



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2021/06.09.23.05-TDI

**PROSPECÇÃO E PROPOSTA DE TÉCNICAS PARA A
CONFORMAÇÃO DE ELEMENTOS SENSORES
CERÂMICOS CAPACITIVOS UTILIZANDO MÉTODOS
CONVENCIONAIS E MANUFATURA ADITIVA**

Anderson Luis Barbosa

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 31 de maio de 2021.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/44RGBRP>>

INPE
São José dos Campos
2021

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)
Divisão de Biblioteca (DIBIB)
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 - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2021/06.09.23.05-TDI

**PROSPECÇÃO E PROPOSTA DE TÉCNICAS PARA A
CONFORMAÇÃO DE ELEMENTOS SENSORES
CERÂMICOS CAPACITIVOS UTILIZANDO MÉTODOS
CONVENCIONAIS E MANUFATURA ADITIVA**

Anderson Luis Barbosa

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 31 de maio de 2021.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/44RGBRP>>

INPE
São José dos Campos
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Barbosa, Anderson Luis.

B234p Prospecção e proposta de técnicas para a conformação de elementos sensores cerâmicos capacitivos utilizando métodos convencionais e manufatura aditiva / Anderson Luis Barbosa. – São José dos Campos : INPE, 2021.
xxiv + 103 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2021/06.09.23.05-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2021.

Orientadora : Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono.

1. Sensores cerâmicos de umidade. 2. Filmes de cerâmica porosa. 3. Manufatura Aditiva. 4. ProKnow-C. 5. VOSviewer. I.Título.

CDU 666.3-127



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/).



INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

Serviço de Pós-Graduação - SEPGR

DEFESA FINAL DE DISSERTAÇÃO DE Anderson Luis Barbosa BANCA Nº 165/2021, REG 322858/2019

No dia 31 de maio de 2021, as 19 horas, por teleconferência, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi APROVADO(A) pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Tecnologia Espaciais /Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca Examinadora e revisão final pelo(s) orientador(es).

Título: "Prospecção e proposta de técnicas para a conformação de elementos sensores cerâmicos capacitivos utilizando métodos convencionais e manufatura aditiva."

Eu, Maria do Carmo de Andrade Nono, Presidente da Banca Examinadora, assino esta ATA, em nome de todos os membros, com o consentimento dos mesmos.

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono – Presidente/Orientadora - INPE

Dr. João Paulo Barros Machado - Membro Interno - INPE

Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo - Membro Externo - DCTA

Dr. Miguel Adriano Inácio – Membro Externo – ETEC



Documento assinado eletronicamente por **Maria Do Carmo de Andrade Nono, Pesquisador Titular**, em 08/06/2021, às 18:06 (horário oficial de Brasília), com fundamento no art. 6º do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://sei.mctic.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **7499877** e o código CRC **82724703**.

“If you wish to make an apple pie from scratch, you must first invent the universe”.

Carl Sagan, Cosmos.

A meu pai Sandro e meus irmãos Fúlvio e Bianca que me apoiaram, me deram força e também acreditaram. Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, pela oportunidade de realizar o mestrado e a pesquisa, assim como o apoio, incentivo e todos os conselhos que levarei em minha jornada.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e todas as pessoas que o compõe, pelo trabalho desenvolvido e por todo conhecimento e experiências que me proporcionou.

Aos meus amigos Dr. Daniel Alessander Nono, MSc. Camila Porto Mendes e MSc. Italo Pinto Rodrigues pelo grande auxílio no desenvolvimento dessa dissertação.

Aos amigos que fiz no INPE, em especial aos membros do CubeDesign e do Grupo de Pesquisa em Micro e Nanotecnologias em Cerâmicas e Compósitos (TECAMB), com os quais muito aprendi.

Ao meu pai, meus irmãos, familiares e amigos que me deram suporte e participaram, mesmo que indiretamente, dessa etapa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo propor técnicas para a conformação de elementos sensores cerâmicos capacitivos através da revisão sistemática e análise bibliométrica da literatura. Sensores de umidade são de grande importância para diversas aplicações, em especial para a aplicação em monitoramento ambiental. O elemento sensor deve ser confiável, possuir resistências mecânica e química e ser replicável para ser utilizado com segurança em ambientes hostis e com dificuldade de acesso para manutenção. A pesquisa e o desenvolvimento de sensores capacitivos de cerâmica porosa no INPE têm como principal objetivo o monitoramento da umidade relativa do ar e de solos instalados nas Plataformas de Coleta de Dados (PCDs) do INPE. Pretende-se também utilizá-los na agropecuária e monitoramento de deslizamento de encostas. Os elementos sensores na forma monolítica (pastilhas cilíndricas) estão desenvolvidos e se encontra na fase de confecção do sistema sensor (com a parte eletrônica inclusa). Os elementos sensores do tipo filme, que permite a miniaturização do sistema, está em fase de pesquisa. Assim, os métodos de fabricação desses elementos sensores são de grande importância para se atingir os requisitos elicitados. Neste trabalho, foi realizado uma revisão sistemática utilizando a ferramenta ProKnow-C para a identificação dos principais métodos para a fabricação de componentes de um elemento sensor cerâmico capacitivo na forma de filme poroso, assim como a análise bibliométrica das fontes selecionadas através do software VOSviewer. Foram identificadas 18 técnicas de conformação de filmes de cerâmicas porosas em 40 publicações. Foram identificadas 6 técnicas de manufatura aditiva para a fabricação dos eletrodos em 45 publicações. Os métodos e aplicações encontrados foram descritos. Após as análises destes dados, juntamente com a experiência dos membros do grupo de pesquisas na pesquisa e desenvolvimento dos elementos sensores monolíticos, principalmente no processamento das cerâmicas, as técnicas para a conformação do elemento sensor foram selecionadas. *Tape casting* e *screen printing* foram as técnicas que se mostrou mais interessantes para a fabricação de filmes cerâmicos porosos autossustentáveis. Considerando que o material metálico dos eletrodos do elemento sensor deverá apresentar baixa taxa de oxidação e a camada formada pelo eletrodo deve penetrar apenas nos poros superficiais grandes, foi selecionada a técnica *direct ink writing* para a fabricação dos eletrodos.

Palavras-chave: Sensores cerâmicos de umidade. Filmes de cerâmica porosa. Manufatura Aditiva. ProKnow-C. VOSviewer.

PROSPECTION AND PROPOSAL OF TECHNIQUES FOR CONFORMING CAPACITIVE CERAMIC SENSOR ELEMENTS USING CONVENTIONAL METHODS AND ADDITIVE MANUFACTURING

ABSTRACT

This work aims to propose techniques for the conformation of capacitive ceramic sensor elements through systematic review and bibliometric analysis of the literature. Humidity sensors are of significant importance for several applications, especially for the application in environmental monitoring. The sensor element must be reliable, have mechanical and chemical resistance, and be replicable to be used safely in hostile environments and with difficult access for maintenance. The main objective of the research and development of capacitive porous sensors at INPE is to monitor the relative humidity of the air and soils installed in the INPE Data Collection Platforms (PCDs). Other uses of the sensor elements are for agriculture and monitoring of landslides. The sensor elements in the monolithic form (cylindrical inserts) are already developed, and the sensor system (with the electronic part included) is under development. The sensor elements of the film type, which allow the miniaturization of the system, are in the research step. Thus, the manufacturing methods of these sensor elements are of significant importance to achieve the elicited requirements. In this work, a systematic review was carried out using the ProKnow-C tool to identify the main methods for the manufacturing of components of a capacitive ceramic sensor element in the form of a porous film, as well as the bibliometric analysis of the selected sources using the VOSviewer software. The study identified eighteen porous ceramic film conformation techniques in 40 publications. The research identified six additive manufacturing techniques for the manufacture of the electrodes in 45 publications. The methods and applications found were described. After the analysis of these data, along with the experience of the members of the research group in the research and development of the monolithic sensor elements, mainly in the processing of ceramics, the techniques for the conformation of the sensor element were selected. Tape casting and screen printing are the techniques that proved to be most interesting for the manufacture of self-sustaining porous ceramic films. Considering that the metallic material of the electrodes of the sensor element must present a low oxidation rate and the layer formed by the electrode must penetrate only the large superficial pores, the direct ink writing technique was selected for the manufacture of the electrodes.

Keywords: Ceramic humidity sensors. Porous ceramics films. Additive Manufacturing. ProKnow-C. VOSviewer.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Representação de elemento sensor do tipo monolítico.....	6
Figura 2.2 – Representação de elemento sensor do tipo filme.	8
Figura 2.3 – Eletrodos coplanares e linhas de campo elétrico.	10
Figura 2.4 – Máscaras e eletrodos obtidos.	10
Figura 2.5 – Desenho esquemático da montagem do elemento sensor, com placas condutoras de fitas de carbono.....	11
Figura 2.6 – Desenho esquemático de uma microestrutura típica de um sensor cerâmico.....	11
Figura 3.1 – Fluxograma simplificado do processo <i>ProKnow-C</i>	16
Figura 3.2 – Fórmulas utilizadas para se calcular “%Cit” (Porcentagem de Citações) e “% Acumulada citações” (Porcentagem Acumulada de Citações). 17	
Figura 4.1 – Mapa de coocorrência das palavras-chave (conformação de filmes de cerâmicas porosas).	30
Figura 4.2 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Ano médio de ocorrência (conformação de filmes de cerâmica porosa).....	31
Figura 4.3 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “ceramic” (conformação de filmes de cerâmicas porosas).	32
Figura 4.4 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “sensor” (conformação de filmes de cerâmicas porosas).	33
Figura 4.5 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “thin film” (conformação de filmes de cerâmicas porosas).	34
Figura 4.6 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “thick film” (conformação de filmes de cerâmica porosa).....	35
Figura 4.7 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “membrane” (conformação de filmes de cerâmica porosa).....	36
Figura 4.8 – Mapa de coocorrência das palavras-chave (manufatura aditiva de eletrodos).	59
Figura 4.9 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Densidade de conexões (manufatura aditiva de eletrodos).....	60

Figura 4.10– Mapa de coocorrência das palavras-chave - Ano médio de ocorrência (manufatura aditiva de eletrodos).	61
Figura 4.11 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “direct write” (manufatura aditiva de eletrodos).....	62
Figura 5.1 – Seção transversal de um filme de cerâmica porosa com eletrodo inicialmente composto por pasta metálica de alta viscosidade, após o material sinterizado.....	85
Figura 5.2 – Fluxograma geral da proposta, acentuando em verde, as etapas objeto principal desta proposta.....	87

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 - Resultados da Busca “TOPIC: ("ceramic* film*" AND "humidity sensor**")”	22
Tabela 4.2 - Resultados da Busca “TOPIC: (porous* ceramic* film*)”	22
Tabela 4.3 - Resultados da Busca “TOPIC: ((additive manufactur* OR "3D print**") AND (electrode* OR electronic*))”	22
Tabela 4.4 - Autores que aparecem duas ou mais vezes dentre os artigos selecionadas (conformação de filmes de cerâmica porosa).....	24
Tabela 4.5 - Autores com 100 ou mais citações entre as publicações selecionadas (conformação de filmes de cerâmica porosa).....	25
Tabela 4.6 - Referências com 3 citações ou mais dentro do conjunto selecionado (conformação de filmes de cerâmica porosa).	26
Tabela 4.7 - Palavras-chave e número de ocorrências (conformação de filmes de cerâmica porosa).....	27
Tabela 4.8 - Técnicas e número de ocorrências entre as publicações selecionadas (conformação de filmes de cerâmica porosa).....	37
Tabela 4.9 - Autores com três ou mais publicações dentre as selecionadas (manufatura aditiva de eletrodos).....	53
Tabela 4.10 - Autores com 100 ou mais citações entre as publicações selecionadas (manufatura aditiva de eletrodos).....	54
Tabela 4.11 - Referências com 7 citações ou mais dentro do conjunto de publicações selecionado (manufatura aditiva de eletrodos).....	55
Tabela 4.12 - Palavras-chave e número de ocorrências (manufatura aditiva de eletrodos).	57
Tabela 4.13 - Técnicas e número de ocorrências entre as publicações selecionadas (manufatura aditiva de eletrodos).....	63

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA-CVD	<i>Aerosol-assisted chemical-vapor-deposition</i>
AD	<i>Aerosol deposition</i>
AJP	<i>Aerosol jet printing</i>
CBD	<i>Chemical bath deposition</i>
DIW	<i>Direct ink writing</i>
EB-PVD	<i>Electron beam physical vapor deposition</i>
EPD	<i>Electrophoretic deposition</i>
FDM	<i>Fused deposition modelling</i>
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
GDC	Céria dopada com gadolínio
GO	Óxido de grafeno
HPC	Hidroxipropilcelulose
IJP	<i>Inkjet printing</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LSCF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MA	Manufatura Aditiva
MSC	Microsupercapacitor
MPC	Micropseudocapacitor
MWCNT	Nanotubos de carbono com paredes múltiplas
PAA	Ácido poliacrílico
PANI	Polianilina
PCDs	Plataformas de Coleta de Dados
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado
PLA	Ácido polilático
PLAcB	Ácido polilático e carbono
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i>
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PNZT	Titanato de zirconato de chumbo e nióbio

PZT	Titanato-zirconato de chumbo
RH	Umidade Relativa
SDC	Céria dopada com samário
SLA	<i>Stereolithography</i>
SLM	<i>Selective laser melting</i>
SSZ	Zircônia estabilizada com escândia
TECAMB	Grupo de Pesquisas em Micro e Nanotecnologia de Cerâmicas e Compósitos
TPGDA	Tripropilenoglicol diacrilado
TPU	Poliuretano termoplástico
UV	Ultravioleta
YSZ	Zircônia estabilizada por ítria

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área, m ²
C	Capacitância, F
C _{eq}	Capacitância total equivalente, F
C _j	Valor da capacitância dos capacitores em arranjo paralelo, F
d	Distância entre as placas, m
ε ₀	Permissividade eletrostática do meio (vácuo ou espaço livre), F/m
ε _r	Constante dielétrica ou permissividade relativa do dielétrico, F/m

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo.....	1
1.2 Justificativas e proposta.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Sensores de umidade	4
2.2 Resultados de sensores de cerâmica porosa pesquisadas e desenvolvidas no INPE	5
2.3 Manufatura aditiva	11
2.4 Análise bibliométrica	12
3 OBJETIVO E METODOLOGIA	14
3.1 Seleção das publicações	14
3.2 Análise bibliométrica	18
3.2.1 Análise de autores.....	18
3.2.2 Análise de co-citações	19
3.2.3 Análise de coocorrência de palavras-chave.....	20
3.3 Revisão e resumo das fontes selecionadas.....	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 Técnicas e tecnologias de conformação de filmes de cerâmicas porosas. 23	
4.1.1 Seleção das publicações.....	23
4.1.2 Análise bibliométrica	23
4.1.3 Revisão e resumo das fontes selecionadas	37
4.1.3.1 <i>Screen-printing</i>	38
4.1.3.2 <i>Spin coating</i>	40
4.1.3.3 <i>Tape casting</i>	41
4.1.3.4 <i>Dip coating</i>	43
4.1.3.5 <i>Sputtering</i>	45
4.1.3.6 <i>Electrospray deposition</i>	46
4.1.3.7 <i>Aerosol deposition</i>	47
4.1.3.8 <i>Slip casting</i>	47

4.1.3.9	<i>Spray pyrolysis</i>	48
4.1.3.10	<i>Direct-write fabrication</i>	49
4.1.3.11	<i>Spontaneous deposition</i>	49
4.1.3.12	<i>Chemical etching</i>	50
4.1.3.13	<i>Electrochemical deposition</i>	50
4.1.3.14	<i>Aerosol-assisted chemical-vapor-deposition</i>	50
4.1.3.15	<i>Pulsed laser deposition</i>	51
4.1.3.16	<i>Chemical bath deposition</i>	51
4.1.3.17	<i>Melt-shear technique</i>	51
4.1.3.18	<i>Electrophoretic deposition</i>	52
4.2	Técnicas de manufatura aditiva para a produção de eletrodos	52
4.2.1	Seleção das publicações.....	52
4.2.2	Análise bibliométrica	53
4.2.3	Revisão e resumo das fontes selecionadas	63
4.2.3.1	<i>Direct ink writing</i>	63
4.2.3.2	<i>Fused deposition modelling</i>	73
4.2.3.3	<i>Inkjet printing e aerosol jet printing</i>	76
4.2.3.4	<i>Selective laser melting</i>	78
4.2.3.5	<i>Stereolithography</i>	79
5	PROPOSTAS	81
5.1	Propostas de técnicas para a conformação de filmes cerâmicos porosos. 81	
5.2	Propostas de técnicas para a impressão de eletrodos	83
5.3	Infraestrutura de laboratórios.....	85
5.3.1	Equipamentos para processamento do elemento sensor	85
5.3.2	Equipamentos para caracterização do elemento sensor.....	86
6	CONCLUSÕES.....	89
7	SUGESTÕES PARA INVESTIGAÇÕES FUTURAS.....	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	92

1 INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é propor métodos para a conformação de elementos sensores cerâmicos capacitivos sendo que, para os filmes cerâmicos porosos, serão analisados métodos convencionais e, para os eletrodos, serão analisadas técnicas de manufatura aditiva.

Para realizar a proposta, será feita a revisão sistemática dos temas de interesse, para que tenha o conhecimento do estado-da-arte dos temas, assim como as possíveis tendências de desenvolvimento. A partir das informações levantadas através da revisão sistemática, serão feitas propostas de caminhos que o grupo TECAMB pode seguir quanto ao desenvolvimento dos elementos sensores.

1.2 Justificativas e proposta

Sensores de umidade são grande relevância para o monitoramento de umidade relativa em diversas áreas, tanto em processos industriais (como alimentos e medicamentos), quanto no monitoramento ambiental (previsão do tempo e clima, agricultura). A aplicação de sensores é primordial nos estudos ambientais, tanto para estudos meteorológicos, como para mapeamento de locais de riscos de deslizamento de encostas e prevenção de tragédias. O grande interesse no uso de sensores ambientais demanda o desenvolvimento de sensores que suportem as intempéries de diversos ambientes e que mantenha a confiabilidade por longos períodos, principalmente para a implementação em locais de difícil acesso (ISLAM et al., 2014; OLIVEIRA; NONO; OLIVEIRA, 2014; STEELE; FITZPATRICK; BRETT, 2007).

Devido à grande razão de superfície por volume, os materiais porosos são os mais interessantes para a aplicação como sensores de umidade, sendo os materiais cerâmicos os mais utilizados devido ao tempo de resposta e recuperação mais rápidas e o comportamento de capacitância mais linear, e por apresentarem melhores propriedades mecânicas e serem mais quimicamente inerte. Os sensores do tipo capacitivo têm a vantagem de terem grande

estabilidade em diversas amplitudes de temperatura e umidade relativa (ALMASI KASHI et al., 2012; JUHÁSZ; MIZSEI, 2010; LI et al., 2012; STEELE; FITZPATRICK; BRETT, 2007).

O grupo de pesquisas Micro e Nanotecnologia em Cerâmicas e Compósitos (TECAMB) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) tem estudado e desenvolvido sensores de cerâmicas porosas desde 2000 (MENDES, C., 2019; MENDES, J., 2019; OLIVEIRA, 2010; OLIVEIRA; NONO; OLIVEIRA, 2014; PIRES, 2011; SOUZA, 2016) para elementos sensores na forma de pastilha e desde 2010 para elementos sensores na forma de filmes (SILVA, 2015).

Os elementos sensores na forma de pastilha já foram testados em ambiente externo ao laboratório (MENDES, C., 2019). Atualmente, o projeto está na fase de construção de protótipo incluindo a eletrônica para coleta de dados via satélite chamados de sistema sensor para coleta de dados ambientais. Estes sistemas deverão ser instalados em Plataforma de Coleta de Dados Ambientais calibrada instalada no INPE em Natal.

Os elementos sensores na forma de filmes, no entanto, apresentaram limitações tanto na fabricação da cerâmica porosa quanto na deposição dos eletrodos metálicos. Em ambos os casos, não foi alcançada a reprodutibilidade, o que afetou a confiabilidade das medições.

Desta forma, foi necessária uma busca adequada na literatura cujo resultado, somado a experiência da equipe de pesquisa do TECAMB e dados anteriores, permitisse a proposição de técnicas processamento para maximizar a reprodutibilidade e confiabilidade deste tipo de elementos sensores cerâmicos.

Para a prospecção de métodos e tecnologias para a conformação de elementos sensores capacitivos de cerâmicas porosas em formato de filme foi realizada uma revisão sistemática e análise do estado-da-arte de dois elementos do sensor: o filme cerâmico poroso e os eletrodos capacitivos. Para a conformação dos filmes cerâmicos porosos, serão analisadas as técnicas convencionais e mais bem estabelecidas. Para a confecção dos eletrodos, serão analisadas as técnicas de manufatura aditiva (impressão 3D) para tal aplicação, tendo em vista

não apenas o interesse do grupo de pesquisa por esta tecnologia de fabricação, mas também pelas capacidades inovadoras que essa técnica poderá proporcionar quanto a liberdade de fabricação, adotando a tendência da indústria 4.0, incorporando manufatura aditiva no processo produtivo (CALIGNANO et al., 2017; CHEN et al., 2019; DILBEROGLU et al., 2017; GAO et al., 2015; NGO et al., 2018).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sensores de umidade

Sensores de umidade são utilizados tanto domesticamente quanto em indústrias e no meio ambiente, sendo aplicados para conforto térmico, controle de processos automáticos, estudos climáticos e outros. Assim, diversas técnicas, tecnologias e materiais foram e continuam desenvolvidos para tais aplicações. Os sensores de umidade podem ser classificados e agrupados por diversas características, como unidade mensurada, material utilizados e mecanismo de detecção (CHEN; LU, 2005; FARAHANI; WAGIRAN; HAMIDON, 2014; MENDES, C., 2019; MENDES, J. 2019; YAMAZOE; SHIMIZU, 1986).

Quanto à unidade mensurada, os sensores podem ser classificados em unidade relativa e unidade absoluta. Os sensores do tipo unidade relativa os de são de Umidade Relativa (RH) e mensuram a razão de massa de vapor de água presente no ar em relação à capacidade de água na forma de vapor que o ar consegue manter até saturar. Os sensores unidade absoluta são: sensores de Umidade Absoluta, que mensuram a razão da massa de vapor de água no volume de ar; sensores de Parte Por Milhão, que mensuram a razão do volume de vapor de água por volume de gás seco; e sensores de Ponto de Orvalho/Geada, que mensuram a temperatura em que o vapor de água começa a congelar se a temperatura for inferior a 0°C, e a temperatura em que o vapor começa a condensar se a temperatura for acima de 0°C. Os sensores de RH são os mais amplamente empregados por serem mais baratos, mais simples e por ser mais fácil interpretar seus resultados (CHEN; LU, 2005; FARAHANI; WAGIRAN; HAMIDON, 2014).

Quanto ao material utilizados, os agrupamentos e classificações variam entre autores, sendo os cerâmicos e os poliméricos os que são citados comumente por diversos autores, mas também havendo classificações como semicondutores ou eletrólitos (CHEN; LU, 2005; FARAHANI; WAGIRAN; HAMIDON, 2014; YAMAZOE; SHIMIZU, 1986).

Quanto ao mecanismo de detecção, os sensores de cerâmica poroso podem ser subdivididos em: capacitivos, que mensuram a variação da capacitância

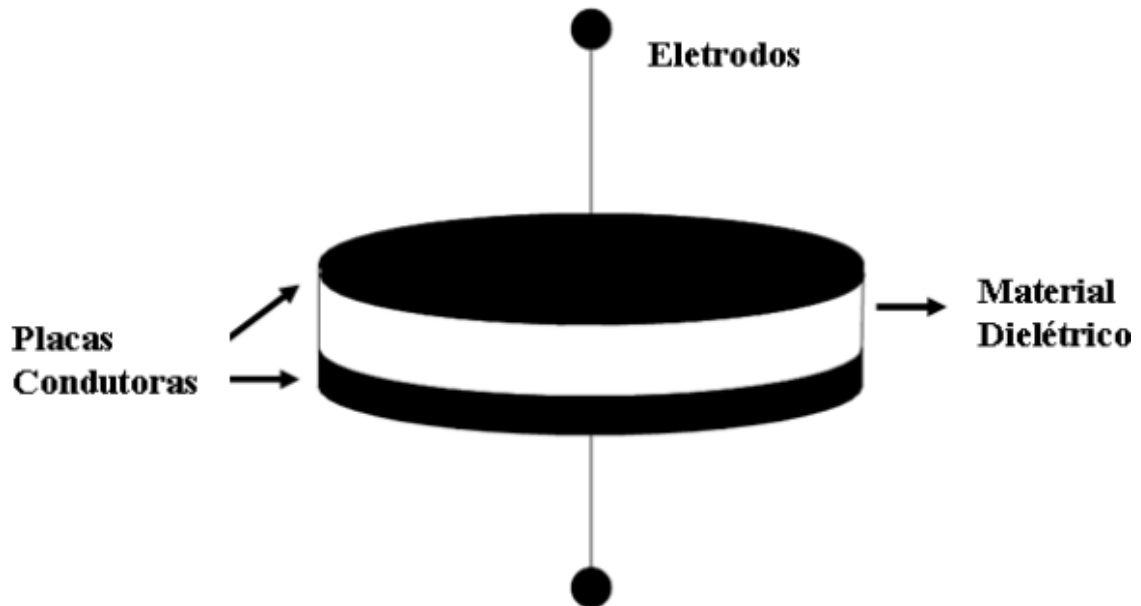
correlacionada variação da propriedade dielétrica devido à adsorção e dessorção de moléculas de água nos poros; e os de impedância, que mensuram a umidade a partir da variação de condutividade elétrica devido à adsorção e dessorção de moléculas de água nos poros. Os sensores poliméricos podem ser subdivididos em: capacitivos, que funcionam de forma similar os sensores capacitivos cerâmicos; e os resistivos, que variam a resposta de resistividade devido a reação de moléculas de água com os polieletrólitos (CHEN; LU, 2005; FARAHANI; WAGIRAN; HAMIDON, 2014; YAMAZOE; SHIMIZU, 1986).

Para a aplicações ambientais, com difícil acesso para substituição e manutenção, e alta exposição às intempéries, os sensores do tipo cerâmico são indicados pois esse tipo de material apresenta maior resistência mecânica, térmica e à ataques químicos, e estabilidade química e térmica, assim como resposta ágil às variações de umidade e baixa histerese (FARAHANI; WAGIRAN; HAMIDON, 2014; MENDES, C., 2019; MENDES, J. 2019).

2.2 Resultados de sensores de cerâmica porosa pesquisadas e desenvolvidas no INPE

A pesquisa e desenvolvimento de elementos sensores capacitivos de cerâmicas porosas (dielétrico + eletrodos) para o monitoramento de umidade relativa do ambiente (do ar e de solos) vem sendo realizada no Grupo de Pesquisas em Micro e Nanotecnologia de Cerâmicas e Compósitos (TECAMB) do Laboratório Associado de Materiais e Sensores) do INPE desde 2000. O foco principal foi a pesquisa e desenvolvimento destes elementos sensores na forma de monólitos monolíticos (pastilhas cilíndricas, Figura 2.1).

Figura 2.1 – Representação de elemento sensor do tipo monolítico.



Elemento sensor de umidade capacitivo de cerâmica porosa de placas paralelas, seção transversal.

Fonte: Oliveira (2010), Mendes, C. (2019) e Mendes, J. (2019).

Para a caracterização da umidade ambiente, os elementos sensores foram submetidos a medições em câmara climática, que permite variar a temperatura e a umidade relativa do ambiente. Os resultados foram apresentados através dos comportamentos das curvas de Capacitância em função da Umidade Relativa no interior da câmara.

Os trabalhos realizados para obtenção do compósito permitiram a obtenção dos parâmetros de processamento do pó e das cerâmicas com o desenvolvimento de:

- a) Composição química dos pós (1:1 em mol) para obtenção do compósito ZrO_2-TiO_2 (OLIVEIRA, 2010);
- b) Técnica de mistura de ZrO_2 e TiO_2 e aditivos, para otimizar a homogeneização (MENDES, J., 2019);
- c) Tempo e temperatura de sinterização (OLIVEIRA, 2010) e

d) Técnicas adequadas para a caracterização das cerâmicas porosas (BET, porosimetria de nitrogênio e difratometria de raios X) (OLIVEIRA, 2010).

Para os elementos sensores na forma de monólitos, os valores de capacitância podem ser obtidos através da Equação 2.1.

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

Onde:

C = capacitância (F);

ϵ_0 = permissividade eletrostática do meio (vácuo ou espaço livre) (F/m);

ϵ_r = constante dielétrica ou permissividade relativa do dielétrico utilizado (F/m);

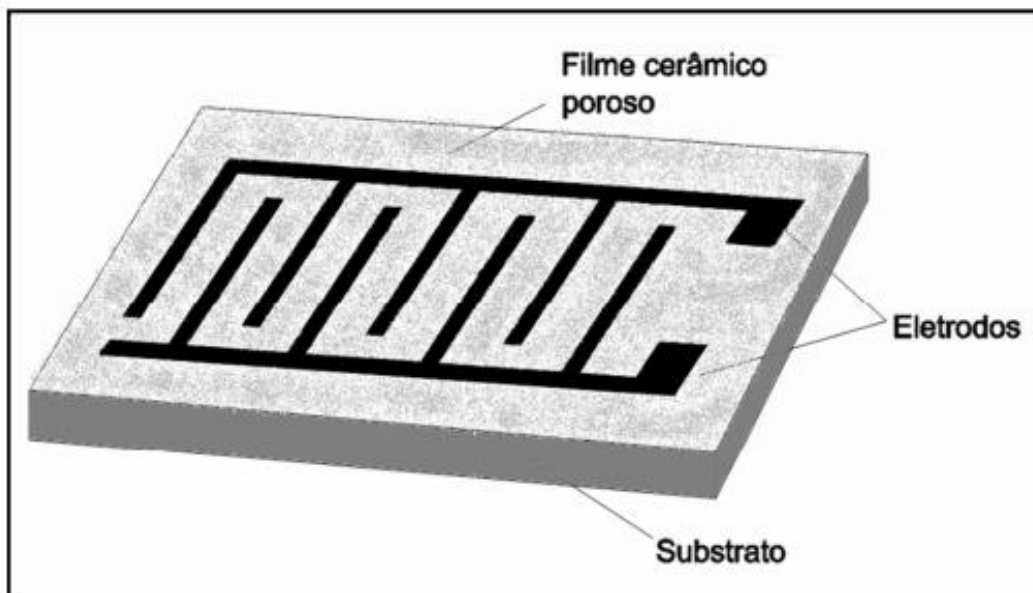
A = área das placas metálicas do capacitor (m²), e;

d = distância entre os eletrodos (m).

A partir de 2010 foi iniciado um projeto destinado a investigar a fabricação de elemento sensor capacitivo de cerâmica porosa (compósito cerâmico ZrO₂-TiO₂), do tipo filme, com eletrodos metálicos interligados (capacitor coplanar) para o monitoramento da umidade relativa do ar (Figura 2.2) (SILVA, 2015). Estes filmes cerâmicos foram confeccionados a partir da mistura de pós precursores de ZrO₂ e de TiO₂, com composição química 1:1 em massa, depositado por *dip-coating* em substrato denso de Al₂O₃ (deposição por imersão em suspensões de sólidos em meio líquido). Os eletrodos metálicos integrados foram depositados na superfície do filme cerâmico da cerâmica porosa por *electron beam physical vapor deposition* - EB-PVD (deposição física via fase vapor com vaporização por feixe de elétrons) (Figura 2.4). Este procedimento foi realizado com o uso de máscaras. As medições de capacidade de adsorção e desorção de umidade do ambiente em função da temperatura foram realizadas em uma câmara climática

e apresentadas na forma de curvas de capacitância em função da Umidade Relativa no interior da câmara para cada temperatura (SILVA, 2015).

Figura 2.2 – Representação de elemento sensor do tipo filme.



Configuração típica de um elemento sensor de umidade capacitivo de cerâmica porosa, do tipo filme, com eletrodos metálicos interligados (capacitor coplanar).

Fonte: Silva (2015).

A capacitância resultante desses eletrodos interdigitados depende da largura dos eletrodos, do espaçamento entre eles e dos valores de permissividade elétrica do material e do espaço livre ao redor dos eletrodos, conforme observadas na Figura 2.3. A variação da distância entre os eletrodos do capacitor tem grande influência sobre a capacitância, pois quando a distância d é reduzida, a capacitância tende a ser maior. No capacitor coplanar, a capacitância aumenta com comportamento não linear com o aumento da relação l/d . Assim, o aumento da largura dos eletrodos aumenta a capacitância, caso seja mantida a distância entre as placas. Assim, a distância entre as placas dos eletrodos deve ser pequena, para que se possa obter maiores valores de capacitância. A Figura 2.3 mostra a configuração física de um sensor de umidade com filme cerâmico e os eletrodos interdigitados. A capacitância total de um capacitor com placas

coplanares interdigitados deve ser contabilizada em arranjo paralelo, já que estão submetidos a uma diferença de potencial. Levando em conta toda teoria estudada, para calcular a capacitância equivalente foi considerada a Equação 2.2:

$$C_{eq} = \sum_{j=1}^n n \cdot C_j \quad (2.2)$$

Onde:

C_{eq} = capacitância total equivalente (F);

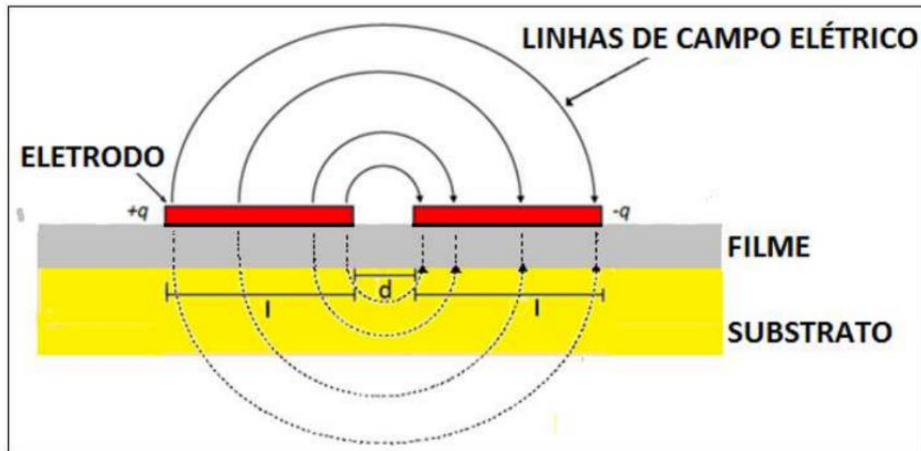
C_j = valor da capacitância dos capacitores em arranjo paralelo (F), e;

n = número total de capacitores contabilizados no arranjo paralelo.

Na Figura 2.4a são mostradas as máscaras utilizadas para a confecção dos eletrodos e os obtidos pelo depósito por EB-PVD (Figura 2.4b). Observa-se que tanto as dimensões dos eletrodos quanto as larguras expostas do filme variam muito. Este resultado indica que o material dos eletrodos penetrou no dielétrico. Além disto, os filmes obtidos por dip coating foram pouco espessos, uma vez que para aumentar esta espessura seriam necessárias várias imersões (várias camadas), provocando o aparecimento de trincas nestes filmes durante os tratamentos térmicos.

Nos elementos sensores do tipo placas paralelas, se observou penetração semelhante do material condutor na confecção por pintura e por eletrodeposição. Para minimizar este efeito, em trabalhos recentes realizados no INPE (MENDES, C., 2019; MENDES, J., 2019), as placas condutoras foram substituídas por fitas de carbono coladas na superfície da cerâmica (Figura 2.5). O resultado indicou maiores valores de capacitância com menor dispersão. No entanto, em elementos sensores reais estas placas precisam de maior aderência, porém sem penetração na cerâmica porosa adjacente (Figura 2.6).

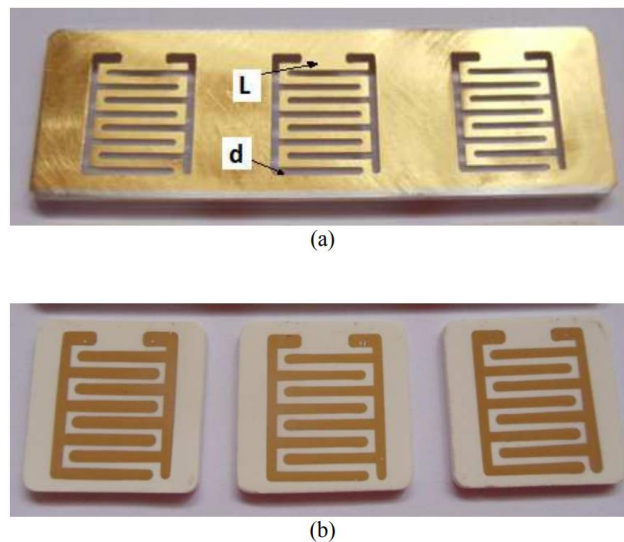
Figura 2.3 – Eletrodos coplanares e linhas de campo elétrico.



Representação de um par de eletrodos em um capacitor coplanar e as linhas de campo elétrico.

Fonte: Silva (2015).

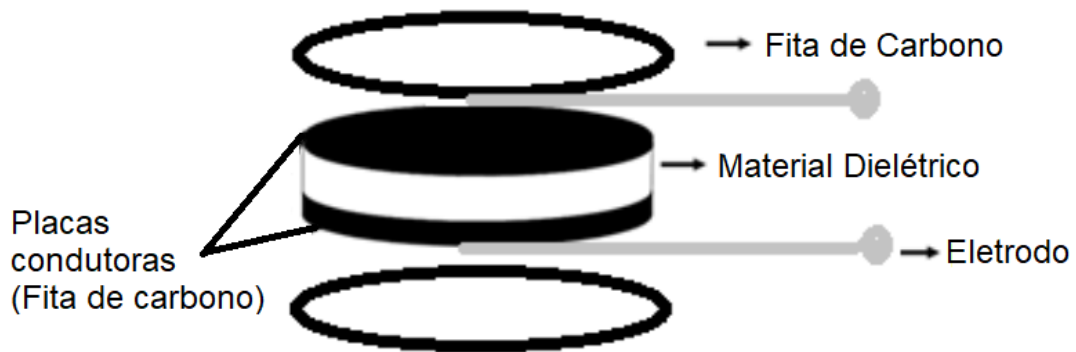
Figura 2.4 – Máscaras e eletrodos obtidos.



As imagens mostram: a) máscara mecânica utilizada sendo “L” a distância entre os eletrodos metálicos e “d” a espessura do eletrodo metálico e b) elementos sensores cerâmicos, com os eletrodos de ouro depositados por EB-PVD sobre os filmes porosos de ZrO_2-TiO_2 (em substrato de alumina).

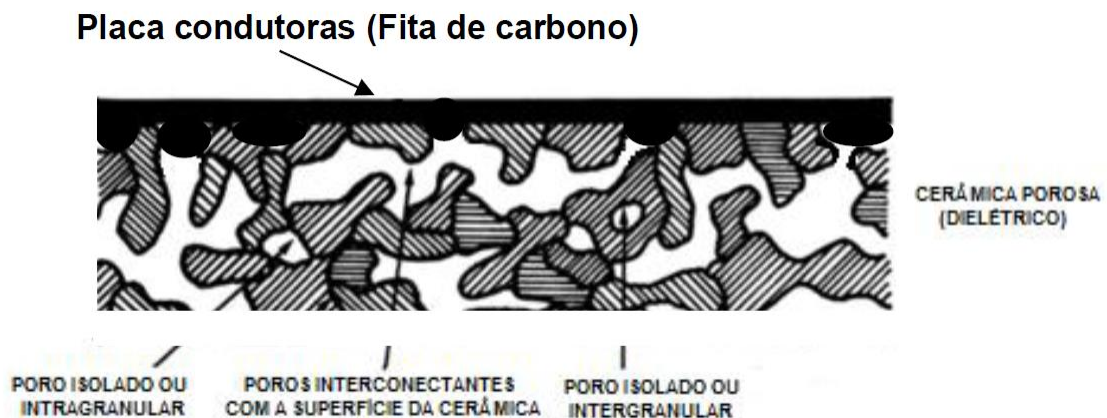
Fonte: Silva (2015).

Figura 2.5 – Desenho esquemático da montagem do elemento sensor, com placas condutoras de fitas de carbono.



Fonte: Mendes, J. (2019).

Figura 2.6 – Desenho esquemático de uma microestrutura típica de um sensor cerâmico.



Fonte: Adaptado de Mendes, C. (2019).

2.3 Manufatura aditiva

No contexto da quarta revolução industrial, conhecida como Indústria 4.0, a MA aparece como um método relevante para a conexão dos sistemas digitais e de informação com os sistemas físicos. Dentro da cadeia de produção, a MA permite a customização em massa de produtos, assim como a produção de produtos com baixa demanda sem a necessidade de aquisição de equipamentos e ferramentais novos, assim como permite a diminuição de produtos em estoque

produzindo por demanda (DILBEROGLU et al., 2017; LASI et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2019; STRANGE; ZUCHELLA, 2017).

A Manufatura Aditiva (MA) começou a ser desenvolvida a partir da década de 80 e é conhecida popularmente como impressão 3D. É uma técnica de fabricação que consiste na deposição de materiais camada a camada, uma sobre a outra, a fim de construir uma estrutura 3D, a partir de um arquivo digital. A MA é um novo paradigma de fabricação que permite a fabricação de estruturas complexas que são difíceis de serem feitas pelos métodos tradicionais de usinagem e conformação (BERMAN, 2012; CHANG et al., 2018; CHEN et al., 2019; NGO et al., 2018).

Entre suas diversas vantagens, a MA permite uma grande liberdade no projeto, customização em massa e a fabricação de estruturas complexas com melhores custos-benefícios. As modificações no projeto podem ser feitas com facilidade e sem custos adicionais e por não necessitar de novos ferramentais, mesmo havendo aumento da complexidade do projeto. Seu grande diferencial é a perda mínima de materiais durante o processo devido à sua lógica de depositar materiais apenas onde for necessário para a fabricação da peça (GAO et al., 2015; NGO et al., 2018).

A norma ASTM F2792-12a - *Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies* agrupa as diversas tecnologias de MA em 7 tipos de processos: jato de aglutinante; deposição direta de energia; extrusão de material; jato de material; fusão em leito de pó; fotopolimerização em cuba; laminação de folhas. Estas técnicas podem ser aplicadas em metais e suas ligas, polímeros, compósitos e cerâmicas, porém ainda são necessários estudos para que haja uma ampla gama de materiais dessas classes para a aplicação em MA (ASTM INTERNATIONAL, 2013; GAO et al., 2015).

2.4 Análise bibliométrica

Análise bibliométrica é a principal estratégia para se identificar o estado-da-arte, as tendências e as lacunas dentro de um tema de pesquisa ou desenvolvimento. Através dessa análise é possível correlacionar os autores dentro de um conjunto

de publicações, assim como onde essas pesquisas estão sendo realizadas e as relações de coautoria. Também é possível se relacionar as palavras-chave presentes nas publicações, o que permite a análise de tendências de desenvolvimento. A análise de citações permite saber quais são as fontes mais citadas pelo conjunto de publicações, evidenciando as publicações e autores mais relevantes para a fundamentação e estruturação do tema em análise (LACERDA; ENSSLIN; ENSSLIN, 2012; PELICIONI et al., 2018; VAN ECK; WALTMAN, 2014).

Para que seja possível a análise de grandes volumes de fontes de informação e conhecimento, o uso de ferramentas computacionais é de grande relevância. Essas ferramentas permitem que grandes volumes de dados sejam processados e conectados, criando redes de relações e correlações entre diversos dados e indicadores extraídos das fontes, muitas vezes gerando informações gráficas, como mapas, que facilitam a interpretação e análise dos dados (PELICIONI et al., 2018; VAN ECK; WALTMAN, 2014).

3 OBJETIVO E METODOLOGIA

3.1 Seleção das publicações

Nesse estudo será utilizada a ferramenta ProKnow-C (*Knowledge Development Process – Constructivist*). Essa ferramenta define uma metodologia para que o pesquisador faça a busca e seleção das fontes mais relevantes sobre o tema de interesse a fim de dar uma justificativa sólida para suas pesquisas (LACERDA; ENSSLIN; ENSSLIN, 2012).

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma simplificado do processo. Primeiro foi feita a busca de publicações na base de dados *Web of Science*. A busca de publicações sobre técnicas e tecnologias de conformação de filmes de cerâmica porosa foi utilizada as linhas de busca “TOPIC: ("ceramic* film*" AND "humidity sensor*")” e “TOPIC: (porous* ceramic* film*)”, e para técnicas e tecnologias de manufatura aditiva para a produção de eletrodos, foi utilizada a linha de busca “TOPIC: ((additive manufactur* OR "3D print*") AND (electrode* OR electronic*))”. Nas buscas realizadas, o termo “TOPIC” significa que as buscas devem ser feitas no título, no resumo e nas palavras-chave da publicação. As explicações do uso de caracteres coringa, operadores booleanos e outros podem ser consultadas na página *Web of Science Core Collection Help*. As buscas foram feitas no banco de dados *Web of Science Core Collection* (“*Web of Science Core Collection Help*”, 2021).

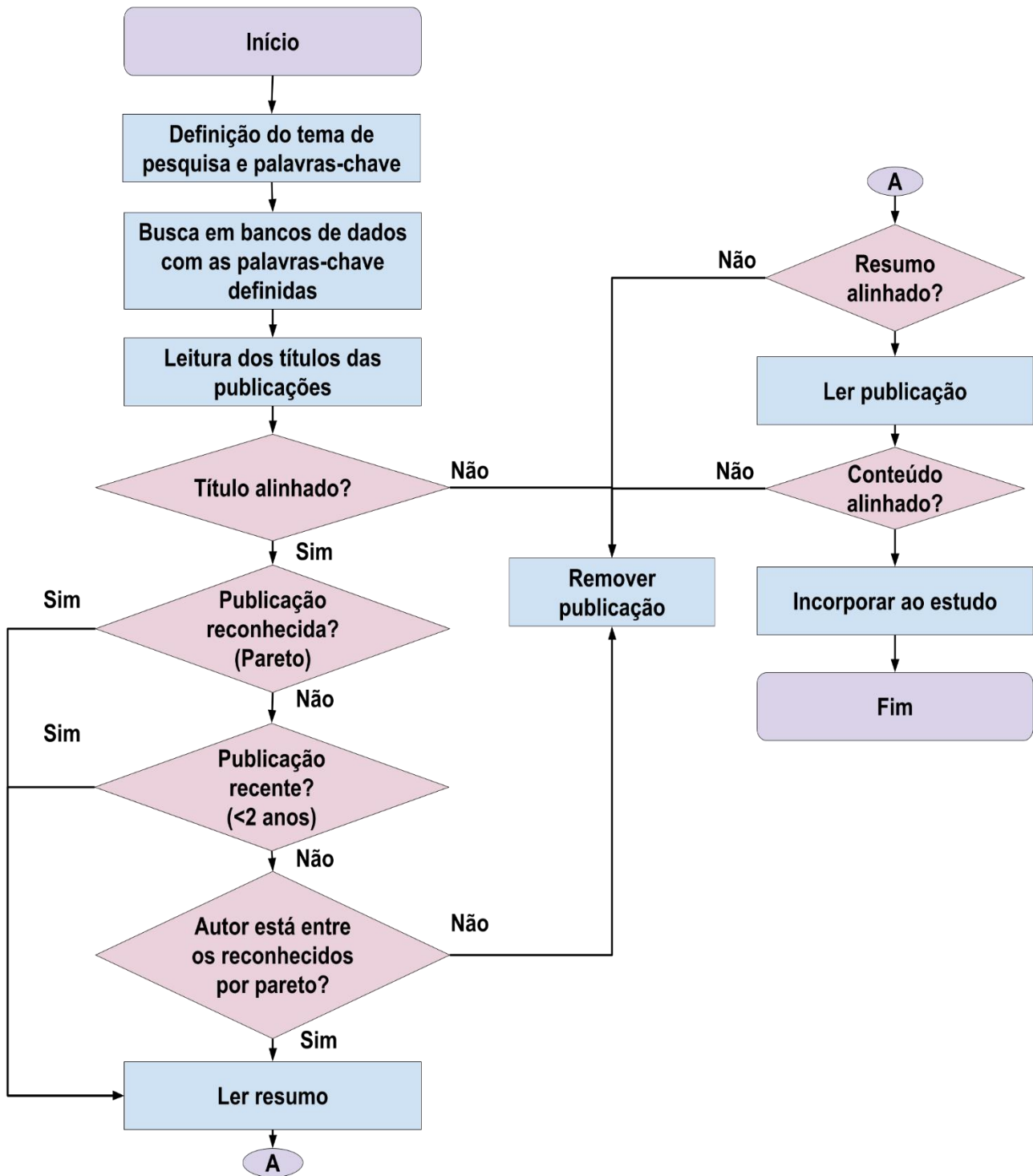
Todos os resultados obtidos foram exportados usando a ferramenta da base de dados utilizando as configurações “Record Content: Full Record and Cited References” e “File format: Tab-delimited (Win)”. Os arquivos gerados foram importados em um software de planilhas e consolidados em uma única planilha.

O primeiro passo de filtragem das publicações é o alinhamento do título da publicação com o tema que será estudado. Para isso, foi criada uma coluna identificada como “Alinhamento Título” no software de planilhas e, em seguida, os títulos dos artigos serão lidos. Para as publicações com títulos alinhados, foi atribuído o valor “1” na coluna “Alinhamento Título”, enquanto para publicações que o título não esteja alinhado, foi atribuído o valor “0” na coluna “Alinhamento Título”. Para os títulos dúbios, os resumos das publicações foram consultados.

Após se atribuir os valores, foram filtradas todas publicações que receberam o valor “1” na coluna “Alinhamento Título” e as informações desta publicação foram copiadas e coladas em uma nova tabela chama “Título Alinhado”.

Para o segundo passo de filtragem, foi criada uma planilha chama “Proknow-C” que contém as colunas “Identificador”, “AU” (autor), “TI” (título), “AB” (resumo), “TC” (número de citações), “PY” (ano de publicação), “Citações”, “%Cit” (Porcentagem de Citações), “% Acumulada citações” (Porcentagem Acumulada de Citações), “Reconhecido (pareto)”, “Recente”, “Repescagem (BA)”, “Selecionados” e “Alinhado Resumo?”. As informações das colunas “Identificador”, “AU”, “TI”, “AB”, “TC” e “PY” foram copiadas da planilha “Título Alinhado”. A coluna “Citações” recebeu os valores da coluna “TC” e a planilha foi organizada pelos valores da coluna “Citações”, do maior valor para o menor. Na coluna “%Cit”, foi feito o cálculo da porcentagem das citações que cada publicação recebeu em relação à soma de citações de todas as publicações selecionadas no primeiro passo de filtragem, conforme Figura 3.2. Na coluna “% Acumulada citações”, foi calculada a porcentagem acumulada de citações, ou seja, o primeiro valor será a porcentagem de citações que a publicação com maior número de citações recebeu, o valor abaixo é a soma da porcentagem acumulada anterior com a porcentagem de citações naquela linha, conforme Figura 3.2.

Figura 3.1 – Fluxograma simplificado do processo *ProKnow-C*.



Fonte: Adaptado de Lacerda, Ensslin e Ensslin (2012).

Figura 3.2 – Fórmulas utilizadas para se calcular “%Cit” (Porcentagem de Citações) e “% Acumulada citações” (Porcentagem Acumulada de Citações).

	G	H	I
1	Citações	% Cit	% Acumulada citações
2	651	=G2/SUM(G:G)	=H2
3	432	=G3/SUM(G:G)	=H3+I2
4	253	=G4/SUM(G:G)	=H4+I3
5	191	=G5/SUM(G:G)	=H5+I4
6	190	=G6/SUM(G:G)	=H6+I5
7	167	=G7/SUM(G:G)	=H7+I6
8	162	=G8/SUM(G:G)	=H8+I7
9	159	=G9/SUM(G:G)	=H9+I8

Fonte: Produção do Autor.

Após se obter os valores de Porcentagem Acumulada de Citações, foi utilizada o princípio de Pareto para se fazer a primeira seleção de publicações. Segundo o princípio de Pareto, a maior parte das consequências advém de um número pequeno de causas, ou seja, a maior parte de informações relevantes estão presentes em um pequeno grupo de referências com muitas citações (LACERDA; ENSSLIN; ENSSLIN, 2012). Sendo assim, todas as publicações que somam 80% das citações acumuladas foram indicadas com o valor “1” na coluna “Reconhecido (pareto)”.

Todas as publicações selecionadas nas colunas “Reconhecido (pareto)” tiveram seus resumos lidos para verificar se estão alinhadas ao tema.

Na coluna “Recente”, todas as publicações que foram publicadas nos dois últimos anos (2019 e 2020) foram indicadas com o valor “1”. Na coluna “Repescagem (BA)”, foram indicadas com o valor “1” todos as publicações que foram publicadas por algum autor que tenha sido selecionado na coluna “Reconhecido (pareto)” e cujo título esteja alinhado com o tema.

Todas as publicações selecionadas nas colunas “Recente” e “Repescagem (BA)” tiveram seus resumos lidos para verificar se estão alinhadas ao tema.

3.2 Análise bibliométrica

Após a seleção das publicações que se alinham aos temas de interesse, foi utilizado o software gratuito VOSviewer para se fazer a análise bibliométrica dessas publicações utilizando dos dados obtidos na base de dados *Web of Science*. O VOSviewer é um software que permite criar mapas de redes bibliométricas e visualizá-las de forma gráfica, permitindo que relações entre as publicações selecionadas sejam facilmente visualizadas (VAN ECK; WALTMAN, 2013).

Para a análise bibliométrica, no software VOSviewer foi selecionado a opção “Create” e serão escolhidas as seguintes opções:

- a) Na janela “Choose data type” foi selecionado a opção “Create a map based on bibliographic data”;
- b) Na janela “Choose data source” foi selecionada a opção “Read data from bibliographic databases files”;
- c) Na janela “Select file”, sob a aba “Web of Science”, foi selecionado o arquivo que foi exportado da base de dados Web of Science e contém os dados das publicações,e;
- d) Na janela “Choose type of analysis and counting method” foi escolhida a opção “Full counting”.

3.2.1 Análise de autores

Essa análise permite identificar a quantidade de publicações dos autores e as relações de co-autoria, ou seja, quais autores tiveram publicações em conjunto. Para análise dos autores serão escolhidas as seguintes opções:

- a) Na janela “Choose type of analysis and counting method” em “Type of analysis” foi selecionado “Co-authorship” e em “Unit of analysis” foi selecionado “Authors”. Também foram escolhidas as opções “Ignore

documents with a large number of authors” e “Maximum number of authors per document: 25”

- b) Na janela “Choose thresholds” foi escolhido o valor “1” para “Minimum number of documents of an author” e “0” para “Minimum number of citations of an author”;
- c) Na janela “Choose number of authors” foi selecionado o valor máximo;
- d) Na janela “Verify selected authors” foram selecionadas todas as opções e, clicando com o botão direito do mouse, foi selecionada a opção “Export selected authors...”, e;
- e) No caso autores cujo nome ou sobrenome apareçam de formas ou grafias diferentes em cada publicação, foi criado um arquivo “thesaurus” para que as grafias diferentes fossem agrupadas sob um mesmo nome e, retornando à janela “Choose type of analysis and counting method”, este arquivo foi selecionado sob a opção “VOSviewer thesaurus file” e o processo foi repetido a partir dessa janela.

3.2.2 Análise de co-citações

A análise de co-citações faz a relação das publicações citadas por cada uma das publicações sendo analisadas. Para análise co-citações das publicações, foram escolhidas as seguintes opções:

- a) Na janela “Choose type of analysis and counting method” em “Type of analysis” foi selecionado “Co-citation” e em “Unit of analysis” foi selecionado “Cited references”.
- b) Na janela “Choose thresholds” em “Minimum number of citations of a cited reference” foi escolhido o valor faça serem inclusos ao menos 30 referências;

- c) Na janela “Choose number of cited references” foi selecionado o valor máximo, e;
- d) Na janela “Verify selected cited references” foram selecionadas todas as opções e, clicando com o botão direito do mouse, foi selecionada a opção “Export selected cited references...”;

3.2.3 Análise de coocorrência de palavras-chave

Essa análise permite identificar as palavras-chaves mais relevantes entre as publicações, o número de ocorrência delas e as relações de coocorrência entre elas. Para análise de coocorrência de palavras-chave nas publicações, foram escolhidas as seguintes opções:

- a) Na janela “Choose type of analysis and counting method” em “Type of analysis” foi selecionado “Co-occurrence” e em “Unit of analysis” foi selecionado “Author keywords”.
- b) Na janela “Choose thresholds” foi escolhido o valor “1” para “Minimum number of occurrences of a keyword” para se extrair todas as palavras-chave;
- c) Na janela “Choose number of keywords” foi selecionado o valor máximo;
- d) Na janela “Verify selected keywords” foram selecionadas todas as opções e, clicando com o botão direito do mouse, foi selecionada a opção “Export selected keywords...”, e;
- e) No caso de palavras-chave que apareceram de formas ou grafias diferentes, estas foram agrupadas sob uma mesma palavra-chave. Palavras-chave que não eram relevantes ao assunto foram substituídas por um caractere vazio (“ ”) para que não sejam consideradas. Um arquivo “thesaurus” foi criado para substituir essas

palavras-chave. Retornando à janela “Choose type of analysis and counting method”, o arquivo foi selecionado sob a opção “VOSviewer thesaurus file” e o processo foi repetido a partir dessa janela.

3.3 Revisão e resumo das fontes selecionadas

As fontes selecionadas foram analisadas quanto ao conteúdo de interesse de cada tema. Foi feita a análise quantitativa dos métodos, tecnologias e técnicas empregados em cada publicação, agrupando-as dessa forma. Foram analisadas também as aplicações propostas em cada publicação e os resultados encontrados, focando nos materiais, técnicas, aplicações e resultados que são relevantes para implementação na conformação de elementos sensores cerâmicos capacitivos em formato de filme.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As buscas na base de dados *Web of Science* foram realizadas no dia 2 de janeiro de 2021. Os dados fornecidos pela base de dados para cada busca são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 4.1 - Resultados da Busca "TOPIC: ("ceramic* film*" AND "humidity sensor*")".

Total de Publicações Encontradas	Índice H	Citação média por item	Soma de Citações das publicações encontradas	Artigos citados pelas publicações encontradas
8	4	88,63	709	698

Fonte: Web of Science (2021).

Tabela 4.2 - Resultados da Busca "TOPIC: (porous* ceramic* film*)".

Total de Publicações Encontradas	Índice H	Citação média por item	Soma de Citações das publicações encontradas	Artigos citados pelas publicações encontradas
1883	96	28,44	53548	44958

Fonte: Web of Science (2021).

Tabela 4.3 - Resultados da Busca "TOPIC: ((additive manufactur* OR "3D print*") AND (electrode* OR electronic*))".

Total de Publicações Encontradas	Índice H	Citação média por item	Soma de Citações das publicações encontradas	Artigos citados pelas publicações encontradas
3473	95	14,98	52028	34635

Fonte: Web of Science (2021).

4.1 Técnicas e tecnologias de conformação de filmes de cerâmicas porosas

4.1.1 Seleção das publicações

Para a prospecção de publicações sobre técnicas e tecnologias de conformação de filmes de cerâmica porosa, se juntou os resultados encontrados pelas pesquisas “TOPIC: ("ceramic* film*" AND "humidity sensor*")” e “TOPIC: (porous* ceramic* film*)”, totalizando 1891 publicações.

Após a filtragem por alinhamento do título da publicação com o tema pesquisa restaram 305 publicações.

Aplicando o princípio de Pareto para se selecionar os artigos com mais citações, foram selecionados 79 artigos que somam 80,20% das citações entre as 305 publicações com o título alinhado, sendo que 25 publicações dentre as 79 tem o resumo alinhado ao tema.

Das 305 publicações alinhadas pelo título, 67 foram selecionadas por serem recentes (publicadas de 2019 em diante) e 11 foram selecionadas na repescagem, totalizando 78 publicações. Dessas 78 publicações, 27 tem o resumo alinhado ao tema.

Assim foram obtidas no total 52 publicações cujo resumo se alinha ao tema de interesse. Dentre as 52 publicações com o resumo alinhado, 8 não estavam disponíveis através do Portal de Periódicos da CAPES no dia da consulta, restando 44 publicações para serem lidas.

Após a leitura, quatro publicações (MASUDA et al., 2015; SCHERRER et al., 2012; SHAO et al., 2016; XU et al., 2016) não se mostraram relevantes para o estudo pois não abordam técnicas de obtenção de filmes cerâmicos porosos.

4.1.2 Análise bibliométrica

As 52 publicações que abordam o tema de interesse compreendem um total de 250 autores. A Tabela 4.4 apresenta os autores que, entre as fontes selecionadas, aparecem duas ou mais vezes, totalizando 20 autores. Os autores

que apresentam o mesmo número de publicações e citações, e publicaram em conjunto estão agrupados.

Tabela 4.4 - Autores que aparecem duas ou mais vezes dentre os artigos selecionadas (conformação de filmes de cerâmica porosa).

Autores	Quantidade de publicações dentre as selecionadas	Total de citações recebidas das publicações selecionadas
Qu, Wenmin (QU; GREEN; AUSTIN, 2000; QU; MEYER, 1997a, 1997b)	3	183
Ayral, André (CHERAITIA et al., 2010; NASZÁLYI et al., 2008)	2	49
Bae, Kiho; Kim, Hyun Joong; Kim, Manjin; Shim, Joon Hyung (BAE et al., 2015; KIM et al., 2016)	2	34
Yao, Kui; Chen, Meima; He, Xujiang; Xu, Yuan (YAO et al., 2004, 2005)	2	41
Scherrer, Barbara; Gauckler, Ludwig J.; Grolig, Jan G.; Martynczuk, Julia; Prestat, Michel (SCHERRER et al., 2012, 2013)	2	96
Xu, Shipu; Sun, Fengqiang; Yang, Shumin (XU et al., 2014, 2016)	2	62
Meyer, Jörg Uwe (QU; MEYER, 1997a, 1997b)	2	142
Traversa, Enrico (DE FLORIO et al., 2005; TRAVERSA; GUSMANO; MONTENEERO, 1995)	2	32

Fonte: Produção do Autor.

A Tabela 4.5 apresenta os autores que somam o maior número de citações entre as publicações selecionadas. Foram identificados 18 autores e na Tabela 4.5 eles foram agrupados por publicação.

Tabela 4.5 - Autores com 100 ou mais citações entre as publicações selecionadas (conformação de filmes de cerâmica porosa).

Autores	Quantidade de publicações dentre as selecionadas	Total de citações recebidas das publicações selecionadas
Shao, Yuanlong; El-Kady, Maher F.; Lin, Cheng-Wei; Zhu, Guanzhou; Marsh, Kristofer L.; Hwang, Jee Youn; Zhang, Qinghong; Li, Yaogang; Wang, Hongzhi; Kaner, Richard B. (SHAO et al., 2016)	1	257
Qu, Wenmin (QU; GREEN; AUSTIN, 2000; QU; MEYER, 1997a, 1997b)	3	183
Hodes, Gary (HODES, 2007)	1	161
Meyer, Jörg Uwe (QU; MEYER, 1997a, 1997b)	2	142
Chen, CH; Emond, MHJ; Kelder, EM; Meester, B; Schoonman, J (CHEN et al., 1999)	1	105

Fonte: Produção do Autor.

Dois autores aparecem em ambas as tabelas (Qu e Meyer) e ambos tiveram publicações em conjunto. Pode-se observar também que a publicação com mais citações dentre as selecionadas (SHAO et al., 2016) é bem mais recente do que as outras publicações.

A Tabela 4.6 apresenta as referências com mais de 3 citações dentro do conjunto de publicações que está sendo analisada. A partir dessa lista, é possível observar que alguns dos artigos mais citados abordam temas que são de interesse para o TECAMB, sendo eles "Water vapour adsorption and transfer in cement-based materials: a network simulation", "Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors" e "Humidity sensors: Principles and applications". A partir desses artigos é possível conjecturar que algumas das publicações selecionadas abordam o tema de sensores umidade cerâmicos. Também é interessante que, entre as referências

mais citadas, há o tema “células combustíveis sólidas”, indicando que filmes cerâmicos também são utilizados nessa aplicação.

Tabela 4.6 - Referências com 3 citações ou mais dentro do conjunto selecionado (conformação de filmes de cerâmica porosa).

Referência	Citações entre as fontes selecionadas
"Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes" (EVANS et al., 2009)	4
"High-Performance Ultrathin Solid Oxide Fuel Cells for Low-Temperature Operation" (HUANG et al., 2007)	3
"Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films" (KHOLKIN et al., 1996)	3
"High-performance micro-solid oxide fuel cells fabricated on nanoporous anodic aluminum oxide templates" (KWON et al., 2011)	3
"Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing" (MOON et al., 2008)	3
"Water vapour adsorption and transfer in cement-based materials: a network simulation" (QUENARD; SALLEE, 1992)	3
"Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors" (SHIMIZU; ARAI; SEIYAMA, 1985)	3
"Humidity sensors: Principles and applications" (YAMAZOE; SHIMIZU, 1986)	3

Fonte: Produção do Autor.

Para a análise de ocorrência de palavras-chave, primeiramente foram identificadas a ocorrência de 185 termos diferentes e, após a filtragem, restaram 42. Para a filtragem, termos similares foram agrupados sob um mesmo termo e termos que não são relevantes ao estudo em questão foram omitidos. A Tabela 4.7 apresenta as 42 palavras-chave e o número de ocorrência de forma decrescente.

A palavra-chave com maior ocorrência é “membrane” (membrana). Analisando as publicações, observa-se que o uso da palavra “membrane” tem uma

correlação com filmes cerâmicos porosos pois esses filmes são amplamente utilizados como membranas em diversas aplicações (XU et al., 2014). Termos como “ceramic”, “thick film”, “thin film”, “films” e “sensor” mostram que as publicações selecionadas abordam o tema de interesse desse estudo.

Tabela 4.7 - Palavras-chave e número de ocorrências (conformação de filmes de cerâmica porosa).

Palavras-chave	Ocorrência	Palavras-chave	Ocorrência
membrane	9	dielectric materials	1
ceramic	8	gadolinia-doped ceria	1
thick film	7	graphene oxide (go)	1
thin film	6	humidity	1
alumina	5	humidity sensor	1
films	5	humidity-sensitivity	1
sol-gel process	5	hydrogen gas sensor	1
gas sensor	4	metal oxide	1
sensors	4	nanoporous	1
tape casting	4	ordered porous film	1
photocatalysis	3	photochemical preparation	1
porous material	3	powder processing	1
pzt	3	radio-frequency sputtering synthesis	1
porous structure	2	spin coating	1
screen-print	2	sputtering	1
solid oxide fuel cell	2	tio2	1
yttria-stabilized zirconia	2	tungsten oxide	1
atomic layer deposition	1	water adsorption	1
ceramic matrix composites	1	zeolite	1
composites	1	zinc oxide	1
dielectric materials	1		

Fonte: Produção do Autor.

A Figura 4.1 apresenta o mapa de coocorrência das 42 palavras chaves. O tamanho das palavras está proporcional ao número de ocorrência. Nessa imagem a palavra “humidity” (umidade) está associada tanto com “thick film” (filmes espessos) quanto com “thin film” (filmes finos). Também é possível observar que palavras-chave associadas com a técnica de conformação também

foram usadas pelos autores (“tape casting”, “atomic layer deposition”), indicando que essas técnicas são partes importantes das publicações. Há também termos associados a materiais (“alumina”, “tungsten oxide”, “gadolinia-doped ceria”) e aplicações (“humidity”, “gas sensor”, “solid oxide fuel cell”).

A Figura 4.2 apresenta o mapa de coocorrências das 42 palavras-chave de acordo com o ano médio de ocorrência de cada termo. Termos como “humidity”, “porous structure” e “sol-gel process” ocorrem em publicações mais antigas (palavras em roxo), enquanto termos como “atomic layer deposition”, “nanoporous” e “ceramic matrix composites” ocorrem em publicações mais recentes (palavras em amarelo). Termos que ocorrem entre 2010 e 2015 (azul-esverdeado), como “alumina”, “membrane” e “thin film” podem indicar que foram utilizados dentro do período ou ocorrem frequentemente em diversos anos.

A Figura 4.3 apresenta o mapa de coocorrência das palavras-chave associadas ao termo “ceramic” (cerâmico). Observa-se que esse termo está associado a todos outros termos relevantes ao tema de interesse (“thick film”, “thin film”, “films”, “membrane”, “sensors”, “porous materials”), mostrando que as publicações selecionadas estão alinhadas com o que se busca estudar.

A Figura 4.4 apresenta o mapa de coocorrência das palavras-chave associadas ao termo “sensor” (sensor). O termo tem associação com “porous material” (material poroso), indicando que as publicações abordam o uso de sensores porosos, que são o tipo de interesse desse trabalho, assim como “films” (filmes). O termo também ocorre em conjunto com dois termos associados a técnicas de conformação (“screen printing” e “sol-gel process”), o que pode indicar quais as técnicas mais associadas à conformação desses sensores.

A Figura 4.5 apresenta o mapa de coocorrência das palavras-chave associadas ao termo “thin film” (filmes finos). Há uma conexão com o termo “thick film” (filme espesso), possivelmente ocorrendo devido a algum estudo comparando ambos os tipos de filmes. Há também a conexão com o termo “humidity” (umidade), indicando o uso desse tipo de filme em aplicações relacionadas à umidade, assim como com o termo “solid oxide fuel cell” (célula a combustível de óxido

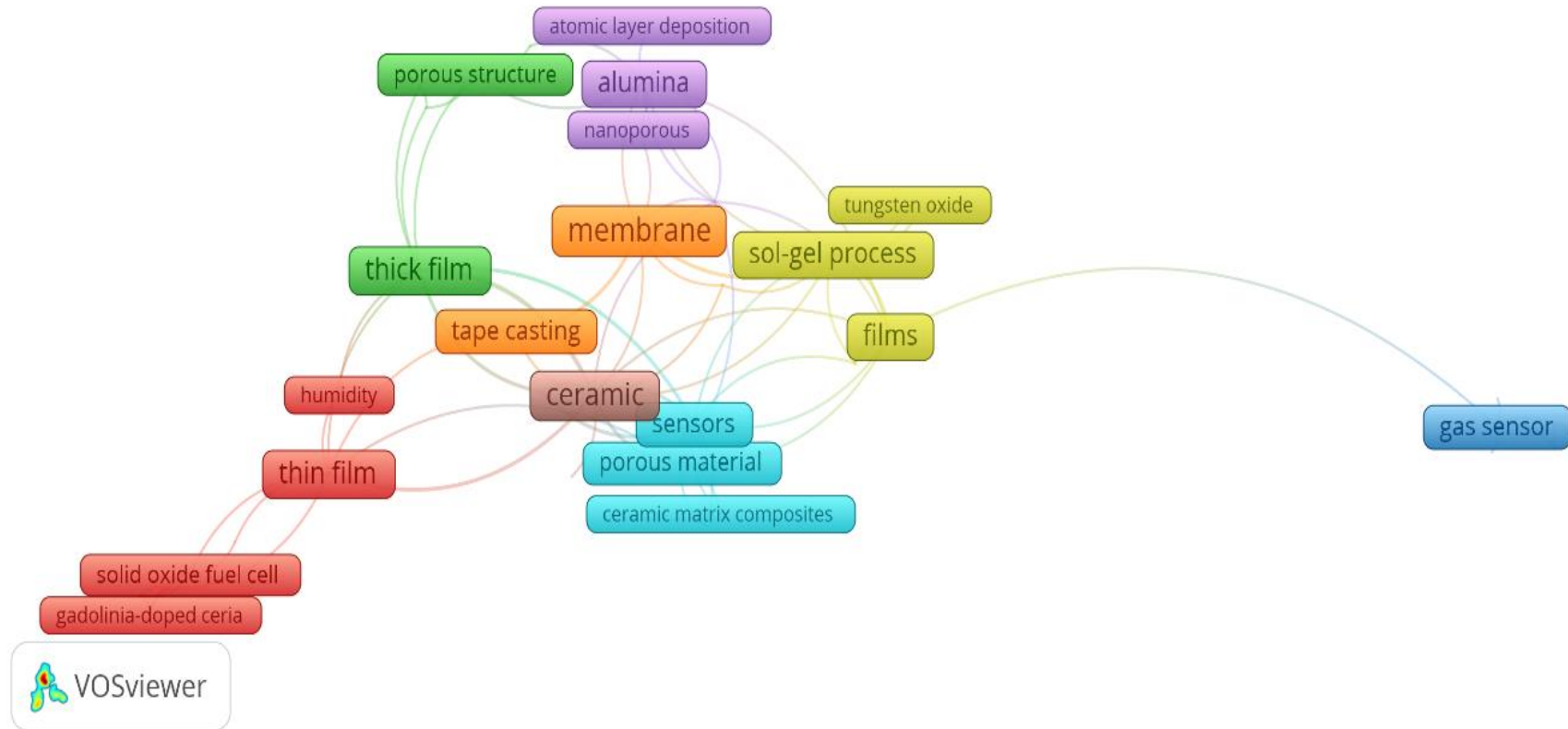
sólido). A conexão com os termos “tape casting” e “sputtering” dão pistas das técnicas utilizadas para se obter filmes finos.

A Figura 4.6 apresenta o mapa de coocorrência das palavras-chave associadas ao termo “thick film” (filmes espessos). Esse termo está associado à diversas palavras-chave relacionadas a umidade (“humidity”, “humidity sensitivity”, “humidity sensor”, “water adsorption”) o que traz fortes evidências da preferência ao uso desse tipo de filme para esse tipo de aplicação. O termo também está associado à palavra-chave “screen print”, sendo essa uma técnica de conformação que potencialmente é utilizada para a obtenção de filmes espessos.

A Figura 4.7 apresenta o mapa de coocorrência das palavras-chave associadas ao termo “membrane” (membrana). A relação que indica a aplicação de membranas é com o termo “photocatalysis” (fotocatálise), porém isso não significa que esta é a única aplicação possível e presente entre as publicações selecionadas. Há também a conexão com termos relacionados a materiais (“alumina”, “graphene oxide (go)”, “zeolite”) e a técnicas de conformação (“tape casting”, “sol-gel process”).

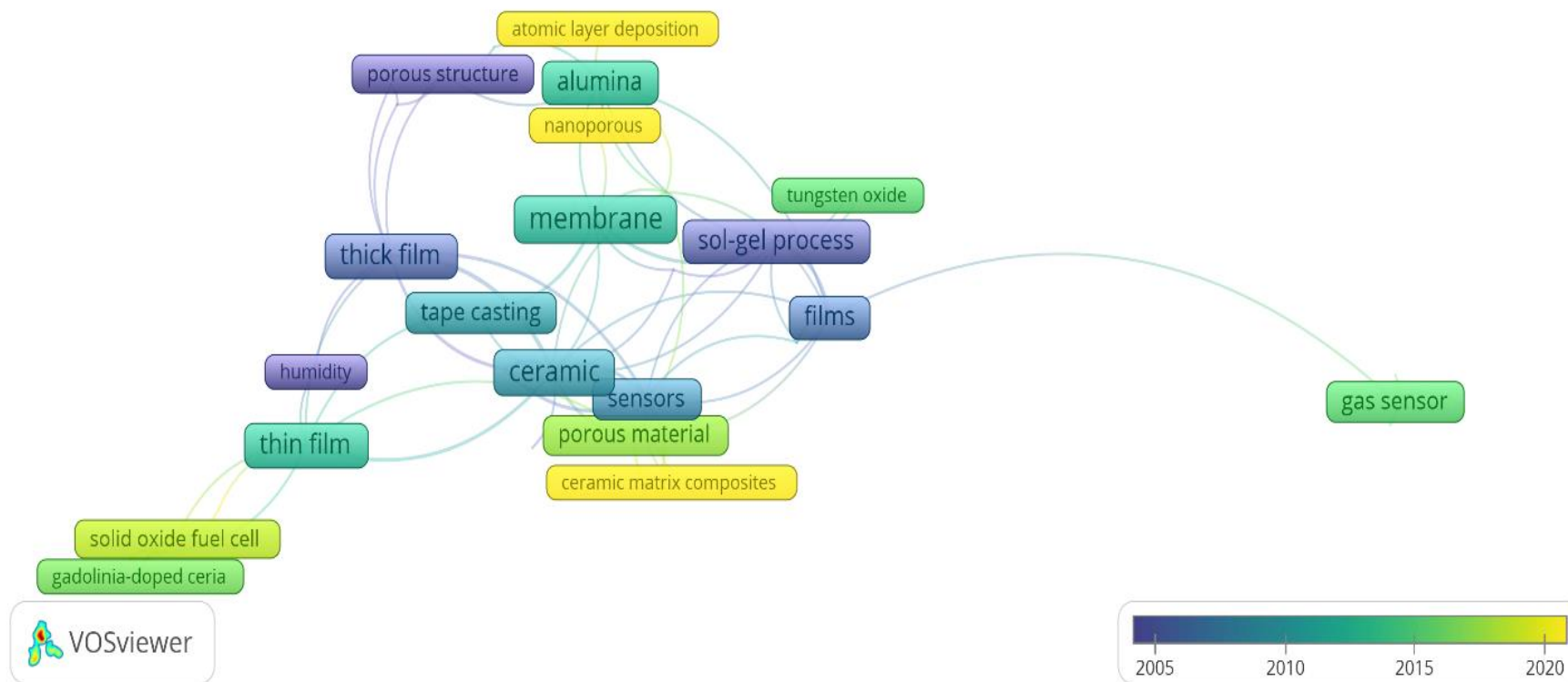
A análise de coocorrência de palavras-chave ajudou a vislumbrar quais tipos de aplicações e quais técnicas de conformação podem estar mais relacionadas com cada tipo de filme cerâmico, assim como as aplicações relacionadas. A visão temporal do uso das palavras-chave (Figura 4.2) facilita a compreensão de que muitos desses estudos ocorrem há anos, mas ainda há desenvolvimentos dentro desses tópicos e potencial surja novos estudos e aplicações dentro do tema.

Figura 4.1 – Mapa de cocorrência das palavras-chave (conformação de filmes de cerâmicas porosas).



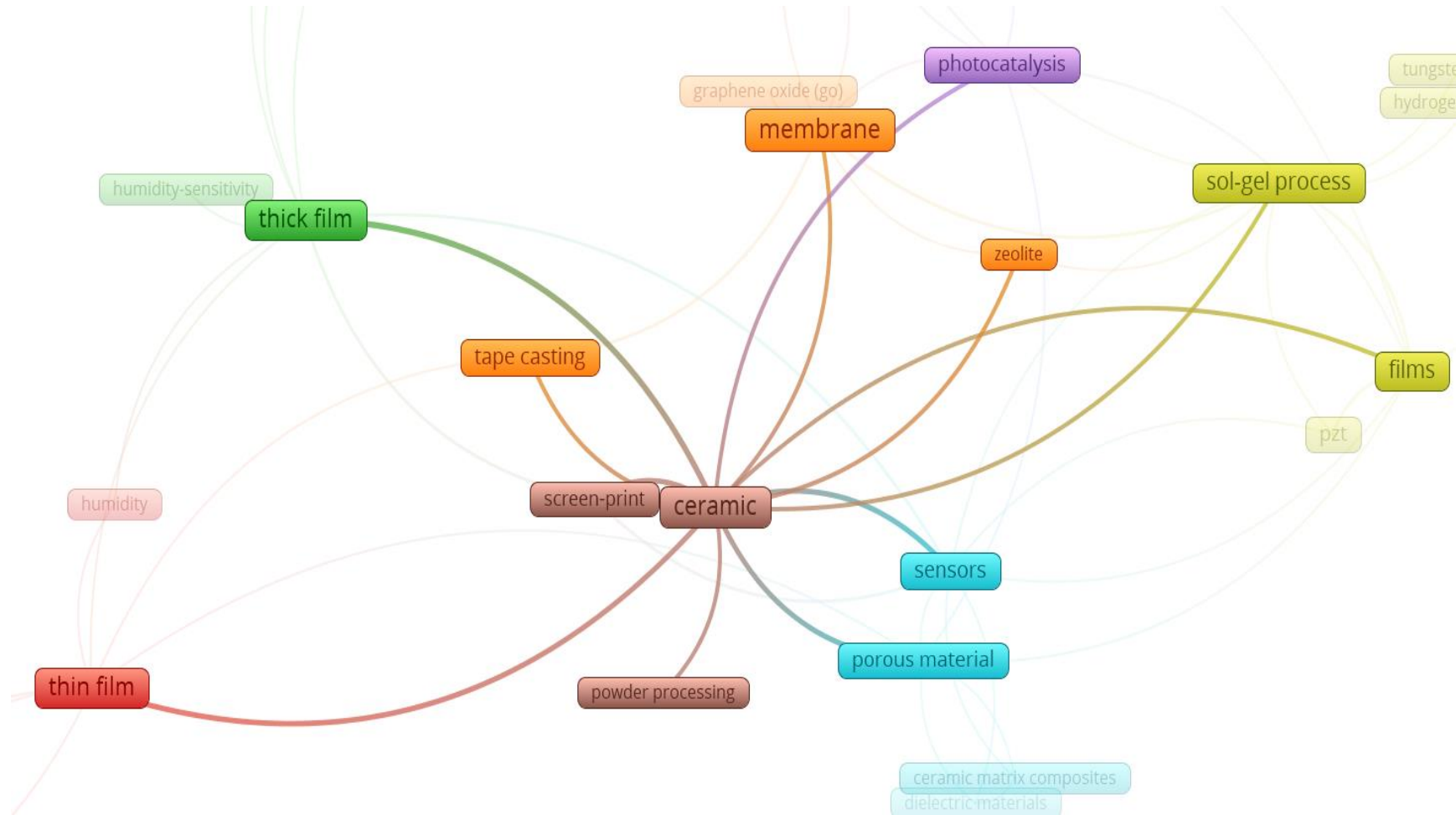
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.2 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Ano médio de ocorrência (conformação de filmes de cerâmica porosa).



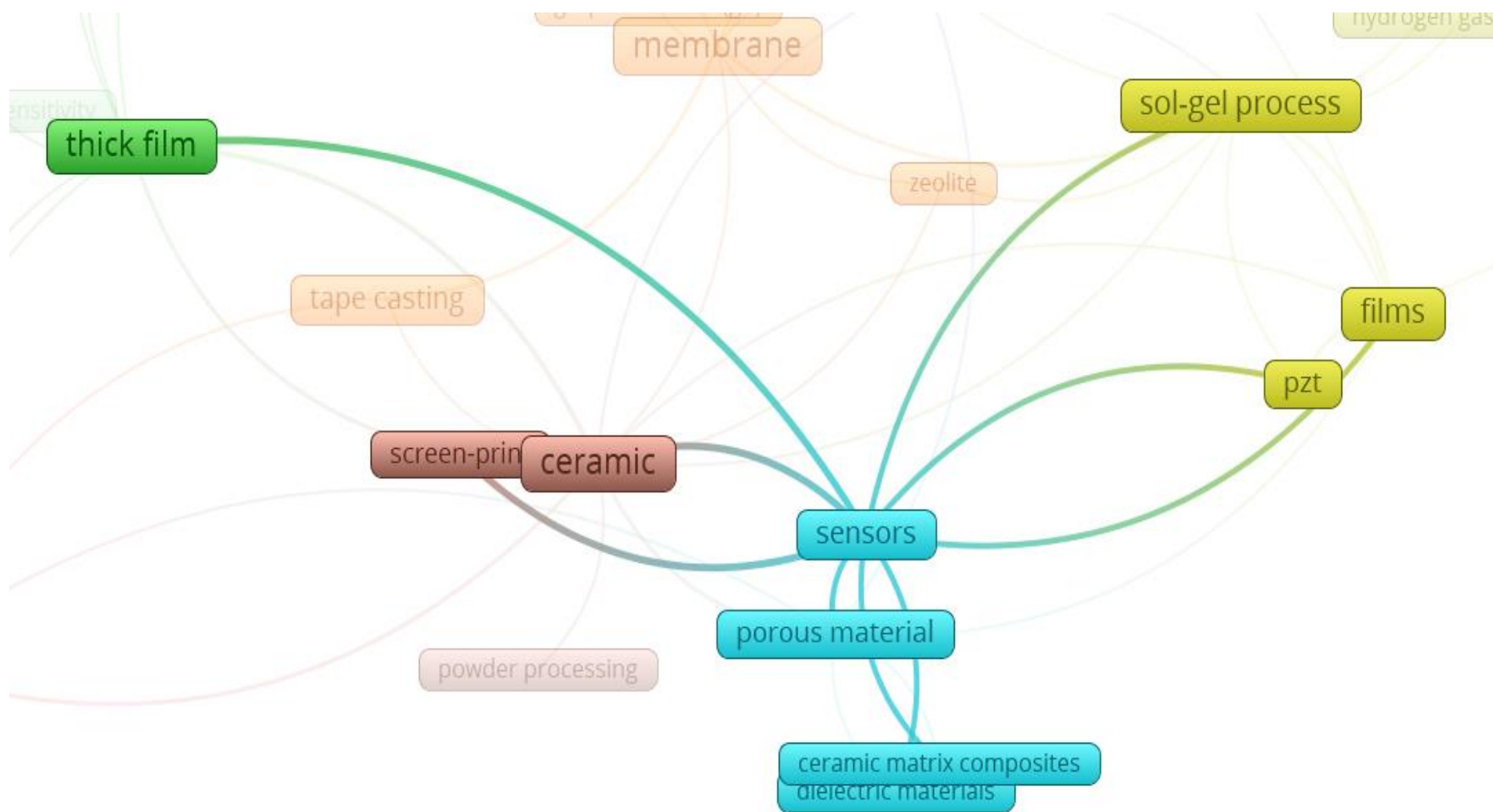
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.3 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “ceramic” (conformação de filmes de cerâmicas porosas).



