



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

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/04.23.14.14-TDI

**ESTUDO DA CONFIABILIDADE DE DADOS DE
UMIDADE RELATIVA POR SENSORES DE CERÂMICA
POROSA PARA O SISTEMA BRASILEIRO DE COLETA
DE DADOS AMBIENTAIS**

Camila Porto Mendes

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Engenharia e Gerenciamento de Sistemas Espaciais, orientada pela Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 14 de março de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3T6UKNP>>

INPE
São José dos Campos
2019

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

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

Presidente:

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

Membros:

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

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

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

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

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

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

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

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

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

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

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



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

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/04.23.14.14-TDI

**ESTUDO DA CONFIABILIDADE DE DADOS DE
UMIDADE RELATIVA POR SENSORES DE CERÂMICA
POROSA PARA O SISTEMA BRASILEIRO DE COLETA
DE DADOS AMBIENTAIS**

Camila Porto Mendes

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Engenharia e Gerenciamento de Sistemas Espaciais, orientada pela Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 14 de março de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3T6UKNP>>

INPE
São José dos Campos
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Mendes, Camila Porto.

M522e Estudo da confiabilidade de dados de umidade relativa por sensores de cerâmica porosa para o Sistema Brasileiro de Coleta de Dados Ambientais / Camila Porto Mendes. – São José dos Campos : INPE, 2019.

xxviii + 69 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/04.23.14.14-TDI)

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

Orientadora : Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono.

1. Sensor de umidade do ar. 2. Sensor cerâmico poroso de TiO₂-ZrO₂. 3. