$.	52
Figura 4.20 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros (SE) na superfície da cerâmica de ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $900^\circ C$.	54
Figura 4.21 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $900^\circ C$.	54
Figura 4.22 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros (SE) na superfície da cerâmica de ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1000^\circ C$.	55
Figura 4.23 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica de ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1000^\circ C$.	55
Figura 4.24 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros na superfície da cerâmica da amostra ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1100^\circ C$.	56
Figura 4.25 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica de ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1100^\circ C$.	56
Figura 4.26 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros na superfície da cerâmica da amostra $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $900^\circ C$.	58
Figura 4.27 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $900^\circ C$.	58
Figura 4.28 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros na superfície da cerâmica da amostra $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $1000^\circ C$.	59
Figura 4.29 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $1000^\circ C$.	59

Figura 4.30 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros na superfície da cerâmica da amostra $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $1100^\circ C$	60
Figura 4.31 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $1100^\circ C$	60
Figura 4.32 - Comportamento da retração linear em função da temperatura de sinterização das cerâmicas.	62
Figura 4.33 - Comportamento da densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras.....	63
Figura 4.34 – Área da superfície específica das cerâmicas sinterizadas.	65
Figura 4.35 - Curvas de distribuição de tamanhos de poros nas cerâmicas sinterizadas	66
Figura 4.36 - Curvas variação da capacitância × umidade relativa do elemento sensor ZrO_2+TiO_2 com cerâmica sinterizada na temperatura de $900^\circ C$ ($T_s =$ temperatura de sinterização).....	69
Figura 4.37 - Curvas variação da capacitância × umidade relativa do elemento sensor ZrO_2+TiO_2 com cerâmica sinterizada na temperatura de $1000^\circ C$ ($T_s =$ temperatura de sinterização).....	70
Figura 4.38 - Curvas variação da capacitância × umidade relativa do elemento sensor ZrO_2+TiO_2 com cerâmica sinterizada na temperatura de $1100^\circ C$ ($T_s =$ temperatura de sinterização).....	70
Figura 4.39 - Curvas variação da capacitância × umidade relativa do elemento sensor $ZrO_2+TiO_2 + Li^+$ com cerâmica sinterizada na temperatura de $900^\circ C$ ($T_s =$ temperatura de sinterização).....	71
Figura 4.40 - Curvas variação da capacitância × umidade relativa do elemento sensor $ZrO_2+TiO_2 + Li^+$ com cerâmica sinterizada na temperatura de $900^\circ C$ ($T_s =$ temperatura de sinterização).....	71
Figura 4.41 - Curvas por composição e T_s do elemento sensor em $25^\circ C$	73
Figura 4.42 - Curvas por composição e T_s do elemento sensor em $35^\circ C$	73
Figura 4.43 - Curvas por composição e T_s do elemento sensor em $45^\circ C$	74
Figura 4.44 - Curvas por T_s e composição do elemento sensor em $55^\circ C$	74

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 – Composição química do pó nanoparticulado de zircônia comercial	21
Tabela 3.2 – Dados característicos do pó de zircônia nanoparticulado.	21
Tabela 3.3 – Características químicas e físicas do pó de titânia utilizado.....	22
Tabela 3.4 - Características do defloculante - Dolapix CE 64	23
Tabela 3.5 - Propriedades químicas e físicas do perclorato de lítio anidro - LiClO ₄	24
Tabela 3.6 - Parâmetros de processo para mistura e defloculação dos pós de zircônia e titânia como recebido.	30
Tabela 4.1 – Valores de área superficial específica dos pós precursores e misturas.....	46
Tabela 4.2 - Valores de retração linear das cerâmicas.	61
Tabela 4.3 - Valores de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas.	63
Tabela 4.4 - Valores de área superficial específica das amostras sinterizadas.	64
Tabela 4.5 – Faixa de raio de poros das amostras sinterizadas.	66
Tabela A.1 – Resultados dos cálculos das velocidades críticas em função do diâmetro interno do jarro e do diâmetro médio dos meios de mistura.....	84
Tabela A.2 – Resultado do cálculo do volume interno do jarro de mistura.....	84
Tabela A.3 - Resultado do cálculo do volume útil do jarro.	85
Tabela A.4 – Resultado do cálculo do volume aparente do jarro de mistura ...	86
Tabela A.5 – Resultado do cálculo do volume real de bolas no jarro.....	86
Tabela A.6 – Resultado do cálculo da massa de bolas no jarro.....	87
Tabela A.7 – Resultado do cálculo da massa da mistura dos pós.	88
Tabela A.8 – Resultado do cálculo do volume da mistura dos pós.	88
Tabela A.9 – Resultado do cálculo do volume do líquido.....	89
Tabela A.10 – Resultado do cálculo da massa de defloculante.	90
Tabela B.1 – Valores médios de capacitância para os elementos sensores de ZrO ₂ +TiO ₂ , sinterizados em 900°C.....	91

Tabela B.2 – Valores médios de capacitância para os elementos sensores de ZrO_2+TiO_2 , sinterizados em $1000^\circ C$	91
Tabela B.3 – Valores médios de capacitância para os elementos sensores de ZrO_2+TiO_2 , sinterizados $1100^\circ C$	92
Tabela B.4 – Valores médios de capacitância para os elementos sensores de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$, sinterizados em $900^\circ C$	92
Tabela B.5 – Valores médios de capacitância para os elementos sensores de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$, sinterizados em $1000^\circ C$	92

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

B.E.T	Brunauer, Emmett, Teller
BSE	“Backscattered Electron”
CID	Concentração Ideal de defloculante
CTE	Coordenadoria de Tecnologia Espaciais
DRX	Difratometria de Raios X
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LabCat	Laboratório de Catálise
Labemac	Laboratório de eletroquímica de materiais carbonosos
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
JCPDS	“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NAPCEM	Núcleo de Apoio à Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais
RLC	Resistor, Indutor e Capacitor
S_{BET}	Superfície específica das partículas do pó medida por B.E.T.
SE	“Secondary electron”
SID	Serviço de Informação e Documentação
SPG	Serviço de Pós-Graduação
TECAMB	Micro e Nanotecnologias em Cerâmicas e Compósitos
TDI	Teses e Dissertações Internas
Ts	Temperatura de Sinterização
UNIFESP	Universidade Federal de São Paulo
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área, m ²
C	Capacitância
°C	Celsius
CaO	Óxido de Cálcio
CeO ₂	Óxido de Cério
cP	Centipoise
d	Distância
F	Farad
rpm	Rotação por minuto
s	Segundo
min	Minuto
nm	Nanometro
µm	Micrometro
MgO	Óxido de Magnésio
N ₂	Nitrôgenio Gasoso
TiO ₂	Óxido de titânio
Y ₂ O ₃	Óxido de ítrio
ZrO ₂	Óxido de Zircônio
ZrSiO ₄	Silicato de Zircônio

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 SENSORES DE UMIDADE AMBIENTE: PRINCÍPIOS E FABRICAÇÃO	3
2.1 Sensores de umidade do ar	3
2.1.1 Fundamentos de umidade e parâmetros de medição	3
2.1.2 Classificação e aplicações de sensores de umidade	4
2.1.3 Princípios de funcionamento de elemento sensor de umidade do tipo capacitivo	7
2.2 Zircônia	10
2.3 Titânia	11
2.4 Composto zircônia e titânia.....	12
2.4.1 Influência do Li ⁺ no composto zircônia e titânia	12
2.5 Processamento das cerâmicas.....	13
2.5.1 Método de mistura dos pós precursores	13
3 MATERIAIS E METODOLOGIA	20
3.1 Materiais	20
3.1.1 Pós precursores e dispersantes.....	20
3.1.2 Equipamentos	24
3.2 Procedimento experimental	25
3.2.1 Caracterização dos pós precursores.....	28
3.2.2 Estudo das deflocações dos pós precursores e das misturas dos pós	29
3.2.3 Processamento da mistura dos pós ZrO ₂ +TiO ₂	30
3.2.4 Processamento da mistura dos pós ZrO ₂ + TiO ₂ + LiClO ₄	30
3.2.5 Secagem e peneiragem	31
3.2.6 Caracterização das misturas dos pós	31
3.2.7 Compactação e sinterização	31
3.2.8 Caracterização das cerâmicas sinterizadas	32
3.2.9 Montagem do elemento sensor cerâmico poroso	34

3.2.10	Caracterização elétrica do elemento sensor cerâmico poroso.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1	Análises das deflocações dos pós precursores e das misturas dos pós.	37
4.1.1	Curvas de deflocação.....	37
4.1.2	Curvas de potencial zeta.....	38
4.2	Caracterização dos pós precursores e das misturas dos pós.....	39
4.2.1	Análise das fases cristalinas	39
4.2.2	Análise morfológica das partículas dos pós	43
4.2.3	Área superficial específica	46
4.3	Caracterização das cerâmicas sinterizadas.....	47
4.3.1	Análise das fases cristalinas	47
4.3.2	Análises das microestruturas das cerâmicas sinterizadas	53
4.3.3	Retração linear e densidade relativa	61
4.3.4	Área superficial específica	64
4.3.5	Porosimetria de mercúrio	65
4.4	Caracterização elétrica dos elementos sensores cerâmicos	67
4.4.1	Comportamento elétrico dos elementos sensores cerâmicos em relação à variação da temperatura.....	67
4.4.2	Comparação do comportamento elétrico dos elementos sensores cerâmicos com relação à sensibilidade	72
5	CONCLUSÕES	75
6	SUGESTÕES PARA INVESTIGAÇÕES FUTURAS.....	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
	APÊNDICE A – MEMORIAL DE CÁLCULOS PARA A O PREENCHIMENTO DO JARRO DE MISTURA.....	83
	A.1. Determinação da velocidade angular do jarro	83
	A.2. Determinação da quantidade dos meios da mistura	84
	APÊNDICE B – VALORES DE CAPACITÂNCIA DOS ELEMENTOS SENSORES	91

1 INTRODUÇÃO

O monitoramento da umidade relativa do ar ou solo é de importância essencial para diversos setores do mercado, tais como meteorologia, agricultura, controle industrial, instrumentos médicos (FARAHANI et al., 2014). Os elementos sensores são expostos a valores percentuais de umidade relativa (UR) que é a razão entre o nível de umidade saturada na mesma temperatura e pressão e a detecção da mesma ocorre através de alterações das propriedades intrínsecas do elemento sensor podendo ser óptica, mecânica ou elétrica (WU et al., 2015).

Atualmente, existem alguns tipos de materiais sensores de umidade que incluem polímero, eletrólitos e cerâmicas. Esses materiais apresentam vantagens e limitações como na temperatura de trabalho no caso de elemento sensor do tipo polímero e eletrólito podem ser usados na faixa de 0°C a 90°C, já o elemento sensor cerâmico pode ser usado acima de 100°C (YANG; WU, 1991).

Os materiais cerâmicos avançados porosos são considerados alvos de pesquisa e desenvolvimento de dispositivos de detecção de umidade de ar e solo. Suas principais vantagens de obter-se como elemento sensor são estabilidade mecânica, química e térmica, e resposta rápida à mudança de umidade (YAMAZOE; SHIMIZU, 1986), (YAGI, 1993). A microestrutura porosa por distribuição de tamanhos de partículas e a reatividade da superfície com a água são parâmetros fundamentais do elemento sensor cerâmico e estão ligados diretamente nas etapas de processamento do mesmo, portanto é de extrema importância o controle e definição da rota a ser seguida (REED, 1995).

A seleção do composto cerâmico ZrO_2-TiO_2 como elemento sensor para o presente artigo será baseado no histórico de desenvolvimento e caracterização feito pelo Grupo de Pesquisa em Micro e Nanotecnologias em Cerâmicas e Compósitos - TECAMB (OLIVEIRA, 2010). Porém, o processamento do mesmo foi modificado na etapa da mistura dos pós precursores adicionando um defloculante de partículas, que auxilia na dispersão das partículas, pois suas moléculas interagem com a superfície do

composto ZrO_2-TiO_2 gerando forças repulsivas entre as partículas e tornando-as suspensas no meio líquido (NONO, 2016). Com esse método proposto espera-se obter uma mistura homogênea dos compostos químicos dos pós (ZrO_2 e TiO_2) aumentando a reprodutibilidade dos valores de capacitância em função da umidade relativa do elemento sensor.

Os elementos sensores obtidos até esta data no TECAMB apresentaram uma variação da capacitância em função da umidade relativa pequena. Com o objetivo de aumentar estes valores de capacitância na faixa de temperatura de 25 a 55 °C pela adição de Li^+ (JAIN, 1999).

2 SENSORES DE UMIDADE AMBIENTE: PRINCÍPIOS E FABRICAÇÃO

2.1 Sensores de umidade do ar

2.1.1 Fundamentos de umidade e parâmetros de medição

A umidade consiste na quantidade de vapor de água em uma atmosfera de ar ou outros gases. Existem diversas maneiras de indicar os parâmetros de umidade conforme a técnica de medição utilizada, tais como Umidade Relativa (UR), e Umidade Absoluta ("Absolute Humidity" (AB)). Umidade Absoluta é a densidade de vapor definida pela razão entre a massa de vapor de água no ar e o volume de ar em gramas por metro cúbico ou grãos por pé cúbico (1 grão = 1/7000 libras lb) conforme ilustrada na Equação 2.1 (FARAHANI et al., 2014):

$$AB = \frac{m_w}{v} \quad (2.1)$$

Onde:

AB = umidade absoluta (g/m^3 ou grãos/ ft^3),

m_w = massa de vapor de água (grama ou grão);

v = volume de ar (m^3 ou ft^3).

Umidade Relativa (UR) é a razão entre a quantidade de umidade do ar e umidade de ar saturado retido numa mesma temperatura e pressão do gás. UR é um parâmetro dependente da temperatura e, portanto, é uma medida relativa. A medição da UR é declarada como uma porcentagem e determinada pela Equação 2.2 (FARAHANI et al., 2014):

$$UR\% = \frac{P_v}{P_s} \times 100 \quad (2.2)$$

Onde:

P_V = pressão parcial real do conteúdo de umidade no ar

P_s = pressão saturada do ar úmido na mesma temperatura (tanto em Bar quanto em KPa).

2.1.2 Classificação e aplicações de sensores de umidade

A umidade do ar pode afetar diretamente nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e tecnológicas de materiais naturais ou artificiais, portanto o monitoramento desse parâmetro é de extrema importância para uma variedade de processos. E a unidade do parâmetro de umidade do ar mais utilizada é UR% (Umidade Relativa) em relação a umidade absoluta em função de sua simplicidade e baixo custo (BLANK et al., 2016). Os dispositivos utilizados para medir a umidade do ar são os sensores químicos considerados como dispositivos analíticos que obtêm informações automáticas e em tempo real em função da presença de compostos ou íons específicos nas superfícies dos mesmos (WOLFBEIS et al., 2006).

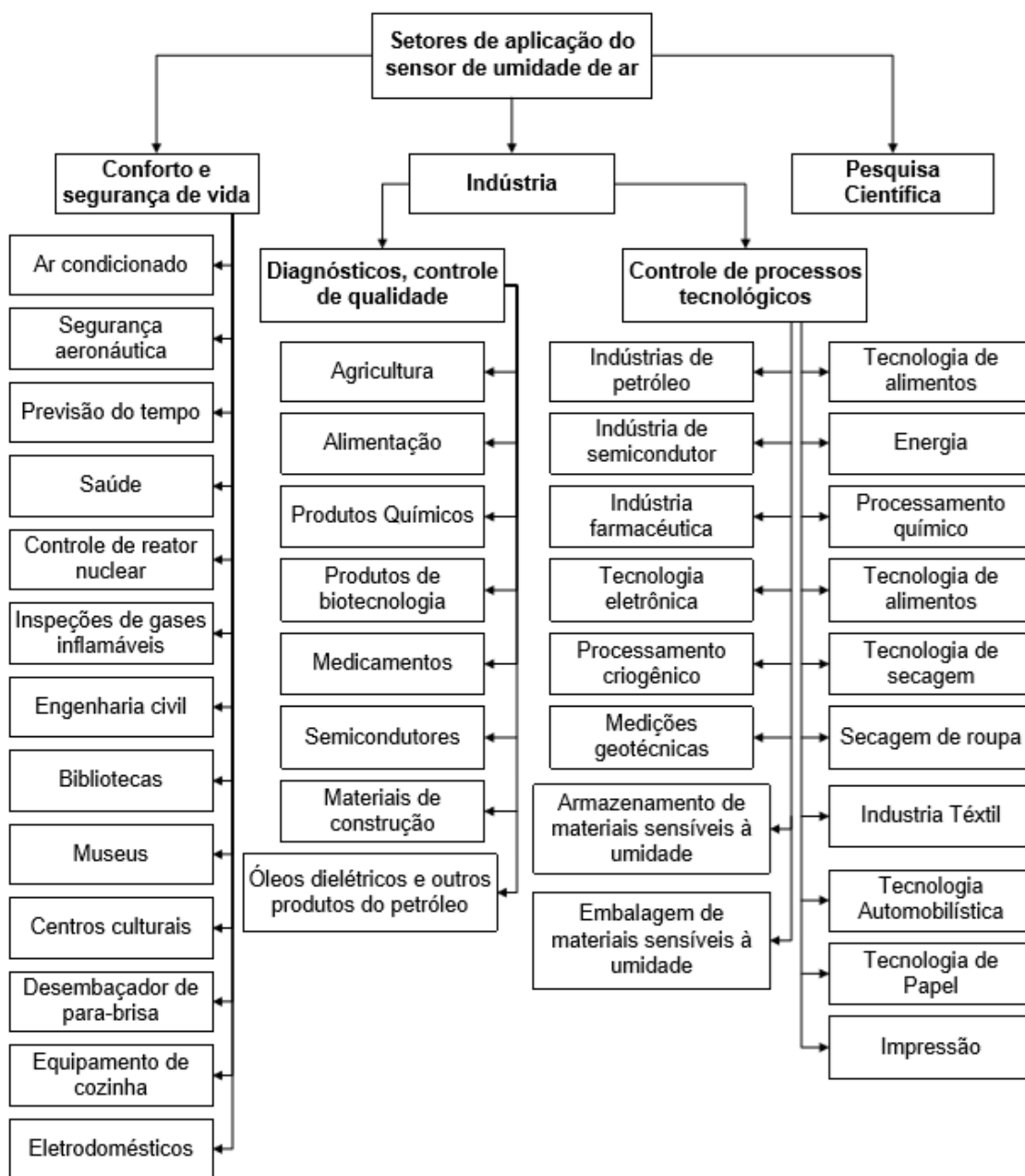
O elemento sensor de umidade de ar vem sendo amplamente utilizado em aplicações industriais e domésticas. Devido à variedade de áreas de aplicação do elemento sensor de umidade conforme ilustrado na Figura 2.1 desde o uso ao ar livre até uso interno, demanda-se a utilização de vários tipos de instrumento de monitoramento de umidade relativa de ar que são projetados, fabricados e caracterizados em diferentes atmosferas gasosas como N_2 , Ar, H_2 e O_2 . Alguns sensores são aplicados em monitoramento de vazamento de água, mapeamento em telhados, em superfícies de aeronaves, etc., porém para cada aplicação existe um tipo de sensor pois nenhum tem a capacidade de abranger toda faixa de medição de umidade do ar devido à seleção dos materiais do sensor e a compatibilidade com as tecnologias de fabricação do mesmo (BLANK et al., 2016) (FARAHANI et al., 2014).

Atualmente a seleção dos materiais para confecção dos elementos sensores de umidade do ar, desenvolvido em laboratórios e/ou ofertado no mercado, é baseada em três classes, tais como cerâmica

(semicondutor/dielétrico), polímero orgânico (polieletrólito condutor/dielétrico) e polímero/cerâmica que são caracterizadas pelas propriedades eletrolíticas devida à presença de eletrólitos na água adsorvida na superfície do material sensor (FARAHANI et al., 2014).

Em relação à propriedade intrínseca do material selecionado para confecção do elemento sensor de umidade, tanto de polímero quanto de cerâmica caracterizam-se por serem do tipo resistivo e capacitivo. Essas características são baseadas no mecanismo de detecção de umidade (FARAHANI et al., 2014). Os sensores do tipo resistivo têm seus parâmetros de resistência ou impedância menores à medida que aumenta a umidade relativa do ar (UR) através dos portadores podendo ser íons e/ou elétrons, já os sensores do tipo capacitivos aumenta seu parâmetro de capacitância com aumento da UR através da mudança da constante dielétrica do material do elemento sensor (BLANK et al., 2016).

Figura 2.1 - Fluxograma das áreas de aplicação do sensor de umidade de ar.

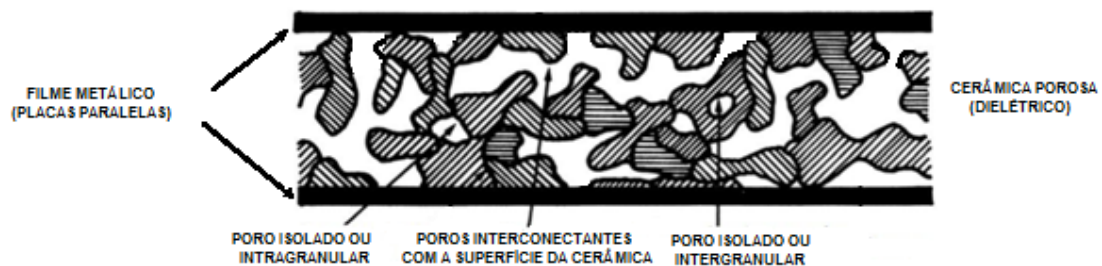


Fonte: Blank et al. (2016).

2.1.3 Princípios de funcionamento de elemento sensor de umidade do tipo capacitivo

O elemento sensor de material cerâmico ZrO_2-TiO_2 do tipo capacitivo muda sua propriedade intrínseca conforme a presença ou ausência de moléculas de água, H_2O , adsorvidas em sua superfície porosa conforme ilustrado na Figura 2.2, com essas mudanças de propriedade consegue-se por sinais elétricos medir a variação da impedância ou capacitância. Dessa forma, óxidos como a titânia e a zircônia apresentam o mecanismo condução eletrônica em altas temperaturas (acima de $100^\circ C$), e em temperatura ambiente apresentam mecanismo de condução iônica (YANG; WU, 1991), (CARTER; NORTON, 2007).

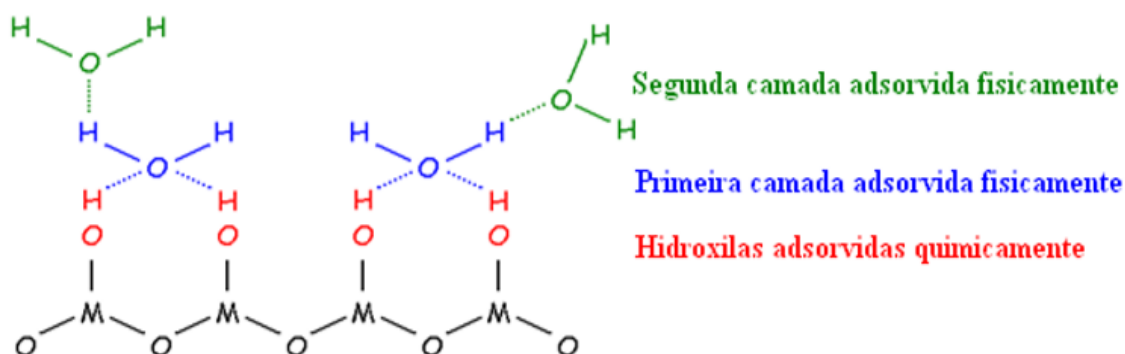
Figura 2.2 - Desenho esquemático de uma microestrutura típica de um sensor cerâmico.



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

O sinal elétrico dos elementos sensores capacitivos com dielétrico cerâmicos baseia-se na interação dos átomos na superfície com o ambiente externo, permitindo que as moléculas de água interagem livremente na microestrutura porosa por ação capilar, primeiramente ocorre uma adsorção química nos sítios ativos disponíveis como grãos e contornos de grãos, formando grupo de hidroxila e posteriormente uma adsorção física conforme apresentado na Figura 2.3 (PELINO et al., 1994), (YANG; WU, 1991), (TRAVERSA, 1995).

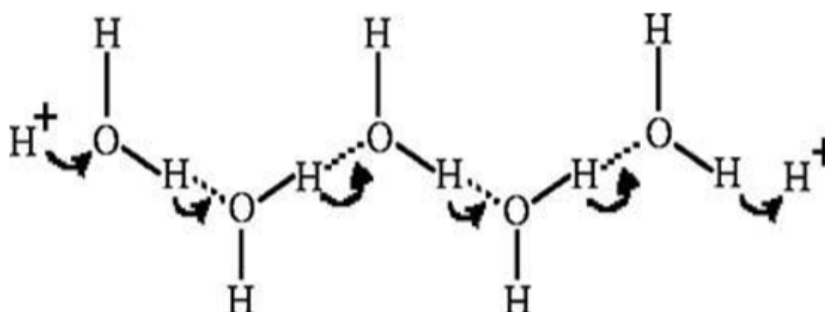
Figura 2.3 - Esquema de adsorção das moléculas de água na superfície do óxido metálico.



Fonte: Adaptado de Yang; Wu (1991).

O mecanismo de condução iônica, conhecido como mecanismo de Grotthuss, conforme apresentado na Figura 2.4 consiste na transferência de prótons entre as moléculas de água vizinhas. Conforme vai aumentando a interação das moléculas de água na superfície de cerâmica porosa, a camada adsorvida fisicamente passa de monocamada para multicamada ocorrendo o transporte de carga (prótons) onde um grupo de H_3O^+ (hidrônio) se aproxima de uma molécula de H_2O e ionizam-se, formando outro grupo de hidroxila, conforme apresentado na Figura 2.3 (YANG; WU, 1991).

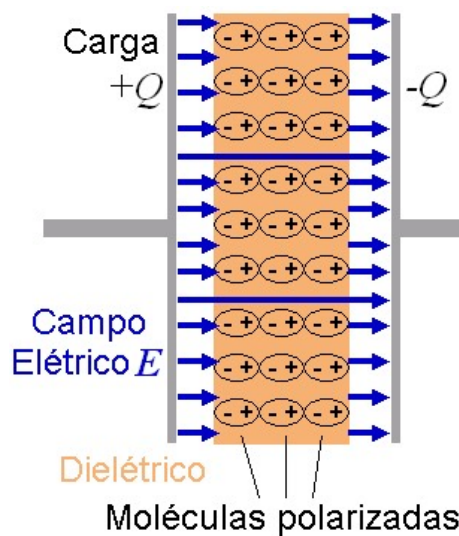
Figura 2.4 - Breve ilustração do mecanismo de Grotthuss..



Fonte: Adaptado de Yang; Wu (1991).

Na caracterização elétrica do elemento sensor cerâmico é medido o parâmetro de capacitância que reflete o coeficiente dielétrico, ou seja, a propriedade de polarização do material de detecção. À medida que aumenta a umidade relativa do ar (UR) aumenta a quantidade de moléculas de água adsorvida e polarizada no material dielétrico conforme ilustrado na Figura 2.5 aumentando o coeficiente dielétrico indicado pela capacitância (WANG et al., 2009), conforme demonstrado na Equação 2.3.

Figura 2.5 - Desenho esquemático de um capacitor.



Fonte: Wikipédia (2019).

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (2.3)$$

Onde:

C = capacitância (F);

ϵ_r = permissividade eletrostática do meio (vácuo ou espaço livre);

ϵ_0 = constante dielétrica ou permissividade relativa do isolante utilizado;

A = área das placas do capacitor e

d = distância entre as placas.