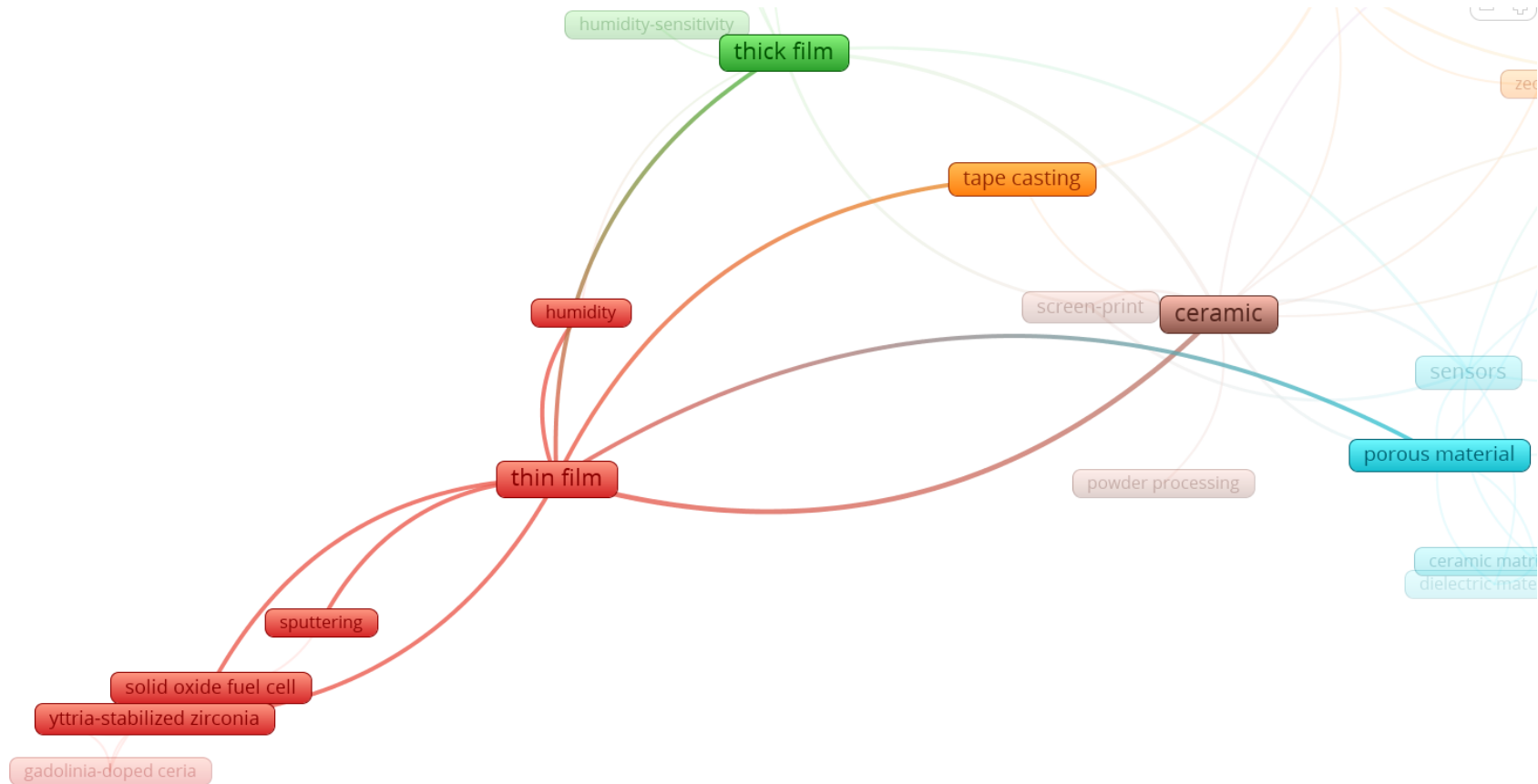
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.4 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “sensor” (conformação de filmes de cerâmicas porosas).



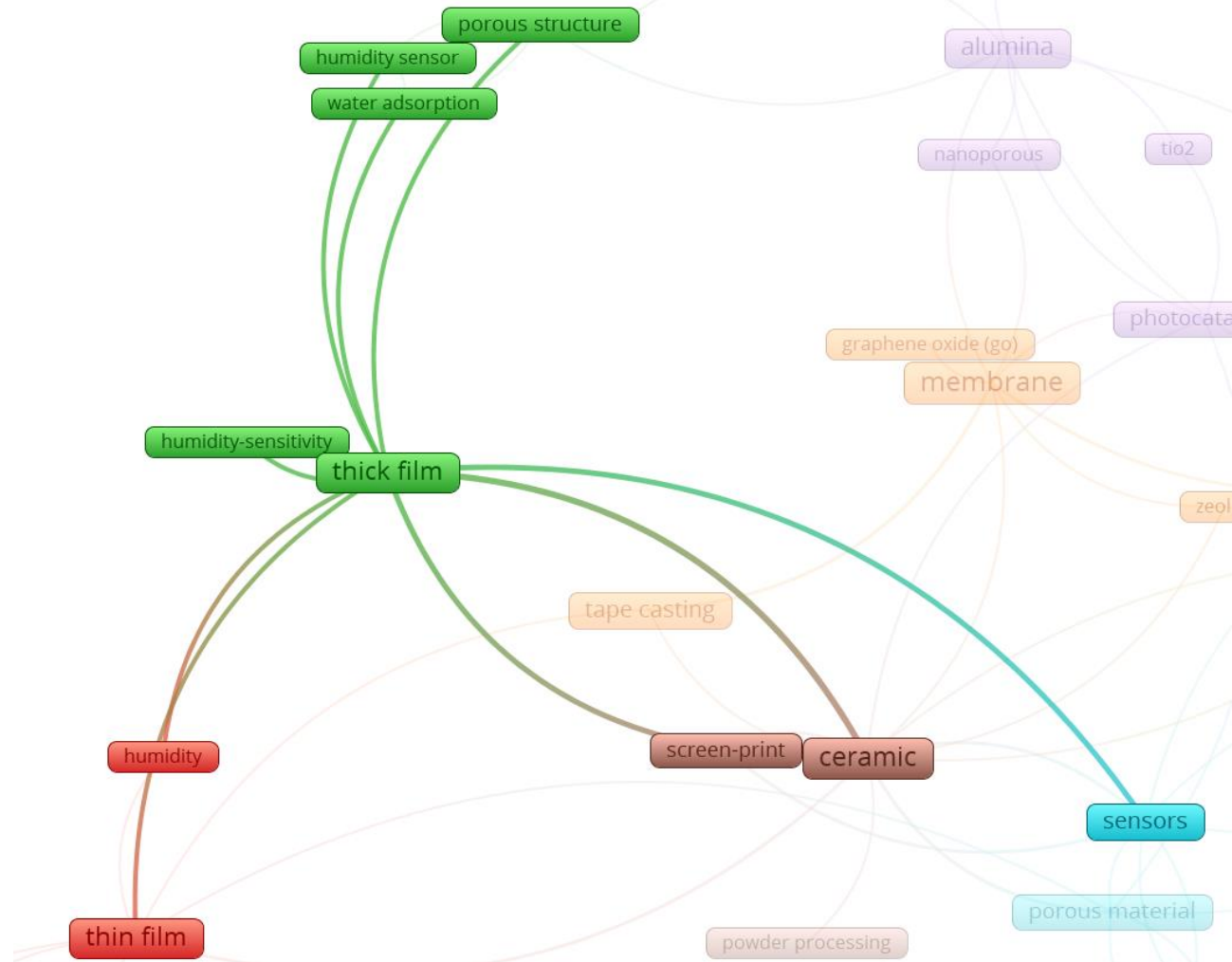
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.5 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “thin film” (conformação de filmes de cerâmicas porosas).



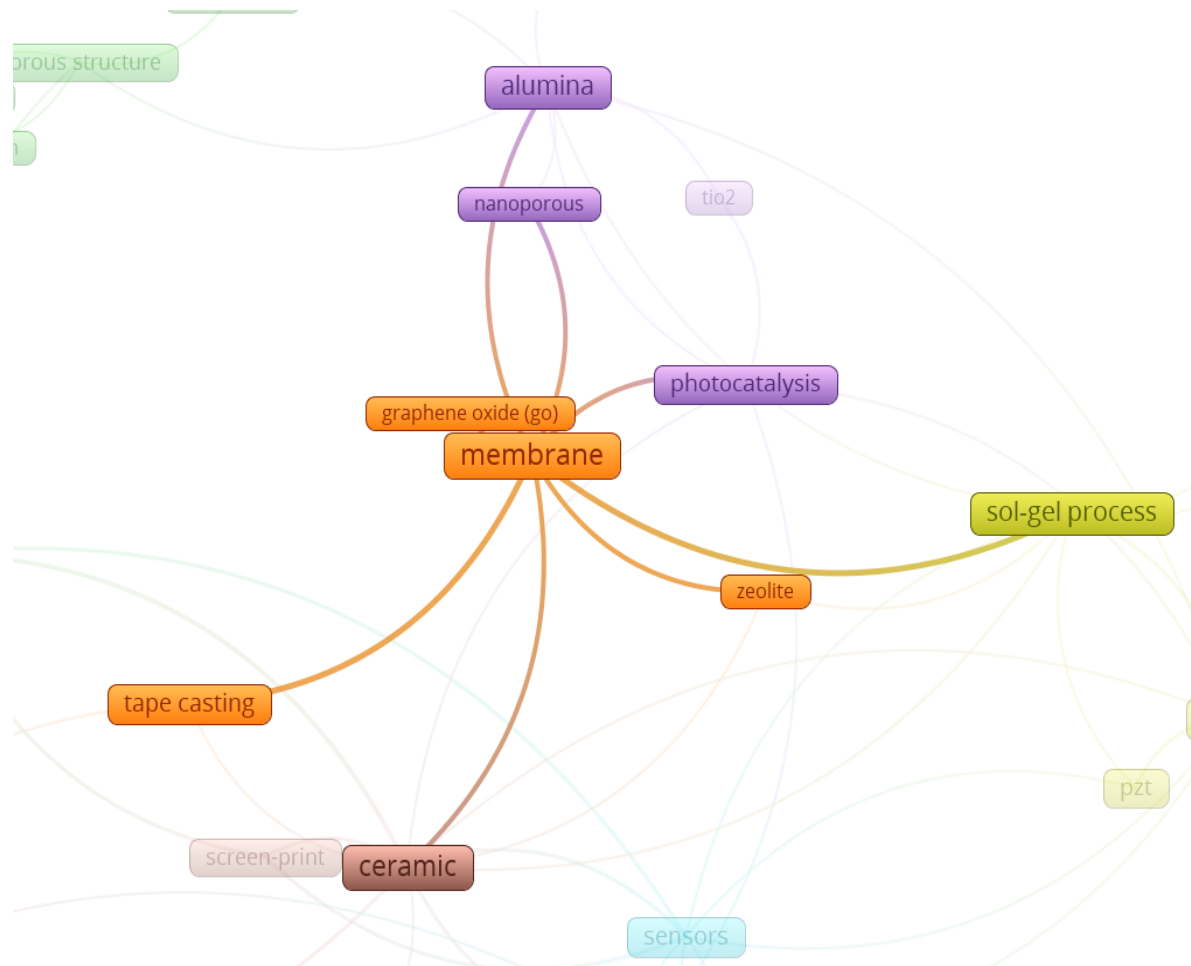
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.6 – Mapa de cocorrência das palavras-chave – Termo “thick film” (conformação de filmes de cerâmica porosa).



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.7 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “membrane” (conformação de filmes de cerâmica porosa).



Fonte: Produção do Autor.

4.1.3 Revisão e resumo das fontes selecionadas

A Tabela 4.8 apresenta as técnicas de conformação de filmes cerâmicos porosos identificados nas publicações selecionadas. Algumas publicações aplicaram mais de uma técnica de conformação. Foram identificados um total de 18 técnicas.

Tabela 4.8 - Técnicas e número de ocorrências entre as publicações selecionadas (conformação de filmes de cerâmica porosa).

Técnica	Ocorrência entre as publicações	Técnica	Ocorrência entre as publicações
<i>Screen-printing</i>	9	<i>Direct-write fabrication (Additive Manufacturing)</i>	1
<i>Spin coating</i>	7	<i>Spontaneous deposition</i>	1
<i>Tape casting</i>	6	<i>Chemical etching</i>	1
<i>Dip coating</i>	6	<i>Electrochemical deposition</i>	1
<i>Sputtering</i>	3	<i>Aerosol-assisted chemical-vapor-deposition (AA-CVD)</i>	1
<i>Electrospray deposition</i>	2	<i>Pulsed laser deposition (PLD)</i>	1
<i>Aerosol deposition</i>	2	<i>Chemical bath deposition (CBD)</i>	1
<i>Slip casting</i>	2	<i>Melt-shear technique</i>	1
<i>Spray pyrolysis</i>	2	<i>Electrophoretic deposition (EPD)</i>	1

Fonte: Produção do Autor.

Muitas das publicações apresentam o uso de manufatura aditiva para produzir diversos dispositivos e estruturas além de sensores porosos. Mesmo não sendo aplicadas para a fabricação de sensores porosos, os resultados apresentados indicam a possibilidade de fabricação desses componentes. Cada técnica e aplicação apresentados nas publicações analisadas estão descritos a seguir.

4.1.3.1 *Screen-printing*

Screen-printing, também conhecida como serigrafia, é uma técnica em que a matéria-prima cerâmica, na forma de pasta ou suspensão, é transferida para uma superfície ou substrato pressionando-a através de uma malha. Nessa técnica, a espessura do filme é controlada pela espessura da tela utilizada (CHEN et al., 2014; DE CICCIO et al., 1999; HORWOOD, 1974; KLYM; HADZAMAN, 2019; LIU et al., 2016, 2019; QU; GREEN; AUSTIN, 2000; QU; MEYER, 1997a, 1997b; WANG et al., 2011; YAO et al., 2005).

No desenvolvimento e estudo de um sensor de oxigênio do tipo resistivo, Chen et al. (2014) utilizaram a técnica de *screen-printing* para conformar um filme cerâmico de óxido de cério (CeO_2) cujos pós foram obtidos pelas técnicas de pirólise por spray e precipitação, com o intuito de estudar as respostas de sensores de oxigênio do tipo resistivo feitos com tais pós. Os filmes foram impressos em substrato de alumina. Os filmes de óxido de cério feitos por *screen-printing* apresentaram espessuras médias de $10,8\mu\text{m}$ e uma estrutura de poros interconectados (CHEN et al., 2014).

De Cicco et al. (1999) apresentam o desenvolvimento e estudo das propriedades pirolétricas de um filme de titanato-zirconato de chumbo. O filme foi conformado utilizando a técnica de *screen-printing* sobre um substrato de alumina, repetindo o processo até se obter um filme de $90\mu\text{m}$ com estrutura porosa.

As propriedades eletrofísicas de sensores de umidade do tipo resistivo feitos de MgAl_2O_4 foram caracterizadas por Klym e Hadzaman (2019). Para a caracterização, foi preparado uma pasta de pó de MgAl_2O_4 em meio orgânico. A pasta foi depositada sobre um substrato de “Rubalit 708 S” utilizando *screen-printing*, obtendo um filme poroso de $40\mu\text{m}$.

Para aplicação em sistemas de combustão oxi-combustível, Liu et al. (2016) desenvolveram uma membrana para produção de oxigênio. A membrana é composta de um suporte poroso (feito por *tape casting* e furado para gerar pastilhas de 20mm) e um filme funcional denso. Sobre a pastilhas de compósito de céria dopada com gadolínio e manganita de lantânio dopada com estrôncio, um filme denso de compósito de céria dopada com samário e

ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto foi depositado utilizando a técnica de *screen-printing*. O filme funcional, de 30 μm de espessura, é denso.

Qu, Green e Austin (2000) desenvolveram um filme bi-funcional feito de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ dopado com Cr^{3+} . Para a detecção de umidade, o sensor apresenta variação da condutividade elétrica e, para a detecção de temperatura, apresenta variações na constante dielétrica. O filme foi conformado sobre um substrato de alumina, se obtendo uma estrutura porosa. O filme é reportado como “espesso”, porém sua espessura não foi especificada.

Em duas publicações, Qu e Meyer (1997a, 1997b) apresentam o desenvolvimento e caracterização de sensores de umidade do tipo capacitivo. Os filmes foram feitos de MnWO_3 depositados por *screen-printing* sobre um substrato de alumina. Os filmes apresentaram espessura de 40 μm , com poros capilares intergranulares. LiCl foi utilizado como dopante para auxiliar no desenvolvimento dos poros e uma arquitetura de eletrodos foi apresentada, combinando eletrodos coplanares e paralelos.

Wang et al. (2011) apresentam uma nova técnica para a conformação de filmes para aplicação em células a combustíveis planares de óxido sólido. O eletrólito, feito de zircônia estabilizada por ítria (YSZ), e o anodo de NiO/YSZ foram conformados pela técnica de *tape casting*. Após o tratamento térmico do eletrólito e do anodo, o cátodo, feito de composto de manganita de lantânio dopada com estrôncio e zircônia estabilizada com escândio foi depositada no outro lado do eletrólito pela técnica de *screen-printing*. O eletrólito, denso, apresenta 10 μm de espessura; o cátodo, poroso, apresenta 10 μm ; e o anodo, poroso, apresenta 480 μm , formando uma célula de 500 μm de espessura.

Yao et al. (2005) apresentam a análise das propriedades piezoelétricas de filmes de titanato-zirconato de chumbo (PZT). Foram utilizados Bi_2O_3 - Li_2O e PbO como aditivos para se auxiliar na sinterização. Os filmes de PZT foram depositados por *screen-printing* sobre substratos de silício dopados com titânio e platina. Os filmes obtidos eram porosos, com espessura de 30 μm , com baixa constante dielétrica e grande adesão ao substrato. Os filmes dopados apresentaram propriedades piezoelétricas superiores as de PZT sem dopagem.

4.1.3.2 *Spin coating*

Na técnica *Spin coating*, o material na forma de pasta é colocado sobre o substrato e, em seguida, o substrato é rotacionado em altas velocidades e assim, com a forças geradas durante a rotação, resultando em filmes uniformes (DOREY; WHATMORE, 2005; KIM et al., 2016; MATAVŽ et al., 2019; MURAYAMA et al., 2019; PARRA et al., 2010; SMITH; PETERS; INOMATA, 2013; XU et al., 2014; YAMAGUCHI et al., 2015).

Dorey e Whatmore (2005) relataram o desenvolvendo e estudo de filmes para a detecção de radiação infravermelha através das propriedades piroelétricas do material. A matéria-prima foi produzida utilizando a técnica sol-gel, utilizando sol para produzir titanato-zirconato de chumbo e pó de niobato de chumbo e magnésio dopado com urânio/titanato-zirconato de chumbo. O sol-gel foi depositado em substrato de silício com uma camada de ZrO_2 por *spin coating*, e colocado no forno nas temperaturas de 550 a 800°C para converter o sol-gel em óxido cerâmico. Os filmes obtidos apresentaram espessuras de 9 μm e estrutura porosa.

Kim et al. (2016) desenvolveram um filme de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e céria dopada com gadolínio (GDC) para serem aplicado como eletrólito de célula a combustível de óxido sólido (SOFC). Para o trabalho, a SOFC toda foi fabricada em 3 filmes de materiais diferentes, todas por *spin coating*. Sobre uma pastilha de NiO-YSZ, o primeiro filme depositado foi de NiO-YSZ, com 10 μm de espessura; o segundo filme, feito com 5 camadas alternadas de YSZ e GDC, tem uma espessura total de 8 μm ; e terceiro filme, feito do compósito ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto (LSCF)-GDC, foi obtido através de 7 ciclos de *spin coating* e tem 10 μm de espessura. As camadas de NiO-YSZ e YSZ são densas, enquanto as camadas de GDC e LSCF-GDC são porosas.

Matavž et al. (2019) apresentaram uma técnica para fabricação de filmes porosos para aplicações como material piezelétrico. A pasta de titanato-zirconato de chumbo (PZT) foi depositada sobre um *wafer* de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si através da técnica de *spin coating*. Foram obtidos filmes densos, com 1,55 μm de

espessura, e filmes porosos nanoestruturados, com 1,3 μm . Os filmes porosos foram preenchidos com epóxi e revestidos com ouro. Em seguida, o epóxi foi removido, deixando apenas o filme de PZT e filme de ouro. Esses filmes apresentaram propriedades piezoelétricas superiores em comparação aos filmes sólidos.

Murayama et al. (2019) apresentam técnicas para a obtenção de Co_3O_4 à baixa temperatura, obtendo filmes finos e porosos para aplicações eletroquímicas. A solução foi depositada em lâminas de vidro revestidas de óxido de estanho dopado com flúor através de *spin coating* com poros de 1 μm de diâmetro, aproximadamente. As espessuras não foram especificadas.

Parra et al. (2010) apresentaram a fabricação de filmes de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtido pelo processo sol-gel. Foram analisadas as propriedades de detecção de oxigênio do filme. Os filmes, depositados em substratos de silício oxidado por *spin coating*, apresentaram espessuras de 200 a 400 nm, com poros de 25 a 50 nm de diâmetro.

Xu et al. (2014) apresentaram uma técnica de obtenção de filmes de SnO_2 em cilindros para detecção de vapor de etanol. Para a obtenção do filme poroso, monocamada e ordenado, foi utilizado um método fotoquímico para a obtenção do material cerâmico, enquanto a técnica de *spin coating* foi utilizada de forma indireta para se obter o filme. A espessura dos filmes é na ordem de 1 μm , com poros ordenados com tamanho máximo de 750nm.

Yamaguchi et al (2015) apresentam os efeitos de dopagem de Ti em filmes de Pt/WO_3 quanto à sensibilidade de gás hidrogênio. O material foi obtido através do processo sol-gel e então foi depositado em um substrato de vidro por *spin coating*, obtendo um filme fino e poroso.

4.1.3.3 Tape casting

Na técnica de *tape casting*, a matéria-prima cerâmica na forma de uma suspensão de pós cerâmicos em meio orgânico, é espalhada sobre uma superfície ou substrato por uma lâmina ou haste, formando um filme.

Posteriormente, o material orgânico é removido e a cerâmica é sinterizada. A técnica também é conhecida como *doctor bladin*. (DRIOLI; GIORNO, 2010; JIMÉNEZ et al., 2019; LIU et al., 2016; PASSALACQUA; FRENI; BARONE, 1998; ROMEO et al., 2014; WANG et al., 2011; YU L. et al., 2020).

Para a aplicação em baterias de estado sólido, Jiménez et al. (2019) apresentam a preparação e caracterização de uma membrana cerâmica para ser aplicada como eletrólito sólido. Com o intuito de desenvolver uma membrana de alta condutividade de Li, foram conformados filmes porosos autossustentáveis de $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$. Os pós, que foram obtidos através da técnica sol-gel, foram preparados em forma de suspensão e conformados pela técnica *tape casting*. Os filmes apresentaram uma espessura média de $250\mu\text{m}$, estrutura porosa e frágil.

Liu et al. (2016) desenvolveram uma membrana para produção de oxigênio a ser aplicado em sistema de combustão oxicombustível. A membrana é composta de um suporte poroso e um filme funcional denso (feito por *screen printing*) sobre o suporte. O suporte, feito de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}-(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ (GDC-LSM), foi feito por *tape casting* e, utilizando a técnica de liofilização, adquiriu porosidade colunar controlada. Em seguida, foi perfurado para formar pastilhas de 20mm. Sobre as pastilhas de GDC-LSM, o filme denso de $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}-\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (SDC-LSCF) foi depositado utilizando a técnica de *screen printing*. O suporte apresenta a espessura de $870\mu\text{m}$ e tem poros orientados que atravessam toda a espessura do filme.

Buscando resistência alcalina, membranas cerâmicas de SiC foram desenvolvidas por Passalacqua, Freni e Baroni (1998) para aplicação em células combustíveis. Pastas cerâmicas de SiC foram preparadas e, utilizando um equipamento de *tape casting* equipado com sopradores de ar quente de alta pressão. Os filmes obtidos apresentaram espessura de 0,32mm a 0,38mm e porosidade 39% a 46%.

Romeo et al. (2014) apresentam o estudo de filmes cerâmicos padronizado estruturalmente em duas dimensões para aplicação como condutores elétricos. Nano partículas de TiO foram usadas no preparo da dispersão usada. A

dispersão foi depositada sobre substratos de alumina através da técnica de *tape casting* e, em seguida, foi feita liofilização da dispersão para que o filme adquirisse uma estrutura padronizada. Após o tratamento térmico, os filmes apresentaram espessura de 2 a 3 μm .

Wang et al. (2011) apresentam um novo método para a conformação de filmes para aplicação em células a combustíveis planares de óxido sólido. O eletrólito, feito de zircônia estabilizada por ítria (YSZ), foi conformado sobre um substrato de vidro por *tape casting* e, sobre o eletrólito, foi depositado o anodo poroso feito de NiO/YSZ também por *tape casting*. Após o tratamento térmico, o cátodo, feito de composto de manganita de lantânio dopada com estrôncio e zircônia estabilizada com escândio foi depositado no outro lado do eletrólito pela técnica de *screen printing*. O eletrólito, denso, apresenta 10 μm de espessura; o cátodo, poroso, apresenta 10 μm ; e o anodo, poroso, apresenta 480 μm , formando uma célula de 500 μm de espessura.

Para a aplicação em separação de óleos em águas de esgoto, Yu et al. (2020) desenvolveram membranas cerâmicas utilizando a técnica de inversão de fases seguida de sinterização para a formação de poros. A pasta cerâmica, feita com Al_2O_3 , foi depositada sobre substratos de vidro por *tape casting* e, posteriormente, removidas do substrato para o tratamento térmicos. Os filmes apresentaram espessura de aproximadamente 0,192mm e, variando parâmetros do processo de inversão de fase, foram obtidos filmes densos, com porosidade “esponjosa” e porosidade “colunar”.

4.1.3.4 Dip coating

Na técnica de *dip coating*, o substrato é submerso em uma solução contendo o material que se deseja depositar na forma de filme e removido da solução em uma velocidade determinada, assim a solução adere à superfície do substrato e tratamentos posteriores consolidam o material depositado. Para se obter camadas mais espessas, o processo pode ser repetido (CHERAITIA et al., 2010; GOEI; DONG; LIM, 2013; GUO; CHENG; LIU, 2019; NASZÁLYI et al., 2008;

PARVANIAN et al., 2020; SMITH; PETERS; INOMATA, 2013; ŠVAGELJ et al., 2020).

Cheraitia et al. (2010) apresenta a síntese e caracterização de membranas e analisa a permeabilidade de gases para aplicação como sensores e separação de gases. Para a obtenção das membranas, foram preparadas soluções coloidais de sílica-alumina, que foram depositados em lâminas de vidro e de silício por *dip coating*. As membranas, todas porosas, depositadas sobre substratos densos, apresentaram espessuras que variaram entre 100 e 150nm.

Goei, Dong e Lim (2013) desenvolveram e analisaram uma membrana fotocatalítica. Sobre um substrato de alumina macroporosa, camadas de solução coloidal de TiO₂ foram depositadas e secadas em temperatura ambiente, repetindo o processo diversas vezes para obter filmes mais espessos. Após secagem a 103°C e calcinação a 500°C, filmes com diferentes porosidades foram obtidos. Os filmes apresentaram espessuras de aproximadamente 1µm, com valores de porosidade obtidas por BET variando de 11,9 ± 0,3% a 58,1 ± 0,4% e poros com tamanhos variando de 4,28 ± 0,20nm a 58,1 ± 0,4nm.

Guo, Cheng e Liu (2019) apresentam um novo material catalítico e estudam sua capacidade de degradar alaranjado de metila presente em esgoto. Como substrato, foi preparada uma espuma de zeólito natural e, sobre essa espuma, foi depositado uma solução coloidal de TiO₂ por *dip coating*. O trabalho não apresenta a espessura e nem o tipo de estrutura do filme de TiO₂.

Cerâmicas multifuncionais foram desenvolvidas e analisadas por Naszályi et al. (2008) para serem aplicadas em processos de separação, fotocatalise, filtragem e gases e quimissorção de H₂S. Uma solução coloidal de SiO₂-ZnO foi depositada em substratos de alumina e lâminas de vidro por *dip coating*. Membranas de 1.5µm de espessura foram obtidas sobre o substrato poroso e membranas de 400nm de espessura foram obtidas sobre substrato denso. As membranas obtidas eram mesoporosas, com tamanho de poro variando de 4 a 10nm.

Parvanian et al. (2020) estudam a performance de oxirredução de cerâmicas revestidas de perovskita (CaTiO₃), com o intuito de produzir combustíveis solares

através da separação termoquímica de CO₂. Substratos de cerâmicas reticuladas feitas de SiC-Feldspato foram revestidas de solução contendo pó de peroviskita por *dip coating*. Os filmes obtidos apresentaram espessura aproximada de 15µm. Não foram apresentadas informações sobre a porosidade dos filmes obtidos.

Para a degradação de memantina, Švagelj et al. (2020) produziram um material cerâmico fotocatalítico. Para o estudo, espuma de alumina foi revestida por uma solução coloidal de TiO₂ por *dip coating*. O filme de TiO₂ apresentou espessuras que variaram de 150 a 300 nm. Não há informações quanto à porosidade dos filmes depositados.