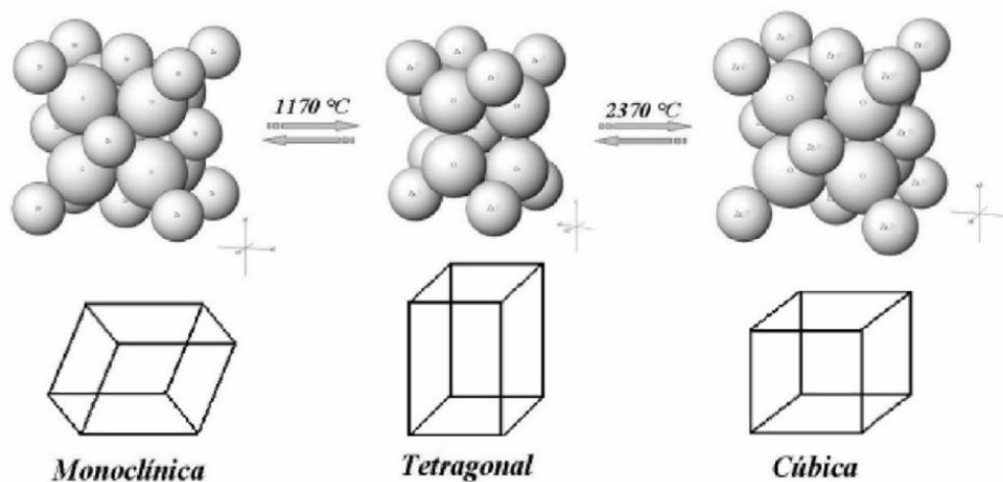
2.2 Zircônia

A zircônia é considerada uma cerâmica avançada por suas excelentes características como resistência à fratura, expansão térmica similar ao ferro fundido, resistência à flexão, resistência a corrosão, baixa condutividade térmica e condução de íons de oxigênio que devido a essa característica vem sendo usada para confecções de sensores de oxigênio e de umidade (SHACKELFORD, 2008).

O óxido de zircônio é encontrado principalmente no Brasil em sua forma natural como badeleíta (ZrO_2) que consiste num minério que se cristaliza no sistema monoclinico, e em outras regiões como África do Sul é encontrado como zircão, silicato de zircônio ($ZrSiO_4$), que consiste num minério pertencente ao grupo dos nesossilicatos que se cristaliza no sistema tetragonal (STEVEN, 1986).

A zircônia caracteriza-se por ser um material polimórfico representado por três fases cristalinas distintas tais como monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica apresenta-se na temperatura ambiente e até é aproximadamente $1170^{\circ}C$ onde ocorre uma transição de fase para tetragonal e em aproximadamente $2370^{\circ}C$ há uma transição de fase para cúbica (STEVEN, 1986), conforme ilustrado na Figura 2.6. As fases tetragonal e cúbica são consideradas termodinamicamente metaestáveis, podendo ser estabilizadas em temperatura ambiente com adição de outros óxidos como MgO, CaO, CeO_2 ou Y_2O_3 (FOSTER et al, 2001).

Figura 2.6 - Representação esquemática da estrutura cristalina da zircônia polimórfica sob pressão atmosférica.



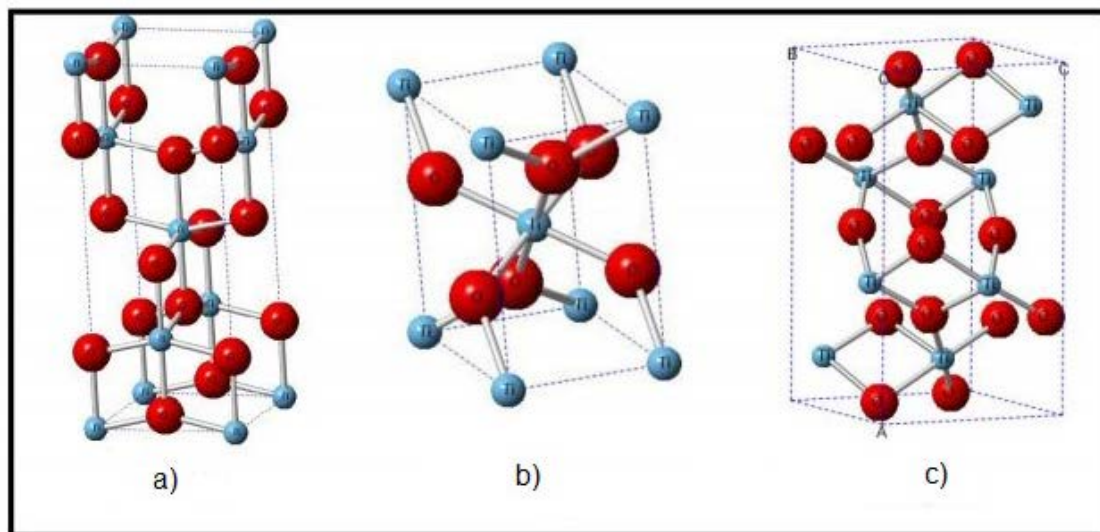
Fonte: Birrer (2009).

2.3 Titânia

A titânia, TiO_2 é considerada uma cerâmica avançada por suas excelentes características como estabilidade óptica, química, elevado índice de refração, elevada constante dielétrica e ótima eficiência de dispersão (GUPTA; TRIPATHI, 2011). Essas características despertam interesses para confecções de elementos sensores de umidade do ar (YANG; WU, 1991).

O dióxido de titânio caracteriza-se por ser um material polimórfico representado por três fases cristalinas distintas tais como tetragonal (rutilo), tetragonal (anatásio) e ortorrômbica (bronquita). A fase rutilo é considerada termodinamicamente mais estável e as fases metaestáveis como anatásio e bronquita são transformadas em temperaturas superiores a 800°C (SHON et al., 2011)

Figura 2.7 - Representação esquemática da estrutura cristalina da titânia polimórfica: a) anatásio; b) rutilo e c) broquita.



Fonte: Dambournet et al. (2010).

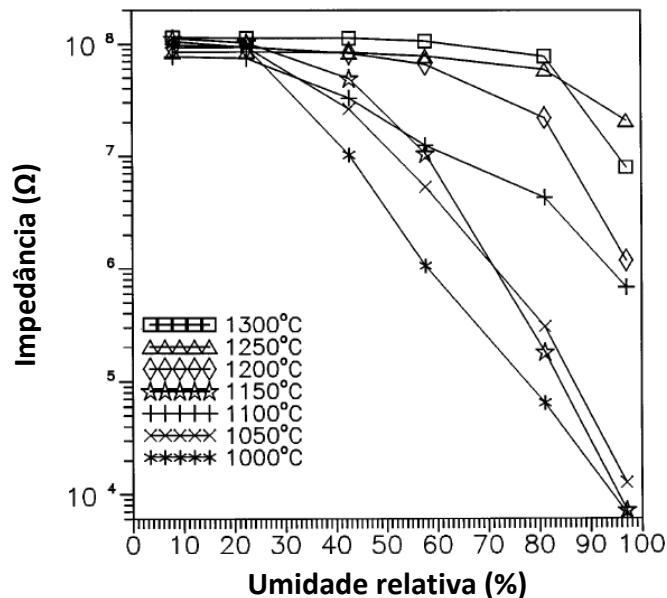
2.4 Composto zircônia e titânia

O composto cerâmico de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ tem sido considerado um bom material sensível ao catalisador e a umidade relativa do ar devido suas propriedades de detecção de umidade em temperatura ambiente (YANG; WU, 1991), (JAIN et al., 1999).

2.4.1 Influência do Li^+ no composto zircônia e titânia

De acordo com os resultados apresentados em literatura o composto de zircônia e titânia dopado com Li^+ aumentam a sensibilidade do elemento sensor em baixas umidade de ar. A Figura 2.8 apresenta o comportamento de elementos sensores de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ dopado com lítio, onde os valores de impedância diminuem significativamente em umidades relativas a partir de 20 % UR na temperatura de 25°C , em elementos sensores de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (JAIN et al., 1999).

Figura 2.8 - Comportamento da variação da impedância em função da umidade relativa do ar em 25°C, para elementos sensores cerâmicos dopados com 5 mol % de Li⁺ e sinterizados em várias temperaturas, por 2 horas.



Fonte: Jain et al. (1999).

2.5 Processamento das cerâmicas

O processamento dos compostos cerâmicos e o controle dos parâmetros dos mesmos são fundamentais para obtenção dos elementos sensores de cerâmica porosa (RING, 1996; REED, 1995; CARTER et al, 2007; RAHAMAN,1995; CHIANG et al.,1995).

2.5.1 Método de mistura dos pós precursores

A mistura dos pós precursores é uma etapa fundamental no processamento do composto cerâmico poroso. O método escolhido determina a homogeneidade da dispersão dos pós na microestrutura que está ligada diretamente nas propriedades de detecção de umidade.

O processo de mistura se orienta basicamente pelo processo de moagem realizados em moinho de bolas rotatório (RING, 1996; GERMAN, 2008; BRISTOT, 1996). Para uma melhor eficiência no processo de moagem dos pós, a quantidade de bolas deve preencher de 35 a 55 % do volume útil do jarro. Deste modo quantidade do meio de moagem a ser colocada no moinho pode ser calculada pela Equação 2.4 (GERMAN, 2008; BRISTOT, 1996):

$$Q = \frac{Vu \cdot d \cdot p \cdot 0,60}{100} \quad (2.4)$$

Onde:

Q = quantidade do meio de moagem (g);

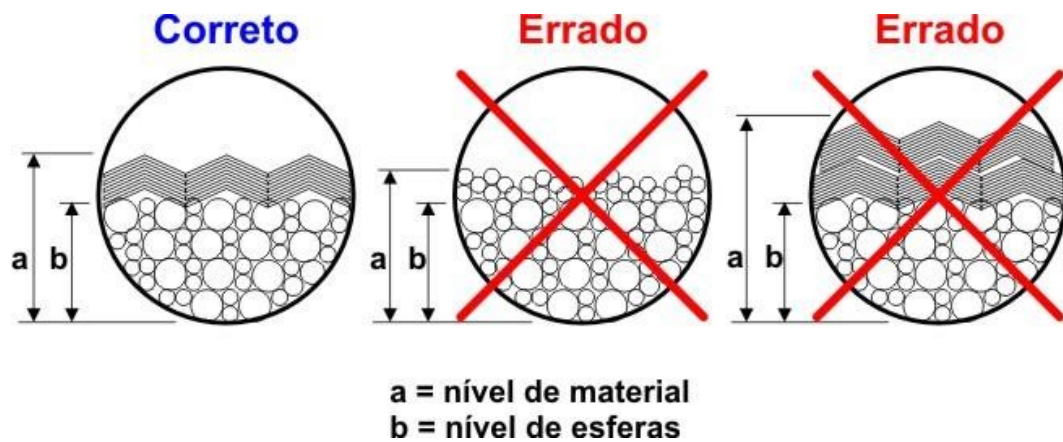
Vu = volume útil do moinho (cm³);

d = densidade do meio de moagem (g/cm³) e

p = porcentagem de ocupação aparente do meio de moagem (%).

Para o processo de mistura, a quantidade do meio deve ser inferior ao valor de Q calculado pela Equação 2.4, para garantir a mistura dos pós e não a cominuição dos mesmos. Para obter uma eficiência no processo de mistura não existe regras e sim boas práticas, como por exemplo as bolas devem estar submersas a barbotina formada pelo meio líquido e sólidos, pois com presença de bolas fora da barbotina podem ocorrer desgaste desnecessário, haver possíveis alterações na morfologia das partículas e interferir na capacidade de desaglomeração do sistema (NONO, 2016). Na literatura é indicado que o 25% do volume útil do jarro deve estar livre (BRISTOT, 1996). A Figura 2.9 apresenta boas práticas de preencher o jarro de moagem podendo ser aproveitadas para sistema de mistura.

Figura 2.9 - Boas práticas de preenchimento do jarro..



Fonte: Bristot (1996).

2.5.1.1 Velocidade crítica de mistura

O parâmetro da velocidade crítica de mistura é obtido a partir do valor da velocidade crítica de moagem. Para se obter uma mistura eficiente sem alterações nos tamanhos e na morfologia das partículas dos pós, deve-se admitir um valor de rotação do jarro de mistura ligeiramente menor a rotação utilizada para moagem (NONO, 2016). A velocidade crítica de moagem é calculada em função do diâmetro interno do jarro e do diâmetro médio das bolas usadas como meio de moagem, conforme a Equação 2.5, proposta por BRISTOT (1996).

$$Vc = \frac{42,3}{(D - d)^{0,5}} \quad (2.5)$$

Onde:

D = diâmetro interno do jarro (cm);

d = diâmetro médio das bolas (cm) e

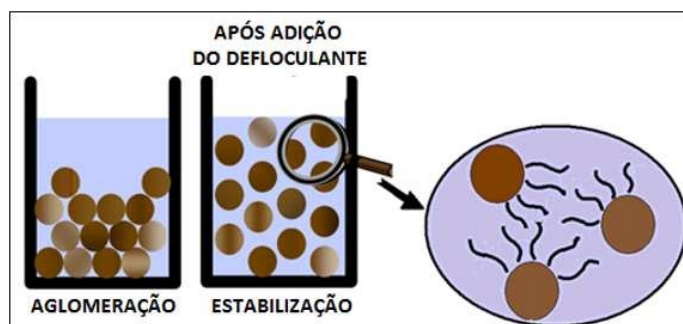
Vc = velocidade crítica (rpm).

2.5.1.2 Suspensão coloidal

A etapa de mistura dos pós cerâmicos pode ocorrer via suspensão coloidal que consiste na dispersão de partículas de dimensão linear entre 1nm a 10 μ m por meio líquido conhecido como dispersante (BERG, 2010). Porém, o grande desafio dos ceramistas é manter as partículas dispersas por um tempo suficiente para finalização do processo garantindo uma microestrutura homogênea com o mínimo possível de aglomerados para não prejudicar na eficiência do material onde for aplicado, por exemplo em elementos sensores, esses defeitos podem aprisionar moléculas de água em seu interior. O processo de aglomeração entre as partículas ocorre em função de suas cargas que por atuação da força de Van der Waals as mesmas são atraídas (CHOU, 1999; ORTEGA, 1997).

Para aumentar a eficiência da suspensão coloidal é necessário fazer o uso de um aditivo químico, conhecido como defloculante ou dispersante. O defloculante tem a função de estabilizar a suspensão, alterando as cargas superficiais das partículas e aumentando a repulsão entre elas (OLIVEIRA, 2000), conforme ilustrado na Figura 2.10. Recentemente, o Grupo TECAMB (LABAS/CTE/INPE) propôs um método de defloculação de partículas dos pós de alumina e zircônia, com o uso do defloculante PABA (ácido 4-Aminobenzóico) (NONO, 2016). Neste trabalho, baseado na pesquisa de literaturas (NONO, 2016; RAO et al., 2007; ESMAEILZADEH et al., 2014) e em experimentos feitos no laboratório (LABAS/CTE/INPE), foi selecionado o defloculante DOLAPIX CE 64 (polieletrólito).

Figura 2.10 - Representação esquemática de uma suspensão estabilizada.

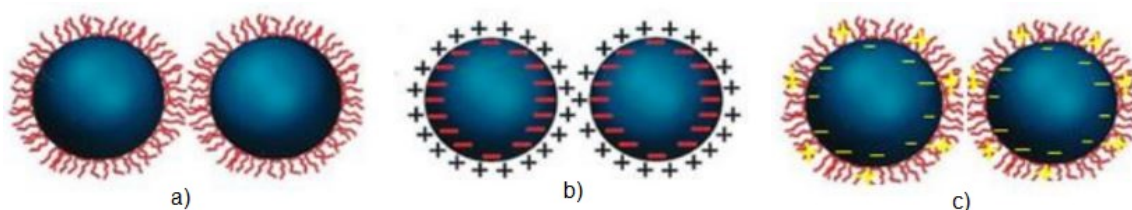


Fonte: Adaptada de “Dispersing Process” (2019).

2.5.1.2.1 Mecanismos de estabilização das partículas

O tipo de defloculante é uma variável que interfere na desaglomeração das suspensões dos pós cerâmicos, pois existem três tipos de mecanismos de estabilização de partículas na suspensão coloidal, podendo ser estérico, eletrostático e eletroestérico que é a combinação entre os dois primeiros mecanismos, conforme representado na Figura 2.11. O mecanismo estérico consiste na adsorção de aditivos poliméricos na superfície das partículas, formando uma camada protetora ao seu redor. O mecanismo eletrostático consiste em gerar uma carga na superfície das partículas, formando uma nuvem de íons ao redor das partículas, conhecida como dupla camada elétrica, causando a repulsão entre elas. Já o mecanismo eletroestérico consiste na adsorção de polieletrólitos, formando uma barreira eletrostática com efeito estérico (OLIVEIRA, 2000).

Figura 2.11 - Mecanismo de estabilização: a) estérico; b) eletrostático e c) eletroestérico.

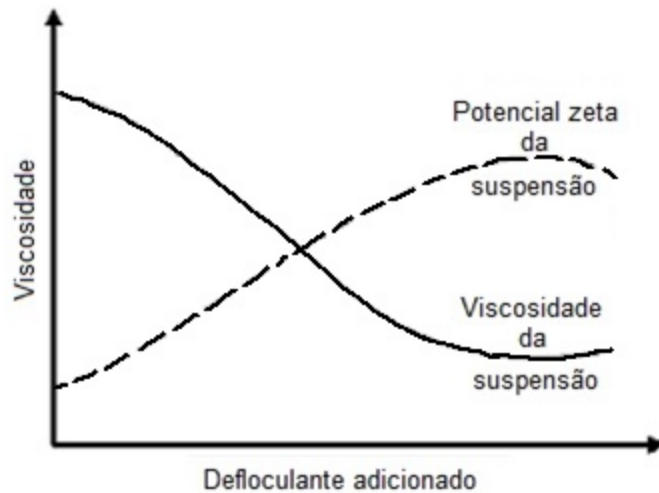


Fonte: Adaptada de Abreu (2011).

2.5.1.2.2 Curvas de defloculação e potencial zeta

A adição de defloculante deve ser controlada, ou seja, existe uma quantidade ideal, pois o excesso pode promover a flocculação das partículas. Portanto, dentre as técnicas de avaliação de estabilidade das partículas na suspensão coloidal, neste trabalho, foram selecionadas as técnicas de viscosidade para avaliar a presença de aglomerados e de potencial zeta para avaliar a força de repulsão entre as partículas. A Figura 2.12 representa o efeito da adição de defloculante na suspensão sobre a viscosidade e potencial zeta.

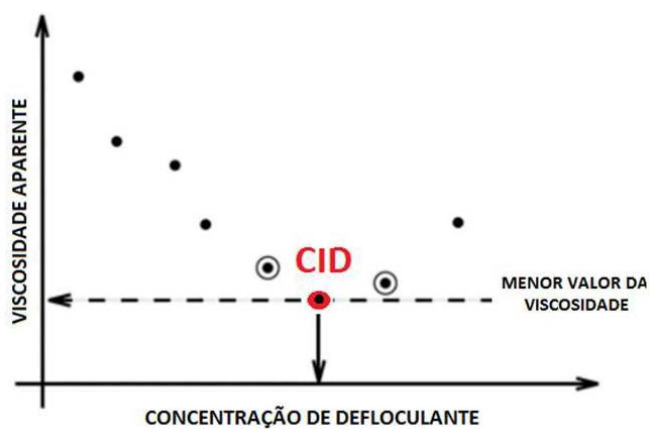
Figura 2.12 - Efeito da adição de defloculante sobre a viscosidade e potencial zeta.



Fonte: Adaptada de Gomes (1988).

Os parâmetros de viscosidade permitem a construção das curvas de deflocação em relação a quantidade de defloculante adicionado na suspensão. Através da curva de deflocação é determinada a menor quantidade de defloculante necessária para estabilização das partículas que por consequência obtém-se o valor mínimo da viscosidade aparente da suspensão (GOMES et al., 2005). A Figura 2.13 mostra uma representação de uma curva de deflocação, onde no eixo da abscissa são inseridos a concentração de defloculante em relação a massa de pó cerâmico (%) e no eixo da ordenada o valor da viscosidade (cP) da suspensão.

Figura 2.13 - Representação de uma curva de deflocação.



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

Já a técnica de potencial zeta corresponde ao potencial elétrico no plano hidrodinâmico de cisalhamento que está numa determinada distância da superfície das partículas. O potencial elétrico permite a interação entre as partículas que depende da carga da superfície da partícula, da carga do defloculante e da força iônica do meio líquido. O plano hidrodinâmico de cisalhamento corresponde ao plano que separa a parte dos íons que se movem em direções opostas através dos fenômenos físicos como a eletroforese e a eletrosmose (CASTRO et al., 2004; JHONSON et al., 2000).

O valor do potencial elétrico na superfície é estimado pela medida de potencial zeta que é realizada através da mobilidade eletroforética. A medição é feita pela introdução de uma pequena amostra de uma suspensão coloidal diluída em uma cuba com dois eletrodos e é aplicado um potencial elétrico à suspensão. E conforme apresentado na Figura 2.12, quanto mais dispersas estiverem as partículas maior será o valor de potencial zeta, podendo ser de carga positiva ou negativa isso dependerá do ponto inicial da carga, ou seja, a força de repulsão entre as partículas supera a tendência natural à aglomeração.

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

Os objetivos deste trabalho foram: i) de aumentar a reprodutibilidade dos valores de capacitância dos elementos sensores capacitivos, em umidades relativas (UR) inferiores a 95 %, adotando a mistura de pós defloculados (NONO, 2016) e ii) aumentar os valores de capacitância na faixa de 35 a 55 % de umidade relativa pela adição de Li^+ (JAIN et al.,1999). Desta forma, para atingir os objetivos e compará-los foram confeccionados dois elementos sensores capacitivos, um composto de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ e outro composto de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ dopado com Li^+ .

Os materiais e o procedimento experimental foram selecionados baseados na experiência adquirida pelo Grupo de Pesquisa em Micro e Nanotecnologias Espaciais e Ambientais em Cerâmicas – TECAMB, que tem investigado elementos sensores cerâmicos porosos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ com excelentes resultados (PIRES, 2011; SILVA, 2015; OLIVEIRA, 2010). E a adição do dopante Li^+ no composto $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ foi utilizado baseado nos resultados apresentados na literatura (JAIN et al.,1999).

3.1 Materiais

3.1.1 Pós precursores e dispersantes

Os materiais que foram utilizados neste trabalho são:

- ✓ Zircônia Monoclínica nanoparticulada, do tipo Nano-zirconic powder ZS-1, Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd., China;
- ✓ Titânia Rutilo submicro, Kronos Incorporated, Estados Unidos;
- ✓ Água destilada e deionizada, doada pelo grupo Labemac (LABAS/CTE/INPE);
- ✓ Defloculante, marca DOLAPIX CE 64, fabricado pela Zschimmer and Schwarz GmbH, Alemanha, doado pela empresa filial de São Leopoldo-RS Brasil;

- ✓ Perclorato de Lítio - LiClO_4 , fabricado pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda, doado pelo grupo Labemac (LABAS/CTE/INPE);

3.1.1.1 Descrição da zircônia monoclinica

A zircônia na fase monoclinica utilizada na confecção dos elementos sensores é pó cerâmico comercial produzida pela empresa Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd. (China) (do tipo *Nano-zirconic powder ZS-1*). Na Tabela 3.1 apresenta a composição química e na Tabela 3.2 apresentam as características físicas.

Tabela 3.1 – Composição química do pó nanoparticulado de zircônia comercial

COMPONENTES	Zr(Hf)O ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	CaO
QUANTIDADE (% em peso)	99,9	≤ 0,003	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001

Os dados da tabela foram retirados da etiqueta do produto.

Fonte: Pires (2011).

Tabela 3.2 – Dados característicos do pó de zircônia nanoparticulado comercial

PARÂMETRO	VALORES
Tamanho médio de partículas (nm)	50
Densidade (g/cm ³)	5,68
S _{BET} (m ² /g)	> 45
Estrutura cristalina	monoclinica

Fonte: Pires (2011).

3.1.1.2 Descrição da titânia rutilo

A titânia na fase rutilo utilizada na confecção dos elementos sensores cerâmicos é pó cerâmico comercial produzido 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 rutilo.

Tabela 3.3 – Características químicas e físicas do pó de titânia utilizado.

MATERIAL	PUREZA QUÍMICA (% em peso)	TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA (nm)	DENSIDADE (g/cm ³)
TiO ₂ rutilo	99,60	700	4,10

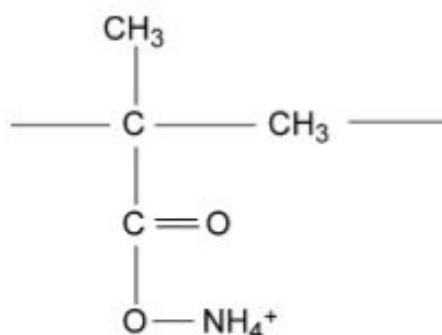
Os dados da tabela foram retirados da etiqueta do produto.

Fonte: Pires (2011).

3.1.1.3 Descrição do defloculante - Dolapix CE 64

O Dolapix CE 64 é um defloculante polieletrólito à bas e de ácido carbônico e livre de ál cali, fabricado pela empresa Zschimmer and Schwarz GmbH da Alemanha. Esse defloculante já foi usado para dispersar partículas de pó zircônia (RAO et al., 2007) e titânia (ESMAEILZADEH et al., 2014). A estrutura molecular é apresentada na Figura 3.1 e na Tabela 3.4 estão listadas as caraterísticas do defloculante.

Figura 3.1 - Estrutura molecular do defloculante - Dolapix CE 64.



Fonte: Rao et al. (2007).

Tabela 3.4 - Características do defloculante - Dolapix CE 64.

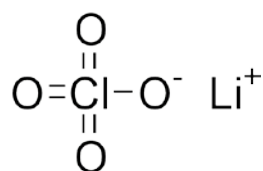
Aparência	líquido amarelado
Matéria ativa	65% aprox.
Densidade (20°C)	1,2 g/cm ³ aprox.
pH	7 aprox.
Peso molecular	320 g/mol

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

3.1.1.4 Descrição do perclorato de lítio (LiClO₄)

Perclorato de lítio consiste num sal cristalino branco e altamente solúvel em muitos solventes. O composto químico LiClO₄ conforme apresentado na Figura 3.2 pode ser encontrado tanto na forma anidro (LiClO₄) quanto na forma trihidratada (LiClO₄.3H₂O) (WIKIPÉDIA, 2019). A Tabela 3.5 apresentam suas principais características (LIDE, 2005).

Figura 3.2 - Estrutura Molecular do Perclorato de Lítio.



Fonte: Wikipédia (2019).

Tabela 3.5 - Propriedades químicas e físicas do perclorato de lítio anidro -
LiClO₄.

Fórmula molecular	LiClO₄
Massa molar	106,39 g/mol
Aparência	cristais brancos
Densidade	2,43 g/cm ³ , sólido
Ponto de fusão	236 °C
Ponto de ebulição	430 °C
Solubilidade em água quente (50 °C)	150 g/100 ml

Fonte: Lide (2005).