4.1.3.5 Sputtering

Na técnica de *sputtering*, ou pulverização catódica (MACHUNO et al., 2016), plasma, geralmente de argônio, é utilizado para bombardear o material alvo (cátodo), removendo átomos e moléculas deste material. Estes átomos e moléculas são depositados sobre um substrato, formando filmes e revestimentos densos e porosos. Esta técnica é amplamente empregada para produção em massa de filmes (COLMENARES et al., 2020; LEE et al., 2020; TKALČEVIĆ et al., 2020).

Para aplicação em sensores de gás ozônio, Colmenares et al. (2020) analisaram o efeito da morfologia de filmes utilizados nesses sensores. Sobre *wafers* de sílica (SiO₂/Si), óxido de zinco e zinco metálico foram depositados por *sputtering*. Para formar óxido de zinco a partir do zinco metálico, o filme foi oxidado por 12h à 530°C. Os filmes obtidos apresentaram espessura de 96nm a 190nm. Os filmes feitos diretamente de óxido de zinco apresentaram estruturas compactas e ordenadas, enquanto os filmes feitos de zinco metálico posteriormente oxidado apresentaram grande porosidade e baixa densidade.

Filmes com densidade de potência superior foram apresentados por Lee et al. (2020). Esses filmes foram desenvolvidos para serem utilizados em célula a combustível de óxido. Os materiais utilizados foram zircônia estabilizada por ítria (YSZ) (eletrólito), Ni-YSZ (anodo), ferrita de lantânio dopada com estrôncio e

cobalto (LSCF)-YSZ (cátodo), céria dopada com gadolínio (GDC) (intercamada) e óxido de alumínio anodizado (substrato poroso). Para a obtenção do filme, foi feito o *sputtering* sobre o substrato na seguinte ordem: anodo, eletrólito, intercamada e cátodo. Para se obter um filme poroso de LSCF-YSZ, foi realizado o *cosputtering* (*sputtering* de dois materiais ao mesmo tempo) de uma liga metálica de Y e Zr, que se deposita de forma colunar se escolhendo os parâmetros adequados de *sputtering*, e LSCF. As espessuras de cada camada são: Ni-YSZ (poroso), 650nm; YSZ (denso), 1,4 μ m; GDC (denso), 400nm; LSCF-YSZ (poroso), 600nm.

Tkalčević et al. (2020) apresentam um método para fabricação de membranas para aplicações em filtração, separação e em sensores. Sobre um substratos de quartzo e óxido de alumínio anodizado poroso foi realizado o *cosputtering* de Al₂O₃ e germânio. Após a deposição, foi realizado um tratamento térmico em baixo vácuo para evaporar o germânio. O filme obtido apresentou 100 nm de espessura e nanoporos estruturados em três dimensões, com diâmetro na ordem de 1nm.

4.1.3.6 *Electrospray deposition*

Na técnica de *electrospray deposition*, uma solução é depositada sobre um substrato devido a forças eletrostáticas. Para que isso ocorra, é aplicada uma diferença de potencial entre o bico do pulverizador e o substrato (CHEN et al., 1999; WANG; EDIRISINGHE; DOREY, 2008).

Chen et al. (1999) apresenta o uso de uma variação da técnica de *electrospray* chamada *electrostatic sol-spray deposition*, pois utiliza soluções coloidais (sol) para fazer a deposição. No trabalho apresentado, filmes finos nanoestruturados são produzidos a partir de sol de ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃ sobre um substrato de alumínio, obtendo-se filmes altamente porosos.

Wang, Edirisinghe e Dorey (2008) apresentam o uso *electrohydrodynamic atomization deposition*, uma variação da técnica de *electrospray*, para a obtenção de filmes espessos de titanato-zirconato de chumbo (PZT). As propriedades piezoelétricas do filme são estudadas. Uma solução de PZT foi

utilizada para a deposição sobre um filme de alumínio. Foram realizadas a deposição de 60 camadas para a obtenção de um filme de 28 μm de espessura, com estrutura porosa e poros na ordem de 400 nm.

4.1.3.7 Aerosol deposition

Na técnica de *aerosol deposition (AD)*, partículas do material de interesse são processadas para ficarem na forma de aerossol, sendo aerossol partículas finas suspensas em um gás. O aerossol formado é utilizado para depositar as partículas sobre o substrato (KHANSUR et al., 2020; YUN et al., 2011).

Khansur et al (2020) utilizou AD para a fabricação de filmes que podem ser utilizados como sensores de gases, sensores de umidade ou em célula a combustível de óxido sólido. Os filmes foram feitos a partir de pós de BaTiO_3 e NaCl e depositados em substratos de aço inoxidável. Após a deposição, o NaCl foi removido com água destilada. NaCl foi utilizado como agente formador de poros. Nessa técnica, não é necessário a realização de tratamento térmico para a obtenção de filmes porosos. Os filmes obtidos, tanto densos como porosos, apresentaram aproximadamente 16 μm de espessura. Os filmes porosos apresentaram poros na ordem de $0,14 \pm 0,07 \mu\text{m}$. Os filmes densos apresentaram porosidade de $1,7 \pm 1,0\%$, enquanto os filmes porosos apresentaram $11,8 \pm 2,7\%$ de porosidade.

Yun et al. (2011) utilizou AD para a obtenção de filmes cerâmicos porosos para serem aplicados como semicondutores de óxido metálico complementar (CMOS). Pós nanométricos e esféricos de Al_2O_3 foram utilizados para a deposição de filmes sobre substratos de vidro e cobre. Foram obtidos filmes espessos e porosos. A porosidade pode ser controlada variando o fluxo do gás durante a deposição por AD.

4.1.3.8 Slip casting

Na técnica de *slip casting*, suspensões cerâmicas são colocadas em moldes porosos. A suspensão escorre e, através da ação de capilaridade, adquire a

forma do molde e, então, é realizado a secagem e sinterização dos pós cerâmicos (CHERAITIA et al., 2010; DRIOLI; GIORNO, 2010; NASZÁLYI et al., 2008).

Cheraitia et al. (2010) apresenta a síntese e caracterização de membranas e analisa a permeabilidade de gases destas. Para a obtenção das membranas, foram preparadas soluções coloidais de sílica-alumina, que foram depositados por *slip casting* em substrato tubular feito de alumina porosa. As membranas, todas porosas, depositadas sobre substratos densos, apresentaram espessuras que variaram entre 40 e 60 nm.

Cerâmicas multifuncionais foram desenvolvidas e analisadas por Naszályi et al. (2008) para serem aplicadas em processos de separação, fotocatalise, filtração de gases e quimissorção de H₂S. Uma solução coloidal de SiO₂-ZnO foi depositada em substratos tubulares de alumina porosa *slip casting*. Membranas de 1,5µm de espessura foram obtidas sobre o substrato poroso. As membranas obtidas eram mesoporosas, com tamanho de poro variando de 4 a 10 nm.

4.1.3.9 Spray pyrolysis

Na técnica de *spray pyrolysis*, a solução precursora do material cerâmico é pulverizada sobre o substrato quente. Ao entrar em contato com a superfície quente, a solução precursora é pirolisada e forma o material cerâmico (SCHERRER et al., 2013; WILHELM et al., 2005).

Scherrer et al. (2013) aplicou a técnica de *spray pyrolysis* para fabricar e estudar filmes finos para uso como sensores ou em célula combustível de óxido sólido. Sobre substratos de silício à 370 ± 5 °C foi pulverizado a solução precursora de zircônia estabilizada por ítrio (YSZ). Após o tratamento térmico, os filmes finos feitos por essa técnica apresentaram porosidade estimada de aproximadamente 43%.

4.1.3.10 Direct-write fabrication

Direct-write fabrication é uma técnica de manufatura aditiva em que o material, na forma de pasta, resina ou fundido, é formada ou depositada diretamente no substrato de maneira controlada em coordenadas pré-definidas por um modelo digital, produzindo a estrutura de interesse já em sua forma final. Atualmente, essa técnica é denominada *direct ink writing* (escrita direta de tinta, em tradução livre) (CHEN et al., 2019; MORISSETTE et al., 2001; TEH, 2017).

Para a fabricação de dielétricos cerâmicos de capacitores, Morissette et al. (2001) estudaram como a morfologia e as propriedades do dielétrico variam de acordo com a reologia da pasta utilizada para a conformação por *direct-write fabrication*. Para tal aplicação, foram preparadas pastas de titanato de zirconato de chumbo e nióbio (PNZT) com quantidades variadas de dispersante, pó de PNZT e veículo orgânico, que passaram por análises de reologia e depois foram depositados para formar o material dielétrico. Camadas individuais, com espessuras de 20 a 30 μm , foram depositadas sucessivamente até formarem filmes com $61,1 \pm 3,2\mu\text{m}$ de espessura final. Os filmes apresentaram muitos poros intergranulares.

4.1.3.11 Spontaneous deposition

Murayama et al. (2019) apresentam métodos para a obtenção de Co_3O_4 à baixa temperatura, obtendo filmes finos e porosos para aplicações eletroquímicas. Para realização da técnica *spontaneous deposition*, foram preparadas soluções contendo nitrato de cobalto hexahidratado e 2-metilimidazol e, dentro da solução, foram colocadas placas de vidro revestido de óxido de estanho dopado com flúor. A solução com o substrato foi colocada em um refrigerador para ocorrer a deposição do filme. Após esse processo, o filme passou por tratamento térmico com fluxo de O_2 para formar Co_3O_4 . O filme apresentou superfícies com porosidade esponjosa que desapareceram com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

4.1.3.12 Chemical etching

Na técnica de *chemical etching* utilizada por Yang, Li e Li (2019), discos do compósito $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}-Sm_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ (SDC-SSF) foram conformados por prensagem e sinterizados para se obter uma estrutura densa. Após polidos, os discos apresentaram 1,0mm de espessura. Nesse compósito, o SDC apresenta estruturas iguais a de fluorita, que são inertes a HCl, e o SSF estruturas iguais a de perovskita, que são dissolvidas por HCl. Assim, os discos de compósito SDC-SSC foram colocados em soluções de HCl para a remoção do SSF, assim gerando filmes porosos de SDC na superfície do disco. A espessura do filme poroso cresce com o aumento de tempo de exposição à solução de HCl. Foram reportados filmes porosos de 200 a 400 μ m.

4.1.3.13 Electrochemical deposition

Para a fabricação de filme sensores de H_2S , Liu et al. (2019) utilizaram a técnica *electrochemical deposition*. Nessa técnica, o substrato é colocado em uma solução precursora do material de interesse que, então, será depositado por eletrólise. (RODRIGUEZ; TREMILIOSI-FILHO, 2013). Após a deposição, o filme passa por tratamento térmico para a formação de cerâmicos a partir dos precursores. No trabalho, NiO e NiO dopado com Cu foram depositados em substratos de alumina. Foram obtidos filmes porosos com 1,87 μ m de espessura.

4.1.3.14 Aerosol-assisted chemical-vapor-deposition

Scherrer et al. (2013) aplicou a técnica de *aerosol-assisted chemical-vapor-deposition* (AA-CVD) para fabricar e estudar filmes finos para uso como sensores ou em célula a combustível de óxido sólido. Na técnica de AA-CVD, a solução precursora de zircônia estabilizada por ítrio foi nebulizada, formando aerossóis que foram depositados sobre os substratos de silício. Durante a deposição, os substratos foram aquecidos a temperaturas entre 450 e 600°C. Foram obtidos filmes finos tanto nanoporosos com grãos equiaxiais, quanto densos com grãos colunares.

4.1.3.15 Pulsed laser deposition

Scherrer et al. (2013) aplicou a técnica de *pulsed laser deposition (PLD)* para fabricar e estudar filmes finos para uso como sensores ou em célula a combustível de óxido. Na técnica de PLD, o material alvo é atingido por pulsos de laser, o que causa a remoção de átomos e íons desse alvo, os quais são depositados sobre o substrato (KREBS et al., 2003; SCHERRER et al., 2013). No trabalho de Scherrer et al. (2013), foram usados alvos de zircônia estabilizada por ítrio (YSZ) e substratos de silício. Foram obtidos filmes finos, tanto densos como porosos, com grãos colunares.

4.1.3.16 Chemical bath deposition

Hodes (2007) explorou a técnica *chemical bath deposition (CBD)* fabricando semicondutores nanocristalinos. CBD é amplamente utilizada pra fabricação de fotoeletrodos, células solares de filme fino e outros. Para a obtenção de óxidos metálicos, é feita a hidrólise de soluções contendo sais metálicos sobre o substrato. Através dessa, é possível obter filmes porosos tanto finos quanto espessos.

4.1.3.17 Melt-shear technique

Para a formação de filmes por *melt-shear technique*, partículas poliméricas obtidas por soluções coloidais são colocadas entre folhas de PET e colocadas em uma prensa com o intuito de formar cristais coloidais que passam por tratamento térmico para que ocorra ceramização, formando filmes cerâmicos (BOEHM et al., 2019). Em seu trabalho, Boehm et al. (2019) produziram filmes de SiCN autossustentados a partir de polímeros. Estes filmes são espessos e porosos.

4.1.3.18 Electrophoretic deposition

A diferença entre *electrophoretic deposition* (EPD) e deposição eletroquímica consiste em que EPD utiliza soluções contendo partículas cerâmicas, enquanto deposição eletroquímica utiliza uma solução precursora de cerâmica, que posteriormente passa por tratamento térmico para a formação de cerâmicas (CHEN; CHEN; LIU, 1999; LIU et al., 2019). Chen, Chen e Liu (1999) colocaram dois substratos de aço inoxidável, usados como eletrodo, dentro de uma solução de etanol contendo pós de alumina e uma diferença de potencial de 100V foi aplicada entres os eletrodos, causando assim a deposição da alumina sobre o substrato. Foram obtidos filmes com espessura de 20 a 200 µm e foram obtidas entre 40 e 70%.

4.2 Técnicas de manufatura aditiva para a produção de eletrodos

4.2.1 Seleção das publicações

Para a prospecção de publicações sobre eletrodos feitos por manufatura aditiva, a pesquisa “TOPIC: ((additive manufactur* OR "3D print*") AND (electrode* OR electronic*))” retornou 3473.

Após a filtragem por alinhamento do título da publicação com o tema pesquisa, restaram 374 publicações.

Aplicando o princípio de Pareto para se selecionar os artigos com mais citações foram selecionadas 87 (somando 80,24% das citações) das 374 publicações com o título alinhado, sendo que 16 publicações dentre as 87 tem o resumo alinhado ao tema.

Das 374 publicações alinhadas pelo título, 121 foram selecionadas por serem recentes (publicadas de 2019 em diante) e 13 foram selecionadas na repescagem, totalizando 134 publicações. Dessas 134 publicações, 35 tem o resumo alinhado ao tema.

Assim foram obtidas no total 56 publicações cujo resumo se alinha ao tema de interesse. Dentre as 56 publicações com o resumo alinhado, 11 não estavam

disponíveis através do Portal de Periódicos da CAPES no dia da consulta, restando 45 publicações para se utilizar de referência.

4.2.2 Análise bibliométrica

As 56 publicações que se abordam o tema de interesse compreendem um total de 321 autores. A Tabela 4.9 apresenta os autores com três ou mais publicações tem as fontes selecionadas, totalizando 8 autores, e os autores que apresentam mesmo número de publicações e citações entre as fontes selecionadas e publicaram em conjunto estão agrupados.

Tabela 4.9 - Autores com três ou mais publicações dentre as selecionadas (manufatura aditiva de eletrodos).

Autor	Quantidade de publicações dentre as selecionadas	Total de citações recebidas das publicações selecionadas
Lewis, Jennifer A. (AHN et al., 2011; SKYLAR-SCOTT; GUNASEKARAN; LEWIS, 2016; SUN et al., 2013; VALENTINE et al., 2017)	4	437
Hou, Shuen; Jin, Hongyun; Tian, Xiaocong (LEE et al., 2019; TANG et al., 2020; WANG et al., 2019, 2020)	3	15
Kim, Myung Jun; Wiley, Benjamin J. (CRUZ et al., 2018; FLOWERS et al., 2017; LAZARUS et al., 2019)	3	99
Macdonald, Eric; Wicker, Ryan (LOPES et al., 2014; LOPES; MACDONALD; WICKER, 2012; SHEMELYA et al., 2015)	3	269

Fonte: Produção do Autor.

A Tabela 4.10 apresenta os autores que somam a maior número de citações entre as publicações selecionadas, totalizando 9 autores. Os autores foram agrupados por publicação.

Tabela 4.10 - Autores com 100 ou mais citações entre as publicações selecionadas (manufatura aditiva de eletrodos).

Autor	Quantidade de publicações dentre as selecionadas	Total de citações recebidas das publicações selecionadas
Ladd, Collin; So, Ju-Hee; Muth, John; Dickey, Michael D. (LADD et al., 2013)	1	440
Lewis, Jennifer A. (AHN et al., 2011; SKYLAR-SCOTT; GUNASEKARAN; LEWIS, 2016; SUN et al., 2013; VALENTINE et al., 2017)	4	437
Macdonald, Eric; Wicker, Ryan (LOPES et al., 2014; LOPES; MACDONALD; WICKER, 2012; SHEMELYA et al., 2015)	3	269
Lopes, Amit Joe (LOPES et al., 2014; LOPES; MACDONALD; WICKER, 2012)	2	233
Durstock, Michael F.	2	186

Fonte: Produção do Autor.

Na Tabela 4.9 é possível de observar que Hou, Jin, Tian, Kim e Wiley não tem tantas citações, provavelmente porque suas publicações são recentes, enquanto as publicações de Lewis, Macdonald e Wicker tem mais citações, porém são mais antigas.

Na Tabela 4.10 é possível observar que os autores com mais citações têm apenas uma publicação entre as selecionadas, possivelmente por ser um artigo de relevância neste conjunto, enquanto as citações do segundo autor com mais citações provêm de 4 publicações, podendo indicar que as produções da autora têm relevância em sua área.

Tabela 4.11 - Referências com 7 citações ou mais dentro do conjunto de publicações selecionado (manufatura aditiva de eletrodos).

Referência	Citações entre as fontes selecionadas
"3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures" (SUN et al., 2013)	11
"Conformal printing of electrically small antennas on three-dimensional surfaces" (ADAMS et al., 2011)	10
"Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes" (AHN et al., 2009)	10
"Multiprocess 3D printing for increasing component functionality" (MACDONALD; WICKER, 2016)	10
"A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors" (LEIGH et al., 2012)	9
"Capacitive energy storage in micro-scale devices: Recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors" (BEIDAGHI; GOGOTSI, 2014)	8
"Graphene Oxide-Based Electrode Inks for 3D-Printed Lithium-Ion Batteries" (FU et al., 2016)	8
"3D-printing technologies for electrochemical applications" (AMBROSI; PUMERA, 2016)	7
"3D Printing multifunctionality: Structures with electronics" (ESPALIN et al., 2014)	7
"Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics" (KYEREMATENG; BROUSSE; PECH, 2017)	7
"Direct ink writing of 3D functional materials" (LEWIS, 2006)	7
"3D printing for the rapid prototyping of structural electronics" (MACDONALD et al., 2014)	7
"Printing soft matter in three dimensions" (TRUBY; LEWIS, 2016)	7
"Supercapacitors Based on Three-Dimensional Hierarchical Graphene Aerogels with Periodic Macropores" (ZHU et al., 2016)	7

Fonte: Produção do Autor.

A Tabela 4.11 apresenta as referências com mais de 7 citações dentro do conjunto de publicações que está sendo analisada. A maioria das publicações listadas na Tabela 4.11 são relacionadas diretamente a aplicação de manufatura

aditiva (impressão 3D) para a área eletrônica ou de energia (como baterias). Duas das publicações são relacionadas a capacitores e uma delas a sensores eletrônicos, indicando que, entre os trabalhos selecionados, há o interesse nessas aplicações, o que converge no interesse do grupo TECAMB em fazer a parte eletrônica do elemento de sensor utilizando manufatura aditiva.

Para a análise de ocorrência de palavras-chave, primeiramente foram identificadas a ocorrência de 153 termos diferentes e, após a filtragem, restaram 71. Para a filtragem, termos similares foram agrupados sob um mesmo termo e termos que não são relevantes ao estudo em questão foram omitidos. A Tabela 4.12 apresenta as 71 palavras-chave e o número de ocorrência de forma decrescente.

A palavra-chave com maior ocorrência é “additive manufacturing” é a mais recorrente, indicando que o uso de manufatura aditiva é relevante nas publicações selecionadas. O segundo termo com mais ocorrência é “direct write”, termo que se aplica qualquer técnica de manufatura aditiva que seja capaz de depositar material diretamente em uma superfície (LOPES; MACDONALD; WICKER, 2012), o que inclui técnicas como “fused deposition modelling”, que é o quarto termo com maior ocorrência. Há diversos termos indicando o foco em materiais, como “graphene”, “carbono nanotube”, “silver ink” e “conductive composites”, sendo o desenvolvimento de materiais um dos grandes focos de pesquisa e desenvolvimento em manufatura. (NGO et al., 2018).

A Figura 4.8 apresenta o mapa de coocorrência das 71 palavras chaves. O tamanho das palavras está proporcional ao número de ocorrência. Nesse mapa é possível observar que todos os termos estão conectados à palavra-chave de maior interesse, “additive manufacturing”. É possível observar alguns grupos ao redor dos termos “direct write”, “flexible electronics”, “graphene” e “fused deposition modelling”, e outros termos que não têm fortes associações.

Esses agrupamentos podem ser melhor visualizados no mapa de coocorrência exibindo a densidade de conexões (Figura 4.9). Nesse mapa fica claro a grande densidade de conexões com o termo “additive manufacturing”, assim como fortes conexões ao redor dos termos “direct write” e “graphene”.

Tabela 4.12 - Palavras-chave e número de ocorrências (manufatura aditiva de eletrodos).

Palavra-chave	Ocorrência	Palavra-chave	Ocorrência
additive manufacturing	35	conductive interconnects	1
direct write	11	conductive nanocomposites	1
graphene	8	conductivity	1
fused deposition modelling	7	copper	1
carbon nanotube	4	copper nanowire	1
flexible electronics	4	copper-silver nanowires	1
supercapacitor	4	direct-write assembly	1
micro-supercapacitor	3	electroless deposition	1
silver ink	3	electroless plating	1
3d printed sensors	2	electronic device	1
3d structural electronics	2	electronics	1
conductive composites	2	electroplating	1
conductive filament	2	flexible sensors	1
energy storage	2	graphene foam	1
inkjet printing	2	graphene-enhanced pla filament	1
interdigital electrode	2	high-porosity carbon	1
microelectrodes	2	highly conductive applications	1
printed electronics	2	hybrid additive manufacturing	1
3d copper circuits	1	hybrid nano-ink	1
3d electronics	1	laser writing	1
3d printed electrical devices	1	liquid metal	1
3d printed electronics	1	lithium batteries	1
aerosol jet	1	metal conductor	1
batteries	1	micro-pseudocapacitor	1
bioengineering	1	microsupercapacitor	1
capacitance	1	mixed-dimensional hybrid aerogels	1
capacitive sensing	1	nano printing	1
capacitive sensor	1	polymer sensors	1
capacitor	1	polymeric ink	1
circuits	1	printed batteries	1
colloidal suspensions	1	rapid prototypes	1
composite filament	1	selective laser melting additive fabrication	1
conducting polymer	1	soft sensors	1
conductive	1	stereolithography	1
conductive elastomers	1	template-free printing	1
conductive ink	1		

Fonte: Produção do Autor.

A Figura 4.10 apresenta o mapa de coocorrência das 71 palavras chaves de acordo com o ano médio de ocorrência de cada termo. É possível ver nesta figura que as pesquisas nesse tema são recentes pois, se observando a escala de tempo dessa imagem, o ano médio de publicação se inicia em 2015. O termo de maior interesse, “additive manufacturing”, tem ano médio de uso em aproximadamente 2018, indicando ser muito usada principalmente em trabalhos mais recentes. O termo “flexible electronics” (eletrônicos flexíveis, em tradução livre) é mais antigo, provavelmente indicando que de aplicação de MA para tal fim é mais antiga. No geral, todos os termos são bem recentes.

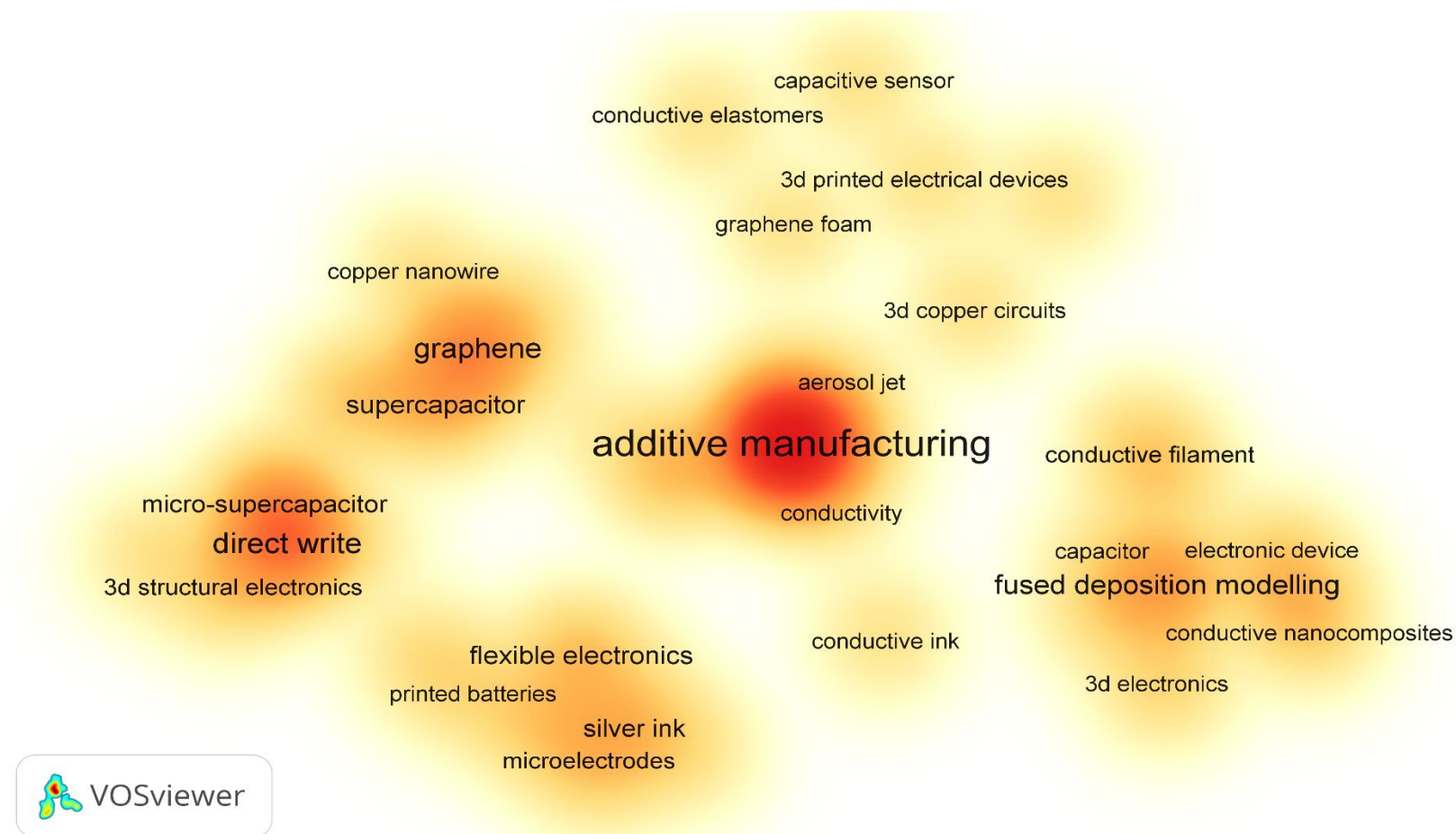
A Figura 4.11 apresenta o mapa de coocorrência ao redor do termo “direct write”. Os termos relacionados a capacitor, que é coerente com o interesse desse trabalho, estão associados a “direct write”, assim como o termo “interdigital electrode” (eletrodo interdigitado), que é o tipo de eletrodo de interesse para uso em elementos sensores cerâmicos capacitivos em formato de filme. O termo “inkjet printing” é uma técnica de “direct write”.

Figura 4.8 – Mapa de cocorrência das palavras-chave (manufatura aditiva de eletrodos).



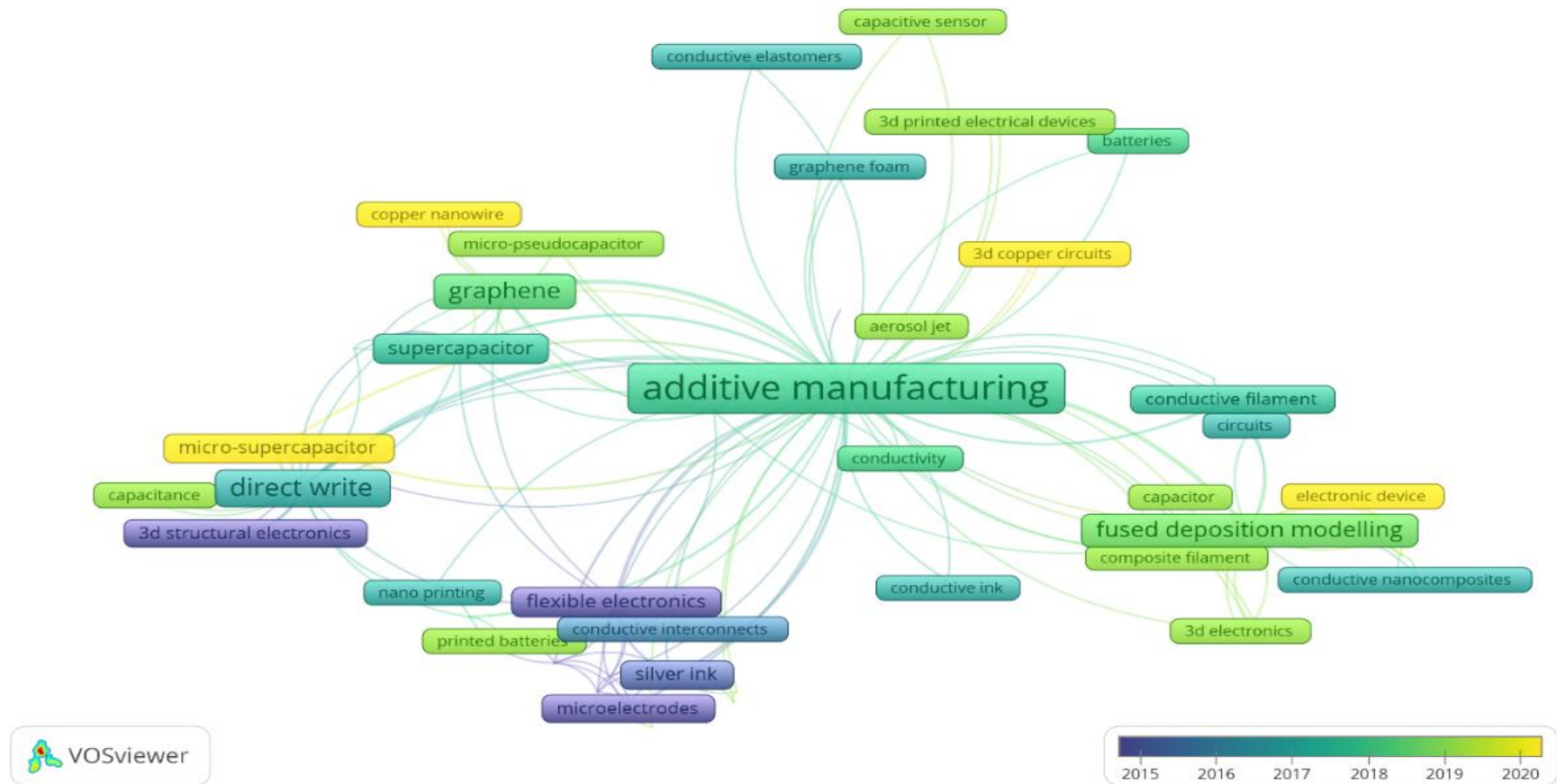
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.9 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Densidade de conexões (manufatura aditiva de eletrodos).



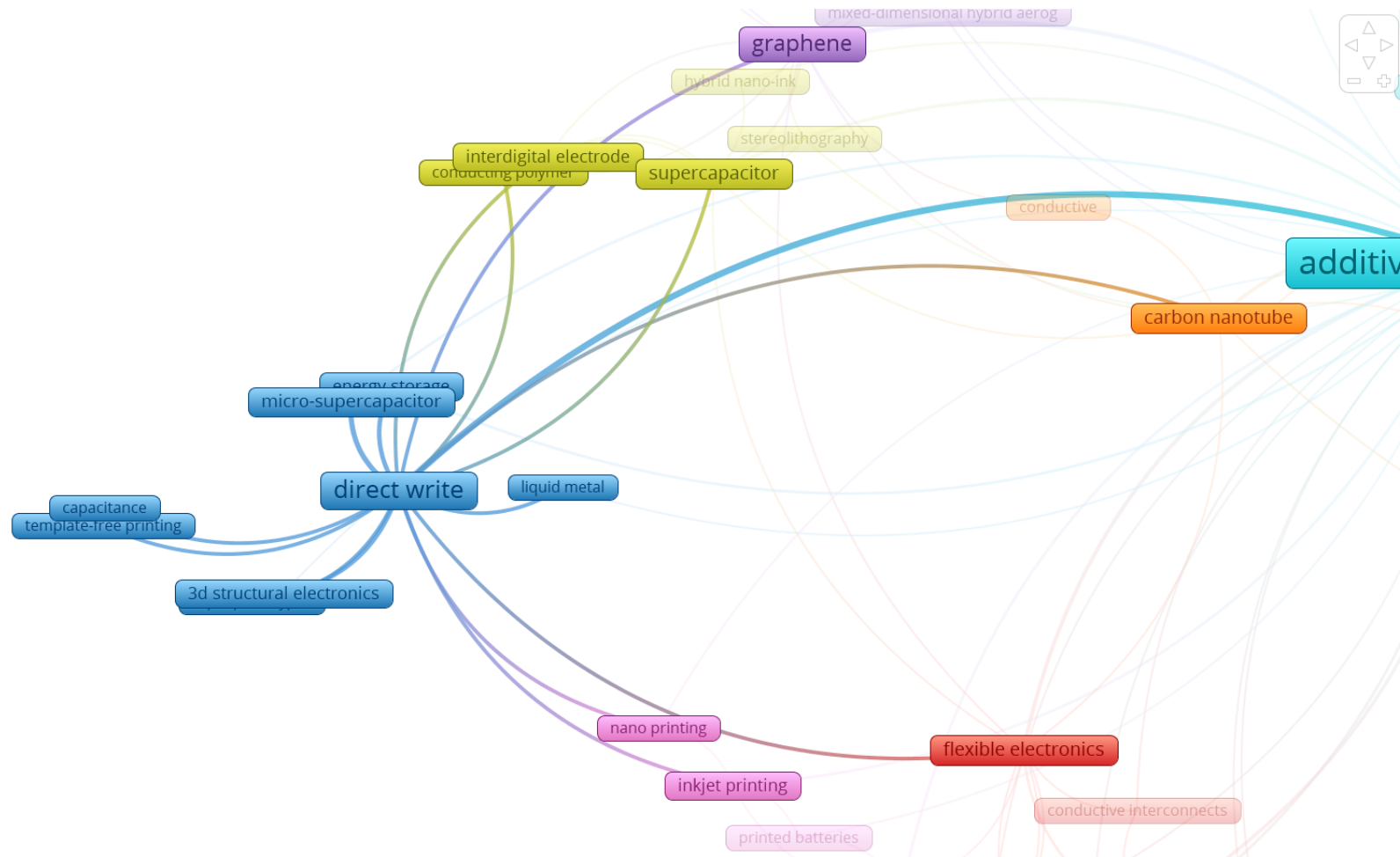
Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.10– Mapa de coocorrência das palavras-chave - Ano médio de ocorrência (manufatura aditiva de eletrodos).



Fonte: Produção do Autor.

Figura 4.11 – Mapa de coocorrência das palavras-chave – Termo “direct write” (manufatura aditiva de eletrodos).



Fonte: Produção do Autor.

4.2.3 Revisão e resumo das fontes selecionadas

A Tabela 4.13 apresenta as técnicas de manufatura aditiva para a produção de eletrodos identificados nas publicações selecionadas. Algumas publicações aplicaram mais de uma técnica de manufatura aditiva. Foram identificados um total de 6 técnicas.

Tabela 4.13 - Técnicas e número de ocorrências entre as publicações selecionadas (manufatura aditiva de eletrodos).

Técnicas	Ocorrência entre as publicações
<i>Direct ink writing</i>	30
<i>Fused deposition modelling</i>	9
<i>Inkjet printing</i>	4
<i>Stereolithography</i>	2
<i>Aerosol jet printing</i>	2
<i>Selective laser melting</i>	1

Fonte: Produção do Autor.

Muitas das publicações apresentam o uso de manufatura aditiva para produzir diversos dispositivos e estruturas além de eletrodos. Mesmo não sendo aplicadas para a obtenção de eletrodos, os resultados apresentados indicam a possibilidade de fabricação desses componentes. Cada técnica e aplicação apresentados nas publicações analisadas estão descritos a seguir:

4.2.3.1 *Direct ink writing*

Direct ink writing (DIW) é uma técnica de manufatura aditiva baseada em extrusão. Nessa técnica, o material na forma de pasta ou líquido (tinta) é depositado camada a camada, formando a geometria desejada. A retenção da forma durante o processo de impressão pode ocorrer devido a diversos processos e propriedades diferentes. Após a impressão, alguns materiais necessitam de tratamento térmico para consolidação. As principais vantagens da DIW é a amplitude de materiais possíveis de serem impressos pela técnica,

além de boa resolução de impressão (AHN et al., 2011; CHEN B. et al., 2017; CHEN Z. et al., 2019; HARDIN et al., 2019; HE et al., 2020; LADD et al., 2013; LEE et al., 2019; LIM et al., 2020; OVHAL; KUMAR; KANG, 2020; SKYLAR-SCOTT; GUNASEKARAN; LEWIS, 2016; TANG X. et al., 2018; TANG K. et al., 2020; TEH, 2017; TUNG et al., 2020; VALENTINE et al., 2017; WANG Z. et al., 2018; WANG T. et al., 2019, 2020; WEI et al., 2019; YUN et al., 2019; ZHANG et al., 2019; ZHOU et al., 2019).

Ahn et al. (2011) apresentam a fabricação de eletrônicos por DIW utilizando tintas metálicas. A tinta foi sintetizada a partir de ácido poliacrílico (PAA), dietanolamina e nitrato de prata. Após o processamento, foi obtida uma tinta com alta carga de nanopartículas de prata. Para a impressão, foram utilizados bicos de extrusão com diâmetros variando de 0,1 a 250µm. Com o material sintetizado, foram impressos microeletrodos, antenas e circuitos elétricos para diversos dispositivos. Impressões tridimensionais foram possíveis sem a necessidade de estruturas de suporte.

Chen et al. (2017) apresentam a fabricação de capacitores feitos completamente for DIW, com todas as partes já integradas durante a impressão. A tinta usada para a impressão do eletrodo foi feita do surfactante dodecil sulfato de sódio, água deionizada e nanotubos de carbono de parede única. A tinta usada para a impressão do eletrólito foi obtida misturando pó de álcool polivinílico e pó de cloreto de lítio em água deionizada. Utilizando leite aquecido para acelerar a secagem das tintas, a impressão foi realizada sobre substrato de poliamida. Também utilizando DIW, s eletrodos e eletrólitos foram selados com borracha de silicone. Diversas dimensões de eletrodo e vãos foram impressas para se estudar a variação das propriedades. Os testes de performance do capacitor impresso por DIW apresentam resultados equivalentes a capacitores similares feitos por outros métodos.

Estruturas porosas condutoras flexíveis feitas com o auxílio de DIW são apresentadas por Duan et al. (2016). Ácido polilático (PLA) fundido foi utilizado para a impressão de estruturas porosas diferentes. A estrutura impressa foi preenchida de polidimetilsiloxano (PDMS). PLA foi removido quimicamente,

obtendo uma estrutura com porosidade organizada de PDMS. A estrutura de PDMS foi revestida de materiais condutivos a base de grafeno e nanotubos de carbono. As estruturas condutoras flexíveis apresentaram grande potencial para aplicação em eletrônicos flexíveis.

Hardin et al. (2019) estudam a otimização do processo de MA através da impressão de capacitores de alta voltagem pela técnica de DIW. Nesse trabalho, sensores foram adicionados ao equipamento de MA para adereçar problemas de processo típicos do processo, como defeitos causados pela variação de altura da superfície de deposição. Para a impressão dos filmes dielétricos, foi utilizado poli(metacrilato de metila) (PMMA) dissolvido em anisol. Durante a impressão ocorre a evaporação do anisol, fazendo o PMMA solidificar. Para os filmes condutores, flocos de prata foram dispersos no PMMA dissolvido em anisol. As camadas obtidas apresentaram espessura de $1,89 \pm 0,14 \mu\text{m}$. Os capacitores impressos apresentaram capacitâncias de até 314 pF e tensão de ruptura de 1000V.

He et al. (2020) desenvolveram um compósito condutor autocurável para ser impresso usando a técnica de DIW. O compósito é baseado em polímero autocurável à base de ligações de hidrogênio e negro de fumo. O material foi utilizado como foi depositado, sem tratamentos e processos posteriores. Além de análises das propriedades elétricas, o material foi utilizado como sensor resistivo de temperatura. Foram observados bons resultados de recuperação do material, entretanto as propriedades elétricas e mecânicas após danificado e recuperado são inferiores as propriedades do material original. O material apresenta características interessante para aplicação em eletrônicos flexíveis.

Laser foi utilizado por Jo et al. (2020) para auxiliar a impressão de tintas metálicas por DIW. A tinta utilizada foi sintetizada utilizando nanopartículas e flocos de cobre, polivinilpirrolidona e terpineol. A tinta foi impressa em substrato de poli-imida como geometria e topologia diversa. Após a impressão, a estrutura foi sinterizada por feixes de laser. As trilhas impressas, com espessura de 16,5 μm , apresentaram alta condução elétrica e bons valores de resistividade e resistência elétrica.

Kim et al. (2019) desenvolveram uma tinta baseada em prata ser utilizada como matéria-prima de impressão por DIW para a fabricação de circuitos eletrônico 2D e 3D. A tinta é composta por nanopartículas de prata estabilizada por ácido poliacrílico (PAA), flocos de prata e NaCl. A tinta obtida apresenta pseudoplasticidade. Após a impressão, a sinterização química à temperatura ambiente das nano partículas de prata ocorre devido a reações entre íons Cl^- e o PAA. Melhores resultados de sinterização e condutividade foram obtidos com a realização de tratamentos térmicos (até 110°C). Com o material obtido, foi possível a impressão de circuitos elétricos planares e tridimensionais. Também foram impressos objetos volumétricos com 9,2mm de altura. Foi possível a obtenção de camadas de $53\mu\text{m}$.

Ladd et al. (2013) apresentam o uso de metal líquido para a impressão de microcomponentes por DIW a temperatura ambiente. A tinta utilizada é uma liga de gálio e índio, mas é possível o uso de qualquer liga de gálio, por serem líquidas a temperatura ambiente. Após a extrusão, a liga de gálio mantém a forma devido à fina camada de óxido formada na superfície do material quando exposta ao ar. A camada de óxido tem espessura na ordem de 1nm, causando pouca alteração na resistividade elétrica. Estruturas podem ser impressas depositando a tinta de forma contínua, empilhando gotas ou injetando a tinta em canais feitos previamente (que são removidos quimicamente). Fios verticais de até 1cm de altura com diâmetro aproximado de $200\mu\text{m}$ foram produzidos. O menor fio obtido foi de aproximadamente $30\mu\text{m}$ de diâmetro. Os fios apresentaram resistência suficiente para serem suspensos em um vão, e também mantiveram condutividade elétrica em teste de flexão, possibilitando o uso em eletrônicos flexíveis.

Buscando a impressão de materiais condutores com resoluções mais finas e que possam ser obtidas a baixa temperatura, Lee et al. (2019) apresentam uma tinta catalítica baseado em prata para ser usado pela técnica de DIW. A tinta é composta de nitrato de prata, 2-aminopropiltrimetoxissilano e hidroxipropilcelulose (HPC). HPC foi utilizado para alterar a reologia da tinta, melhorando a capacidade de impressão. Após impresso, o material foi revestido de cobre por deposição química. Dessa forma, foi possível a obtenção de

circuitos elétricos planares com resolução na ordem de 10 μ m. Para a obtenção de objetos volumétricos, materiais de suporte, como grafite ou alumina, precisam ser adicionados à tinta.

Li et al. (2020) desenvolveram uma tinta com grande condutividade mesmo em temperaturas elevadas para ser utilizada por DIW. A tinta condutiva é baseada em nanofios de cobre e grafeno. Após impresso, o material passa por tratamento térmico para consolidação das propriedades mecânicas e elétricas. A tinta foi utilizada para a fabricação de sensores de alta-temperatura, apresentando características adequadas aos requisitos definidos.

Coletores de corrente foram fabricados por Lim et al. (2020) utilizando a técnica de DIW. A tinta é feita de partículas de cobre em hidrogel. Os filamentos extrudados apresentam diâmetro aproximado de 180 μ m e a estrutura foi impressa com canais de aproximadamente 300 μ m (após processamento térmico). A impressão é secada em temperatura e posteriormente processada termicamente, formando uma estrutura de cobre puro. Posteriormente, lítio foi depositado sobre a estrutura impressa. Os resultados dos testes elétricos e mecânicos foram promissores para o uso da técnica de DIW para a fabricação de eletrodos e aplicações em desenvolvimento de baterias.

Lopes, Macdonald e Wicker (2012) integram as técnicas de DIW e *Stereolithography* (SLA) para fabricação de dispositivos eletroeletrônicos. SLA foi utilizado para a impressão de partes estruturais não condutivas e DIW para impressão de partes condutivas. Para a impressão de partes condutivas por DIW, foram testadas diversas tintas com partículas de prata com baixa temperatura de processamento, sendo escolhida a com menor resistividade elétrica. Para a cura da tinta condutiva depositada, foi utilizado o laser do sistema de SLA. Muito embora os sistemas de DIW e SLA foram integrados para a impressão ocorrer em apenas um passo, componentes eletrônicos foram integrados manualmente na estrutura, causando paradas no processo. Para testar o processo, circuitos temporizadores sensíveis à temperatura foram fabricados com diversas arquiteturas físicas. Muito embora os resultados não sejam comparáveis a sistemas eletrônicos típicos, no momento de

desenvolvimento do trabalho, o uso híbrido de técnicas de MA para a fabricação de sistemas eletrônicos apresentam os primeiros passos e potencialidades do uso de MA para tal fim.

Utilização em sistema híbrido de DIW e *Stereolithography*, Lopes et al. (2014) apresentam o estudo de propriedades elétricas de tintas à base de prata. As tintas condutivas baseada em prata foram depositadas utilizando DIW e curadas durante o processo de impressão utilizando laser. O uso de laser para a cura da tinta condutora durante a impressão, de forma localizada, é a alternativa ao uso de tratamentos térmicos posteriores, que podem danificar a estrutura e componentes integrados. Muito embora a cura da tinta durante a impressão tenha sido positiva, tratamento térmicos posteriores melhoram as propriedades de condução elétrica do material.

Meng et al. (2020) desenvolveram um equipamento de MA baseado em DIW. O equipamento apresenta diversos bicos de extrusão com características diversas para a impressão de tintas diferentes e com viscosidade variada. O equipamento também conta com uma lâmpada de xênon para a sinterização do material impresso, quando necessário. Tintas baseadas em prata, LiFePO_4 e $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ foram utilizadas. Com este equipamento foi realizada a fabricação completa de um capacitor.

Microsupercapacitores foram desenvolvidos por Ovhal, Kumar e Kang (2020) utilizando a técnica de DIW. A tinta de poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) foi obtida utilizando sulfóxido de dimetilo (DMSO) como solvente. Após impressão, o DMSO é removido por aquecimento, consolidando o PEDOT:PSS. Também foi utilizado acetato de polivinila (PVAc)/LiCl como tinta. O PEDOT:PSS foi utilizado tanto simultaneamente como material coletor de corrente e como eletrodo, enquanto PVAc/LiCl foi utilizado na fabricação do eletrólito em gel. Foram fabricados eletrodos coplanares com espessura de aproximadamente $500\mu\text{m}$ e espaçamento de aproximadamente $700\mu\text{m}$. Os eletrodos de $6\mu\text{m}$ obtidos com 5 camadas de impressão apresentaram os melhores resultados nos testes elétricos. A capacitância de cada eletrodo foi de $31,6 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Skylar-Scott, Gunasekaran e Lewis (2016) apresentam um novo método de manufatura aditiva baseado na técnica de DIW para a impressão de materiais metálicos para a fabricação de componentes eletroeletrônicos diversos. Nesse método, a tinta com alta carga de partículas de prata é extrudada e, utilizando pulsos de laser infravermelho, sofre tratamento térmico, o que consolida a prata no estado sólido. Os efeitos da variação dos parâmetros do processo são estudados. Foram obtidos fios de prata na ordem de 1 μ m a 20 μ m com propriedades elétricas de prata sólida. Foi possível controlar a resistividade dos fios de prata impressos modulando a intensidade laser. Os fios impressos apresentaram boa flexibilidade. A impressão de geometrias em 3D foi possível sem o uso de estruturas de suporte.

Tang et al. (2018) desenvolveram e aplicaram uma tinta condutiva para ser utilizada por DIW. A tinta foi feita com a hidrólise de ureia e partículas de óxido de grafeno, se obtendo reologia adequada para a impressão. As impressões passaram pelo processo de liofilização e redução do grafeno, formando aerogel de grafeno. Variações da tinta foram sintetizadas com aditivos como nanopartículas de prata, nanotubos de carbono e nanofolhas de MoS₂. Com a tinta sem aditivo, foram extrudados filamentos com 60 a 250 μ m de diâmetro. As tintas foram utilizadas para a impressão de eletrodos de supercapacitores, mostrando vantagens no transporte de íons devido a rede padronizada e contínua obtida por MA.

O desenvolvimento de uma tinta para a fabricação de eletrodos de microsupercapacitores (MSCs) por DIW é introduzida por Tang et al. (2020). A tinta foi obtida utilizando nanopartículas de óxido de ferro, nanofolhas de grafeno, nanofios de prata em solução aquosa, fluoreto de polivinilideno e metilpirrolidona. A tinta apresentou ótimas pseudoplasticidade. Eletrodos interdigitados foram impressos utilizando um bico de extrusão de 330 μ m, obtendo camadas individuais de 320 μ m. Após serem impressos, os eletrodos foram liofilizados. Em seguida, os eletrólitos foram impressos utilizando uma tinta composta de álcool polivinílico e cloreto de lítio. Os MSCs fabricados apresentaram boa capacitância, flexibilidade, estabilidade e baixo desgaste.

Utilizando DIW, Tung et al. (2020) fabricaram eletrodos para supercapacitores. A tinta foi sintetizada a partir de grafeno funcionalizado, nanopartículas de ferrita de cobalto funcionalizadas, álcool polivinílico e água. A impressão sobre folhas de grafite foi feita a 80°C, evaporando o solvente durante o processo. Após serem impressos, os eletrodos foram tratados termicamente em micro-ondas para se obter melhores propriedades. Os eletrodos apresentaram alta performance e durabilidade.

Valentine et al. (2017) usam a técnica de DIW para a fabricação de eletrônicos flexíveis. A tinta para as estruturas foi obtida misturando poliuretano termoplástico (TPU) e solventes, enquanto a tinta condutiva foi obtida misturando flocos de prata no TPU dissolvido. Durante a impressão ocorre a evaporação do solvente, fazendo o TPU solidificar. Sensores de deformação e sensores de pressão capacitivos foram fabricados totalmente por MA utilizando os materiais, assim como outros dispositivos eletrônicos foram fabricados integrando-se componentes eletrônicos de forma automática durante a impressão.

O desenvolvimento de tintas condutoras para impressão por DIW é apresentada por Wang et al. (2018). As tintas são baseadas em polianilina (PANI), um polímero condutor, dissolvido em metilpirrolidona e água. Para alterar a reologia e obter comportamento pseudoplástico, óxido de grafeno (GO) foi misturado às tintas. O GO também auxilia nas propriedades mecânicas e, quando reduzido, é um material condutor. A tinta de PANI/GO foi utilizada para a impressão de eletrodos interdigitados para serem empregados em capacitores planares. Foram obtidas camadas na ordem de 300µm. Os eletrodos impressos foram colocados em solução ácida para a redução do GO. Os capacitores obtidos apresentaram capacitância específica de 1329 mF·cm⁻².

Wang et al. (2019) usam DIW para a fabricação de eletrodos para micropseudocapacitores (MPCs). Solução aquosa de óxido de grafeno (GO) foi concentrada para a utilização como tinta. Eletrodos interdigitados foram impressos, liofilizados e tratados termicamente para reduzir o GO e, em seguida, o crescimento de nanohastes de NiO foi feito sobre o GO reduzido. Também foram obtidos eletrodos depositando-se nanofolhas de MnO₂ ao invés de

nanohastes de NiO. Após a obtenção dos óxidos metálicos, os eletrodos foram tratados termicamente, se obtendo eletrodos com espessura de 825nm. Os valores de capacitância obtidos foram superiores à de muitos microsupercapacitores e os MPCs apresentaram alta estabilidade em testes de ciclagem.

Wang et al. (2020) aplicam DIW para a fabricação de microeletrodos de micropseudocapacitores (MPCs). A tinta usada, disponível comercialmente, é uma solução aquosa de óxido de grafeno (GO) que foi concentrada em laboratório. Cada camada de impressão apresentou espessura aproximada de 350µm. Após a impressão, eletrodos interdigitados foram liofilizados e passaram por tratamento térmico para a redução do GO. Para a obtenção de MPCs, óxidos metálicos diferentes usado foram depositados em cada eletrodo. Um eletrodo recebeu nanofolhas de Ni–Co–O e o outro recebeu MnO₂. Os MPCs obtidos apresentaram boa estabilidade em testes de ciclagem e performance notável.

Wei et al. (2018) usaram DIW para a fabricação de baterias íon-lítio recarregáveis. Foram sintetizadas 4 tintas para a fabricação de baterias, sendo duas para cada um dos eletrodos (cátodo e ânodo), uma tinta fotocurável para o revestimento e selagem, e uma tinta fotocurável para ser utilizada como separador. A impressão foi realizada em substrato de carbono vítreo. Uma segunda placa de carbono vítreo foi utilizada para fechar a bateria. As placas de carbono vítreo funcionam como coletores de corrente. As baterias obtidas apresentaram boa densidade de energia por área.

Wei et al. (2019) apresentam o desenvolvimento de um nanocompósito condutor em matriz polimérica para ser utilizado como matéria-prima em aplicações de manufatura aditiva. O trabalho apresenta um método de obtenção de um nanocompósito que é mais leve, barato e fácil de se obter em relação aos métodos conhecidos até então. Para o desenvolvimento do material condutor, foram utilizadas nanofibras de carbono revestidas de prata por deposição química. O material condutor foi inserido em matriz do polímero Ácido polilático (PLA) e diclorometano foi utilizado como solvente. A rápida evaporação do solvente durante a impressão formou PLA sólido. O material desenvolvido foi

testado utilizando a técnica DIW. O material pode ser impresso sem o uso de suportes e apresentou condutividade elétrica acima de 2.1×10^5 S/m.

Yu et al. (2020) utilizam DIW para a fabricação de eletrodos interdigitados para microsupercapacitores (MSCs). A tinta utilizada foi sintetizada utilizando nanotubos de carbono e esferas de poliestireno revestida de material precursor de níquel. Com bicos de extrusão de 60 μm de diâmetro interno, a tinta foi impressa sobre substrato de vidro aquecido auxiliando na vaporização do solvente. Logo após a impressão, a espessura dos eletrodos era de aproximadamente 117 μm . Após a impressão, os eletrodos foram tratados termicamente, promovendo a formação de nanocascas de NiO. Uma camada de Ti/Au foi depositada sobre os eletrodos e em seguida a selagem com material eletrólito foi realizada. Os MSCs desenvolvidos com eletrodos impressos apresentaram alta densidade de energia e estabilidade de ciclagem.

Yuk et al. (2020) usam polímeros condutores para a fabricação de diversos eletrônicos por DIW. A síntese da tinta foi realizada com nanofibras de poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado em solução de sulfóxido de dimetilo e água. As impressões foram realizadas com bicos de extrusão com diâmetros variando de 30 a 200 μm . Tratamentos térmicos foram realizados para a consolidação das impressões. Para isolar as partes condutoras, foram impressas camadas de polidimetilsiloxano. Sondas neurais flexíveis foram fabricadas e testadas utilizando DIW.

Yun et al. (2019) demonstram a obtenção de uma tinta condutora com propriedades reológicas particulares. Utilizando o método de Hummer modificado, foi realizada a síntese de suspensões de óxido de grafeno (GO) a partir de pó de grafite. As suspensões foram concentradas, formando hidrogéis. A tinta foi utilizada para a impressão de eletrodos de microsupercapacitores (MSC). Cada camada impressa apresentou espessura de 0,25mm, obtendo eletrodos de 1,25mm de altura e 600 μm de espessura. Após serem impressos, os eletrodos foram liofilizados e o GO foi reduzido com hidrato de hidrazina. Os MSCs desenvolvidos nesse trabalho apresentaram propriedades em relação a MSCs similares.