3.1.2 Equipamentos

Os equipamentos que foram utilizados neste trabalho são:

- ✓ Balança analítica com precisão de 10⁻⁴ g, marca BEL, modelo MARK 210A (LABAS/CTE/INPE);
- ✓ Viscosímetro da marca Brookfield, modelo LV D-II + PRO (LABAS/CTE/INPE);
- ✓ Agitador Magnético, marca Warmnest, modelo HJ-3 (LABAS/CTE/INPE);
- ✓ Potencial Zeta, marca Beckman Coullter, modelo Delsa Nano C (NAPCEM/UNIFESP);
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução, marca TESCAN, modelo MIRA 3 (LABAS/CTE/INPE);
- ✓ B.E.T (Analisador de área superficial marca Quantachrome, modelo Nova 2200e (LabCat/UNIVAP);

- ✓ Porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome, modelo Autoscan-33 (LCP/CTE/INPE);
- ✓ Difratorômetro da marca PANalytical, modelo Xpert Pro (LABAS/CTE/INPE);
- ✓ Moinho de bolas rotatório CFW 08 (LABAS/CTE/INPE);
- ✓ Estufa digital, marca Solid Steel, modelo SSD-150L (LABAS/CTE/INPE)
- ✓ Peneiras de 100 mesh, com 150 µm de abertura de malha, marca Granutest (LABAS/CTE/INPE);
- ✓ Prensa uniaxial e unidirecional hidráulica Tecnal TE-098 (LABAS/CTE/INPE)
- ✓ Forno com controlador EUROTHERM, marca Carbolite, modelo HTF 1800 – 18/8 (LABAS/CTE/INPE)
- ✓ Paquímetro digital ZAAS Precision, Digital Caliper (LABAS/CTE/INPE)
- ✓ Câmara de testes climáticos com controle de umidade e temperatura, marca Weiss, modelo WKL 100/70 (LABAS/CTE/INPE)
- ✓ Ponte RLC Philips PM6304 (LABAS/CTE/INPE)

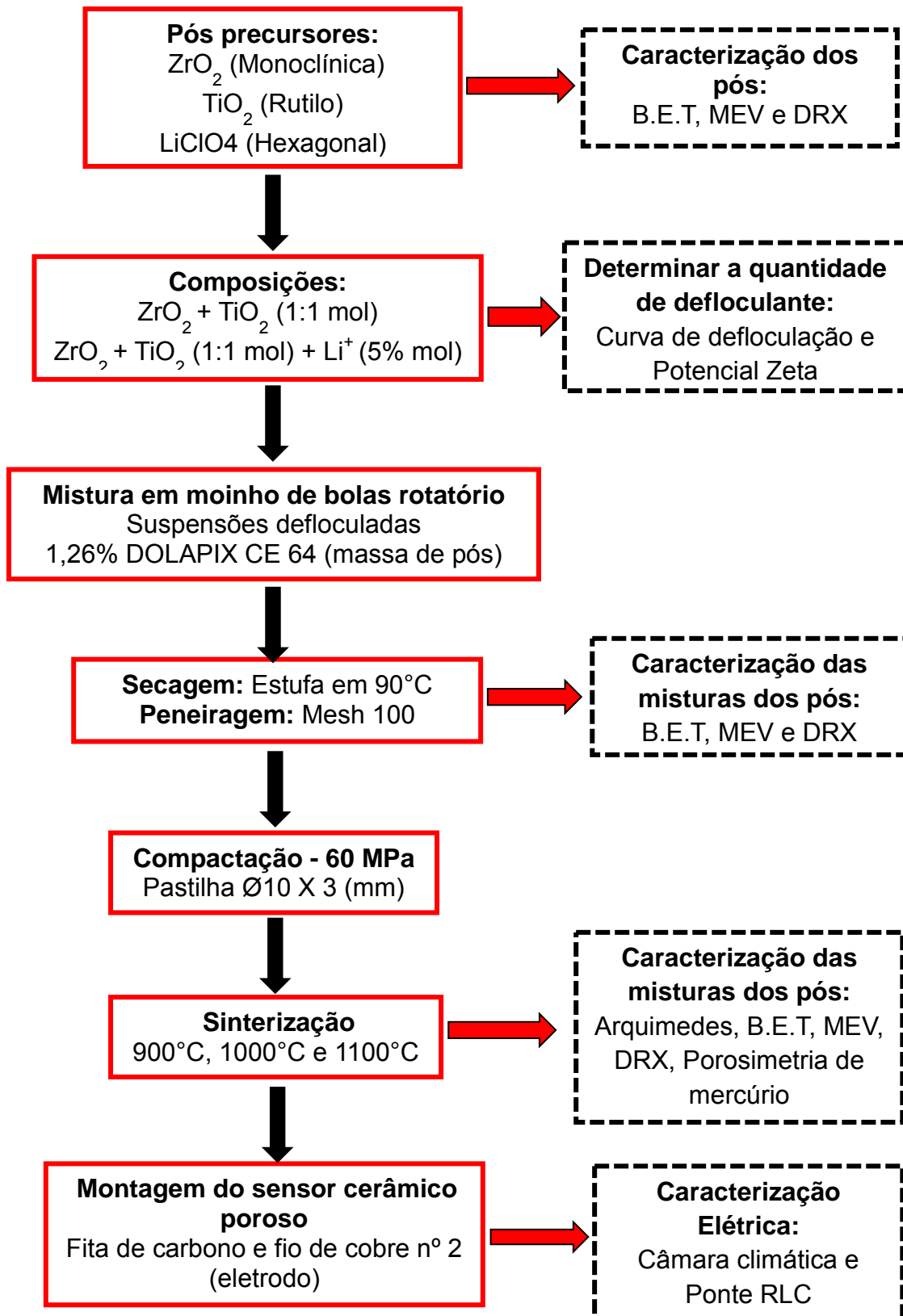
3.2 Procedimento experimental

Os pós comerciais de ZrO_2 e de TiO_2 foram misturados na proporção de 1:1 (em em mol) em moinho de bolas rotatório, utilizando bolas de zircônia com 6 mm de diâmetro por 24 h, em suspensão em água destilada e deionizada com o defloculante Dolapix CE 64, com relação de bolas / pó de 4:1 em massa. Este procedimento de mistura desenvolvido por (Nono, 2016), com o objetivo de aumentar o estado de desaglomeração e garantir a mistura homogênea dos pós. Foram preparados 2 tipos de misturas: i) ZrO_2 e de TiO_2 (1:1 em mol %) e ii) ZrO_2 e de TiO_2 (1:1 em mol %) com adição de 5 mol % de Li^+ (na forma do sal perclorato de lítio – $LiClO_4$). As misturas obtidas foram secas em estufa em 90°C por 12 h. As misturas dos pós secos foram compactadas no formato de pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro e 3 mm de altura, por prensagem

uniaxial e uni direcional com pressão de 60 MPa. Os compactados foram sinterizados em temperaturas de 900, 1000 e 1100°C, ao ar durante 2h com taxa de aquecimento constante de 10°C/min.

Na Figura 3.3 é apresentado o fluxograma experimental do processo de obtenção dos sensores cerâmicos porosos:

Figura 3.3 - Fluxograma experimental do processo de obtenção dos sensores cerâmicos porosos.



Fonte: Produção da Autora.

3.2.1 Caracterização dos pós precursores

- Análise das fases cristalinas (DRX);
- Análise morfológica das partículas (MEV) e
- Determinação da área superficial específica (BET).

3.2.1.1 Análise das fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas, presentes nos pós precursores comerciais, foi realizada pela técnica de difração de raios X. Os parâmetros utilizados na análise foram:

- Radiação de CuK de comprimento igual a 1,54439 Å;
- Intervalo de 2θ entre 10° a 80° ;
- Varredura com passo angular de $0,05^\circ$;
- Malha de $10''$ e
- Fenda $1''$.

Os valores dos ângulos de 2θ e as intensidades relativas dos picos apresentados nos difratogramas de raios X foram analisadas e comparadas com as fichas do JCPDS para as identificações das fases cristalinas presentes no material das amostras.

3.2.1.2 Análise morfológica das partículas

As imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) por elétrons secundários (SE) foram utilizadas para a observação da morfologia das partículas analisando a forma e o tamanho de aglomerados e/ou agregados de partículas.

3.2.1.3 Determinação da área superficial específica

A área superficial específica das partículas dos pós precursores foi realizada pelo método de BET que consiste na adsorção de moléculas de nitrogênio no estado gasoso na temperatura de N₂ líquido. As amostras foram preparadas com tratamento térmico de 200°C por 2 horas sob vácuo, para a remoção das moléculas de água para a realização das análises.

3.2.2 Estudo das deflocações dos pós precursores e das misturas dos pós

- Curvas de deflocação e potencial zeta.

3.2.2.1 Curvas de deflocação

As suspensões dos pós de zircônia, de titânia e da mistura ZrO₂+TiO₂ (1:1 mol) foram preparadas com o uso de água destilada e deionizada como fase líquida na proporção de 50% de massa de sólido em relação à massa de líquido. Para a preparação das amostras de suspensão foi utilizado béquer de 30ml e agitado no agitador magnético por 20 min. As três curvas de viscosidade x quantidade de defloculante (DOLAPIX CE 64) foram obtidas em um viscosímetro utilizando o spindle SCA-18 e velocidade de rotação de 0,3 rpm e cada ponto da curva refere-se a uma amostra de suspensão com aumento na dosagem de defloculante em gota a gota. A leitura da viscosidade foi obtida a cada 1 min. As análises dessas curvas permitiram obter as quantidades mínimas de defloculante para suspensão dos pós.

3.2.2.2 Curvas de potencial zeta

Para construção das curvas de potencial zeta dos pós precursores, foram feitas as medidas de potencial zeta das suspensões dos pós de zircônia e titânia, as mesmas preparadas para curva de deflocação conforme descrito no item 3.2.2.1. Por restrições do equipamento, as suspensões tiveram que ser

diluídas em água destilada e deionizada com aproximadamente meia gota da suspensão em 4 ml de água, pois as mesmas estavam concentradas para as medições. As medidas foram feitas em replicatas e a análise foi baseada na média do potencial zeta de cada suspensão em relação à quantidade de defloculante.

3.2.3 Processamento da mistura dos pós ZrO_2+TiO_2

Para o procedimento de desaglomeração e mistura dos pós de zircônia e titânia na proporção de 1:1 em mol, foram utilizados o moinho de bolas rotatório e o jarro de *nylon* de 500ml de volume. O processo de mistura e defloculação dos pós cerâmicos foi feito por 12 horas, com bolas de zircônia tetragonal de 6 mm de diâmetro médio. A quantidade de defloculante adicionada na suspensão foi definida a partir das técnicas da curva de defloculação e potencial zeta conforme descrito nos itens 3.2.2 e 3.2.3. Os parâmetros de preenchimento do jarro utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 3.6, e os detalhes dos cálculos no Apêndice A.

Tabela 3.6 - Parâmetros de processo para mistura e defloculação dos pós de zircônia e titânia como recebido.

PARÂMETRO	VALOR
Volume total ocupado no interior do jarro (%)	75
Relação (volume de sólidos/volume de líquido)	1:13
Relação (massa bolas / massa pó)	4:1
Quantidade de DOLAPIX CE 64 (% em massa total dos pós cerâmicos)	1,26

Líquido: água destilada e deionizada
Fonte: Adaptada de Nono (2016).

3.2.4 Processamento da mistura dos pós $ZrO_2+ TiO_2 + LiClO_4$

Os parâmetros utilizados para a obtenção da mistura e desaglomeração dos pós cerâmicos foram os mesmos conforme descrito no item 3.2.4, porém

com adição do perclorato de lítio. Foi adicionado na suspensão 5,26 g de LiClO_4 diluído em 15 ml de água destilada e deionizada em 50°C por 10 min., o valor da massa foi calculado a partir do princípio da obtenção final de 5% em mol de Li^+ no composto do elemento sensor cerâmico poroso.

3.2.5 Secagem e peneiragem

Após a execução dos processamentos descritos nos itens 3.2.4 e 3.2.5, os pós foram secos em estufa na temperatura de 90°C por 12h e desaglomerados em um almofariz e posteriormente peneirado na peneira com espaçamento de trama de $150\ \mu\text{m}$ e mesh 100.

3.2.6 Caracterização das misturas dos pós

- Análise das fases cristalinas (DRX);
- Análise morfológica das partículas dos pós e misturas (MEV) e
- Determinação da área superficial específica (BET).

As técnicas aplicadas para caracterização das misturas dos pós foram as mesmas utilizadas para os pós precursores descritas nos itens 3.2.1.1, 3.2.1.2 e 3.2.1.3.

3.2.7 Compactação e sinterização

Após a secagem das misturas dos pós, foram compactadas 10 amostras para cada composição e temperatura de sinterização. A mistura de pós de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-LiClO}_4$ foram conformadas na forma de pastilhas cilíndricas ($\text{Ø}10 \times 3\text{mm}$) por prensagem uniaxial e unidirecional a frio em matriz de aço-ferramenta com auxílio de uso de estearina para reduzir o atrito. A pressão aplicada foi de 60 Mpa, sendo que primeiramente foi aplicado um pré-carga de 70% sobre a carga total e posteriormente a carga total permaneceu por 1 min pressionando a amostra. Após a compactação as amostras foram sinterizadas em temperaturas de 900°C , 1000°C e 1100°C ao ar com patamar

de 2h e taxa de aquecimento constante de 10°C/min. A taxa de resfriamento obedeceu a inércia do forno.

3.2.8 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

- Análise das fases cristalinas (DRX);
- Análise das microestruturas (MEV);
- Retração linear e densidade relativa;
- Determinação da área da superfície específica (B.E.T.) e
- Porosimetria por injeção de mercúrio.

3.2.8.1 Análise das fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas, presentes nas amostras sinterizadas em cada faixa de Ts e composição, foi realizada pela técnica de difração de raios X. Os parâmetros utilizados na análise foram:

- Radiação de CuK de comprimento igual a 1,54439 Å;
- Intervalo de 2θ entre 10° a 80°;
- Varredura com passo angular de 0,05°;
- Malha de 5" e
- Fenda 1".

Os valores dos ângulos de 2θ e as intensidades relativas dos picos apresentados nos difratogramas foram analisadas e comparadas com as fichas do JCPDS para as identificações das fases cristalinas presentes no material das amostras.

3.2.8.2 Análises das microestruturas

As análises das microestruturas da superfície de fratura e superfície da cerâmica sinterizada das amostras de composição ZrO_2+TiO_2 (Ts= 900°C,

1000°C e 1100°C) e de ZrO₂+TiO₂ dopado com Li⁺ (Ts= 900°C, 1000°C e 1100°C) foram analisadas utilizando imagens obtidas pelo MEV de alta resolução. As imagens obtidas por elétrons secundários (SE) foram utilizadas para a observação da morfologia das partículas e tamanhos aproximados de poros. Para as análises de distribuição dos compostos cerâmicos foram utilizadas imagens obtidas por elétrons retroespalhados (BSE).

3.2.8.3 Retração linear e densidade relativa

Os parâmetros de retração linear ($\Delta d/d_0$) foram obtidos utilizando os valores das medições do diâmetro das amostras obtidas antes (d_0) e depois (d) da etapa de sinterização da cerâmica (GOMES, 1993; REED,1995). E os parâmetros de densidade relativa foram calculados a partir do valor de densidade aparente obtido pelo método de Arquimedes conforme norma ASTM C- 20-00 (2010) e densidade teórica.

3.2.8.4 Determinação da área superficial específica

A área superficial específica das partículas dos pós precursores foi realizada pelo método de BET que consiste na adsorção de moléculas de nitrogênio no estado gasoso na temperatura de N₂ líquido. As amostras foram preparadas com tratamento térmico de 200°C por 2 horas sob vácuo, para a remoção das moléculas de água para a realização das análises.

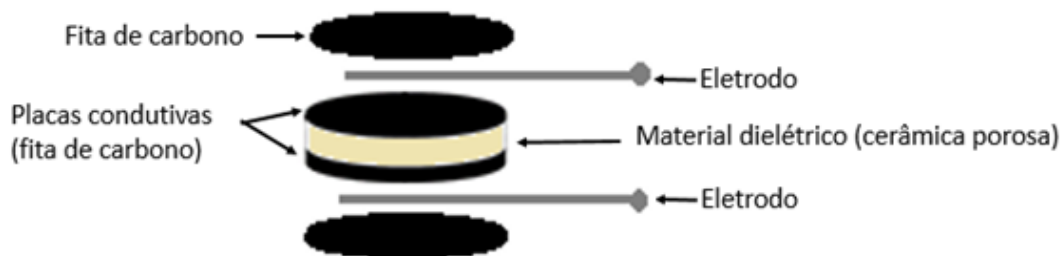
3.2.8.5 Porosimetria por injeção de mercúrio

A construção das curvas de distribuição de tamanhos de poros das amostras sinterizadas também foram obtidas através da técnica de porosimetria por injeção de mercúrio que consiste no preenchimento dos poros com mercúrio sob uma pressão (TEIXEIRA et al., 2001).

3.2.9 Montagem do elemento sensor cerâmico poroso

Na montagem dos elementos sensores, nas superfícies planas do topo e da base das pastilhas cerâmicas foram aplicadas em forma de duas camadas de fita adesiva de carbono com o eletrodo inserido entre as camadas de forma a recobrir as superfícies superior e inferior. O objetivo foi permitir a geração do efeito capacitivo nos elementos sensores. O elemento sensor assim preparado é mostrado esquematicamente na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Desenho esquemático de um elemento sensor capacitivo, como proposto neste trabalho.



Fonte: Mendes (2019).

3.2.10 Caracterização elétrica do elemento sensor cerâmico poroso

Os elementos sensores capacitivos foram colocados na câmara climática conforme apresentado na Figura 3.5, onde foram simulados os parâmetros de temperatura e umidade relativa do ar. E para cada parâmetro de temperatura e umidade relativa do ar foram feitas as medidas dos valores de capacitância através da ponte RLC configurada na frequência 1 kHz acoplado ao computador que através do programa desenvolvido em DOS pelo Grupo TECAMB a leitura de capacitância feita a cada 1s aproximadamente conforme ilustrado nas Figuras 3.6 e 3.7. A câmara climática foi estabilizada em 4 temperaturas sendo elas 25°C, 35°C, 45°C e 55°C e para cada temperatura variou-se a umidade relativa de 35 a 95 %, ou seja, para cada temperatura obteve-se uma curva de comportamento do elemento sensor. Foram testados 3 elementos sensores para cada composição e temperatura de sinterização (T_s) e foram obtidas 100 medidas dos valores de capacitância para obter-se uma

média e desvio padrão dos mesmos. Os dados obtidos permitiram a obtenção das curvas de capacitância \times umidade relativa do ar. Os comportamentos das curvas foram analisados comparativamente considerando composição e temperatura de sinterização dos elementos sensores.

Figura 3.5 - Distribuição dos elementos sensores na câmara climática.



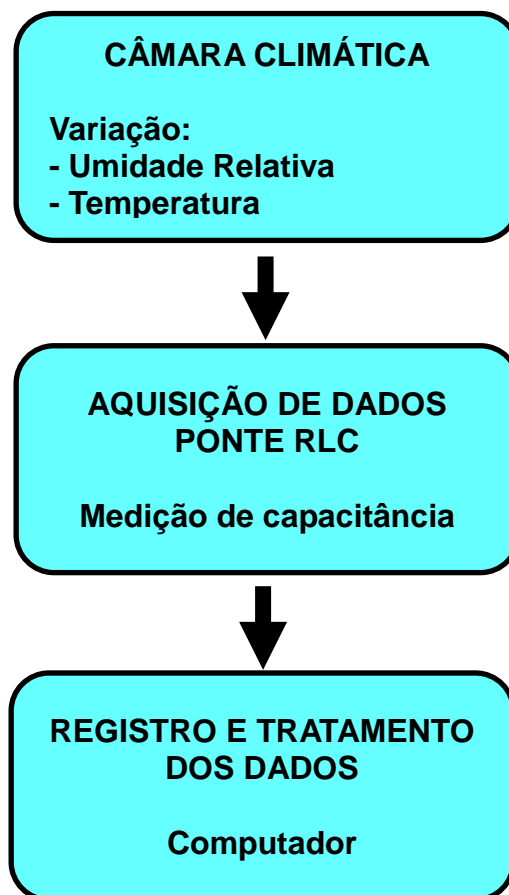
Fonte: Produção da Autora.

Figura 3.6 - Caracterização elétrica dos elementos sensores.



Fonte: Produção da Autora.

Figura 3.7 - Fluxograma esquemático da caracterização do elemento sensor capacitivo.



Fonte: Produção da Autora.

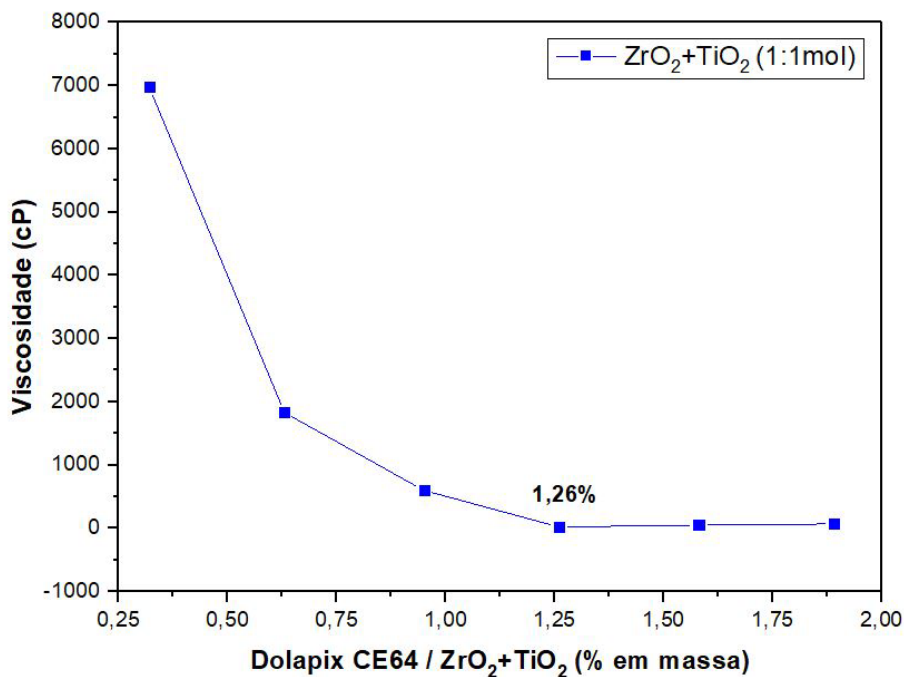
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises das deflocações dos pós precursores e das misturas dos pós

4.1.1 Curvas de deflocação

Na curva de deflocação da mistura dos pós (ZrO_2+TiO_2) na proporção de 1:1 mol em suspensão aquosa com 50% de sólidos em relação à massa do líquido, apresentada na Figura 4.1, observou-se uma maior redução do valor da viscosidade da suspensão com adição 0,65% de defloculante (DOLAPIX CE 64) em relação à massa de sólidos, e a partir desse ponto houve redução dos valores de viscosidade com menos intensidade. Esse resultado demonstrou que a condição de estabilidade das partículas está positiva, ou seja, as forças de repulsão entre as superfícies das partículas já atuaram no sentido de estabilizar as distâncias entre as partículas na suspensão. Porém, a menor viscosidade só foi alcançada com a concentração de 1,26%. E os pontos seguintes apresentaram valores de viscosidade quase constante com uma leve tendência de aumentar.

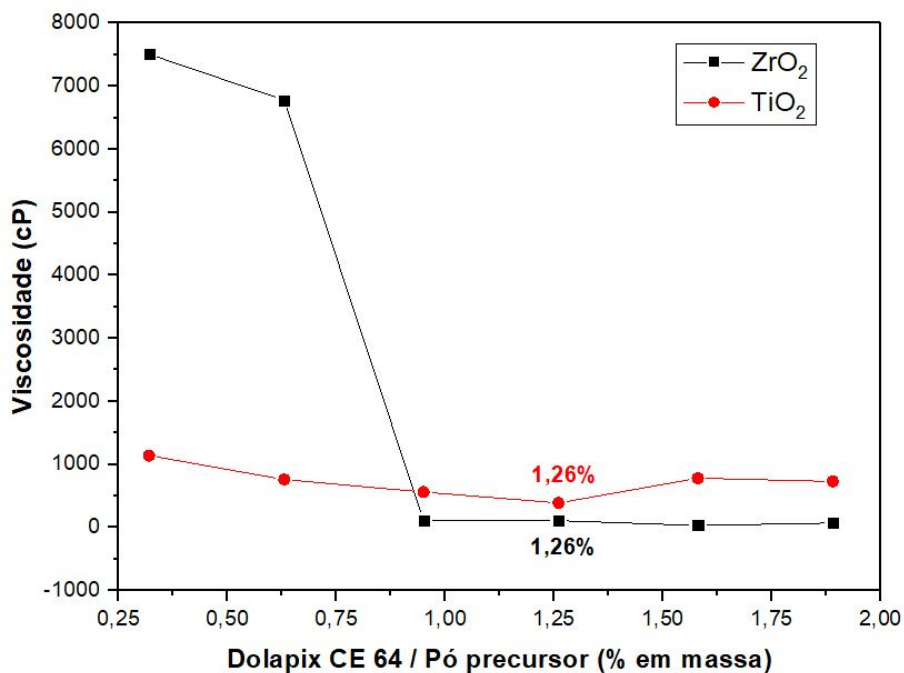
Figura 4.1 - Curva de deflocação da mistura dos pós (ZrO_2+TiO_2).



Fonte: Produção da Autora.

As curvas de defloculação dos pós precursores, apresentada na Figura 4.2, foram construídas para certificarem o comportamento do defloculante nas respectivas suspensões. Observou-se que por diferença de tamanhos das partículas e cargas de superfícies das partículas de cada pó cerâmico, os valores de viscosidade foram nitidamente diferentes, porém seus valores de mínima de viscosidade foi atingido com a mesma quantidade de defloculante.

Figura 4.2 - Curvas de defloculação dos pós precursores (ZrO₂ e TiO₂).



Fonte: Produção da Autora.

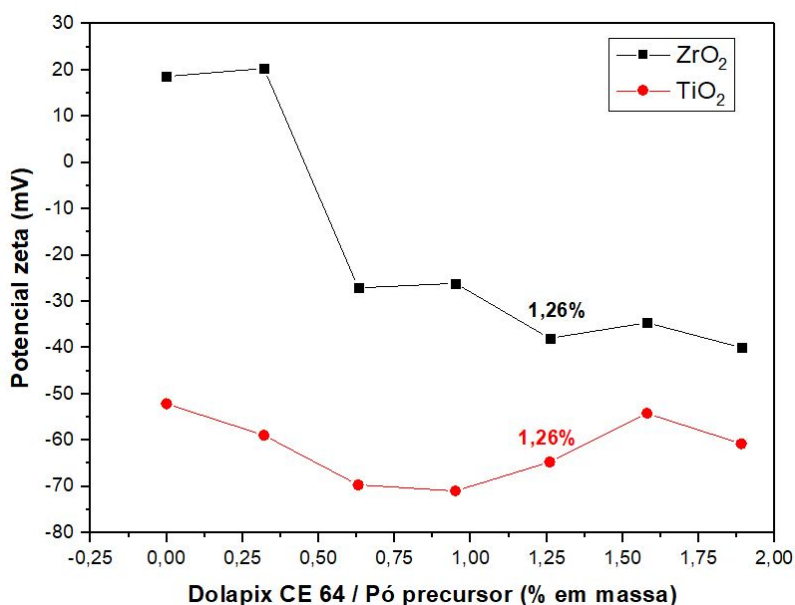
4.1.2 Curvas de potencial zeta

A Figura 4.3 apresenta as curvas de variação de potencial zeta (ζ) em relação a quantidade de defloculante nas suspensões das partículas dos pós de zircônia e de titânia. O comportamento da curva da dispersão das partículas de zircônia apresentou uma transição do valor de potencial zeta de positivo de aproximadamente $\zeta = +19$ mV para negativo por influência da concentração do defloculante, atingindo o valor máximo em aproximadamente $\zeta = -40$ mV. Esse comportamento confirma a teoria que os defloculantes quando adsorvidos na

superfície das partículas modificam a dupla camada elétrica aumentando sua carga superficial negativa e viabilizando a estabilização da suspensão (CASTRO et al., 2004).

O comportamento da curva da dispersão das partículas de titânia, com a adição do defloculante na suspensão aumentou o valor de potencial zeta de aproximadamente $\zeta = -52$ mV para $\zeta = -71$ mV. De acordo com a literatura a interação entre as partículas e o meio líquido da suspensão é dada pela atração eletrostática entre os grupos carregados negativamente do defloculante DOLAPIX CE 64 com as superfícies das partículas da titânia, resultando aumento dos valores negativos de potencial zeta, devida a ionização do agente defloculante na suspensão (ESMAEILZADEH et al., 2014).

Figura 4.3 - Curvas de potencial zeta dos pós precursores (ZrO_2 e TiO_2).



Fonte: Produção da Autora.