Zhang et al. (2019) demonstram a síntese e utilização de uma tinta para se imprimir componentes condutivos por DIW. A tinta aquosa foi obtida dispersando carbeto de titânio em água deionizada e processando para se obter uma solução de alta concentração. A impressão foi feita com bicos de extrusão de 200 µm em substrato aquecido e em seguida foram revestidas por uma camada de gel eletrólito de ácido sulfúrico e álcool polivinílico. O material desenvolvido foi utilizado para a fabricação de microsupercapacitores e trilhas condutoras por DIW.

Zhou et al. (2019) apresentam a fabricação de microeletrodos para microbaterias de lítio-íon. Foram sintetizadas tintas de nanotubos de carbono com lítio-ferro-fosfato ou titanato de lítio dispersando pós destes materiais em carboximetilcelulose sódica e água. Após impressão, a liofilização dos microeletrodos foi realizada para obter porosidade hierárquica nos eletrodos. Os eletrodos impressos foram comparados a eletrodos feitos por métodos convencionais, apresentando melhores propriedades.

4.2.3.2 Fused deposition modelling

Fused deposition modelling (FDM) é uma técnica de manufatura aditiva baseada em extrusão. Nessa técnica, a matéria-prima utilizada é polimérica ou um compósito em matriz polimérica, sendo o polímero um termoplástico. A matéria-prima, na forma de filamento, é alimentada em sistema de extrusão aquecido, e o material fundido é depositado sobre um substrato (aquecido ou a temperatura ambiente), formando as camadas que darão origem ao objeto desejado. FDM, também conhecida como *fused filament fabrication* (fabricação por filamento fundido, em tradução livre), é a técnica de manufatura aditiva mais popular e acessível devido à disponibilidade de impressoras de baixo custo e à simplicidade da técnica (AEBY; DOMMELEN; BRIAND, 2019; CHRIST et al., 2017; CRUZ et al., 2018; FLOWERS et al., 2017; GAO et al., 2015; LAZARUS et al., 2019; LAZARUS; BEDAIR, 2020; NGO et al., 2018; THANGAVEL; PONNUSAMY, 2019; VANĚČKOVÁ et al., 2020; ZHANG et al., 2016).

Aeby, Dommelen e Briand (2019) usaram a técnica de FDM para a fabricação de transdutores de pressão capacitivos e transdutores térmicos resistivos. Os transdutores foram fabricados totalmente pelo processo de manufatura aditiva, com os componentes já integrados, sem a necessidade de montagens posteriores. Foram utilizados filamentos de poliuretano termoplástico (TPU) e compósito de ácido polilático e carbono (PLAcB). O TPU foi utilizado para a fabricação da estrutura e material dielétrico, enquanto PLAcB foi utilizado para a fabricação dos eletrodos e como elemento sensor termorresistivo. Para o uso simultâneo de ambos os materiais, foi utilizado um equipamento com dois bicos de extrusão. Para os testes de resistividade elétrica, foram impressas amostras com espessura de 120µm a 300µm. Os transdutores capacitivos foram fabricados com eletrodos de espessura de 100µm e dielétrico variando de 200µm a 1000µm. Os resistores dos transdutores térmicos foram fabricados com espessuras variando de 60µm a 240µm.

Christ et al. (2017) desenvolveram um compósito condutor para ser utilizado como matéria-prima para o processo de FDM. O filamento foi produzido misturando poliuretano termoplástico (TPU) e nanotubos de carbono com paredes múltiplas (MWCNT, sigla em inglês) durante a fabricação do filamento. Foram fabricados filamentos com diversas concentrações de MWCNT. O compósito foi utilizado para a fabricação de sensores de deformação. Foram impressas amostras utilizando camadas de 0,2mm. Melhores propriedades mecânicas e elétricas foram observadas nas matérias primas com maior concentração de MWCNT. A condutividade elétrica do compósito impresso foi similar tanto na direção de impressão quanto perpendicular a direção de impressão. Após testes mecânicos cíclicos, os sensores mantiveram as propriedades mecânicas e elétricas.

Buscando menor resistividade e maior condutividade, Cruz et al. (2018) apresentam o desenvolvimento de um compósito de metais em matriz polimérica para ser utilizado como matéria-prima em impressoras do tipo FDM. A tinta condutiva foi obtida misturando de nanofios de cobre revestidos de prata em policaprolactona. O material desenvolvido apresentou melhores propriedades

elétricas em relação aos materiais disponíveis comercialmente no momento do desenvolvimento da pesquisa.

Flowers et al. (2017) apresentam as diversas possibilidades e aplicações da técnica de FDM para a obtenção de circuitos eletrônicos. Indutores, capacitores e resistores foram obtidos através de geometrias diferentes de impressão e de materiais com diferentes valores de condutividade e resistência. Como material dielétrico, foi utilizado filamentos de ácido polilático (PLA) e filamento compósito de PLA e bronze. Como material condutor, foram utilizados três compósitos contendo negro de fumo, grafeno e cobre, cada qual com propriedades elétricas distintas. Além das amostras para teste, um filtro passa-altas foi fabricado completamente por manufatura aditiva.

Lazarus et al. (2019) usaram FDM para a fabricação de componentes. O equipamento utilizado era composto de dois bicos de extrusão, o que possibilitou a deposição seletiva de matérias-primas diferentes em apenas um passo. Para a fabricação dos suportes do objeto, foi utilizado acrilonitrila butadieno estireno, que é um polímero não condutor e disponível comercialmente na forma de filamento, e para as partes funcionais foi utilizado um filamento condutor, composto de polímero e cobre, disponível comercialmente. Após a fabricação, o objeto passou por um processo de revestimento por eletrodeposição. O processo de eletrodeposição de cobre e níquel ocorreu apenas onde foi utilizado o compósito condutor, sendo esse o motivo do uso do equipamento com dois bicos de extrusão. O revestimento de cobre resultou na diminuição da resistência elétrica em comparação ao polímero condutor sem revestimento. Em trabalho posterior, Lazarus e Bedair (2020) usam o mesmo equipamento e método para a fabricação de sensores resistivo de deformação, sensores resistivos de temperatura e interruptores de contato. Para esses componentes, foram usados filamentos de ácido polilático (PLA) para partes estruturais e compósito de PLA com negro de fumo para partes condutivas. Nesse trabalho, o compósito condutivo foi utilizado também como material para soldagem de componentes eletrônicos aos circuitos e sensores fabricados por MA.

Thangavel e Ponnusamy (2019) usaram FMD para a fabricação de eletrodos de sensores capacitivos para mensurar nível de líquidos e fração de vazios em fluxo bifásico. Foram usados filamentos de ácido polilático com negro de fumo. Imprimindo camadas de 0,2mm, foram feitos eletrodos de teste com comprimentos variando de 50 a 150mm e espessura de 0,2 e 0,4mm. Medidas e geometrias diversas foram desenvolvidas e resultados satisfatórios de variação de capacitância foram obtidos.

Vaněčková et al. (2020) utilizaram a FDM para a fabricação de eletrodos com melhores propriedades de transferência de elétrons. Tais eletrodos foram desenvolvidos para aplicação em redução eletroquímica de dióxido de carbono. Para a fabricação dos eletrodos, foram utilizados filamentos compósitos de ácido polilático (PLA) e cobre (disponível comercialmente). Os eletrodos foram impressos em camadas de 0,20mm, tendo diâmetro final de 0,174 cm e comprimento de 4,0 cm. Após a impressão, os eletrodos obtidos foram revestidos de cobre por eletrodeposição. Os eletrodos de compósito PLA/Cu revestidos de cobre apresentaram propriedades elétricas próximas a de eletrodos de cobre.

Zhang et al. (2016) desenvolveram um compósito condutor de ácido polilático e óxido de grafeno reduzido. O compósito foi utilizado para a produção de circuitos elétricos flexíveis. A impressão foi realizada em diversos substratos, apresentando boa adesão a eles. As camadas de impressão apresentaram espessura de 200µm a 300µm. Os filamentos impressos, apresentaram boas características mecânicas e alta condutividade elétrica, podendo substituir fios de cobre.

4.2.3.3 Inkjet printing e aerosol jet printing

Inkjet printing (IJP) e *aerosol jet printing (AJP)* (impressão a jato de aerossóis, em tradução livre) são técnicas de MA que usam lógica de impressão similar à de impressoras a jato de tinta. Na técnica de IJP, o material na forma de solução de sólido em líquido (tinta) é depositado seletivamente na forma de gotas, enquanto na técnica de AJP a tinta é depositada na forma de jatos de aerossóis. A principal vantagem da AJP em relação à IJP é possibilidade de impressão em

superfícies não planares, com topologias mais complexas. Vários materiais podem ser utilizados nessas técnicas. As impressões são feitas com grande precisão e definição (CALIGNANO et al., 2017; CHEN et al., 2019; JABARI; TOYSERKANI, 2015; NGO et al., 2018; SALEH et al., 2017; SEIFERT et al., 2015; SOWADE et al., 2019; WILKINSON et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Jabari e Toyserkani (2015) estudam a relação dos parâmetros de processo com as propriedades condutivas de interconexões obtidas por AJP. As tintas foram preparadas utilizando pó de nanoflocos de grafeno estabilizado com etilcelulose, cicloexanona e terpineol. A impressão foi feita sobre substratos de Si/SiO₂ aquecidos. As impressões foram tratadas termicamente. A espessuras de impressão obtidas variaram de 10 a 90µm, aproximadamente, e apresentaram boas propriedades para serem utilizados na impressão de condutores.

Saleh et al. (2017) caracterizam o uso de luz ultravioleta para auxiliar a fabricação de componentes eletrônicos por IJP. A tinta condutiva, disponível comercialmente, consiste de nanopartículas de prata e éter monometílico de trietilenoglicol. Tinta fotopolimerizável de tripropilenoglicol diacrilado (TPGDA) foi desenvolvida para formar estruturas não condutivas e ser utilizada como material dielétrico. Durante o processo de impressão, pulsos de UV foram utilizados para sinterizar a tinta condutiva e polimerizar TPGDA. Foram impressas trilhas condutoras planares e tridimensionais, assim como um pequeno robô com um sensor de deformação.

Seifert et al. (2015) comparam as técnicas de IJP e AJP para a impressão de materiais condutivos. Para os experimentos, foram utilizadas tintas de nanopartículas de prata disponíveis comercialmente. Diversos padrões foram impressos para se estudar a morfologia da tinta depositada por cada técnica. Para a caracterização elétrica, as impressões passaram por tratamentos térmicos. AJP apresentou vantagens quanto à variedade de tintas utilizáveis, obtenção de camadas mais finas e na velocidade de impressão. IJP apresentou vantagens quanto ao consumo de tinta, à obtenção de melhores filmes espessos, melhor definição das impressões e custo inferior.

Sowade et al. (2019) utilizam IJP para a fabricação de trilhas condutoras tridimensionais e eletrodos de baterias. As tintas condutoras, de prata, e as tintas isolantes, de polímero fotopolimerizável, foram adquiridas comercialmente. Após impressos, as tintas condutoras passaram por tratamentos térmicos e as tintas isolantes foram polimerizadas por luz ultravioleta. Pilares condutores autossustentados foram impressos com altura de até 2200µm e diâmetro aproximado de 200µm. Utilizando MA e outras técnicas, uma bateria foi fabricada testada alimentando um LED.

Zhang et al. (2019) demonstram a síntese e utilização de uma tinta para se imprimir componentes condutivos por IJP. As "tintas" orgânicas foram obtidas dispersando carbeto de titânio em diferentes solventes (metilpirrolidona, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida e etanol). As soluções foram processadas para se obter tintas com alta concentração de carbeto de titânio. A impressão foi realizada em substrato aquecido, obtendo linhas de impressão na ordem de 80µm. As impressões foram revestidas por uma camada de gel eletrólito de ácido sulfúrico e álcool polivinílico. Foram impressos micro-supercapacitores e resistores.

4.2.3.4 Selective laser melting

Selective Laser Melting (SLM) é uma técnica de manufatura aditiva baseada em fusão de pós. Nessa técnica, lasers de alta potência para fusão seletiva de pós. Os pós a serem fundidos são depositados sobre leitos e, após a fusão de uma camada, uma nova camada de pó é depositado para o próximo passo de impressão. SLM é usado principalmente para a fusão de pós metálicos, mas também é possível o uso de materiais cerâmicos e poliméricos (CHEN et al., 2019; DECKERS; VLEUGELS; KRUTH, 2014; NGO et al., 2018; ZHAO et al., 2014).

Zhao et al. (2014) apresentam o uso de SLM para a fabricação de eletrodos metálicos para supercapacitores. Pó da liga Ti₆Al₄V foi utilizado para se imprimir os eletrodos interdigitados na forma de micropilares com diâmetro aproximado de 200µm. Na estrutura impressa, foi depositada polipirrol como material

eletroativo, e álcool polivinílico- H_3PO_4 foi utilizado como eletrólito. Os eletrodos apresentaram capacitância similar à de eletrodos obtidos por outras técnicas.

4.2.3.5 Stereolithography

Stereolithography (SLA) é uma técnica de MA baseado na polimerização seletiva do material. Essa foi a primeira técnica de MA reportada. Nessa técnica, materiais fotopolimerizáveis na forma líquida são depositados em cubas e um feixe de laser é utilizado para polimerizar o líquido, formando uma estrutura sólida. É possível misturar pós e partículas de metais, cerâmicos e outros para a obtenção de propriedades diversas (CHEN et al., 2019; LOPES; MACDONALD; WICKER, 2012; SINGH; RAMAKRISHNA; SINGH, 2017; ZOCCA et al., 2015).

Lopes, Macdonald e Wicker (2012) integram as técnicas de DIW e SLA para fabricação de dispositivos eletroeletrônicos. SLA foi utilizado para a impressão de partes estruturais não condutivas e DIW para impressão de partes condutivas. Para impressão das partes estruturais por SLA, foi selecionado uma resina disponível comercialmente que suporta temperaturas mais altas. Para a cura da tinta condutiva depositada, foi utilizado o laser do sistema de SLA. Muito embora os sistemas de DIW e SLA foram integrados para a impressão ocorrer em apenas um passo, componentes eletrônicos foram integrados manualmente na estrutura, acarretando em paradas no processo. Para testar o processo, circuitos temporizadores sensíveis à temperatura foram fabricados com diversas arquiteturas físicas. Muito embora os resultados não sejam comparáveis a sistemas eletrônicos típicos, no momento de desenvolvimento do trabalho, o uso híbrido de técnicas de MA para a fabricação de sistemas eletrônicos apresentam os primeiros passos e potencialidades do uso de MA para tal fim.

Xue et al. (2019) utilizam a técnica de SLA para a fabricação de supercapacitores. A resina fotopolimerizável utilizada é baseada em acrilatos. Após a impressão, a estrutura foi revestida de liga metálica de níquel-fósforo para agir como condutor e, em seguida, um segundo revestimento de poroso de óxido de grafeno reduzido foi depositado para agir como eletrodo. Como

eletrólito, foi utilizado álcool polivinílico. O supercapacitor obtido apresentou capacidade eletroquímica notável, boa capacitância e vida útil, sendo comparável aos supercapacitores a base de carbono mais modernas.

5 PROPOSTAS

Para a escolha das técnicas a serem propostas para o grupo TECAMB desenvolver elementos sensores, foram consideradas os seguintes critérios:

- O conhecimento de processamento cerâmico desenvolvido pelo grupo e a infraestrutura já disponível no laboratório;
- Custo de implementação e de manutenção;
- A reprodutibilidade e praticabilidade do uso da técnica tanto em laboratório quanto ao nível de produção industrial.

5.1 Propostas de técnicas para a conformação de filmes cerâmicos porosos

Muitas das técnicas apresentadas permitem a obtenção apenas de filmes finos (*pulsed laser deposition, aerossol-assisted chemical-vapor-deposition, electrochemical deposition, sputtering, aerossol deposition, slip casting, electrospray deposition, spray pyrolysis, dip coating, spontaneous deposition*), exigem grande investimento (*sputtering, pulsed laser deposition*), são muito demorados (*direct-write fabrication, chemical etching, electrophoretic deposition, chemical bath deposition*), ou não produzem as características desejadas, como o tipo de porosidade produzido pela técnica *melt-shear*. Considerando isto e os critérios levantados acima, as técnicas que podem ser mais interessantes são as seguintes:

- a) *Screen-printing* é a técnica mais presente entre as fontes selecionadas. A técnica usa pastas cerâmicas para a obtenção do filme e pode ser aplicada em laboratório de forma manual, necessitando de pouco investimento. É aplicada a nível industrial em processo totalmente automático principalmente em estampagem de tecidos.
- b) *Spin coating* também é uma técnica baseada em pastas cerâmicas e que necessita de equipamentos simples para ser utilizada. Entretanto,

para a obtenção de filmes espessos e uniformes, pode ser necessário a repetição da técnica diversas vezes, realizando o tratamento térmico de cada camada depositada. Entretanto, quando o material verde utilizado é composto de mais de um pó cerâmico, essa técnica pode causar a separação da mistura, podendo formar um gradiente de concentração e perdendo as propriedades desejadas.

- c) *Tape casting* também é uma técnica que utiliza pasta cerâmica para conformação de filmes. É uma técnica simples e que permite a obtenção de filmes de diversas espessuras com facilidade. É possível conformar filmes de forma mais artesanal, como feito por Romeo et al. (2014), ou por equipamentos conhecidos como *doctor blade*. (WANG et al., 2011; YU et al., 2020a)
- d) A técnica de *dip coating* é a que atualmente está sendo empregada pelo grupo de pesquisa. É uma técnica simples, que necessita de poucos recursos e amplamente utilizada na indústria. A única dificuldade é que, para a obtenção de filmes espessos, é necessário se repetir o processo diversas vezes, o que pode acarretar a formação de trincas no filme.
- e) *Chemical etching* é uma técnica bastante simples, em que a conformação do filme é feita por métodos tradicionais e a obtenção dos poros ocorre utilizando-se ácidos. Entretanto, o grande tempo necessário para a obtenção de filmes porosos e espessos é uma desvantagem.

O TECAMB já possui um *spin coater* e um *dip coater*. Ambos permitem a obtenção de filmes relativamente finos, não atendendo as características necessárias ao projeto. Além disto, ambos sofrem alterações induzidas pelo operador e pela estabilidade da suspensão. Foram considerados inadequados para se obter repetibilidade e confiabilidade nos elementos sensores obtidos.

Para a implementação de outra técnica, *screen-printing* e *tape casting* são as que se mostram mais interessantes e viáveis. A técnica *screen-printing* é

bastante simples e amplamente aplicada, podendo ser aplicada tanto manualmente quanto em equipamentos automatizados, e a espessura dos filmes é controlada através da espessura da malha utilizada e pela reologia do material verde; entretanto, em aplicações manuais, fatores humanos podem ter grandes interferências no filme depositado. *Tape casting* também pode ser aplicado de forma manual ou com equipamentos automatizados, e a espessura dos filmes é controlada por uma lâmina, popularmente conhecida como *doctor blade*, e pela reologia adequada do material verde. A técnica de *tape casting* também permite a obtenção de filmes mais longos e de forma mais contínua em equipamentos automatizados e semiautomatizados.

A mistura de ZrO_2 e TiO_2 alumina + titânia + cloreto de lítio ($LiClO_4$), com alta homogeneidade, foi desenvolvida/otimizada por Mendes, J. (2019) em sua dissertação de mestrado. Os parâmetros de sinterização da cerâmica (de $ZrO_2 - TiO_2$, temperatura e tempo de tratamento térmico, foram obtidos por Oliveira (2010). Para o uso das técnicas de *tape casting* ou *screen-printing*, o grupo TECAMB terá de pesquisar e desenvolver principalmente a reologia do material cerâmico em forma de pasta para se obter filmes com a espessura e porosidade adequada e consistente.

5.2 Propostas de técnicas para a impressão de eletrodos

O material é um dos principais pontos a se considerar quanto à escolha da técnica. As técnicas que se baseiam no uso de polímeros, tanto polímeros condutivos quanto compósitos de matriz polimérica, não são interessantes pois os elementos sensores de umidade desenvolvidos pelo grupo TECAMB são voltados para a aplicação no meio ambiente externo, e materiais poliméricos tem menor resistências às intempéries e incidência da radiação solar, quando em ambientes expostos (MENDES, C., 2019; PIRES, 2011; SILVA, 2015). Sendo assim, técnicas como FDM e SLA, que se baseiam em materiais poliméricos, não são interessantes.

Quanto ao custo, a técnica *selective laser melting* está entre as mais caras, tanto quanto a ao custo do equipamento, quanto materiais e gasto de energia (CHEN

et al., 2019; NGO et al., 2018), logo dificultando a aquisição e manutenção do equipamento.

As técnicas *inkjet printing (IJP)*, *aerosol jet printing (AJP)* e *direct ink writing (DIW)* são as de investimento mais barato e que permitem o uso de tintas que sejam suspensões do material de interesse, podendo imprimir estruturas metálicas, cerâmicas, poliméricas e compósitos. As três técnicas permitem a impressão dos eletrodos dos elementos sensores.

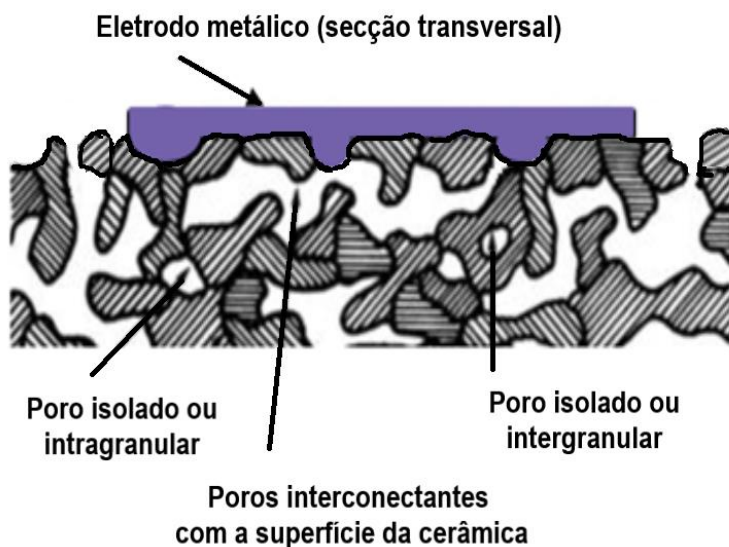
As técnicas de IJP e AJP, que são similares, tem boa definição de impressão, entretanto imprimem principalmente estruturas com dimensões pequenas. Muito embora DIW não tenha definição tão precisa quanto IJP e AJP, ela permite a impressão de estruturas com dimensões maiores. (CHEN et al., 2019; ESPALIN et al., 2014; GAO et al., 2015; TEH, 2017)

A técnica DIW se apresenta como a mais adequada para ser aplicada na confecção de filmes porosos uma vez que utiliza o material na forma com pasta o que permite um maior controle da homogeneidade e das dimensões da peça final. No entanto, a principal característica que é de fundamental importância, é a viscosidade alta da pasta (própria para extrusão), o que minimiza a absorção deste material no filme (Figura 5.1).

Além disto, quando comparado aos demais o equipamento pode ser considerado muito barato. Com um equipamento de DIW, além da fabricação dos eletrodos, será possível o estudo e desenvolvimento de outras aplicações, tanto pelo grupo TECAMB, quanto por outros grupos do INPE e de outras instituições.

De acordo com investigações anteriores no TECAMB, o pó metálico selecionado para a confecção do eletrodo será o níquel, com condutividade elétrica adequada e alta resistência à oxidação. Assim como para as novas técnicas de conformação de filmes cerâmicos, a reologia do material utilizado para DIW é de grande importância. Na técnica de DIW, se espera que a pasta contendo o material condutor tenha comportamento pseudoplástico, ou seja, apresente uma viscosidade menor durante a extrusão e uma viscosidade maior quando depositado, para não perder a forma e dimensão.

Figura 5.1 – Seção transversal de um filme de cerâmica porosa com eletrodo inicialmente composto por pasta metálica de alta viscosidade, após o material sinterizado.



Fonte: Produção do Autor.

5.3 Infraestrutura de laboratórios

FEG-MEV - marca TESCAN, modelo MIRA3 e encontra-se alocado no prédio CTE2/COCTE II/INPE.

Difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo Xpert Pro alocado no LABAS/CTE II/INPE.

Analisador de área superficial por volumetria de N₂ da marca Quantachrome modelo Nova 2200e alocado no LabCat/UNIVAP.

5.3.1 Equipamentos para processamento do elemento sensor

Os equipamentos que serão utilizados para a execução deste 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);
- 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 150µm de abertura de malha, marca Granutest (LABAS/CTE/INPE);
- Prensa uniaxial e unidirecional hidráulica Tecnal TE-098 (LABAS/CTE/INPE);
- Forno com controlador EURO THERM, marca Carbolite, modelo HTF 1800 – 18/8 (LABAS/CTE/INPE), e;
- Paquímetro digital ZAAS Precision, Digital Caliper (LABAS/CTE/INPE).

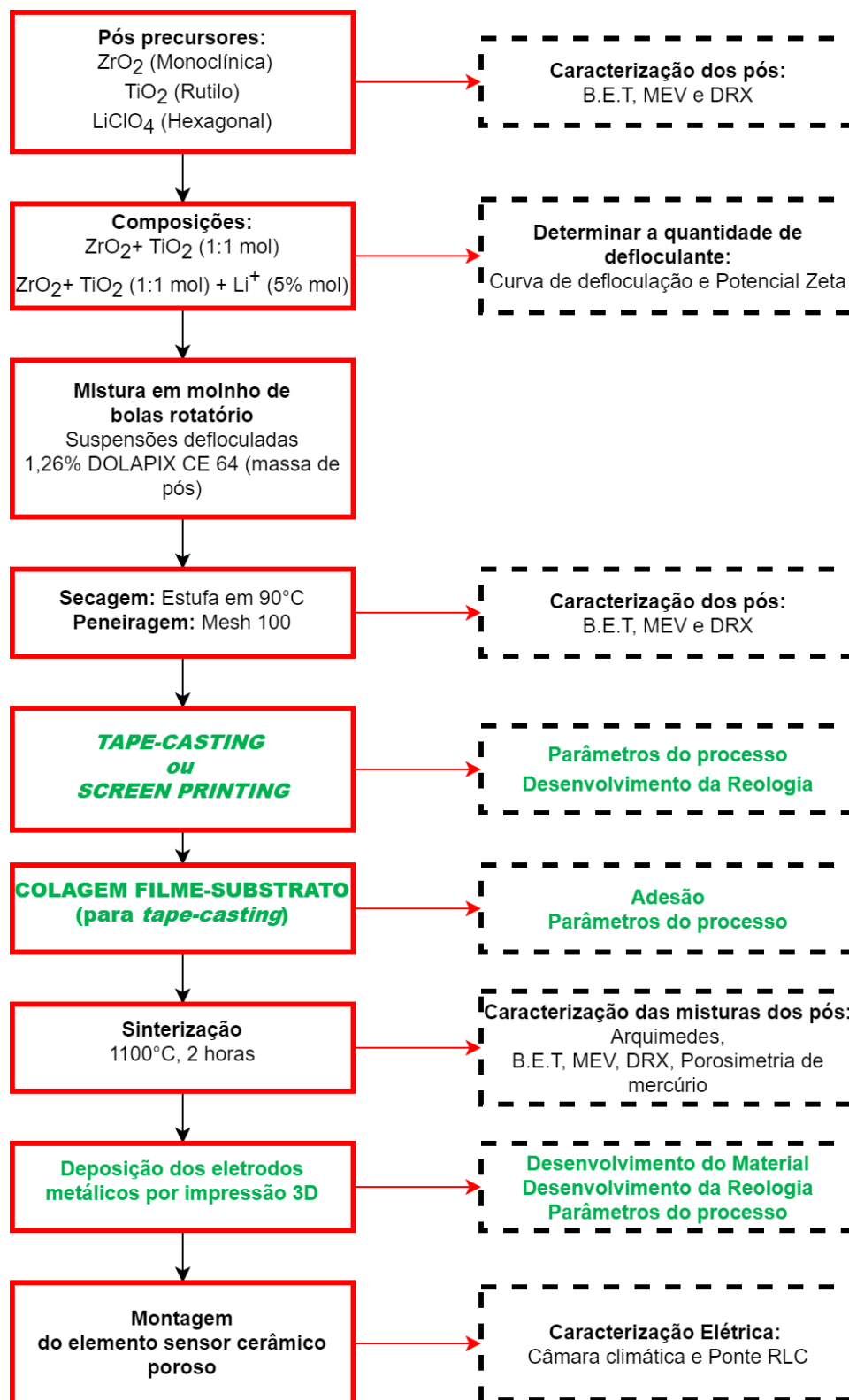
Os equipamentos acima relacionados estão alocados no Laboratório do TECAMB/LABAS/INPE.

5.3.2 Equipamentos para caracterização do elemento sensor

- 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);
- 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)

Para a execução desta proposta serão necessárias as aquisições de mais 2 equipamentos para o processamento dos elementos sensores:

Figura 5.2 – Fluxograma geral da proposta, acentuando em verde, as etapas objeto principal desta proposta.