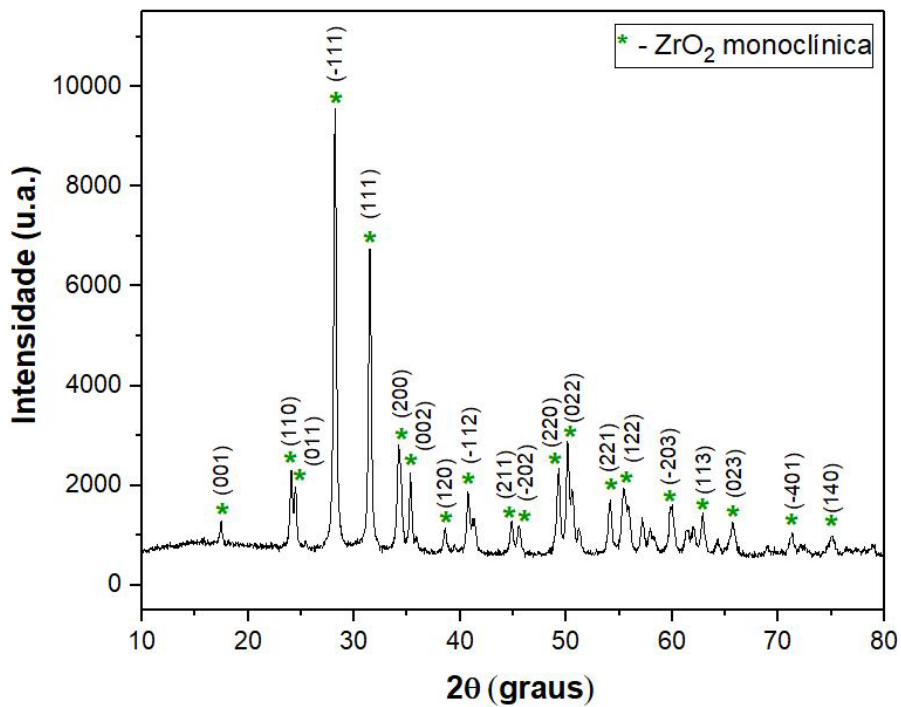
4.2 Caracterização dos pós precursores e das misturas dos pós

4.2.1 Análise das fases cristalinas

Os picos de difração característicos da estrutura cristalina dos pós de ZrO_2 , TiO_2 e $LiClO_4$ foram identificados nos seus respectivos difratogramas de raios X. A Figura 4.4 apresenta o difratograma de raios X do pó de ZrO_2 que foi

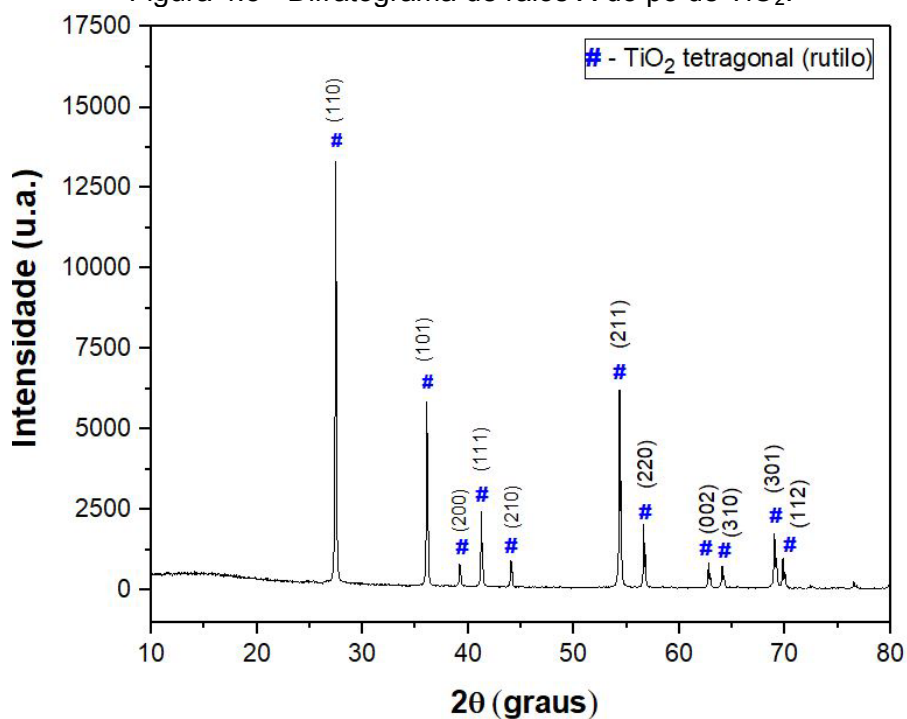
identificado como a fase monoclinica da zircônia, segundo padrão JCPDS de número 00-037-1484. A Figura 4.5 apresenta o difratograma de raios X do pó de TiO_2 que foi identificado como a fase tetragonal da titânia (rutilo), segundo padrão JCPDS de número 00-021-1276. A Figura 4.6 apresenta o difratograma de raios X do pó de LiClO_4 que foi identificado como a fase hexagonal do perclorato de lítio segundo padrão JCPDS de número 01-074-1797.

Figura 4.4 - Difratograma de raios x do pó de ZrO_2 .



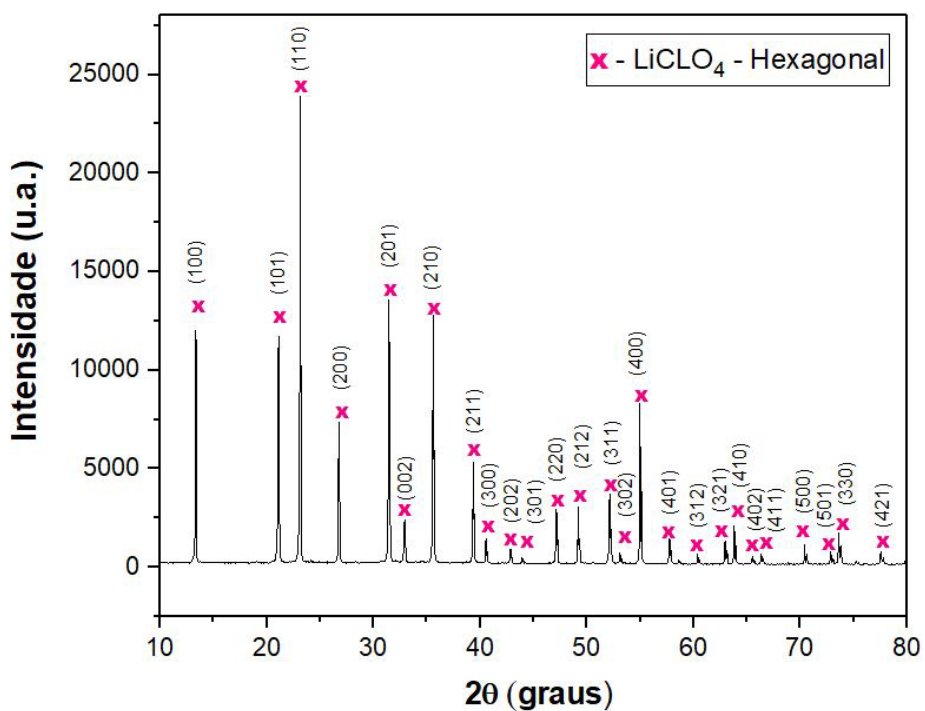
Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.5 - Difratoograma de raios X do pó de TiO_2 .



Fonte: Produção da Autora.

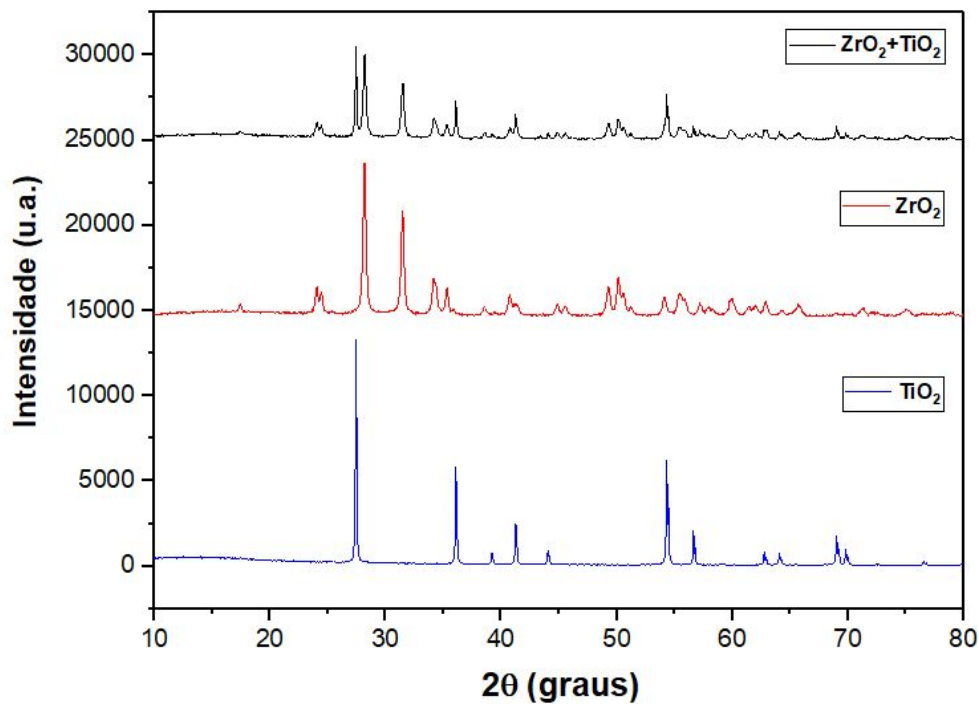
Figura 4.6 - Difratoograma de raios X do pó de LiClO_4 anidro.



Fonte: Produção da Autora.

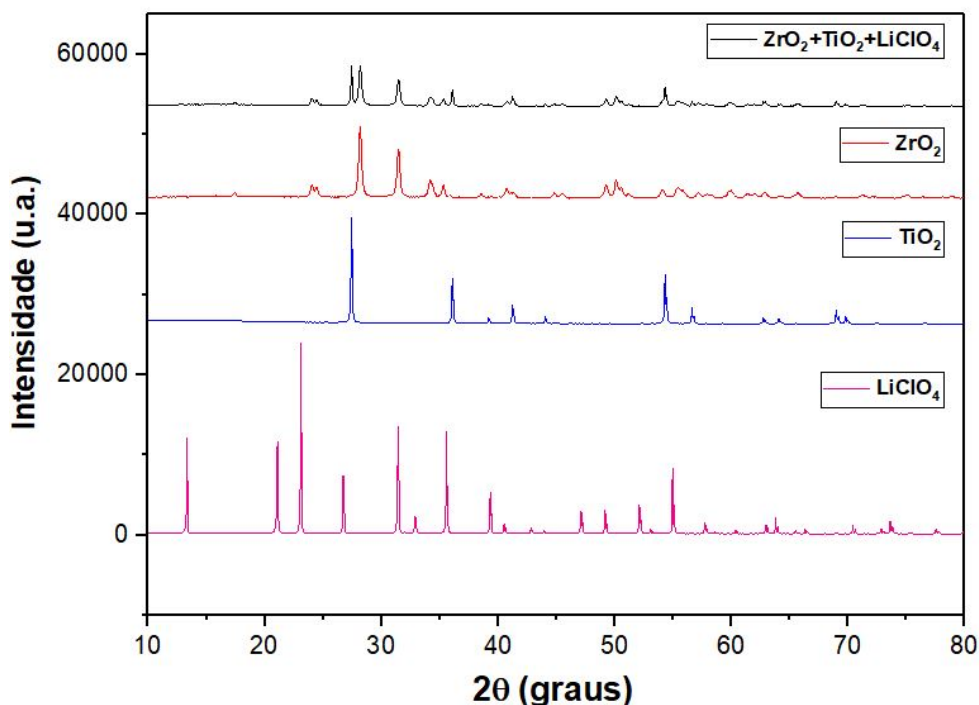
As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam os difratogramas de raios X das misturas dos pós de ZrO_2+TiO_2 e $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ respectivamente. Nos difratogramas foram identificadas somente as presenças dos picos característicos da estrutura cristalina dos pós precursores, conforme as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6. Na Figura 4.8 observou-se os picos característicos do $LiClO_4$ com baixa intensidade relativa, coerente com a pequena quantidade deste composto químico presente na mistura. Estes resultados indicaram que o processo de mistura de suspensão defloculada não promove reações químicas entre os compostos e nem uma contaminação oriunda dos meios de mistura, durante o tratamento térmico de secagem dos pós.

Figura 4.7 - Difratograma de raios X dos pós precursores e da mistura dos pós ZrO_2+TiO_2 .



Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.8 - Difratograma de raios X dos pós precursores e da mistura dos pós $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$.

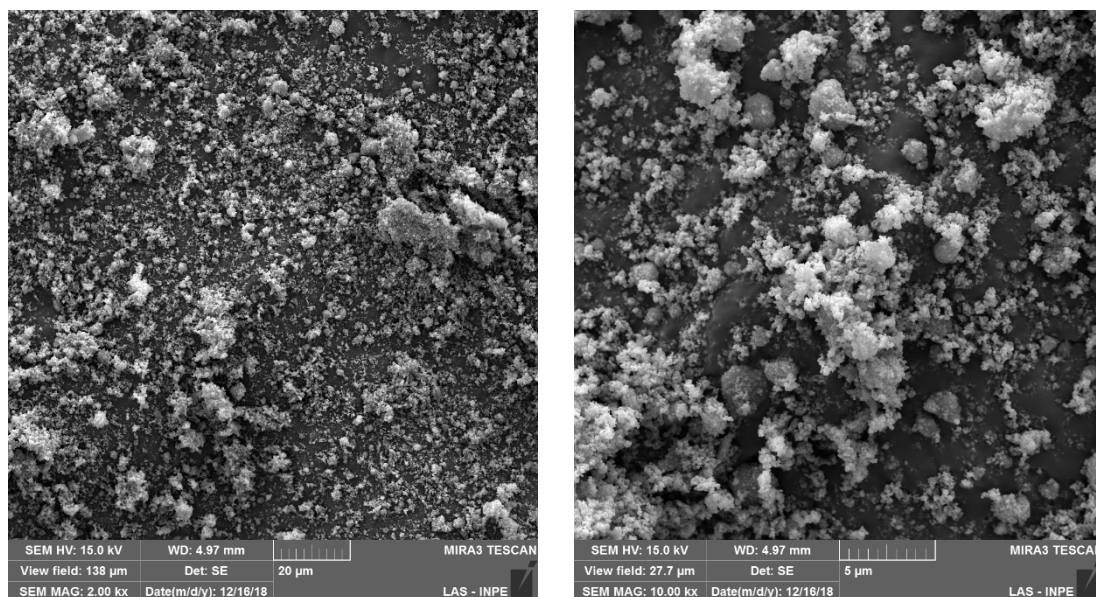


Fonte: Produção da Autora.

4.2.2 Análise morfológica das partículas dos pós

Nas imagens das partículas dos pós precursores, apresentadas nas Figuras 4.9 e 4.10, observou-se presença de partículas agregadas e aglomeradas (em quantidade muito maior), porém com tamanhos diferentes em função do tamanho médio das nanopartículas de cada pó. As imagens das partículas das misturas dos pós, apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12, mostram uma diminuição nos tamanhos dos aglomerados, devido ao método de mistura das partículas em meio aquoso com adição de defloculante. Todo esse cuidado na etapa de mistura dos pós precursores deve-se a grande influência que a morfologia das partículas e distribuição de tamanhos de agregados e aglomerados dos pós exercem no empacotamento das partículas do pó e, por consequência, na porosidade da microestrutura obtida após a etapa de sinterização (CHIANG et al., 1995; RING, 1996; RICE, 1998). Ambas as imagens mostram pós com morfologias muito parecidas, o que é coerente pois a adição de perclorato de lítio foi feita na forma de solução.

Figura 4.9 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia do pó precursor de ZrO_2 .

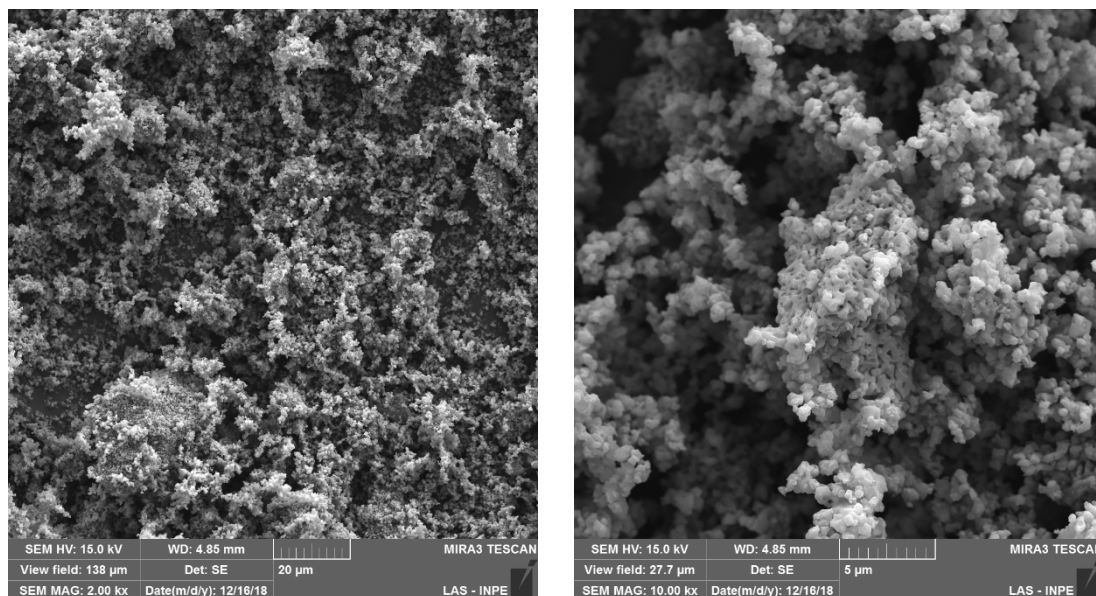


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.10 – Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia do pó precursor de TiO_2 .

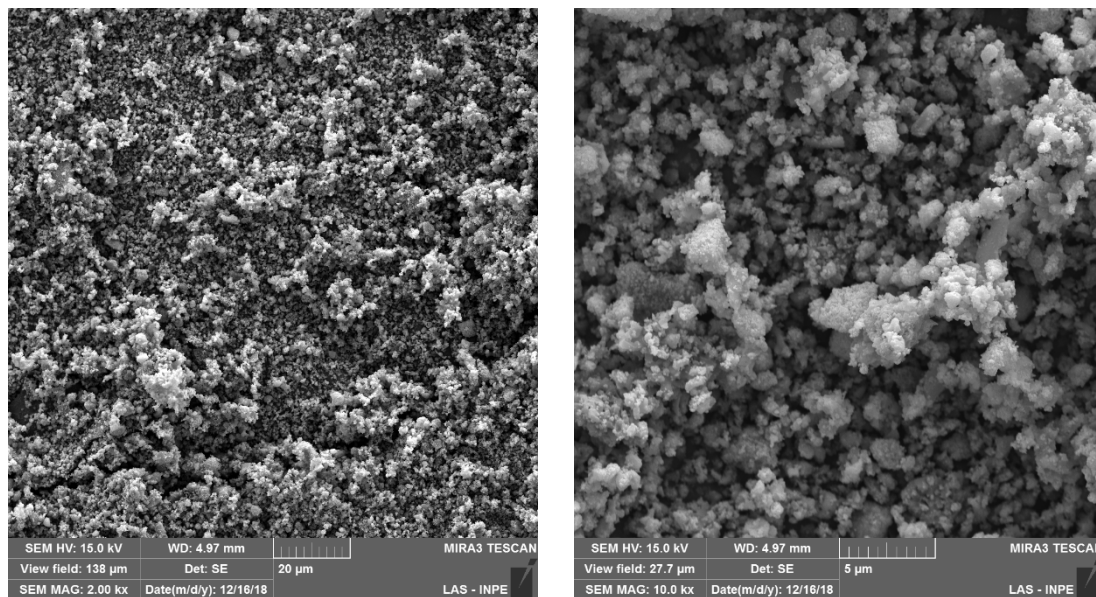


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.11 – Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia da mistura dos pós de ZrO_2+TiO_2 .

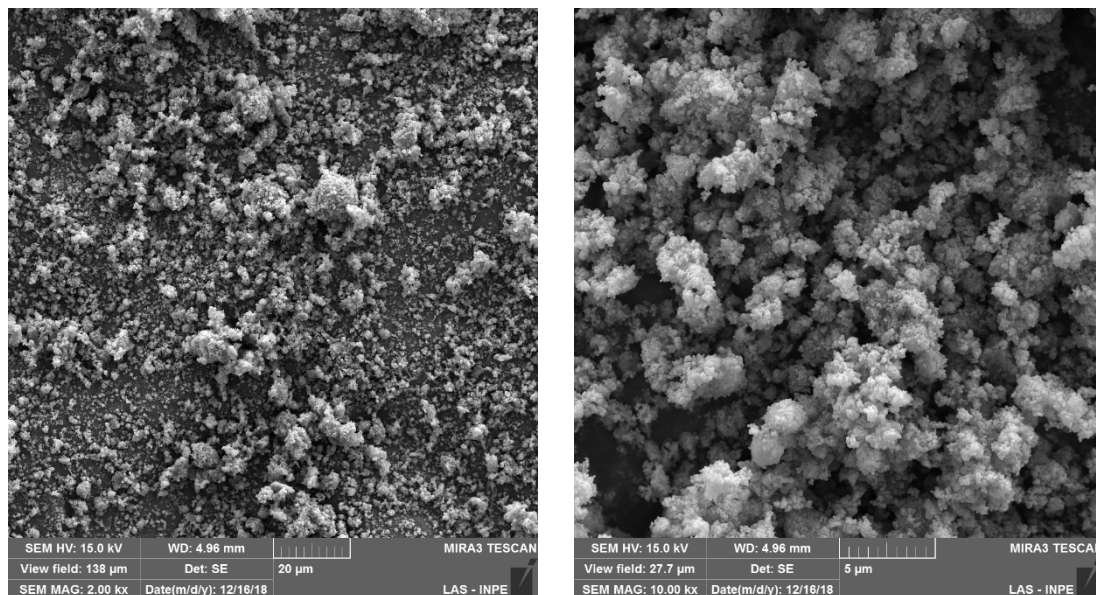


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.12 – Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia da mistura dos pós $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$.



a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

4.2.3 Área superficial específica

Para complementar a análise da eficiência do método de mistura com defloculante com relação a presença de aglomerados e agregados, foram feitas as medições de área específica dos pós precursores e das misturas pelo método de adsorção de nitrogênio usando a técnica de BET. Na Tabela 4.1 apresenta os valores da área superficial específica dos pós precursores e das misturas dos pós. A Figura 4.13 apresenta o comportamento dos valores da área específica das misturas dos pós na proporção de 1:1 mol em relação aos valores de área específica de seus pós precursores, calculando a média ponderada dos valores da área superficial específica dos pós precursores, pôde-se observar que o método de mistura com defloculante influenciou positivamente diminuindo a presença de aglomerados entre as partículas dos pós precursores, pois seu valor superou a média (pontos 1 e 2).

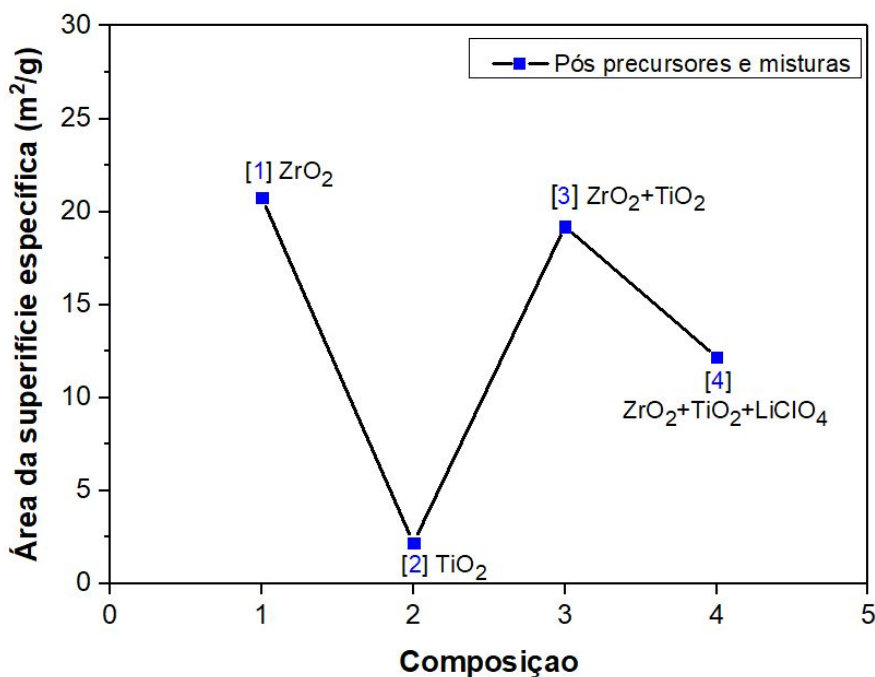
Já na mistura (ponto 3) obteve-se o valor da área superficial específica ligeiramente abaixo da média por influência da presença de perclorato de lítio (LiClO_4), que pode interferir no processo de defloculação dos pós precursores (ponto 4). A ionização do perclorato de lítio criou barreiras na adsorção do defloculante DOLAPIX CE 64 na superfície dos pós influenciando diretamente na dispersão dos mesmos.

Tabela 4.1 – Valores de área superficial específica dos pós precursores e misturas.

Pós precursores e misturas	Área superficial específica (m^2/g)
ZrO_2	20,8
TiO_2	2,2
$\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$	19,2
$\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{LiClO}_4$	12,2

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.13 – Área da superfície específica dos pós precursores e misturas.



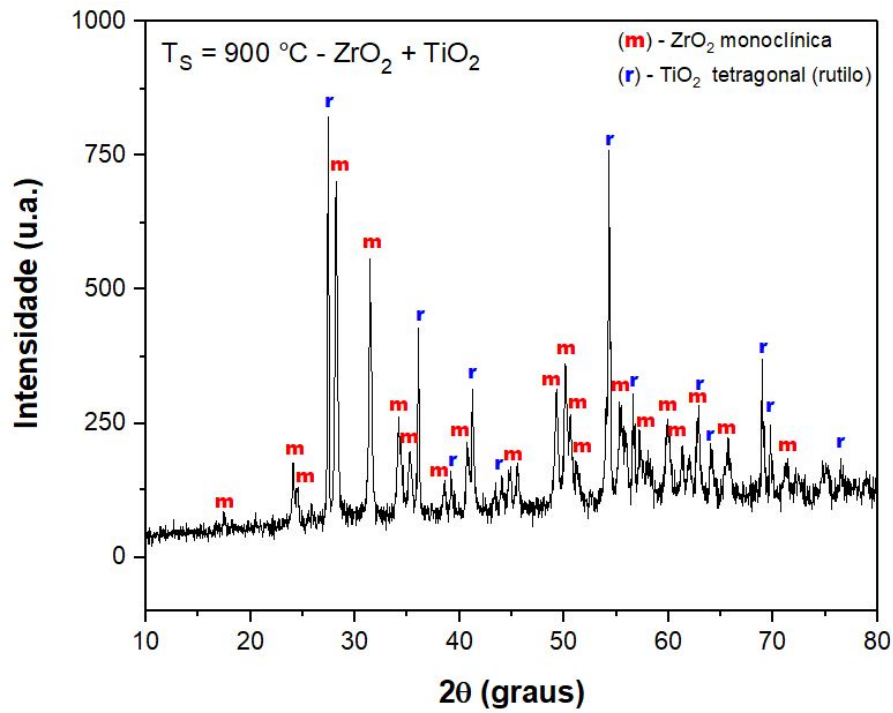
Fonte: Produção da Autora.

4.3 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

4.3.1 Análise das fases cristalinas

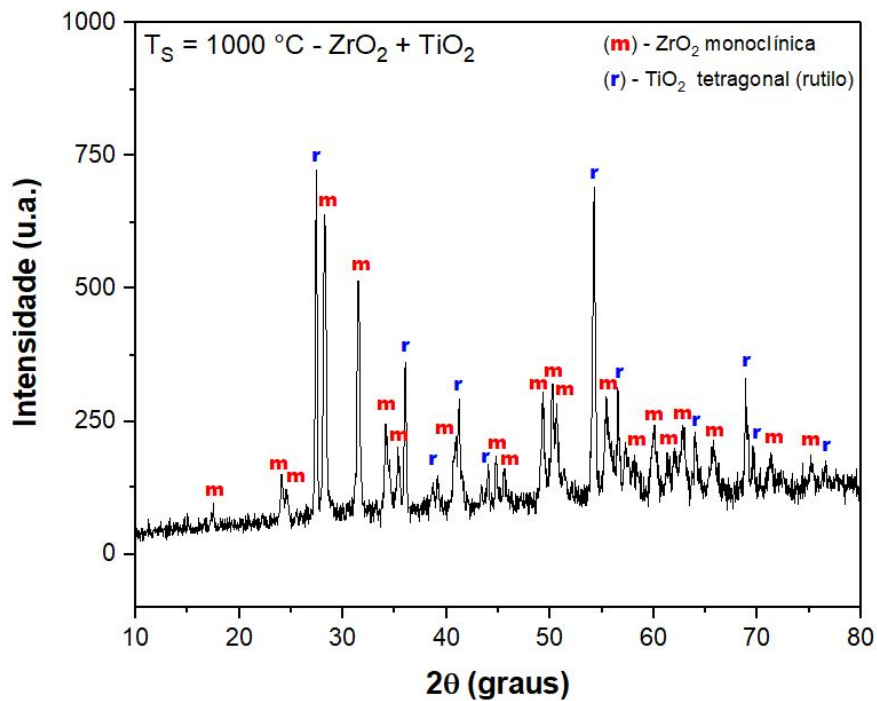
Os difratogramas de raios X das amostras de ZrO₂+TiO₂ sinterizadas em 900°C e 1000°C por 2h, apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15, identificaram os picos característicos da fase cristalina monoclinica da zircônia e tetragonal (rutilo) da titânia segundo as respectivas fichas padrões JCPDS de número 00-037-1484 e 00-021-1276. O difratograma de raios X da amostra de ZrO₂+TiO₂ sinterizada em 1100°C por 2h, apresentado na Figura 4.16, também indicou a presença da fase cristalina monoclinica da zircônia e tetragonal (rutilo) da titânia, porém com alguns picos característicos da fase tetragonal da zircônia (metaestável) segundo ficha padrão JCPDS de número 00-042-1164.

Figura 4.14 - Difratoograma de raios X da cerâmica ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $900^\circ C$.



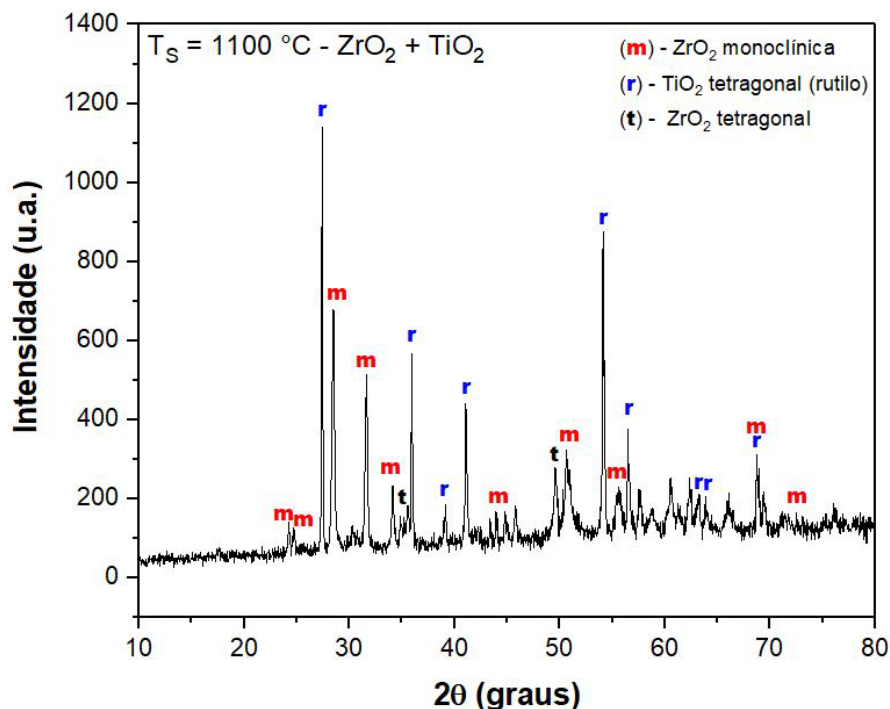
Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.15 - Difratoograma de raios X da cerâmica ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1000^\circ C$.



Fonte: Produção da Autora.

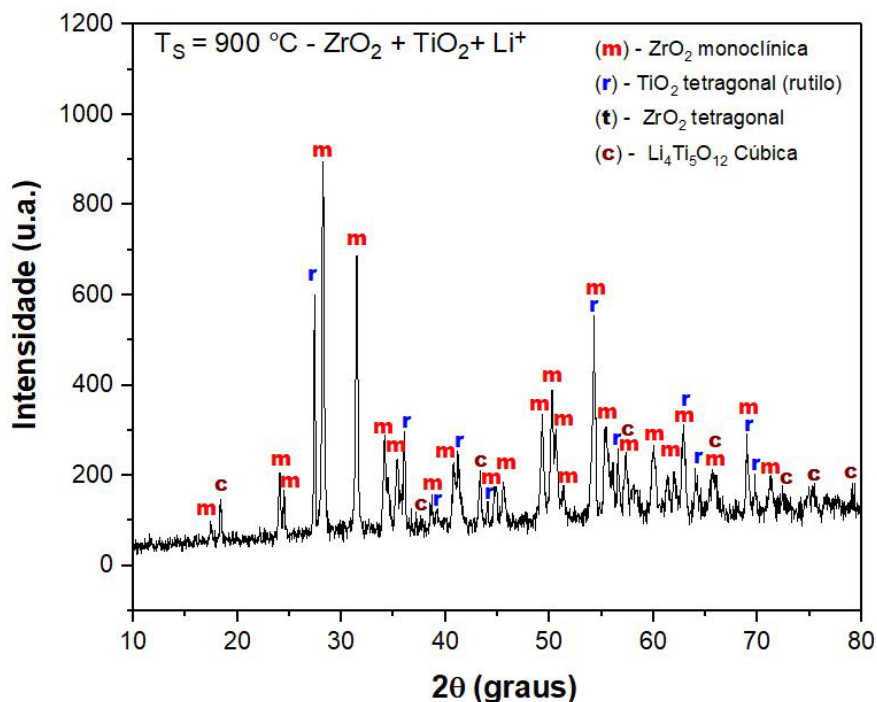
Figura 4.16 - Difratoograma de raios X da cerâmica ZrO₂+TiO₂ sinterizada em 1100°C.



Fonte: Produção da Autora.

O difratograma de raios X da cerâmica de ZrO₂+TiO₂+LiClO₄ sinterizada em 900°C por 2h, apresentado na Figuras 4.17, mostra os picos característicos da fase cristalina monoclinica da zircônia e tetragonal da titânia (rutilo) da titânia segundo as respectivas fichas padrões JCPDS de número 00-037-1484 e 00-021-1276. Este difratograma mostrou a presença de uma terceira fase cristalina cúbica oriunda de uma reação entre o íon Li⁺ do perclorato de lítio e a titânia, formando um novo composto químico titanato de lítio (Li₄Ti₅O₁₂), segundo a ficha JCPDS de número 00-049-0207. De acordo com West (WEST, 1980) esta fase cristalina possui a estrutura cristalina característica de espinélio estável até 957 °C.

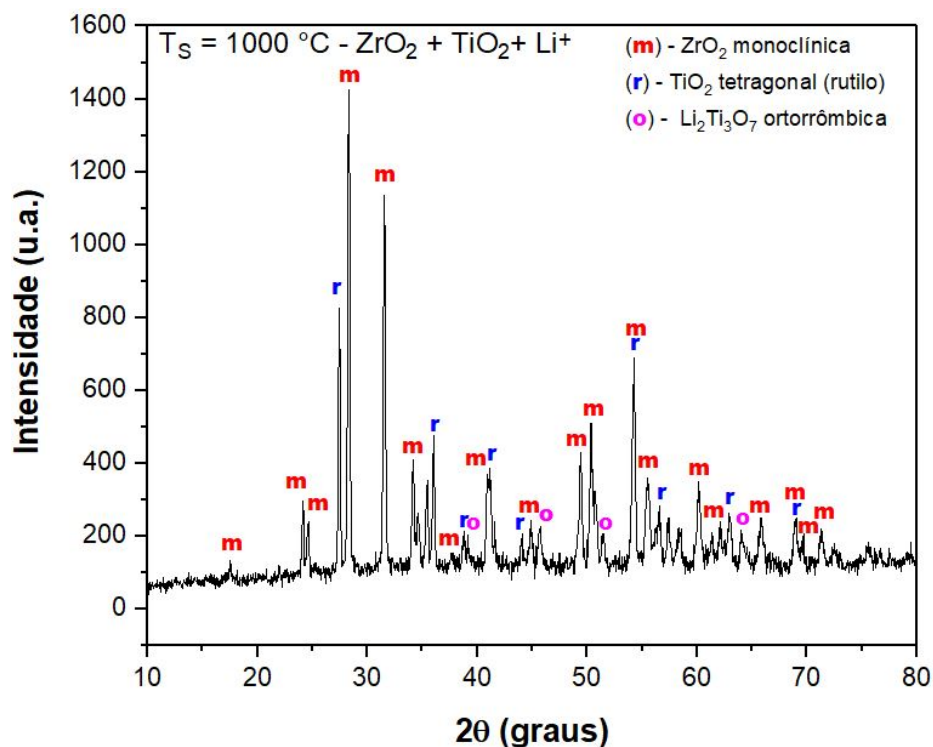
Figura 4.17 - Difratoograma de raios X da cerâmica $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $900^\circ C$.



Fonte: Produção da Autora.

O difratograma de raios X da amostra de $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $1000^\circ C$ por 2h, apresentados nas Figuras 4.18, identificaram os picos característicos da fase cristalina monoclinica da zircônia e tetragonal da titânia (rutilo), segundo as respectivas fichas padrões JCPDS de número 00-037-1484 e 00-021-1276 e Roth et al. (ROTH et al., 1987). E foi observado que na temperatura de sinterização de $1000^\circ C$ houve uma transição da fase cristalina cúbica do titanato de lítio ($Li_4Ti_5O_{12}$), iniciando alguns picos característicos da fase cristalina ortorrômbica do titanato de lítio ($Li_2Ti_3O_7$) segundo ficha JCPDS de número 00-035-0126. Conforme West (WEST, 1980), em temperaturas entre 957 e $1015^\circ C$ o composto cristalino se decompõe em Li_2TiO_3 (em muito menor quantidade) e $Li_2Ti_3O_7$.

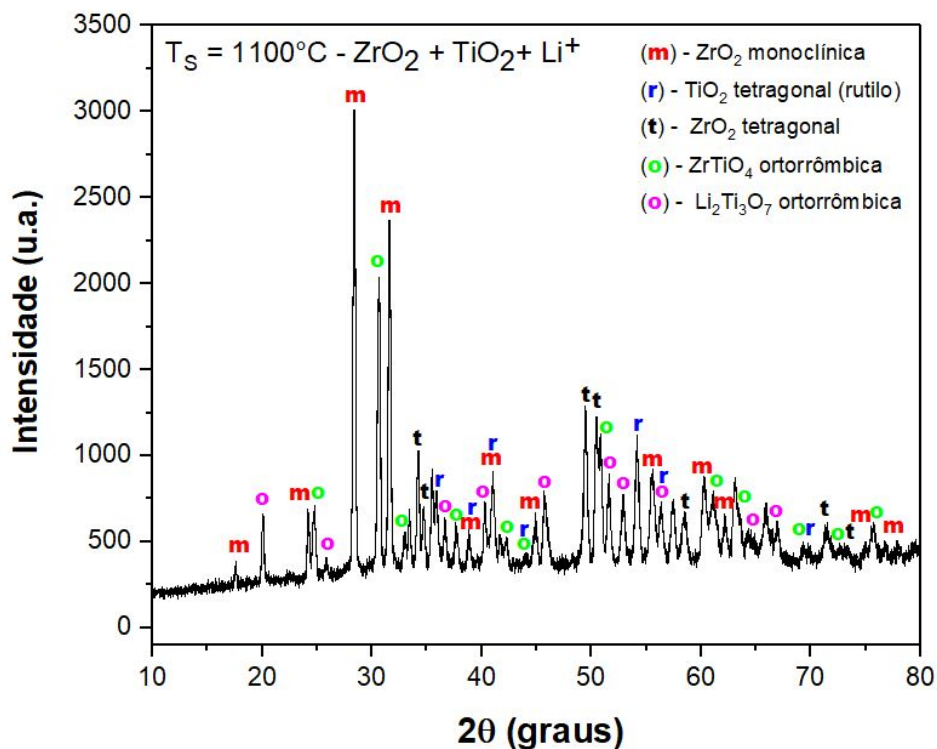
Figura 4.18 - Difratoograma de raios x da cerâmica $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $1000^\circ C$.



Fonte: Produção da Autora.

O difratograma de raios X das amostras de $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $1100^\circ C$ por 2h, apresentados nas Figuras 4.19, identificaram os picos característicos da solução sólida das fases cristalinas monoclinica e tetragonal (metaestável) da zircônia e tetragonal (rutilo) da titânia segundo as respectivas fichas padrões JCPDS de número 00-037-1484, 00-042-1164 e 00-021-1276 e Roth et al. (ROTH et al., 1987). Foi observado que na temperatura de sinterização de $1100^\circ C$ houve um aumento na quantidade da fase cristalina ortorrômbica do titanato de lítio ($Li_2Ti_3O_7$) segundo ficha JCPDS de número 00-035-0126. E indicou uma quinta fase cristalina ortorrômbica do titanato de zircônio ($ZrTiO_4$) segundo ficha JCPDS de número 00-007-0290, oriunda de uma reação entre o composto cerâmico de zircônia e titânia (ROTH et al., 1987).

Figura 4.19 - Difratoograma de raios x da cerâmica $ZrO_2+TiO_2+LiClO_4$ sinterizada em $1100^\circ C$.



Fonte: Produção da Autora.

De acordo com os difratogramas de raios X, a titânia reage com o lítio, formando os compostos químicos cristalinos $Li_4Ti_5O_{12}$ nas cerâmicas sinterizadas em $900^\circ C$ e $Li_2Ti_3O_7$ nas cerâmicas sinterizadas em $900^\circ C$ e em $1000^\circ C$

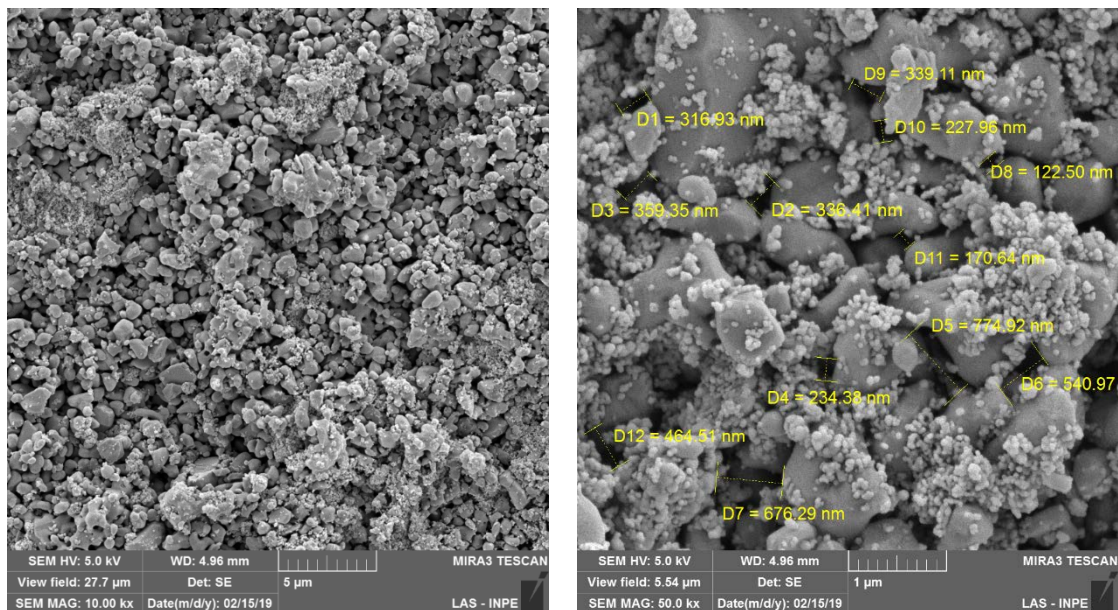
Os difratogramas de raios X não mostraram a presença de fases cristalina formadas pela reação de Li_2O e ZrO_2 (ROTH et al., 1987) e (WYERS, 1989).

4.3.2 Análises das microestruturas das cerâmicas sinterizadas

As imagens das microestruturas foram obtidas por FEG-MEV por elétrons secundários (*secondary electrons* - SE) para a observação da morfologia dos grãos e tamanhos e forma dos poros. Para a observação da homogeneidade química na distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na microestrutura utilizando imagens obtidas por elétrons secundários retro espalhados (*backscattering secundar electrons* – BSE). As análises foram feitas nas amostras de composição ZrO_2+TiO_2 (1:1 mol) e ZrO_2+TiO_2 (1:1 mol) + Li^+ confeccionadas pelo método de mistura defloculadas em cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C.

Nas Figuras 4.20 a 4.25 (SE e BSE) mostram as microestruturas porosas de composição ZrO_2+TiO_2 sinterizadas nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C. Foram observadas duas morfologias de grãos distintas, sendo as maiores de formato irregular que foram identificados como grãos de titânia, e as grãos menores de formato arredondado foram identificados como grãos de zircônia. E apresentaram uma distribuição de composto cerâmico parcialmente homogênea devido a presença de alguns aglomerados de partículas de zircônia, principalmente nas amostras sinterizadas nas temperaturas de 900 e 1000°C. As cerâmicas sinterizadas em 1100 °C mostrou uma distribuição de Zr e Ti mais homogênea.

Figura 4.20 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros (SE) na superfície da cerâmica de ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $900^\circ C$.

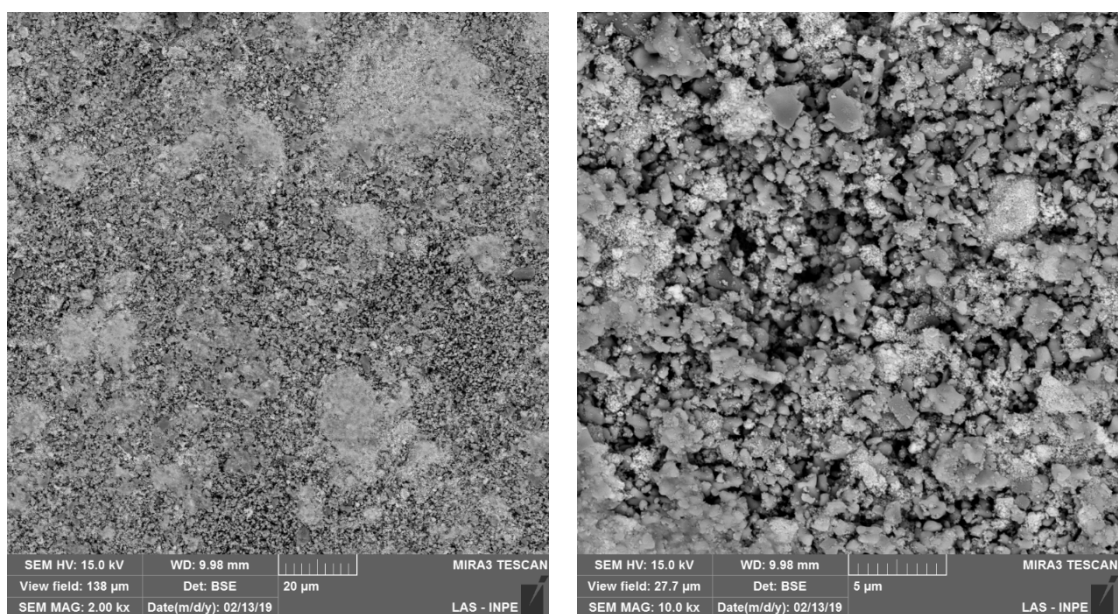


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.21 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $900^\circ C$.

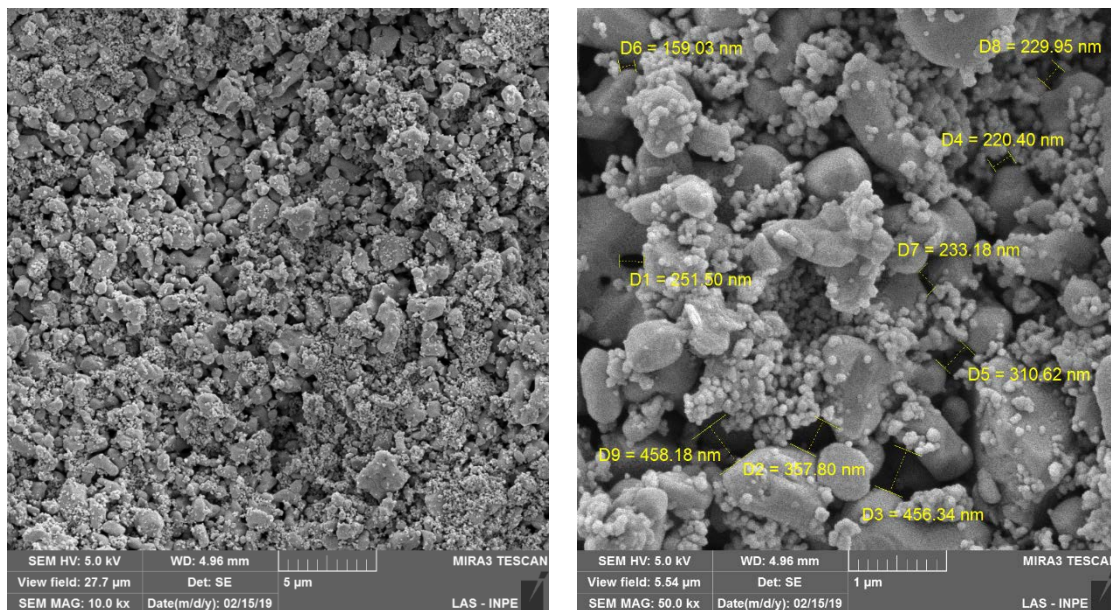


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.22 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros (SE) na superfície da cerâmica de ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1000^\circ C$.

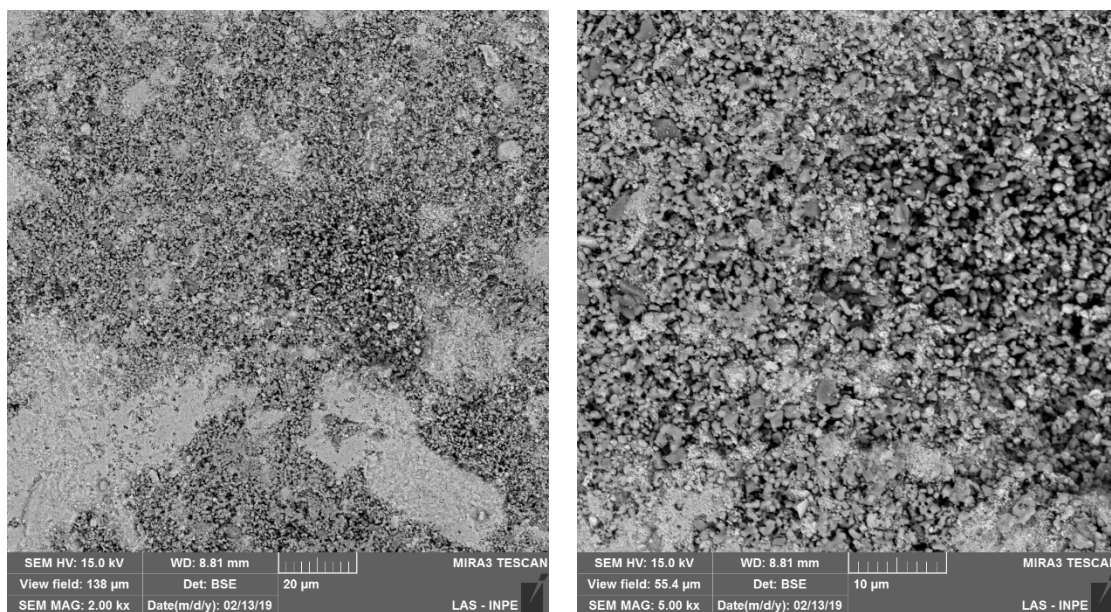


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.23 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica de ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1000^\circ C$.

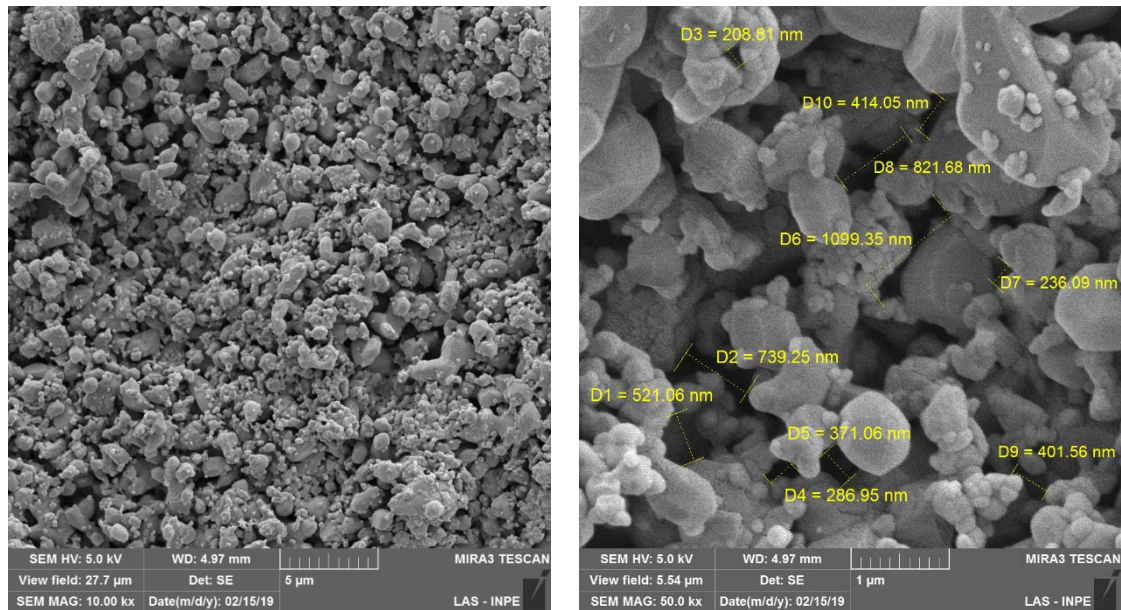


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.24 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros na superfície da cerâmica da amostra ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1100^\circ C$.