Fonte: Adaptado de Mendes, J. (2019).

- *Tape casting* de laboratório com controle de espessura, largura e taxa de secagem ou *screen-printing* semiautomática - valor estimado US\$4000,00 a US\$ 5000,00, e;

- Impressora 3D tipo *Direct ink writing (DIW)* - valor estimado US\$1500,00 a US\$2000,00.

Desta forma, o valor total do investimento será de \$ 4,500 a 7,000.

A Figura 5.2 apresenta o fluxograma geral para a conformação dos elementos sensores incluindo os métodos propostos.

6 CONCLUSÕES

Utilizando a ferramenta ProKnow-C para executar a revisão sistemática, foi possível otimizar e diminuir o tempo de busca por referências bibliográficas, possibilitando a proposta de novas técnicas de forma mais embasada e imparcial.

O estudo bibliométrico, com o auxílio do software VOSviewer, apresentou as principais tendências de técnicas sendo aplicadas nos componentes de interesse. A pesquisa ampla possibilitou o conhecimento não apenas de técnicas que já são utilizadas para a conformação de elementos sensores capacitivos cerâmicos do tipo filme, mas também de técnicas que potencialmente ainda não foram vislumbradas para essa aplicação.

Para a conformação de filmes cerâmicos porosos, diversas técnicas foram encontradas, usando as mais diversas abordagens. Entretanto, as técnicas mais convencionais e amplamente utilizadas se mostram as mais interessantes, sendo elas *screen-printing*, *tape casting* e *dip coating*. No entanto, a técnica *dip coating* já foi utilizada em uma tese de doutorado e mostrou ser de interesse acadêmico, mas não tecnológico, pois: i) permitiu a obtenção de filmes com espessura pequena e ii) não apresentou reprodutibilidade.

Para a fabricação dos eletrodos metálicos, o uso de manufatura aditiva é inovador. Dentre as técnicas estudadas, claramente *Direct ink writing (DIW)* (escrita direta com tinta) mostrou se a mais adequada para o uso neste projeto. A técnica DIW mostrou ser a mais utilizada por outros autores e permite o uso de uma grande variedade de materiais e a obtenção de estruturas de diversos tamanhos e formas.

Considerando a infraestrutura disponível no LABAS/INPE, será necessário a aquisição dos equipamentos *tape casting* ou *screen printing* para a obtenção dos filmes autossustentáveis e a impressora 3D (do tipo *Direct ink writing*) para a execução do projeto.

Este trabalho contribui para a evolução na pesquisa e desenvolvimento de elementos sensores de umidades no grupo TECAMB pois, a partir de uma

revisão sistemática do sobre os temas, propõe novos caminhos e oportunidades de pesquisa, desenvolvimento e aplicação para o grupo.

7 SUGESTÕES PARA INVESTIGAÇÕES FUTURAS

- Expandir e detalhar a revisão sistemática, incluindo novas palavras-chave e temas;
- Ampliar a busca por técnicas incluindo bancos de patentes;
- Investigar o métodos e técnicas que auxiliem na formação de poros, como liofilização (LIU et al., 2016; ROMEO et al., 2014), para que se obtenha poros hierarquizados para que se otimize os elementos sensores;
- Estudo de novas arquiteturas para os eletrodos, como forma e disposição dos eletrodos (QU; MEYER, 1997b);

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, J. J. et al. Conformal printing of electrically small antennas on three-dimensional surfaces. **Advanced Materials**, v. 23, n. 11, p. 1335–1340, 2011.
- AEBY, X.; DOMMELEN, R. VAN; BRIAND, D. Fully FDM 3D printed flexible capacitive and resistive transducers. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID-STATE SENSORS, ACTUATORS, 20.; MICROSYSTEMS AND EUROSENSORS, 33.; EUROSENSORS, 33., 2019. **Proceedings...** 2019. p. 2440–2443.
- AHN, B. Y. et al. Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes. **Science**, v. 323, n. 5921, p. 1590–1593, 2009.
- AHN, B. Y. et al. Planar and three-dimensional printing of conductive inks. **Journal of Visualized Experiments**, n. 58, p. 1–9, 2011.
- ALMASI KASHI, M. et al. Capacitive humidity sensors based on large diameter porous alumina prepared by high current anodization. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 174, n. 1, p. 69–74, 2012.
- AMBROSI, A.; PUMERA, M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 10, p. 2740–2755, 2016.
- ASTM INTERNATIONAL. **F2792-12a**: standard terminology for additive manufacturing technologies. [S.l]: ASTM, 2013.
- BAE, K. et al. Fabrication of NiO-Y:BaZrO₃ composite anode for thin film-protonic ceramic fuel cells using tape-casting. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 52, n. 5, p. 320–324, 2015.
- BEIDAGHI, M.; GOGOTSI, Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 3, p. 867–884, 2014.
- BERMAN, B. 3-D printing: the new industrial revolution. **Business Horizons**, v. 55, n. 2, p. 155–162, 2012.
- BOEHM, A. K. et al. Combining soft polysilazanes with melt-shear organization of core-shell particles: on the road to polymer-templated porous ceramics. **Molecules**, v. 24, n. 19, p. 1–16, 2019.
- CALIGNANO, F. et al. Overview on additive manufacturing technologies. **Proceedings of the IEEE**, v. 105, n. 4, p. 593–612, 2017.
- CHANG, J. et al. Advanced material strategies for next-generation additive manufacturing. **Materials**, v. 11, n. 1, 2018.

CHEN, B. et al. Fully packaged carbon nanotube supercapacitors by direct ink writing on flexible substrates. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 34, p. 28433–28440, 2017.

CHEN, C. H. et al. Electrostatic sol-spray deposition of nanostructured ceramic thin films. **Journal of Aerosol Science**, v. 30, n. 7, p. 959–967, 1999.

CHEN, C. Y. et al. Preparation of a porous ceria coating for a resistive oxygen sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 204, p. 31–41, 2014.

CHEN, C. Y.; CHEN, S. Y.; LIU, D. M. Electrophoretic deposition forming of porous alumina membranes. **Acta Materialia**, v. 47, n. 9, p. 2717–2726, 1999.

CHEN, Z. et al. 3D printing of ceramics: a review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, p. 661–687, 2019.

CHERAITIA, A. et al. Synthesis and characterization of microporous silica-alumina membranes. **Journal of Porous Materials**, v. 17, n. 3, p. 259–263, 2010.

CHRIST, J. F. et al. 3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Materials and Design**, v. 131, p. 394–401, 2017.

CLARIVATE ANALYTICS. **Web of Science**. Disponível em: <<https://www.webofknowledge.com>>. Acesso em: 2 jan. 2021.

CLARIVATE ANALYTICS. **Web of Science core collection help**. Disponível em: <https://images.webofknowledge.com/WOKRS59B4_2/help/WOS/contents.html>. Acesso em: 2 jan. 2021.

COLMENARES, Y. N. et al. The effect of morphology on the ozone-gas sensing properties of zinc oxide sputtered films. **Thin Solid Films**, v. 703, p. 137975, 2020.

CRUZ, M. A. et al. Multigram synthesis of Cu-Ag core-shell nanowires enables the production of a highly conductive polymer filament for 3D printing electronics. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 35, n. 5, p. 1–10, 2018.

DE CICCIO, G. et al. Pyroelectricity of PZT-based thick-films. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 76, n. 1–3, p. 409–415, 1999.

DE FLORIO, D. Z. et al. Preparation and electrochemical characterization of Perovskite/YSZ ceramic films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 1, p. A88, 2005.

DECKERS, J.; VLEUGELS, J.; KRUTH, J. P. Additive manufacturing of ceramics: a review. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 5, n. 4, p. 245–260, 2014.

- DILBEROGLU, U. M. et al. The role of additive manufacturing in the era of industry 4.0. **Procedia Manufacturing**, v. 11, p. 545–554, 2017.
- DOREY, R. A.; WHATMORE, R. W. Pyroelectric PZT/PMNZTU composite thick films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2379–2382, 2005.
- DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Comprehensive membrane science and engineering**. [S.l.]: Elsevier, 2010. v. 1.
- DUAN, S. et al. Fabrication of highly stretchable conductors based on 3D printed porous poly(dimethylsiloxane) and conductive carbon nanotubes/graphene network. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 3, p. 2187–2192, 2016.
- ESPALIN, D. et al. 3D Printing multifunctionality: structures with electronics. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 72, n. 5–8, p. 963–978, 2014.
- EVANS, A. et al. Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 1, p. 119–129, 2009.
- FLOWERS, P. F. et al. 3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament. **Additive Manufacturing**, v. 18, n. 2017, p. 156–163, 2017.
- FU, K. et al. Graphene oxide-based electrode inks for 3D-printed lithium-ion batteries. **Advanced Materials**, v. 28, n. 13, p. 2587–2594, 2016.
- GAO, W. et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. **CAD Computer Aided Design**, v. 69, p. 65–89, 2015.
- GOEI, R.; DONG, Z.; LIM, T. T. High-permeability pluronic-based TiO₂ hybrid photocatalytic membrane with hierarchical porosity: fabrication, characterizations and performances. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1030–1039, 2013.
- GUO, Y. J.; CHENG, W.; LIU, P. S. Porous ceramic foam loading titanium dioxide for photocatalytic degradation of the methyl orange solution. **Multidiscipline Modeling in Materials and Structures**, v. 15, n. 6, p. 1366–1378, 2019.
- HARDIN, J. O. et al. All-printed multilayer high voltage capacitors with integrated processing feedback. **Additive Manufacturing**, v. 27, p. 327–333, 2019.
- HE, M. et al. A 3D printable self-healing composite conductive polymer for sensitive temperature detection. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, n. 3, p. 826–830, 2020.

HODES, G. Semiconductor and ceramic nanoparticle films deposited by chemical bath deposition. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 18, p. 2181–2196, 2007.

HUANG, H. et al. High-performance ultrathin solid oxide fuel cells for low-temperature operation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. B20, 2007.

ISLAM, T. et al. A digital hygrometer for trace moisture measurement. **IEEE Transactions on Industrial Electronics**, v. 61, n. 10, p. 5599–5605, 2014.

JABARI, E.; TOYSERKANI, E. Micro-scale aerosol-jet printing of graphene interconnects. **Carbon**, v. 91, p. 321–329, 2015.

JIMÉNEZ, R. et al. Preparation and characterization of large area Li-NASICON electrolyte thick films. **Inorganics**, v. 7, n. 9, 2019.

JO, Y. et al. Form-factor free 3D copper circuits by surface-conformal direct printing and laser writing. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 45, p. 1–10, 2020.

JUHÁSZ, L.; MIZSEI, J. A simple humidity sensor with thin film porous alumina and integrated heating. **Procedia Engineering**, v. 5, p. 701–704, 2010.

KHANSUR, N. H. et al. Fabrication of porous thick films using room-temperature aerosol deposition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 1, p. 43–47, 2020.

KHOLKIN, A. L. et al. Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films. **Review of Scientific Instruments**, v. 67, n. 5, p. 1935–1941, 1996.

KIM, H. J. et al. Slurry spin coating of thin film yttria stabilized zirconia/gadolinia doped ceria bi-layer electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 327, p. 401–407, 2016.

KIM, J. H. et al. 3D printing of highly conductive silver architectures enabled to sinter at low temperatures. **Nanoscale**, v. 11, n. 38, p. 17682–17688, 2019.

KLYM, H.; HADZAMAN, I. Preparation and characterization of one-layered humidity-sensitive thick films for sensor electronics. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGY (ELNANO), 39., 2019. **Proceedings...** 2019. p. 357–360.

KREBS, H.-U. et al. Pulsed Laser Deposition (PLD): a versatile thin film technique. In: KRAMER, B. (Ed.). **Advances in solid state physics**. Berlin: Springer, 2003. p. 505–518.

KWON, C. W. et al. High-performance micro-solid oxide fuel cells fabricated on nanoporous anodic aluminum oxide templates. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 6, p. 1154–1159, 2011.

- KYEREMATENG, N. A.; BROUSSE, T.; PECH, D. Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics. **Nature Nanotechnology**, v. 12, n. 1, p. 7–15, 2017.
- LACERDA, R. T. O.; ENSSLIN, L.; ENSSLIN, S. R. Uma análise bibliométrica da literatura sobre estratégia e avaliação de desempenho. **Gestão & Produção**, v. 19, n. 1, p. 59–78, 2012.
- LADD, C. et al. 3D printing of free standing liquid metal microstructures. **Advanced Materials**, v. 25, n. 36, p. 5081–5085, 2013.
- LASI, H. et al. Industry 4.0. **Business and Information Systems Engineering**, v. 6, n. 4, p. 239–242, 2014.
- LAZARUS, N. et al. Selective electroplating for 3D-printed electronics. **Advanced Materials Technologies**, v. 4, n. 8, p. 1–5, 2019.
- LAZARUS, N.; BEDAIR, S. S. Creating 3D printed sensor systems with conductive composites. **Smart Materials and Structures**, v. 30, n. 1, 2020.
- LEE, S. et al. Electroless deposition-assisted 3D printing of micro circuitries for structural electronics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 7, p. 7123–7130, 2019.
- LEE, Y. H. et al. All-sputtered, superior power density thin-film solid oxide fuel cells with a novel nanofibrous ceramic cathode. **Nano Letters**, v. 20, n. 5, p. 2943–2949, 2020.
- LEIGH, S. J. et al. A simple, low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors. **PLoS ONE**, v. 7, n. 11, p. 1–6, 2012.
- LEWIS, J. A. Direct ink writing of 3D functional materials. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 17, p. 2193–2204, 2006.
- LI, J. et al. Capacitive humidity sensor with a coplanar electrode structure based on anodised porous alumina film. **Micro and Nano Letters**, v. 7, n. 11, p. 1097–1100, 2012.
- LI, Z. et al. Printable copper sensor electronics for high temperature. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 2, n. 7, p. 1867–1873, 2020.
- LIM, G. J. H. et al. Robust pure copper framework by extrusion 3D printing for advanced lithium metal anodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 18, p. 9058–9067, 2020.
- LIU, T. et al. A dual-phase bilayer oxygen permeable membrane with hierarchically porous structure fabricated by freeze-drying tape-casting method. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 354–363, 2016.
- LIU, Y. et al. Direct growth of NiO films on Al₂O₃ ceramics by electrochemical deposition and its excellent H₂S sensing properties. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 296, p. 126619, 2019.

LOPES, A. J. et al. Laser curing of silver-based conductive inks for in situ 3D structural electronics fabrication in stereolithography. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 214, n. 9, p. 1935–1945, 2014.

LOPES, A. J.; MACDONALD, E.; WICKER, R. B. Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication. **Rapid Prototyping Journal**, v. 18, n. 2, p. 129–143, 2012.

MACDONALD, E. et al. 3D printing for the rapid prototyping of structural electronics. **IEEE Access**, v. 2, p. 234–242, 2014.

MACDONALD, E.; WICKER, R. Multiprocess 3D printing for increasing component functionality. **Science**, v. 353, n. 6307, 2016.

MACHUNO, L. G. B. et al. Desenvolvimento e avaliação de uma fonte DC de alta tensão para utilização em sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica. **Revista Materia**, v. 21, n. 2, p. 492–500, 2016.

MASUDA, T. et al. Fabrication and characterization of single phase α -alumina membranes with tunable pore diameters. **Materials**, v. 8, n. 3, p. 1350–1368, 2015.

MATAVŽ, A. et al. Self-assembled porous ferroelectric thin films with a greatly enhanced piezoelectric response. **Applied Materials Today**, v. 16, p. 83–89, 2019.

MENDES, C. P. **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 Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2019.

MENDES, J. P. **Otimização de elementos sensores capacitivos de compósitos de cerâmicas porosas de zircônia-titânia para aumentar a eficiência no monitoramento da umidade relativa do ar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2019.

MENG, F. et al. Additive manufacturing of stable energy storage devices using a multinozzle printing system. **Advanced Functional Materials**, v. 2008280, p. 1–9, 2020.

MOON, H. et al. Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 6, p. 1758–1768, 2008.

MORISSETTE, S. L. et al. Direct-write fabrication of $\text{Pb}(\text{Nb,Zr,Ti})\text{O}_3$ devices: influence of paste rheology on print morphology and component properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 11, p. 2462–2468, 2001.

MURAYAMA, M. et al. Low-temperature synthesis of porous Co₃O₄ thin films through two approaches: metal organic framework-decomposition and solution combustion methods. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 127, n. 10, p. 741–746, 2019.

NASCIMENTO, D. L. M. et al. Exploring industry 4.0 technologies to enable circular economy practices in a manufacturing context: a business model proposal. **Journal of Manufacturing Technology Management**, v. 30, n. 3, p. 607–627, 2019.

NASZÁLYI, L. et al. Sol-gel-derived mesoporous SiO₂/ZnO active coating and development of multifunctional ceramic membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 59, n. 3, p. 304–309, 2008.

NGO, T. D. et al. Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, v. 143, p. 172–196, 2018.

OLIVEIRA, R. M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO₂ – TiO₂ para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2010.

OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; OLIVEIRA, G. S. A capacitive-type humidity sensor using porous ceramics for environmental monitoring. **Advanced Materials Research**, v. 975, p. 194–198, 2014.

OVHAL, M. M.; KUMAR, N.; KANG, J. W. 3D direct ink writing fabrication of high-performance all-solid-state micro-supercapacitors. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 705, n. 1, p. 105–111, 2020.

PARRA, R. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films and their gas sensing response. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 6, p. 1209–1214, 2010.

PARVANIAN, A. M. et al. Thermochemical CO₂ splitting performance of perovskite coated porous ceramics. **RSC Advances**, v. 10, n. 39, p. 23049–23057, 2020.

PASSALACQUA, E.; FRENI, S.; BARONE, F. Alkali resistance of tape-cast SiC porous ceramic membranes. **Materials Letters**, v. 34, n. 3–6, p. 257–262, 1998.

PELICIONI, L. C. et al. Application of a bibliometric tool for studying space technology trends. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 10, 2018.

PIRES, M. C. **Estudo de cerâmicas porosas de titânia e zircônia mono e multicamadas para aplicação como sensores de umidade do ar.**

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2011.

QU, W.; GREEN, R.; AUSTIN, M. Development of multi-functional sensors in thick-film and thin-film technology. **Measurement Science and Technology**, v. 11, n. 8, p. 1111–1118, 2000.

QU, W.; MEYER, J. U. Thick-film humidity sensor based on porous MnWO₄ material. **Measurement Science and Technology**, v. 8, n. 6, p. 593–600, 1997a.

QU, W.; MEYER, J. U. A novel thick-film ceramic humidity sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 40, n. 2–3, p. 175–182, 1997b.

QUENARD, D.; SALLEE, H. Water vapour adsorption and transfer in cement-based materials: a network simulation. **Materials and Structures**, v. 25, n. 9, p. 515–522, 1992.

RODRIGUEZ, C. A. D.; TREMILIOSI-FILHO, G. Electrochemical deposition. In: WANG, Q. J.; CHUNG, Y.-W. (Ed.). **Encyclopedia of tribology**. Boston, MA: Springer US, 2013. p. 918–922.

ROMEO, H. E. et al. 2D-ice templated titanium oxide films as advanced conducting platforms for electrical stimulation. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 15, p. 2806–2814, 2014.

SALEH, E. et al. 3D inkjet printing of electronics using UV conversion. **Advanced Materials Technologies**, v. 2, n. 10, p. 2–9, 2017.

SCHERRER, B. et al. Microstructures of YSZ and CGO thin films deposited by spray pyrolysis: influence of processing parameters on the porosity. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 16, p. 3509–3518, 2012.

SCHERRER, B. et al. On proton conductivity in porous and dense yttria stabilized zirconia at low temperature. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 15, p. 1957–1964, 2013.

SEIFERT, T. et al. Additive manufacturing technologies compared: morphology of deposits of silver ink using inkjet and aerosol jet printing. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 2, p. 769–779, 2015.

SHAO, Y. et al. 3D freeze-casting of cellular graphene films for ultrahigh-power-density supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 28, n. 31, p. 6719–6726, 2016.

SHEMELYA, C. et al. Encapsulated copper wire and copper mesh capacitive sensing for 3-D printing applications. **IEEE Sensors Journal**, v. 15, n. 2, p. 1280–1286, 2015.

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

SILVA, S. A. DA. **Desenvolvimento de elementos sensores do tipo capacitivo composto por filme de cerâmica porosa, com eletrodos integrados, para monitoramento de umidade do ar**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015.

SINGH, S.; RAMAKRISHNA, S.; SINGH, R. Material issues in additive manufacturing: a review. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 25, p. 185–200, 2017.

SKYLAR-SCOTT, M. A.; GUNASEKARAN, S.; LEWIS, J. A. Laser-assisted direct ink writing of planar and 3D metal architectures. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 113, n. 22, p. 6137–6142, 2016.

SMITH, R.; PETERS, C.; INOMATA, H. Historical background and applications. In: PETERS, C.; SMITH, J. R.; INOMATA, H. (Ed.). **Introduction to supercritical fluids: a spreadsheet-based approach**. [S.l.]: Elsevier Science, 2013. v. 4. p.2–729.

SOUZA, A. C. **Efeito da adição da zircônia em aluminas empregadas como suporte de catalisadores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2016.

SOWADE, E. et al. Toward 3D-printed electronics: inkjet-printed vertical metal wire interconnects and screen-printed batteries. **Advanced Engineering Materials**, v. 21, n. 10, 2019.

STEELE, J. J.; FITZPATRICK, G. A.; BRETT, M. J. Capacitive humidity sensors with high sensitivity and subsecond response times. **IEEE Sensors Journal**, v. 7, n. 6, p. 955–956, 2007.

STRANGE, R.; ZUCHELLA, A. Industry 4.0, global value chains and international business. **Multinational Business Review**, v. 25, n. 3, p. 174–184, 2017.

SUN, K. et al. 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures. **Advanced Materials**, v. 25, n. 33, p. 4539–4543, 2013.

ŠVAGELJ, Z. et al. Titania-coated alumina foam photocatalyst for memantine degradation derived by replica method and sol-gel reaction. **Materials**, v. 13, n. 1, 2020.

- TANG, K. et al. 3D printed hybrid-dimensional electrodes for flexible micro-supercapacitors with superior electrochemical behaviours. **Virtual and Physical Prototyping**, v. 15, n. S1, p. 511–519, 2020.
- TANG, X. et al. Generalized 3D printing of graphene-based mixed-dimensional hybrid aerogels. **ACS Nano**, v. 12, n. 4, p. 3502–3511, 2018.
- TEH, K. S. Additive direct-write microfabrication for MEMS: a review. **Frontiers of Mechanical Engineering**, v. 12, n. 4, p. 490–509, 2017.
- THANGAVEL, S.; PONNUSAMY, S. Application of 3D printed polymer composite as capacitive sensor. **Sensor Review**, v. 40, n. 1, p. 54–61, 2019.
- TKALČEVIĆ, M. et al. Deposition of thin alumina films containing 3D ordered network of nanopores on porous substrates. **Materials**, v. 13, n. 13, p. 1–11, 2020.
- TRAVERSA, E.; GUSMANO, G.; MONTENEERO, A. Innovative humidity sensitive electrical properties of sol-gel processed ceramic thin films. **European Journal of Solid State & Inorganic Chemistry**, v. 32, p. 719–729, 1995.
- TRUBY, R. L.; LEWIS, J. A. Printing soft matter in three dimensions. **Nature**, v. 540, n. 7633, p. 371–378, 2016.
- TUNG, D. T. et al. Direct ink writing of graphene–cobalt ferrite hybrid nanomaterial for supercapacitor electrodes. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 8, p. 4671–4679, 2020.
- VALENTINE, A. D. et al. Hybrid 3D printing of soft electronics. **Advanced Materials**, v. 29, n. 40, p. 1–8, 2017.
- VAN ECK, N. J.; WALTMAN, L. **VOSviewer manual**. [s.l: s.n.], 2020.
- VAN ECK, N. J.; WALTMAN, L. Visualizing bibliometric networks. In: DING, Y.; ROUSSEAU, R.; WOLFRAM, D. (Ed). **Measuring scholarly impact**. [S.l]: Springer, 2014. p. 285–320.
- VANĚČKOVÁ, E. et al. Copper electroplating of 3D printed composite electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 858, 2020.
- WANG, C. et al. A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell. **Materials Letters**, v. 65, n. 14, p. 2251–2253, 2011.
- WANG, D.; EDIRISINGHE, M. J.; DOREY, R. A. Formation of PZT crack-free thick films by electrohydrodynamic atomization deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 14, p. 2739–2745, 2008.
- WANG, T. et al. 3D-printed interdigitated graphene framework as superior support of metal oxide nanostructures for remarkable micro-pseudocapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 319, p. 245–252, 2019.

- WANG, T. et al. 3D printing-based cellular microelectrodes for high-performance asymmetric quasi-solid-state micro-pseudocapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 4, p. 1749–1756, 2020.
- WANG, Z. et al. Three-dimensional printing of polyaniline/reduced graphene oxide composite for high-performance planar supercapacitor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 12, p. 10437–10444, 2018.
- WEI, H. et al. Direct 3D printing of hybrid nanofiber-based nanocomposites for highly conductive and shape memory applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 27, p. 24523–24532, 2019.
- WEI, T. S. et al. 3D printing of customized Li-Ion batteries with thick electrodes. **Advanced Materials**, v. 30, n. 16, p. 1–7, 2018.
- WILHELM, O. et al. Electro spray and pressurized spray deposition of yttria-stabilized zirconia films. **Thin Solid Films**, v. 479, n. 1–2, p. 121–129, 2005.
- WILKINSON, N. J. et al. A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 105, n. 11, p. 4599–4619, 2019.
- XU, S. et al. Photochemistry-based method for the fabrication of SnO₂ monolayer ordered porous films with size-tunable surface pores for direct application in resistive-type gas sensor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 2, p. 1251–1257, 2014.
- XU, S. et al. Reduced graphene oxide-based ordered macroporous films on a curved surface: general fabrication and application in gas sensors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 3428–3437, 2016.
- XUE, J. et al. Stereolithographic 3D printing-based hierarchically cellular lattices for high-performance quasi-solid supercapacitor. **Nano-Micro Letters**, v. 11, n. 1, p. 1–13, 2019.
- YAMAGUCHI, Y. et al. Improvement of hydrogen gas sensing property of the sol-gel derived Pt/WO₃ thin film by Ti-doping. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 123, n. 1444, p. 1102–1105, 2015.
- YAMAZOE, N.; SHIMIZU, Y. Humidity sensors: principles and applications. **Sensors and Actuators**, v. 10, n. 3/4, p. 379–398, 1986.
- YANG, W.; LI, F.; LI, Q. Preparation of sandwich-structured Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}-Sm_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-Δ} ceramic membranes and its oxygen permeability. **Chemical Engineering Science**, v. 199, p. 210–219, 2019.
- YAO, K. et al. Piezoelectric ceramic thick films deposited on silicon substrates by screen printing. In: SMART STRUCTURES AND MATERIALS: SMART ELECTRONICS, MEMS, BIOMEMS, AND NANOTECHNOLOGY, 2004. **Proceedings...** SPIE, 2004. v. 5389, p. 108.

- YAO, K. et al. Screen-printed piezoelectric ceramic thick films with sintering additives introduced through a liquid-phase approach. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 118, n. 2, p. 342–348, 2005.
- YU, L. et al. Phase inversion/sintering-induced porous ceramic microsheet membranes for high-quality separation of oily wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 595, p. 117477, 2020a.
- YU, W. et al. Interdigital electrodes of air@NiO porous nanoshells for high performance microsupercapacitors by thermally-assisted 3D printing. **Nanotechnology**, v. 31, n. 37, 2020b.
- YUK, H. et al. 3D printing of conducting polymers. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 4–11, 2020.
- YUN, X. et al. Direct 3D printing of a graphene oxide hydrogel for fabrication of a high areal specific capacitance microsupercapacitor. **RSC Advances**, v. 9, n. 50, p. 29384–29395, 2019.
- YUN, Y. H. et al. Porous Al₂O₃ thick films fabricated by aerosol deposition and low loss Al₂O₃-Cyanate ester hybrid films by resin infiltration. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 1 Suppl., p. 319–323, 2011.
- ZHANG, C. et al. Additive-free MXene inks and direct printing of micro-supercapacitors. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1–9, 2019.
- ZHANG, D. et al. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing. **Synthetic Metals**, v. 217, p. 79–86, 2016.
- ZHAO, C. et al. Three dimensional (3D) printed electrodes for interdigitated supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 41, p. 20–23, 2014.
- ZHOU, L. et al. 3D-printed microelectrodes with a developed conductive network and hierarchical pores toward high areal capacity for microbatteries. **Advanced Materials Technologies**, v. 4, n. 2, p. 1–7, 2019.
- ZHU, C. et al. Supercapacitors based on three-dimensional hierarchical graphene aerogels with periodic macropores. **Nano Letters**, v. 16, n. 6, p. 3448–3456, 2016.
- ZOCCA, A. et al. Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 7, p. 1983–2001, 2015.