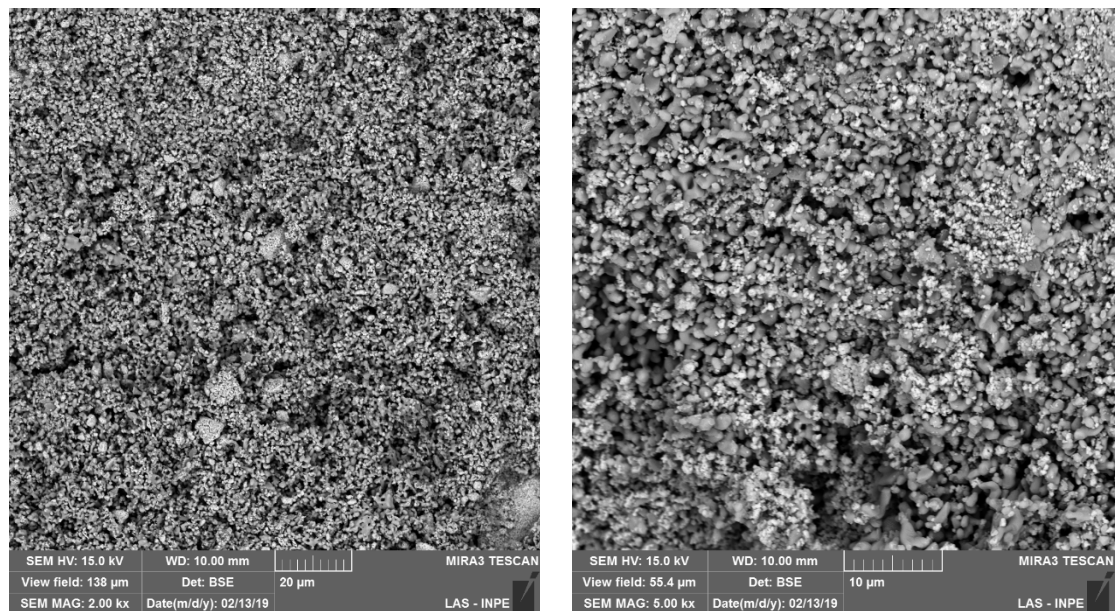


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.25 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica de ZrO_2+TiO_2 sinterizada em $1100^\circ C$.



a)

b)

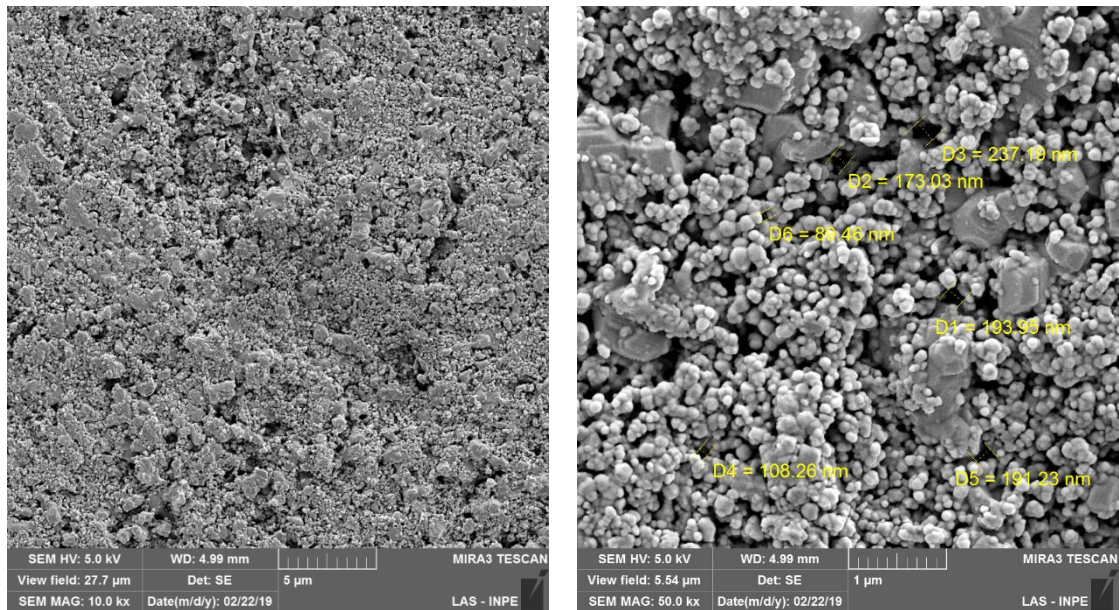
Fonte: Produção da Autora.

Como pode ser observado a mistura de zircônia e titânia nas misturas dos pós apresentou heterogeneidade química, ao nível de aglomerados de nanopartículas de zircônia.

A Figura 4.26 mostra a microestrutura porosa de composição $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada na temperatura de $900^\circ C$. Baseado na análise de DRX desse amostra apresentado na Figura 4.17, foi observado na microestrutura a diminuição na quantidade de partículas de titânia, em função da ionização entre Li^+ e TiO_2 formando uma nova fase cristalina cúbica do titanato de lítio ($Li_4Ti_5O_{12}$). E foi observado tamanhos dos poros menores e mais homogêneos em relação as amostras sem dopante. Enquanto a distribuição de composto cerâmico e aglomeração de nanopartículas, apresentado na Figura 4.27, mostrou uma melhor homogeneidade e ausência de aglomerados de nanopartículas após a sinterização.

Nas Figuras 4.28 a 4.31 são apresentadas as microestruturas porosas de composição $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizadas nas temperaturas de 1000 e $1100^\circ C$. A partir da temperatura de $1000^\circ C$, conforme as análises de DRX apresentadas nas Figuras 4.18 e 4.19, foi identificado uma transição de fase cristalina cúbica do titanato de lítio para ortorrômbica ($Li_2Ti_3O_7$) apresentando uma maior densificação da microestrutura, ou seja, uma maior difusão do estado sólido entre as partículas, atingindo o estágio intermediário ao final. Por consequência, as Figuras 4.28b e 4.30b mostraram claramente uma diminuição na quantidade de poros. As Figuras 4.29 e 4.31, mostraram uma melhor homogeneidade e ausência de aglomerados de partículas após a sinterização. Na Figura 4.31a apresentou uma trinca devida provavelmente às transformações de fase cristalina e uma maior densificação ocorrida durante a sinterização na temperatura de $1100^\circ C$.

Figura 4.26 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros na superfície da cerâmica da amostra $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $900^\circ C$.

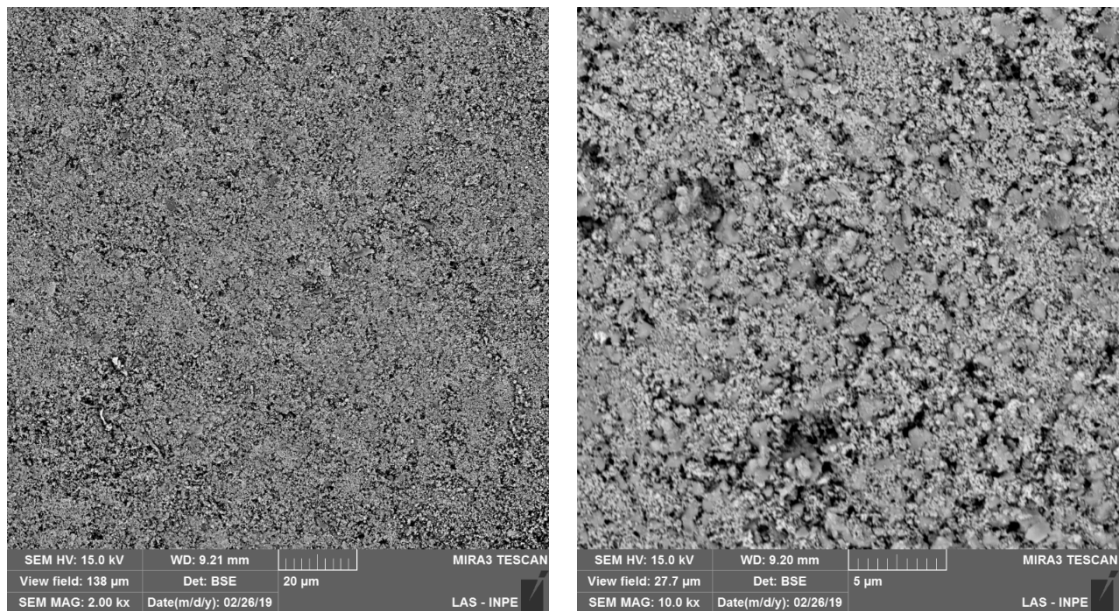


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.27 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $900^\circ C$.

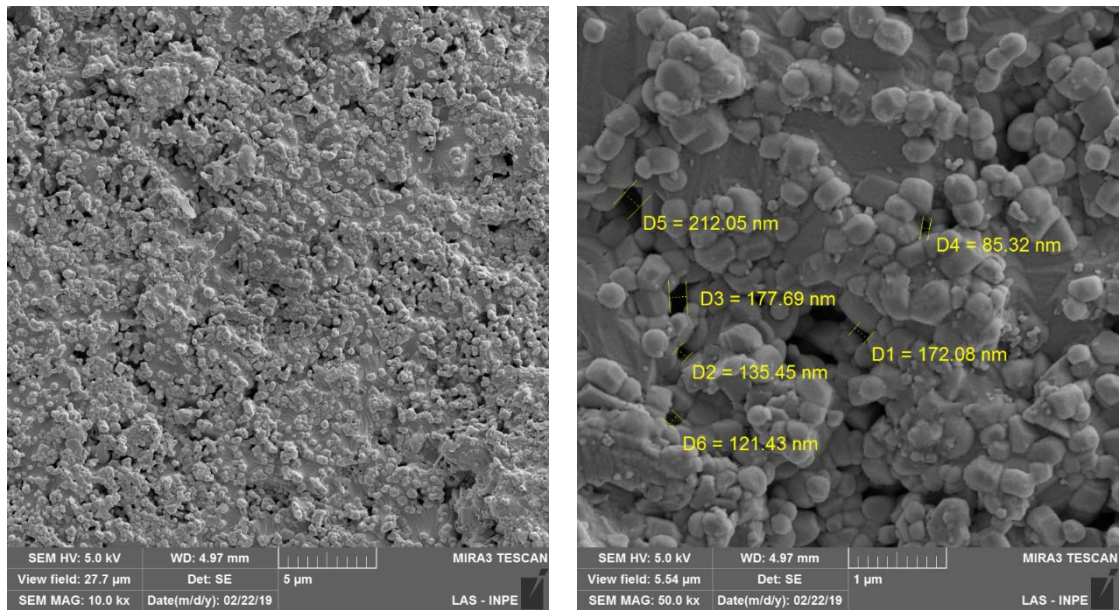


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.28 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros na superfície da cerâmica da amostra $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $1000^\circ C$.

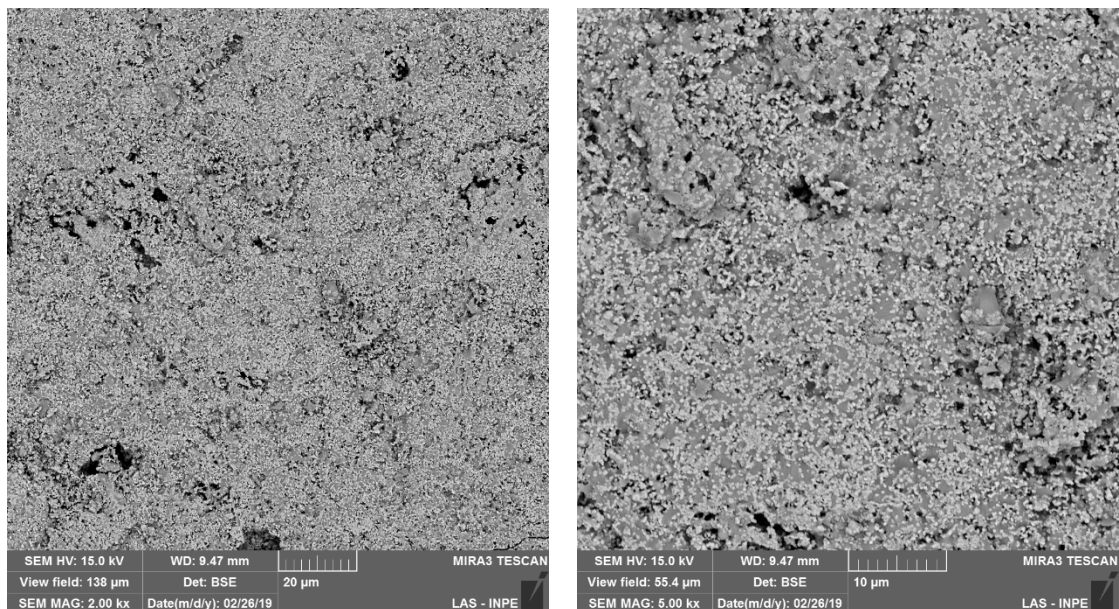


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.29 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $1000^\circ C$.

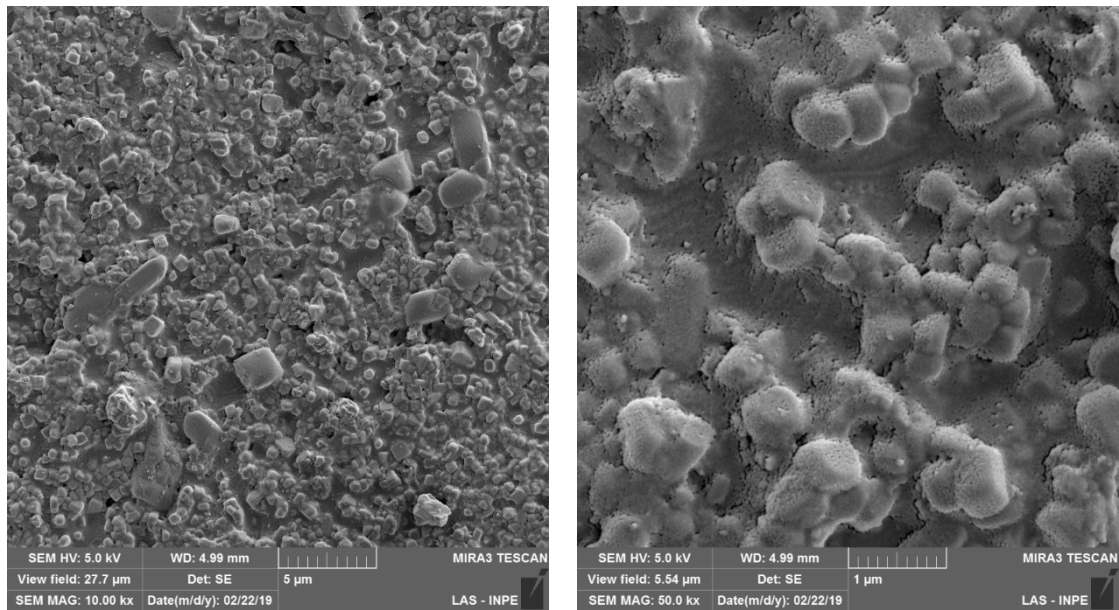


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.30 - Imagens obtidas por FEG-MEV da morfologia e tamanhos de poros na superfície da cerâmica de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $1100^\circ C$.

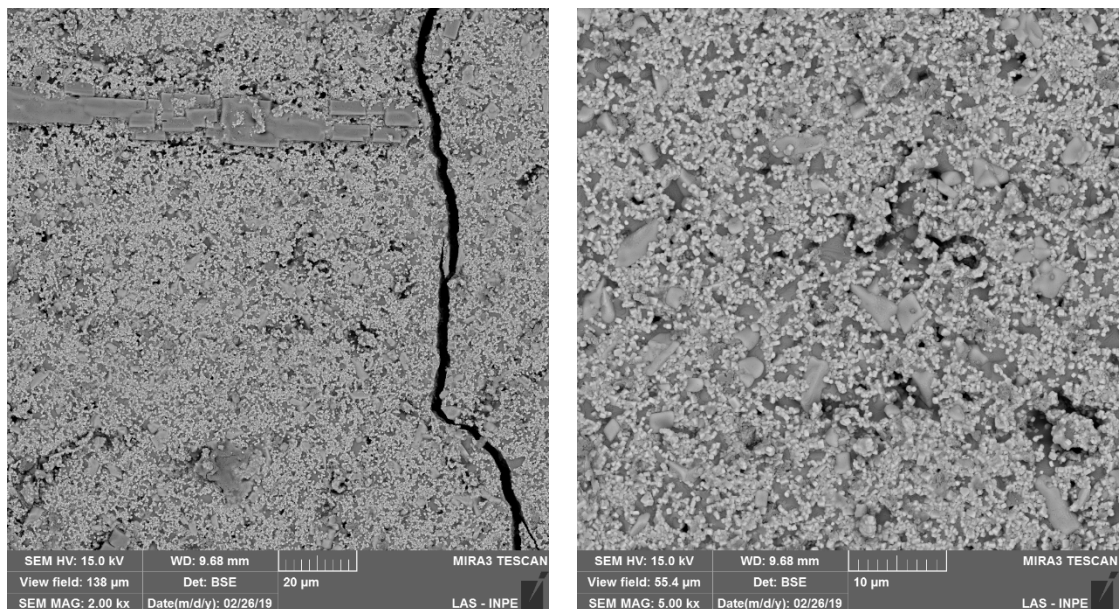


a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.31 - Imagens obtidas por FEG-MEV (por BSE) da distribuição dos átomos de zircônio e de titânio na superfície da cerâmica de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizada em $1100^\circ C$.



a)

b)

Fonte: Produção da Autora.

4.3.3 Retração linear e densidade relativa

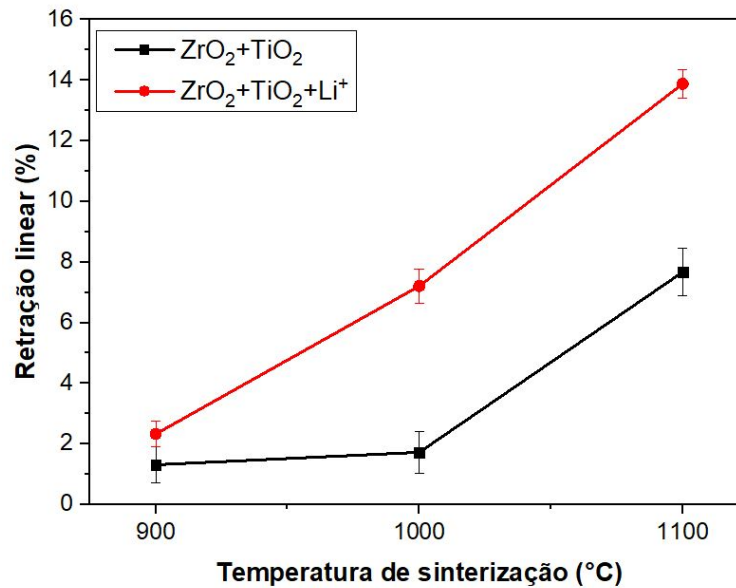
Na Tabela 4.2 apresenta os resultados de retração linear determinado pela medida do diâmetro da amostra a verde e após sinterização. E na Figura 4.32 apresenta o comportamento das curvas de retração linear em relação ao aumento da temperatura de sinterização das amostras de composição ZrO_2+TiO_2 e $ZrO_2+TiO_2+Li^+$. A curva referente as amostras de composição ZrO_2+TiO_2 foi observado nas temperaturas de 900°C, 1000°C uma pequena retração linear e na temperatura de 1100°C ocorreu uma maior retração linear devido a maiores intensidades nas transições das fases cristalinas. Já a curva referente as amostras de composição $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ foi observado que a variação no aumento do valor da retração linear foi de aproximadamente 100% em relação ao aumento da temperatura de sinterização também devido às transições de fases da estrutura cristalina ocorridas durante as variações das temperaturas.

Tabela 4.2 - Valores de retração linear das cerâmicas.

Temperatura de sinterização - Composição	Retração linear (%)
900°C - ZrO_2+TiO_2	1,3 ±0,6
1000°C - ZrO_2+TiO_2	1,7 ±0,7
1100°C - ZrO_2+TiO_2	7,7 ±0,8
900°C - $ZrO_2+TiO_2+Li^+$	2,3 ±0,4
1000°C - $ZrO_2+TiO_2+Li^+$	7,2 ±0,6
1100°C - $ZrO_2+TiO_2+Li^+$	13,9 ±0,5

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.32 - Comportamento da retração linear em função da temperatura de sinterização das cerâmicas.



Fonte: Produção da Autora.

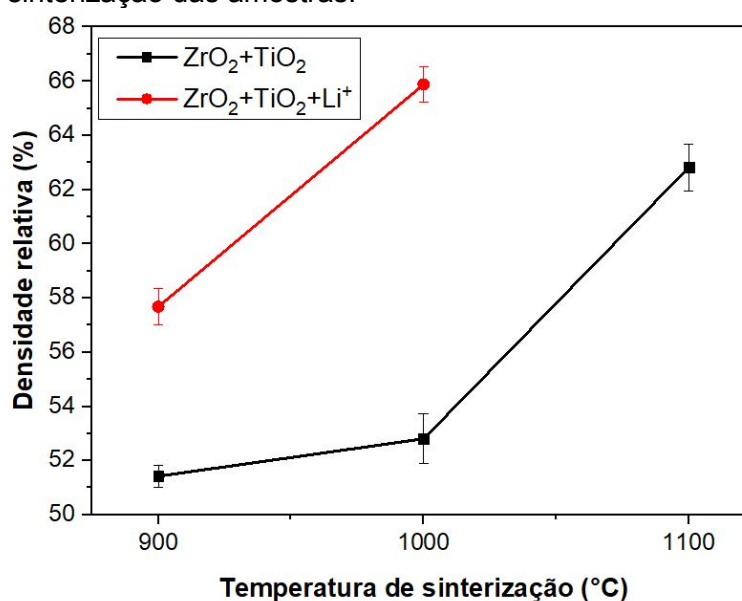
Na Tabela 4.3 são apresentados os valores de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas obtidos pela densidade aparente (método Arquimedes) e pela densidade teórica das amostras em relação a temperatura de sinterização. A Figura 4.33 mostra o comportamento das curvas de densidade relativa em relação ao aumento da temperatura de sinterização das cerâmicas de composição ZrO_2+TiO_2 e $ZrO_2+TiO_2+Li^+$. A curva referente a composição ZrO_2+TiO_2 mostra um comportamento crescente com aumento da temperatura de sinterização, porém com uma variação maior entre 1000 e 1100°C. A curva referente a composição $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ também mostra um aumento crescente nos valores de retração linear com uma grande variação entre 900°C e 1000°C.

Tabela 4.3 - Valores de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas.

Temperatura de sinterização - Composição	Densidade relativa (%)
900°C - ZrO ₂ +TiO ₂	51,43 ± 0,41
0°C - ZrO ₂ +TiO ₂	52,81 ± 0,93
1100°C - ZrO ₂ +TiO ₂	62,82 ± 0,87
900°C - ZrO ₂ +TiO ₂ +Li ⁺	57,68 ± 0,67
1000°C - ZrO ₂ +TiO ₂ +Li ⁺	65,88 ± 0,64

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.33 - Comportamento da densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras.



Fonte: Produção da Autora.

Os resultados de retração linear e densidade relativa estão de acordo com as análises de DRX e de microestrutura (FEG-MEV) apresentados respectivamente nos itens 4.3.1 e 4.3.2.

4.3.4 Área superficial específica

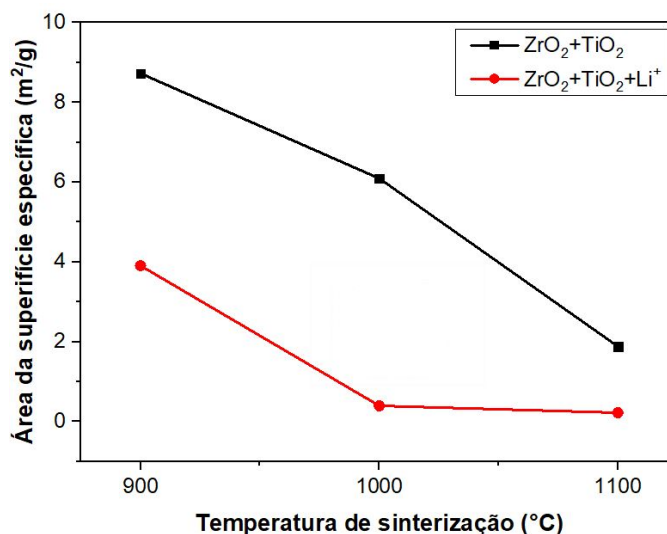
Na Tabela 4.4 apresenta os valores de área superficial específica em relação à temperatura de sinterização das amostras de composição ZrO_2+TiO_2 e $ZrO_2+TiO_2+Li^+$, cujos valores foram obtidos pelo método de adsorção de nitrogênio pela técnica de BET. O comportamento das curvas da área superficial específica em relação à temperatura de sinterização das cerâmicas, apresentada na Figura 4.34, mostra uma diminuição da área específica das cerâmicas com aumento da temperatura de sinterização. Os resultados obtidos de área superficial específica das cerâmicas sinterizadas estão de acordo com a análise de microestrutura das respectivas amostras apresentadas no item 4.3.2.

Tabela 4.4 - Valores de área superficial específica das amostras sinterizadas.

Ts - Composição	Área Superficial Específica (m²/g)
900°C - ZrO_2+TiO_2	8,7
1000°C - ZrO_2+TiO_2	6,1
1100°C - ZrO_2+TiO_2	1,9
900°C - $ZrO_2+TiO_2+Li^+$	3,9
1000°C - $ZrO_2+TiO_2+Li^+$	0,4
1100°C - $ZrO_2+TiO_2+Li^+$	0,2

Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.34 – Área da superfície específica das cerâmicas sinterizadas.



Fonte: Produção da Autora.

4.3.5 Porosimetria de mercúrio

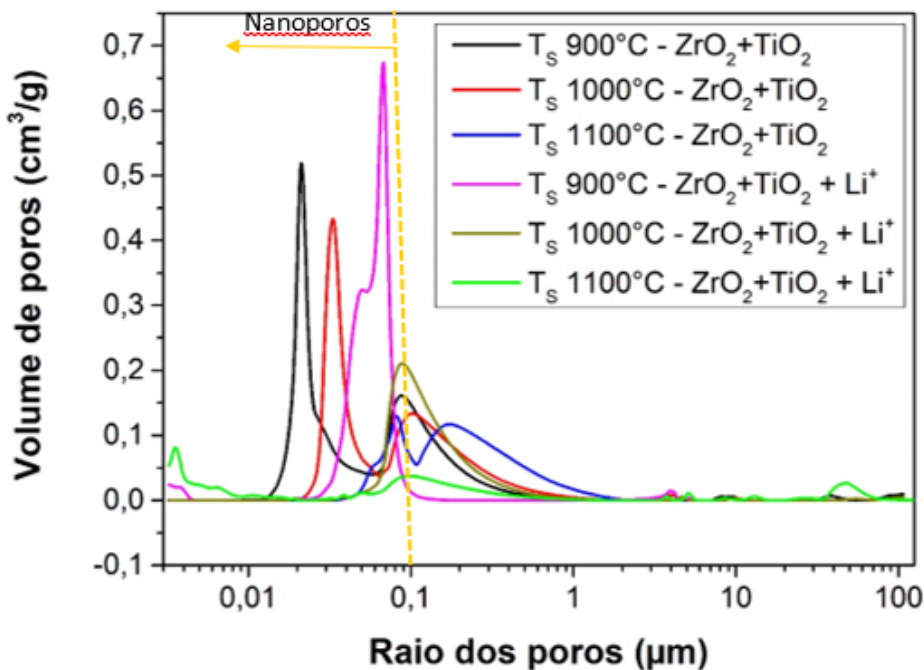
A Figura 4.35 apresenta o comportamento das curvas de distribuição de tamanhos dos raios dos poros das cerâmicas de composição ZrO_2+TiO_2 e $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizadas nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C em relação ao volume de poros.

De acordo com a tabela 4.5, as cerâmicas de composição ZrO_2+TiO_2 sinterizadas na temperatura de 900°C, os raios dos poros situaram-se na faixa de 0,003 a 107 μm com maior volume de poros na faixa de 0,02 a 0,03 μm (30 a 200 nm), ou seja, nanoporos. As cerâmicas sinterizadas em 1000°C, os raios dos poros situaram-se na faixa de 0,003 a 5,3 μm com o maior volume de poros na faixa de 0,03 a 0,04 μm (30 a 40 nm - nanoporos). As cerâmicas sinterizadas em 1100°C, os raios dos poros situaram-se na faixa de 0,003 a 4,8 μm com o maior volume de poros na faixa de 0,07 a 0,09 μm (70 a 90 nm – nanoporos). Já nas amostras de composição $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizadas nas temperaturas de 900°C, os raios dos poros situaram-se na faixa de 0,003 a 5,3 μm com o maior volume de poros na faixa de 0,06 a 0,07 μm . As cerâmicas sinterizadas em 1000°C, os raios dos poros situaram-se na faixa de 0,02 a 107 μm com o maior volume de poros na faixa de 0,08 a 0,1 μm . E as cerâmicas

sinterizadas de 1100°C, os raios dos poros situaram-se na faixa de 0,003 a 125 μm com o maior volume de poros na faixa de 0,003 a 0,004 μm.

Os resultados da distribuição dos tamanhos de poros obtidos por injeção de mercúrio estão de acordo com a análise de área superficial específica das cerâmicas sinterizadas apresentados no item 4.3.4.

Figura 4.35 - Curvas de distribuição de tamanhos de poros nas cerâmicas sinterizadas



Fonte: Produção da Autora.

Tabela 4.5 – Faixa de raio de poros das amostras sinterizadas.

T_s - Composição	Faixa de raio de poros (μm)	Faixa de raio de poros com maior volume (μm)
900°C - ZrO_2+TiO_2	0,003 a 107	0,02 a 0,03
1000°C - ZrO_2+TiO_2	0,003 a 5,3	0,03 a 0,04
1100°C - ZrO_2+TiO_2	0,003 a 4,8	0,07 a 0,09
900°C - $ZrO_2+TiO_2+Li^+$	0,003 a 5,3	0,06 a 0,07
1000°C - $ZrO_2+TiO_2+Li^+$	0,02 a 107	0,08 a 0,1
1100°C - $ZrO_2+TiO_2+Li^+$	0,003 a 125	0,003 a 0,004

Fonte: Produção da Autora.

4.4 Caracterização elétrica dos elementos sensores cerâmicos

A caracterização elétrica dos elementos sensores cerâmicos confeccionados neste trabalho foi realizada com dois objetivos:

- i) de analisar a reprodutibilidade dos valores de capacitância dos elementos sensores capacitivos de composição ZrO_2-TiO_2 e ZrO_2-TiO_2 dopado com Li^+ , em umidades relativas do ar (UR) entre 35 a 95 % com passo de 10% nas de temperatura 25, 35, 45 e 55°C e
- ii) de analisar a influência da adição do Li^+ nos valores de capacitância, na faixa de 35 a 55 % de UR, nas de temperatura 25, 35, 45 e 55°C.

Foram analisados os elementos sensores de ZrO_2-TiO_2 com e sem adição de lítio e sinterizados em 900, 1000 e 1100°C. Os elementos sensores cerâmicos de composição ZrO_2-TiO_2 com Li^+ sinterizados em 1100°C não foram analisados devido às cerâmicas apresentarem várias trincas. Os valores obtidos são apresentados em detalhes nas Tabelas no apêndice B.

4.4.1 Comportamento elétrico dos elementos sensores cerâmicos em relação à variação da temperatura

As Figuras 4.36 a 4.40 apresentam os comportamentos das curvas de capacitância em função da umidade relativa do ar (UR) nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C.

As curvas referentes ao elemento sensor de composição de ZrO_2-TiO_2 sinterizado em 900°C, apresentadas na Figura 4.36, mostram uma estabilidade no valor da capacitância com aumento da temperatura de teste, variando entre $6,62 \times 10^{-11}$ a $1,20 \times 10^{-10}$ F. Porém, foi observado em todas curvas um aumento considerável no desvio padrão da capacitância a partir de 55% de UR com valor máximo de $1,67 \times 10^{-10}$ na curva de 45°C e em 95% UR, influenciando negativamente na reprodutibilidade.

As curvas referentes ao elemento sensor de composição de ZrO_2-TiO_2 sinterizado em 1000°C, apresentada na Figura 4.37, apresentaram valores de capacitância no intervalo de $6,27 \times 10^{-11}$ a $2,67 \times 10^{-10}$ F com menor variação

entres as temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C, porém em 55°C e a partir de 75% UR houve uma maior variação no valor da capacitância. E quanto a reprodutibilidade, foi observado em todas as curvas um aumento no desvio padrão a partir de 75% UR com valor máximo de $5,44 \times 10^{-11}$ na curva de 45°C em 95% UR.

As curvas referentes ao elemento sensor de composição de ZrO_2-TiO_2 sinterizado em 1100°C, apresentada na Figura 4.38, tiveram um comportamento semelhante com as curvas apresentadas na Figura 4.37 quanto a estabilidade e reprodutibilidade, porém atingiram menores valores de capacitância variando entre $4,97 \times 10^{-11}$ F a $1,76 \times 10^{-10}$ F e com valor máximo de desvio padrão na curva de 55°C de $4,70 \times 10^{-11}$ F em 95% UR.

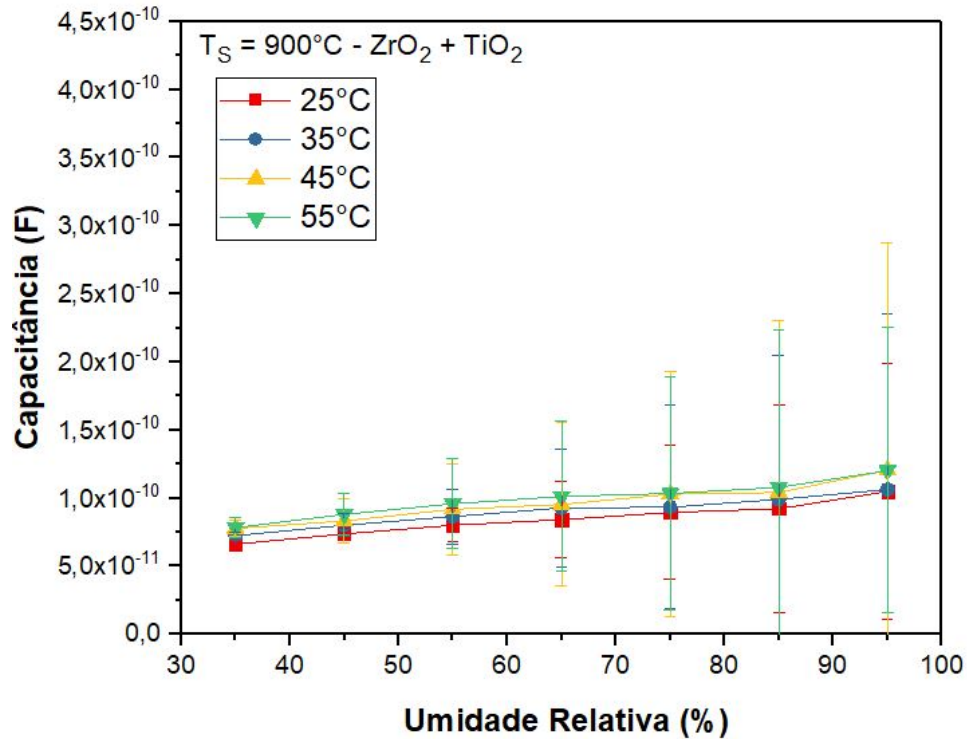
As curvas referentes ao elemento sensor de composição de ZrO_2-TiO_2 dopado com Li^+ sinterizado em 900°C, apresentada na Figura 4.39, apresentaram valores de capacitância entre $7,68 \times 10^{-11}$ F a $3,44 \times 10^{-10}$ F com uma menor variação entre as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e na temperatura de 55°C, obteve-se maior variação desde 35% UR até atingir o valor máximo de capacitância em 75% UR e a partir de 85% UR diminuiu o valor igualando às curvas de temperatura inferior. E quanto a reprodutibilidade, foi observado valor máximo de desvio padrão na curva de 55°C de $3,99 \times 10^{-11}$ F em 95% UR.

As curvas referentes ao elemento sensor de composição de ZrO_2-TiO_2 dopado com Li^+ sinterizada em 1000°C, apresentada na Figura 4.40, mostram uma estabilidade no valor da capacitância com aumento da temperatura de teste, variando entre $5,70 \times 10^{-11}$ a $2,40 \times 10^{-10}$ F. E quanto a reprodutibilidade, foi observado valor máximo de desvio padrão na curva de 45°C de $3,77 \times 10^{-11}$ F em 85% UR.

Os resultados obtidos na caracterização elétrica dos elementos sensores de composição ZrO_2-TiO_2 , referentes a reprodutibilidade e estabilidade estão de acordo com grau de homogeneidade na distribuição do composto cerâmico, na distribuição no tamanho de poros da microestrutura e na área superficial específica conforme descritos respectivamente nos itens 4.3.2, 4.3.4 e 4.3.5

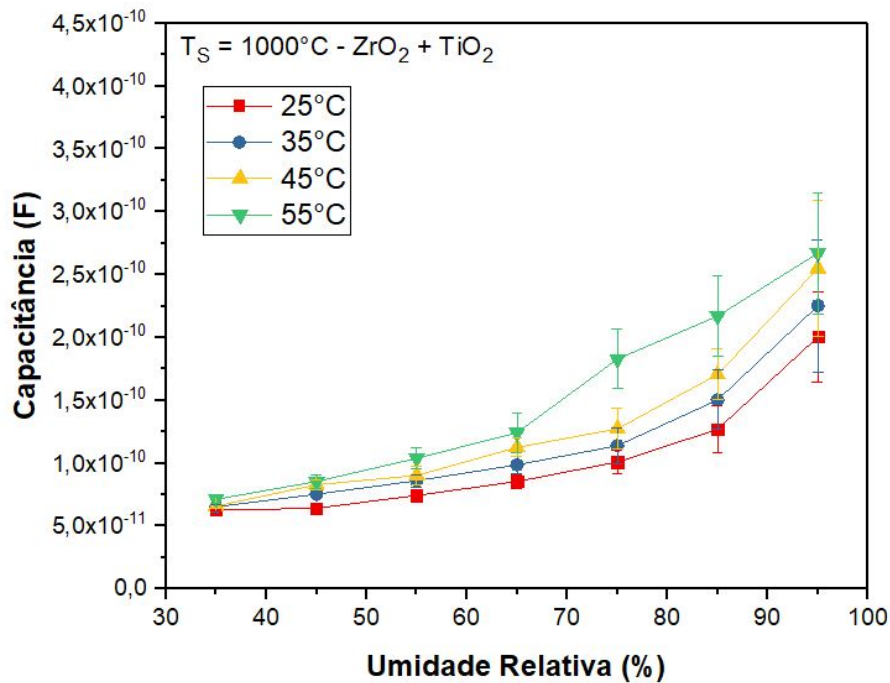
Deste modo, foi observado experimentalmente que os elementos de sensores de composição ZrO_2-TiO_2 sinterizados em $1100^\circ C$ obtiveram os melhores resultados, com menor variação do valor de capacitância com aumento da temperatura de teste e com menor desvio padrão. E entre os elementos sensores de composição ZrO_2-TiO_2 dopado com Li^+ , foi observado experimentalmente uma melhor estabilidade e reprodutibilidade os elementos sensores sinterizados em $1000^\circ C$ devido à influência das transformações de fases conforme descritas no item 4.3.1, além dos itens 4.3.2, 4.3.4 e 4.3.5.

Figura 4.36 - Curvas variação da capacitância \times umidade relativa do elemento sensor ZrO_2+TiO_2 com cerâmica sinterizada na temperatura de $900^\circ C$ ($T_s =$ temperatura de sinterização).



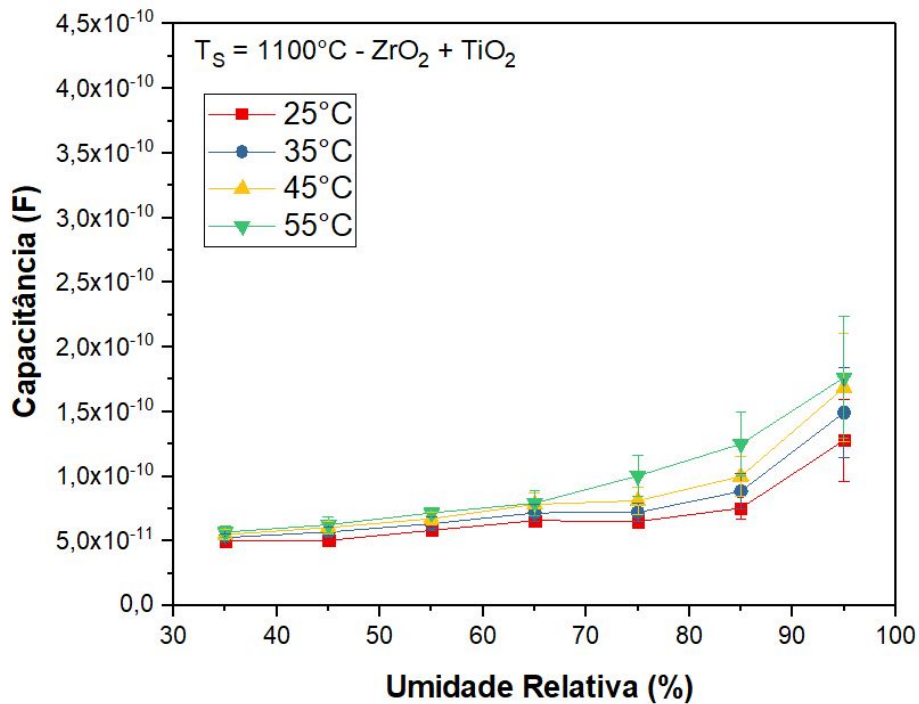
Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.37 - Curvas variação da capacitância × umidade relativa do elemento sensor ZrO_2+TiO_2 com cerâmica sinterizada na temperatura de $1000^\circ C$ (T_s = temperatura de sinterização).



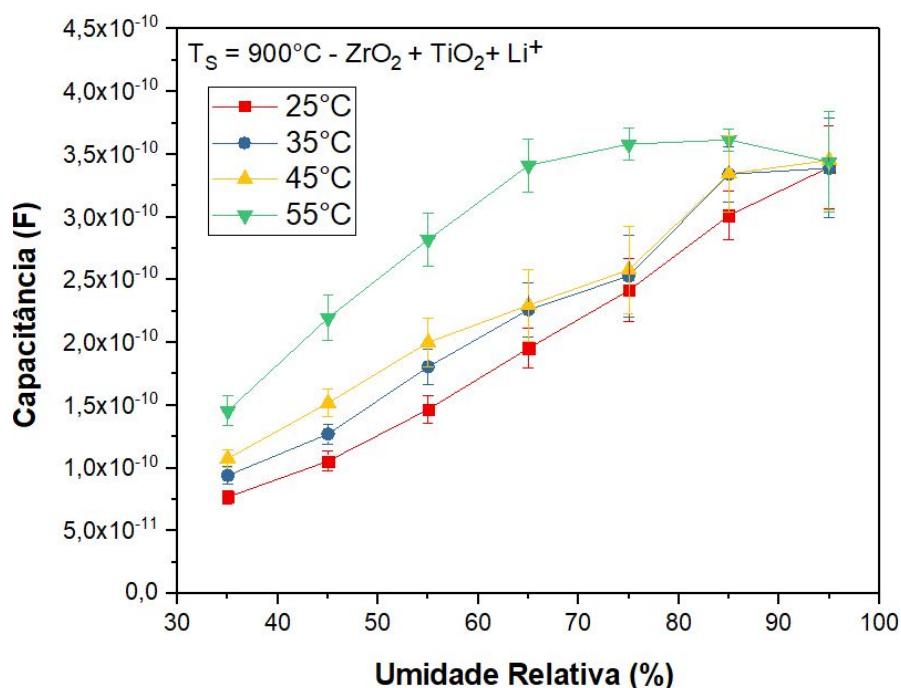
Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.38 - Curvas variação da capacitância × umidade relativa do elemento sensor ZrO_2+TiO_2 com cerâmica sinterizada na temperatura de $1100^\circ C$ (T_s = temperatura de sinterização).



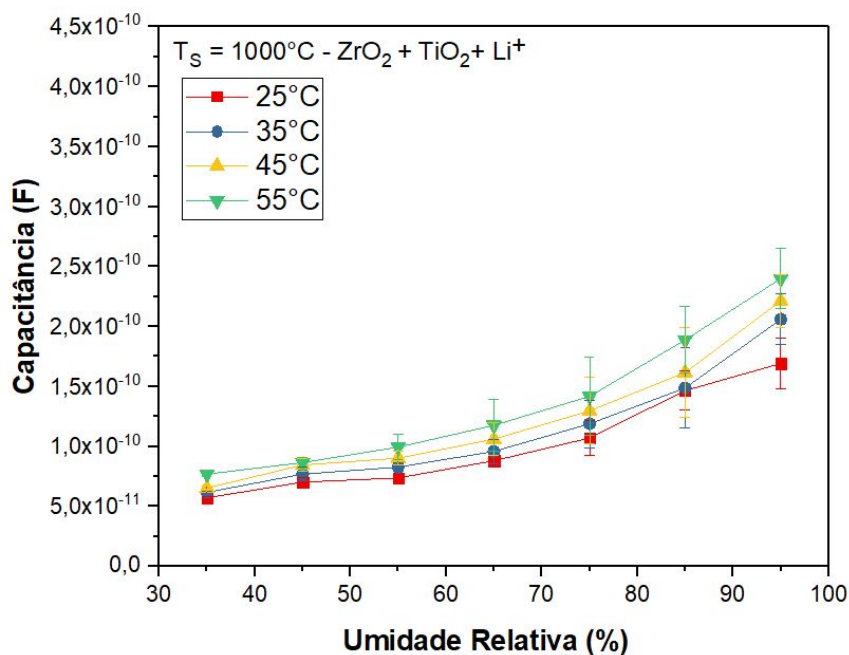
Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.39 - Curvas variação da capacitância × 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: Produção da Autora.

Figura 4.40 - Curvas variação da capacitância × umidade relativa do elemento sensor $ZrO_2+TiO_2 + Li^+$ com cerâmica sinterizada na temperatura de $900^\circ C$ (T_s = temperatura de sinterização).



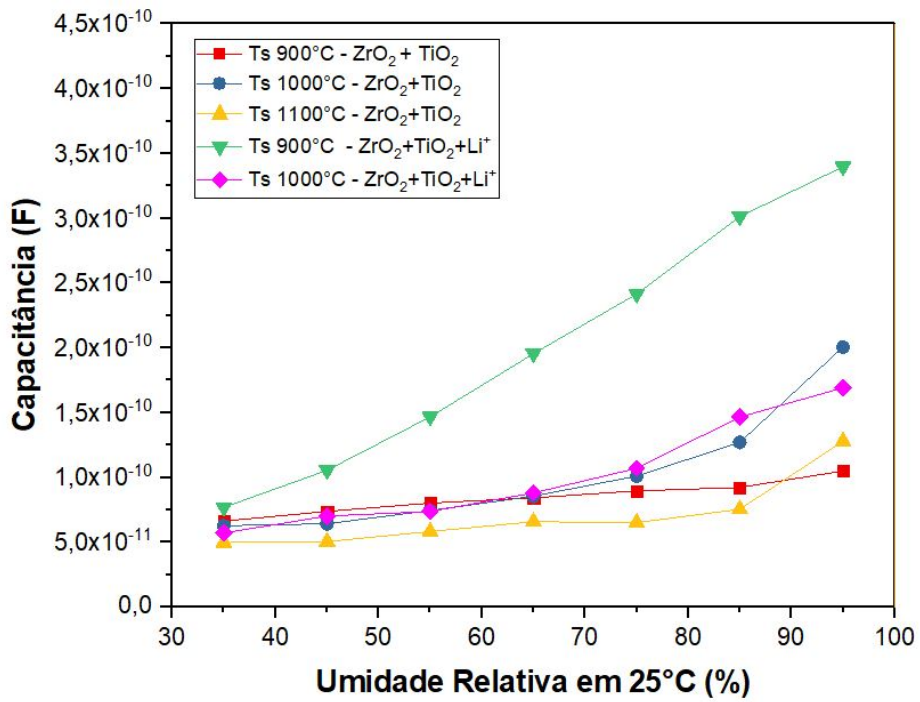
Fonte: Produção da Autora.

4.4.2 Comparação do comportamento elétrico dos elementos sensores cerâmicos com relação à sensibilidade

A construção dos gráficos, representando o comportamento das curvas (Capacitância x UR) em relação a composição e temperatura de sinterização dos elementos sensores, foi elaborada para obter uma melhor visualização da influência do dopante Li^+ na composição $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ com relação a sensibilidade na faixa de 35 a 55% UR nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C. A análise foi realizada na comparação entre as Figuras 4.41 a 4.44. Em todas temperaturas de testes utilizadas, foi observado que os elementos sensores de composição $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ dopado com Li^+ mostraram um aumento na variação do valor de capacitância na faixa de 35 a 55% UR em relação aos elementos sensores sem este dopante. O comportamento das curvas, referentes aos elementos sensores sinterizados em 900°C, apresentou as maiores variações de capacitância, sendo $7,68 \times 10^{-11}$ a $1,47 \times 10^{-10}$ F na temperatura de 25°C (Figura 4.41), $9,40 \times 10^{-11}$ a $1,81 \times 10^{-10}$ F na temperatura de 35°C (Figura 4.42), $1,07 \times 10^{-10}$ a $2,00 \times 10^{-10}$ F na temperatura de 45°C (Figura 4.43) e $1,46 \times 10^{-10}$ a $2,82 \times 10^{-10}$ F na temperatura de 55°C (Figura 4.44).

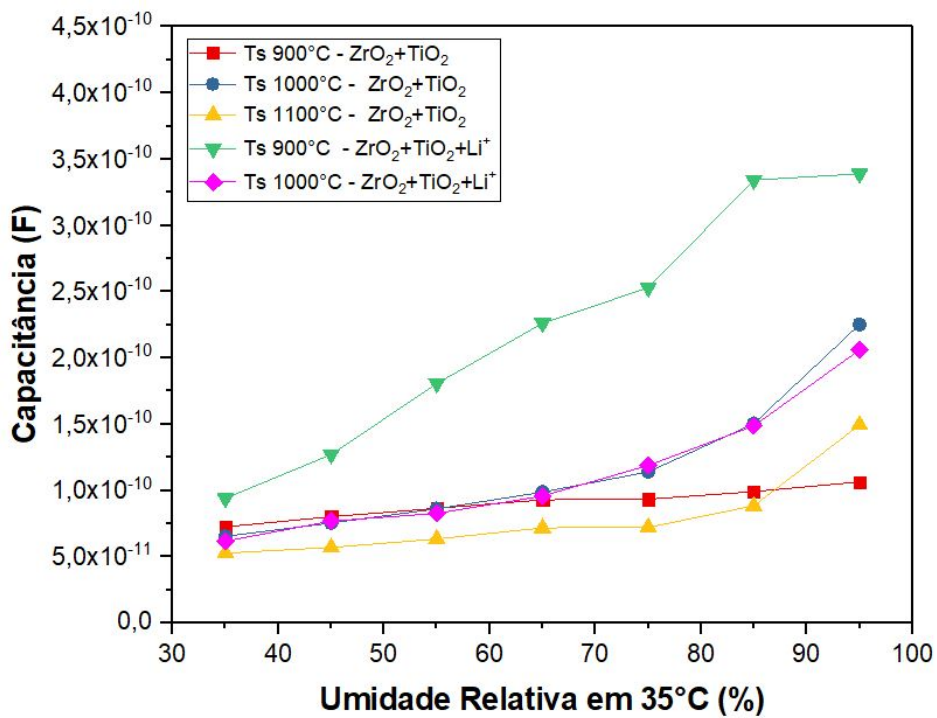
Estes resultados indicam que a cerâmica com adição de lítio permite a fabricação de elementos sensores com maior sensibilidade a umidade ambiente em comparação com os trabalhos anteriores (PIRES, 2011; SILVA, 2015; OLIVEIRA, 2010), principalmente na faixa de umidade relativa de 35 a 70%. Assim, estes elementos sensores poderão ser utilizados em todo o território brasileiro, inclusive aqueles que apresentam umidades relativas menores.

Figura 4.41 - Curvas por composição e Ts do elemento sensor em 25°C.



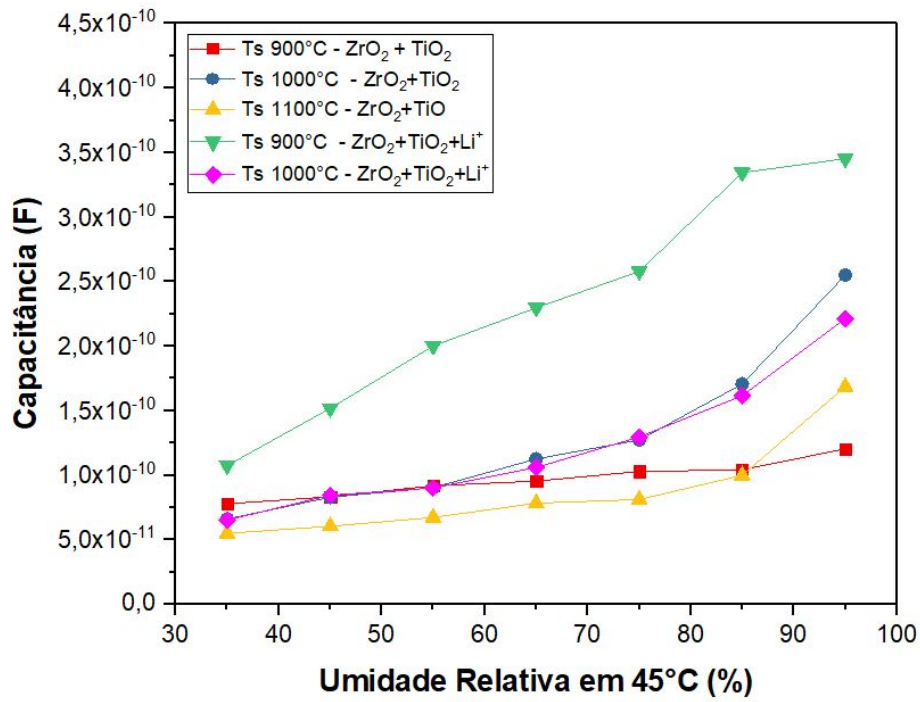
Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.42 - Curvas por composição e Ts do elemento sensor em 35°C.



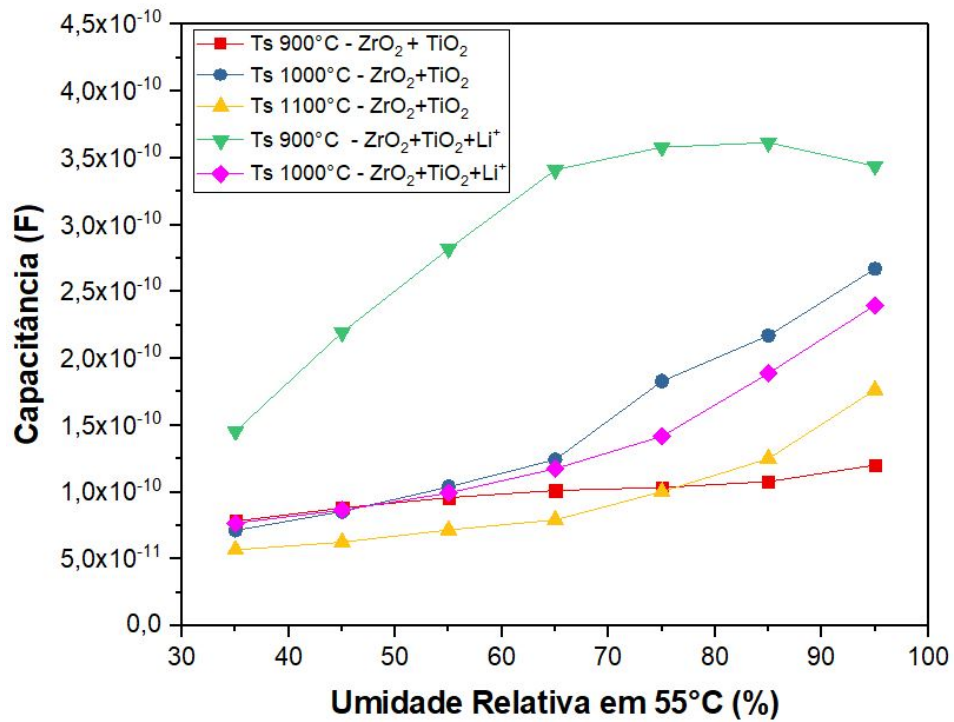
Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.43 - Curvas por composição e Ts do elemento sensor em 45°C.



Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.44 - Curvas por Ts e composição do elemento sensor em 55°C.



Fonte: Produção da Autora.

5 CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que os objetivos principais propostos neste trabalho foram atingidos para os elementos sensores de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$, ou seja:

- O aumento da reprodutibilidade dos valores de capacitância destes sensores, em umidades relativas ambiente menores que 70 % (menores valores de desvio padrão), adotando a mistura de pós defloculados;
- O aumento dos valores de capacitância na faixa de 35 a 95 % de umidade relativa pela adição de Li^+ e
- Os elementos sensores fabricados com cerâmicas sinterizadas em 900 °C, com:
 - i - presença de solução sólida de TiO_2 e ZrO_2 e do composto químico $Li_4Ti_5O_{12}$ e
 - ii – poros intercomunicantes com a maioria dos tamanhos na faixa nanométrica (40 a 70 nm) e menor parte na faixa submicrométrica (1 a 0,1 μm).

Os resultados obtidos neste trabalho são muito promissores e as cerâmicas com os melhores resultados serão utilizadas para a fabricação de elementos sensores capacitivos para uso nas Plataformas de Coleta de Dados Ambientais (PCDs) do INPE. Os elementos sensores capacitivos serão confeccionados nas formas de filmes para monitoramento da umidade relativa do ar e na forma de pastilhas para monitoramento da umidade relativa de solos. Além da aplicação nas PCDs, estes sensores estarão disponíveis para outras aplicações como na agricultura e no monitoramento de deslizamento de encostas.

6 SUGESTÕES PARA INVESTIGAÇÕES FUTURAS

- Discutir com embasamento teórico, a diferença do comportamento elétrico dos elementos sensores de composição $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizados em $900^\circ C$ e $1000^\circ C$ com relação as diferentes transformações das fases cristalinas encontradas na análise de difratometria de raios X;
- Estudar o comportamento de defloculação dos pós de ZrO_2 e TiO_2 , em meio aquoso e com auxílio do Dolapix CE 64, separadamente antes da mistura efetiva dos pós cerâmicos;
- Investigar as cerâmicas com a composição $ZrO_2+TiO_2+Li^+$ sinterizadas em temperaturas inferiores a $900^\circ C$ e analisar a reação do Li^+ com o composto cerâmico TiO_2-ZrO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S.L. **Caracterização e dispersão em meio aquoso da α -Alumina com tamanho de partícula submicrométrico e manométrico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG, 2011.
- BERG, J. C. **An introduction to interfaces and colloids: the bridge to nanoscience.** [S.l.]: World Scientific, 2010.
- BIRRER, N. M. R. **Materiales cerámicos del sistema mullita zirconia zircón: propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico.** 2009. Tese (Doutorado em Química) - Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, 2009.
- BLANK, T. A.; EKSPERIANDOVA, L. P.; BELIKOV, K. N. Recent trends of ceramic humidity sensors development: a review. **Sensors and Actuators B**, v. 228, p. 416–442, 2016.
- BRISTOT, M. **Máquinas e equipamentos para cerâmica.** Criciúma, Brasil: Luana, 1996. v. 1.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials, science and engineering.** New York: Springer, 2007. 422p.
- CASTRO, R. H. R.; MURAD, B. B.S; GOUVÊA, D. Influence of the acid–basic character of oxide surfaces in dispersants effectiveness. **Ceramics International**, v. 30, p. 2215–2221, 2004.
- CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering.** New York, USA: John Wiley & Sons, 1996. 522p.
- CHOU, K.S.; LEE, T.K; LIU, F.J. Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 56, p. 106–111, 1999.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties. **Chemistry of Materials**, v. 22, n.3, p. 1173-1179, 2010.

ESMAEILZADEH, J.; GHASHGHAIE, S.; HOSSEINMARDI, A.; MARZBANRAD, E.; RAISSI, B.; ZAMANI, C. Effect of dispersant on chain formation capability of TiO₂ nanoparticles under low frequency electric fields for NO₂ gas sensing applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 5, p. 1201-1208, 2014.

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

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, 224108, 2001.

GOMES, C. F. **Argilas, o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

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

GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. Natal, RN: Editora Universitária UFRN, 1993. 160p. ISBN 857273010-9.

GUPTA, S.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

INKLINE. **Dispersing process**. Disponível em: <http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/>. Acesso em: 3 mar. 2019.

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.

JOHNSON, S.B.; FRANKS, G.V.; SCALES, P.J.; BOGER, D.V.; HEALY, T.W. Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 58, n.1/4, p. 267-304, fev. 2000.

LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. [S.l.]: CRC Press, 2005.

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.

NONO, D. A. **Análise comparativa dos processos de obtenção das cerâmicas da alumina α , da zircônia-3YTZP e do compósito alumina α + 18,5 % zircônia-3YTZP para aplicação em satélites como blindagem para impactos com detritos espaciais**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, SP, 2016.

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

OLIVEIRA, R. M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO_2 – TiO_2 para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos**. 210p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

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

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

PIRES, M. C. **Estudo de cerâmicas porosas de titânia e zircônia mono e multicamadas para aplicação como sensores de umidade do ar**. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. New York, EUA: Marcel-Dekker, 1995. 721p.

RAO, S. P.; TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M. Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.302, n.1/3, p.553-558, 2007.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 658p.

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

RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. 4. ed. Salt Lake City, EUA: Academic Press, 1996. 937p.

SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and glass materials: structure, properties and processing**. New York: Springer, 2008. p.169-176.

SHON H.K.; EL SALIBY I.; ERDEI L.E.; KIM, J.H. Development of visible light sensitive titaniaphotocatalysts by combined nitrogen and silver doping. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.7, p. 358, 2011.

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.

STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics.** 2.ed. Twickenham: Magnesium Electron, 1986. 23p.

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.

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

WANG, J.; YING SU, M.; QING, J.; CHANG J. Sensitivity and complex impedance of nanometer zirconia thick film humidity. **Sensors Actuators B**, v. 39, p. 418-424, 2009.

WEST, G. I.A. Phase equilibria in the system Li₂O-TiO₂. *Materials Research Bulletin*, v. 15, n. 11, p. 1655-1660, 1980.

WIKIPEDIA. **Capacitor.** Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Capacitor>. Acesso em: 27 fev. 2019a.

WIKIPEDIA. **Perclorato de lítio.** Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Perclorato_de_l%C3%ADtio. Acesso em: 19 fev. 2019b.

WOLFBEIS, O.S.; WEIDGANS, B.M., Fiber optic chemical sensors and biosensors: a view back. In BALDINI, F.; CHESTER, A.N.; HOMOLA, J.; MARTELLUCI, S. (Eds.). **Optical chemical sSensors:** mathematics, physics and chemistry. Berlin: Springer, 2006. p. 16–44 .

WU, X.; DENG, F.; HAO, Y.; FU, Z.; ZHANG, L. Design of a humidity sensortag for passive wireless applications. **Sensors**, v.15, n.10, p.25564-25576, 2015.

WYERS, G. P.; CORDUFUNKE, E. H. P. Phase relations in the system LiO₂-ZrO₂. **Journal of Nuclear Materials**, v.168, n. 1/2, p. 24-30, 1989.

YAGI, H. Humidity sensors using ceramic materials. In: SYMPOSIUM ON CHEMICAL SENSORS, 93., 1993. **Proceedings...** Pennington: The Electrochemical Society, 1993. p.7.

YAMAZOE, N.; SHIMIZU, Y. Humidity sensors: principles and applications. **Sensors and Actuators**, v.10, n.3/4, p.379-398, 1986.

YANG, S.; WU, J. ZrO₂-TiO₂ ceramic humidity sensors. **Journal of Materials Science**, n.26, p. 631, 1991.

APÊNDICE A – MEMORIAL DE CÁLCULOS PARA A O PREENCHIMENTO DO JARRO DE MISTURA

O memorial de cálculo foi realizado baseado no apêndice A apresentado na dissertação (NONO, 2016), porém adaptado para atender as necessidades desse trabalho. Seguem abaixo os cálculos detalhados e os resultados de cada etapa definindo os parâmetros ideais para processo de mistura dos pós.

A.1. Determinação da velocidade angular do jarro

Primeiramente foi calculado a velocidade crítica do moinho de bolas para moagem e a partir desses resultados foram obtidos os parâmetros do processo de mistura que não devem ultrapassar os parâmetros críticos de moagem. A velocidade de mistura deste trabalho foi definida experimentalmente baseada na experiência do grupo TECAMB, observando a sonoridade do efeito cascada das bolas na suspensão durante a rotação do jarro que foi cerca de 8,5% da velocidade crítica, o suficiente para promover uma mistura do sistema sem efeitos observáveis de diminuição das partículas dos pós. A Tabela A.1 apresenta o valor calculado da velocidade crítica em função do diâmetro interno do jarro e do diâmetro médio das bolas de zircônia utilizadas como meio de mistura, conforme a Equação 2.5, proposta por Bristot (1996).

$$V_c = \frac{42,3}{(D - d)^{0,5}} \quad (2.5)$$

Onde:

D = diâmetro interno do jarro (cm);

d = diâmetro médio das bolas (cm) e

V_c = velocidade crítica (rpm).

Tabela A.1 – Resultados dos cálculos das velocidades críticas em função do diâmetro interno do jarro e do diâmetro médio dos meios de mistura.

Volume do jarro	Diâmetro médio das bolas de zircônia (cm)	Diâmetro interno do jarro (cm)	Velocidade Crítica do Moinho (rpm) Aprox.	8,5% Vc Aprox. (rpm)
500ml	0,6	8,64	149	12,5

Fonte: Produção da autora.

A.2. Determinação da quantidade dos meios da mistura

Para obter-se os parâmetros básicos de dimensionamento da quantidade dos meios da mistura foram utilizadas a literatura e admitidas algumas condições de contorno. Inicialmente foi calculado o volume interno do jarro utilizando a Equação A.1 e o resultado foi apresentado na Tabela A.2.

$$V_i = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (\text{A.1})$$

Onde:

V_i = volume interno do jarro (cm^3);

r = raio interno do jarro (cm) e

h = altura interna do jarro (cm).

Tabela A.2 – Resultado do cálculo do volume interno do jarro de mistura.

PARÂMETRO CALCULADO	V_i (cm^3)
Volume interno do jarro	578

Fonte: Produção da autora.

Conforme descrito no item 2.6.1, foi considerado 75% de preenchimento do volume do jarro para obter-se uma boa movimentação da carga. O volume útil do jarro foi obtido pela Equação A.2 e resultado foi apresentado na Tabela A.3

$$V_{\text{útil}} = (0,75). (V_i) \quad (\text{A.2})$$

Onde:

$V_{\text{útil}}$ = Volume útil do jarro (cm³) e

V_i = Volume interno do jarro (cm³)

Tabela A.3 - Resultado do cálculo do volume útil do jarro.

PARÂMETRO CALCULADO	$V_{\text{útil}}$ (cm³)
Volume útil do jarro	433,50

Fonte: Produção da autora.

Após o cálculo do volume útil do jarro, foi calculado o volume aparente de bola no jarro. Conforme literatura (Nono 2016), foi determinado 40% do volume útil do jarro deve ser ocupado por bolas. Deste modo, o volume aparente de bolas no jarro foi calculado pela Equação A.3 e o resultado foi apresentado na Tabela A.4.

$$V_{AB} = (0,4). (V_{\text{útil}}) \quad (\text{A.3})$$

Onde:

V_{AB} = Volume aparente de bolas (cm³) e

$V_{\text{útil}}$ = Volume útil do jarro (cm³)

Tabela A.4 – Resultado do cálculo do volume aparente do jarro de mistura

PARÂMETRO CALCULADO	V_{AB} (cm³)
Volume aparente de bolas no jarro	173,40

Fonte: Produção da autora.

Entretanto o volume aparente não é considerado real, portanto adotou a condição de contorno que as bolas se empacotam como CFC cujo fator de empacotamento é 0,74. Deste modo, o volume real de bolas no jarro foi calculado pela Equação A.4 e o resultado foi apresentado na Tabela A.5.

$$V_{real} = 0,74 \cdot (V_{AB}) \quad (A.4)$$

Onde:

V_{real} = Volume real de Bolas (cm³);

V_{AB} = Volume aparente de bolas (cm³)

Tabela A.5 – Resultado do cálculo do volume real de bolas no jarro.

PARÂMETRO CALCULADO	V_{real} (cm³)
Volume real de bolas no jarro	128,32

Fonte: Produção da Autora.

Com volume real de bolas, foi possível calcular massa de bolas utilizadas no preenchimento do jarro. Porém, para calcular a massa foi necessário determinar experimentalmente a densidade média da bola de zircônia de 6 mm, pois assumiu-se que a condição de contorno para esse cálculo que as bolas são ocas. Deste modo, a massa das bolas foi calculada pela Equação A.5 e o resultado foi apresentado na Tabela A.6.

$$MB = \rho.V_{real} \quad (A.5)$$

Onde:

M_B = Massa de bolas (g);

ρ = densidade do material das bolas (g/cm³) e

V_{real} = Volume real de bolas (cm³).

Tabela A.6 – Resultado do cálculo da massa de bolas no jarro.

PARÂMETRO CALCULADO	M_B (g)
Massa de bolas no jarro	429,86

Fonte: Produção da Autora.

Em seguida, foi calculada a massa da mistura dos pós (ZrO₂+TiO₂). E a relação de massa de bola e massa de pó (4:1) para jarro de 500 ml foi assumida conforme literatura (NONO, 2016). Deste modo, a massa da mistura dos pós foi calculada pela Equação A.6 e o resultado foi apresentado na Tabela A.7.

$$M_{pó} = (MB). \left(\frac{1}{\frac{MB}{M_{pó}}} \right) \quad (A.6)$$

Onde:

$M_{pó}$ = Massa da mistura dos pós (g)

M_B = Massa de bolas (g)

Tabela A.7 – Resultado do cálculo da massa da mistura dos pós.

PARÂMETRO CALCULADO	M_B/M_{pó}	M_{pó} (g)
Massa da mistura dos pós	4:1	107,46

Fonte: Produção da Autora.

O valor da massa da mistura dos pós foi dividido na proporção de 1:1 mol e a partir dos valores da massa da zircônia (65,20 g) e da massa da titânia (42,26 g) foi calculado o volume da mistura dos pós foi baseado nas suas respectivas densidades teóricas conforme descrito nos itens 3.1.1.1 e 3.1.1.2. Deste modo, o volume da mistura dos pós foi obtido através da Equação A.7 e o resultado foi apresentado na Tabela A.8.

$$V_{pó} = \left(\frac{\rho_z}{M_z}\right) + \left(\frac{\rho_t}{M_t}\right) \quad (A.7)$$

Onde:

$V_{pó}$ = Volume do pó (cm³);

ρ_z = densidade teórica da zircônia (g/cm³);

M_z = massa do pó da zircônia (g);

ρ_t = densidade teórica da titânia (g/cm³) e

M_t = massa do pó da titânia (g).

Tabela A.8 – Resultado do cálculo do volume da mistura dos pós.

PARÂMETRO CALCULADO	V_{pó} (cm³)
Volume da mistura dos pós	21,79

Fonte: Produção da Autora.

Após os cálculos dos volumes dos sólidos e volume útil do jarro, foi possível o cálculo do volume do líquido. Deste modo, o volume do líquido foi obtido através da Equação A.8 e o resultado foi apresentado na Tabela A.9.

$$V_{líq} = V_{útil} - (V_{pó} + V_B) \quad (A.8)$$

Onde

$V_{líq}$ = Volume do líquido no interior do jarro (cm³);

$V_{pó}$ = Volume do pó (cm³);

V_B = Volume real das bolas (cm³) e

$V_{útil}$ = Volume útil do jarro (cm³).

Tabela A.9 – Resultado do cálculo do volume do líquido

DESCRIÇÃO DO PARÂMETRO	$V_{líq}$ (cm ³)
Volume do líquido para mistura no jarro	283,40

Fonte: Produção da Autora.

O cálculo da massa de defloculante foi obtido em relação a massa total dos pós. Deste modo, a massa de defloculante foi obtido através da Equação A.9 e o resultado foi apresentado na Tabela A.10.

$$M_{def} = M_{pó} \cdot (\%_{def}.) \quad (A.9)$$

Onde:

M_{def} = Massa de defloculante (g);

$M_{pó}$ = Massa da mistura do pó (g) e

$\%_{def}$ = porcentagem do defloculante (%).

Tabela A.10 – Resultado do cálculo da massa de defloculante.

DESCRIÇÃO DO PARÂMETRO	%_{def}	M_{def} (g)
Massa de defloculante (DOLAPIX CE 64)	1,26	1,35

Fonte: Produção da Autora.

APÊNDICE B – VALORES DE CAPACITÂNCIA DOS ELEMENTOS SENSORES

Tabela B.1 – Valores médios de capacitância para os elementos sensores de ZrO_2+TiO_2 , sinterizados em $900^\circ C$.

Temperatura	25° C		35° C		45° C		55° C	
	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)
35	$6,62 \times 10^{-11}$	$1,70 \times 10^{-12}$	$7,24 \times 10^{-11}$	$2,78 \times 10^{-12}$	$7,79 \times 10^{-11}$	$6,20 \times 10^{-12}$	$7,84 \times 10^{-11}$	$7,23 \times 10^{-12}$
45	$7,37 \times 10^{-11}$	$3,99 \times 10^{-12}$	$8,02 \times 10^{-11}$	$8,25 \times 10^{-12}$	$8,33 \times 10^{-11}$	$1,64 \times 10^{-11}$	$8,82 \times 10^{-11}$	$1,51 \times 10^{-11}$
55	$8,01 \times 10^{-11}$	$1,25 \times 10^{-11}$	$8,64 \times 10^{-11}$	$2,04 \times 10^{-11}$	$9,18 \times 10^{-11}$	$3,37 \times 10^{-11}$	$9,58 \times 10^{-11}$	$3,30 \times 10^{-11}$
65	$8,42 \times 10^{-11}$	$2,81 \times 10^{-11}$	$9,28 \times 10^{-11}$	$4,30 \times 10^{-11}$	$9,53 \times 10^{-11}$	$5,99 \times 10^{-11}$	$1,01 \times 10^{-10}$	$5,52 \times 10^{-11}$
76	$8,96 \times 10^{-11}$	$4,91 \times 10^{-11}$	$9,33 \times 10^{-11}$	$7,47 \times 10^{-11}$	$1,03 \times 10^{-10}$	$8,96 \times 10^{-11}$	$1,03 \times 10^{-10}$	$8,54 \times 10^{-11}$
85	$9,21 \times 10^{-11}$	$7,67 \times 10^{-11}$	$9,91 \times 10^{-11}$	$1,06 \times 10^{-10}$	$1,04 \times 10^{-10}$	$1,26 \times 10^{-10}$	$1,08 \times 10^{-10}$	$1,16 \times 10^{-10}$
95	$1,05 \times 10^{-10}$	$9,43 \times 10^{-11}$	$1,06 \times 10^{-10}$	$1,29 \times 10^{-10}$	$1,20 \times 10^{-10}$	$1,67 \times 10^{-10}$	$1,20 \times 10^{-10}$	$1,05 \times 10^{-10}$

Fonte: Produção da Autora.

Tabela B.2 – Valores médios de capacitância para os elementos sensores de ZrO_2+TiO_2 , sinterizados em $1000^\circ C$.

Temperatura	25° C		35° C		45° C		55° C	
	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)
35	$6,27 \times 10^{-11}$	$8,34 \times 10^{-13}$	$6,53 \times 10^{-11}$	$1,61 \times 10^{-12}$	$6,59 \times 10^{-11}$	$2,06 \times 10^{-12}$	$7,13 \times 10^{-11}$	$3,26 \times 10^{-12}$
45	$6,42 \times 10^{-11}$	$1,83 \times 10^{-12}$	$7,54 \times 10^{-11}$	$1,88 \times 10^{-12}$	$8,29 \times 10^{-11}$	$3,77 \times 10^{-12}$	$8,55 \times 10^{-11}$	$5,39 \times 10^{-12}$
55	$7,44 \times 10^{-11}$	$3,59 \times 10^{-12}$	$8,60 \times 10^{-11}$	$4,82 \times 10^{-12}$	$9,02 \times 10^{-11}$	$7,02 \times 10^{-12}$	$1,04 \times 10^{-10}$	$8,32 \times 10^{-12}$
65	$8,54 \times 10^{-11}$	$5,27 \times 10^{-12}$	$9,86 \times 10^{-11}$	$6,97 \times 10^{-12}$	$1,13 \times 10^{-10}$	$7,12 \times 10^{-12}$	$1,24 \times 10^{-10}$	$1,60 \times 10^{-11}$
75	$1,01 \times 10^{-10}$	$9,61 \times 10^{-12}$	$1,14 \times 10^{-10}$	$1,41 \times 10^{-11}$	$1,27 \times 10^{-10}$	$1,64 \times 10^{-11}$	$1,83 \times 10^{-10}$	$2,39 \times 10^{-11}$
85	$1,27 \times 10^{-10}$	$1,88 \times 10^{-11}$	$1,50 \times 10^{-10}$	$2,35 \times 10^{-11}$	$1,71 \times 10^{-10}$	$2,04 \times 10^{-11}$	$2,17 \times 10^{-10}$	$3,24 \times 10^{-11}$
95	$2,01 \times 10^{-10}$	$3,61 \times 10^{-11}$	$2,25 \times 10^{-10}$	$5,25 \times 10^{-11}$	$2,55 \times 10^{-10}$	$5,44 \times 10^{-11}$	$2,67 \times 10^{-10}$	$4,81 \times 10^{-11}$

Fonte: Produção da Autora.

Tabela B.3 – Valores médios de capacitância para os elementos sensores de ZrO_2+TiO_2 , sinterizados $1100^\circ C$.

Temperatura	25° C		35° C		45° C		55° C	
	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)
35	$4,97 \times 10^{-11}$	$1,08 \times 10^{-12}$	$5,27 \times 10^{-11}$	$2,63 \times 10^{-12}$	$5,49 \times 10^{-11}$	$3,91 \times 10^{-12}$	$5,67 \times 10^{-11}$	$4,45 \times 10^{-12}$
45	$5,04 \times 10^{-11}$	$1,68 \times 10^{-12}$	$5,69 \times 10^{-11}$	$3,53 \times 10^{-12}$	$6,04 \times 10^{-11}$	$4,86 \times 10^{-12}$	$6,25 \times 10^{-11}$	$5,87 \times 10^{-12}$
55	$5,83 \times 10^{-11}$	$2,92 \times 10^{-12}$	$6,32 \times 10^{-11}$	$4,99 \times 10^{-12}$	$6,73 \times 10^{-11}$	$5,14 \times 10^{-12}$	$7,17 \times 10^{-11}$	$2,30 \times 10^{-12}$
65	$6,57 \times 10^{-11}$	$3,64 \times 10^{-12}$	$7,17 \times 10^{-11}$	$6,60 \times 10^{-12}$	$7,84 \times 10^{-11}$	$8,89 \times 10^{-12}$	$7,92 \times 10^{-11}$	$9,31 \times 10^{-12}$
75	$6,51 \times 10^{-11}$	$5,67 \times 10^{-12}$	$7,20 \times 10^{-11}$	$7,27 \times 10^{-12}$	$8,11 \times 10^{-11}$	$1,03 \times 10^{-11}$	$1,00 \times 10^{-10}$	$1,55 \times 10^{-11}$
85	$7,54 \times 10^{-11}$	$8,95 \times 10^{-12}$	$8,84 \times 10^{-11}$	$1,40 \times 10^{-11}$	$9,99 \times 10^{-11}$	$1,56 \times 10^{-11}$	$1,25 \times 10^{-10}$	$2,51 \times 10^{-11}$
95	$1,28 \times 10^{-10}$	$3,16 \times 10^{-11}$	$1,49 \times 10^{-10}$	$3,45 \times 10^{-11}$	$1,69 \times 10^{-10}$	$4,21 \times 10^{-11}$	$1,76 \times 10^{-10}$	$4,70 \times 10^{-11}$

Fonte: Produção da Autora.

Tabela B.4 – Valores médios de capacitância para os elementos sensores de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$, sinterizados em $900^\circ C$.

Temperatura	25° C		35° C		45° C		55° C	
	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)
35	$7,68 \times 10^{-11}$	$5,51 \times 10^{-12}$	$9,40 \times 10^{-11}$	$7,21 \times 10^{-12}$	$1,07 \times 10^{-10}$	$7,12 \times 10^{-12}$	$1,46 \times 10^{-10}$	$1,18 \times 10^{-11}$
45	$1,05 \times 10^{-10}$	$7,92 \times 10^{-12}$	$1,27 \times 10^{-10}$	$7,96 \times 10^{-12}$	$1,52 \times 10^{-10}$	$1,09 \times 10^{-11}$	$2,20 \times 10^{-10}$	$1,79 \times 10^{-11}$
55	$1,47 \times 10^{-10}$	$1,09 \times 10^{-11}$	$1,81 \times 10^{-10}$	$1,39 \times 10^{-11}$	$2,00 \times 10^{-10}$	$2,85 \times 10^{-11}$	$2,82 \times 10^{-10}$	$2,15 \times 10^{-11}$
65	$1,95 \times 10^{-10}$	$1,59 \times 10^{-11}$	$2,26 \times 10^{-10}$	$2,17 \times 10^{-11}$	$2,30 \times 10^{-10}$	$3,50 \times 10^{-11}$	$3,41 \times 10^{-10}$	$2,12 \times 10^{-11}$
75	$2,42 \times 10^{-10}$	$2,51 \times 10^{-11}$	$2,53 \times 10^{-10}$	$3,24 \times 10^{-11}$	$2,58 \times 10^{-10}$	$3,50 \times 10^{-11}$	$3,58 \times 10^{-10}$	$1,31 \times 10^{-11}$
85	$3,01 \times 10^{-10}$	$1,94 \times 10^{-11}$	$3,34 \times 10^{-10}$	$2,21 \times 10^{-11}$	$3,35 \times 10^{-10}$	$3,02 \times 10^{-11}$	$3,62 \times 10^{-10}$	$8,89 \times 10^{-12}$
95	$3,40 \times 10^{-10}$	$3,31 \times 10^{-11}$	$3,39 \times 10^{-10}$	$3,97 \times 10^{-11}$	$3,45 \times 10^{-10}$	$3,92 \times 10^{-11}$	$3,44 \times 10^{-10}$	$3,99 \times 10^{-11}$

Fonte: Produção da Autora.

Tabela B.5 – Valores médios de capacitância para os elementos sensores de $ZrO_2+TiO_2+Li^+$, sinterizados em $1000^\circ C$.

Temperatura	25° C		35° C		45° C		55° C	
	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)	C (F)	Desvio padrão (F)
35	$5,70 \times 10^{-11}$	$8,69 \times 10^{-13}$	$6,16 \times 10^{-11}$	$9,94 \times 10^{-13}$	$6,52 \times 10^{-11}$	$1,24 \times 10^{-12}$	$7,68 \times 10^{-11}$	$2,10 \times 10^{-12}$
45	$7,01 \times 10^{-11}$	$4,09 \times 10^{-12}$	$7,68 \times 10^{-11}$	$5,56 \times 10^{-12}$	$8,45 \times 10^{-11}$	$5,59 \times 10^{-12}$	$8,64 \times 10^{-11}$	$4,27 \times 10^{-12}$
55	$7,36 \times 10^{-11}$	$1,81 \times 10^{-12}$	$8,26 \times 10^{-11}$	$3,15 \times 10^{-12}$	$9,01 \times 10^{-11}$	$5,46 \times 10^{-12}$	$9,93 \times 10^{-11}$	$1,04 \times 10^{-11}$
65	$8,80 \times 10^{-11}$	$4,89 \times 10^{-12}$	$9,57 \times 10^{-11}$	$1,02 \times 10^{-11}$	$1,06 \times 10^{-10}$	$1,37 \times 10^{-11}$	$1,17 \times 10^{-10}$	$2,15 \times 10^{-11}$
75	$1,07 \times 10^{-10}$	$1,42 \times 10^{-11}$	$1,19 \times 10^{-10}$	$2,00 \times 10^{-11}$	$1,30 \times 10^{-10}$	$2,78 \times 10^{-11}$	$1,42 \times 10^{-10}$	$3,27 \times 10^{-11}$
85	$1,47 \times 10^{-10}$	$1,65 \times 10^{-11}$	$1,49 \times 10^{-10}$	$3,33 \times 10^{-11}$	$1,62 \times 10^{-10}$	$3,77 \times 10^{-11}$	$1,89 \times 10^{-10}$	$2,77 \times 10^{-11}$
95	$1,69 \times 10^{-10}$	$2,10 \times 10^{-11}$	$2,06 \times 10^{-10}$	$2,11 \times 10^{-11}$	$2,21 \times 10^{-10}$	$2,21 \times 10^{-11}$	$2,40 \times 10^{-10}$	$2,51 \times 10^{-11}$

Fonte: Produção da Autora.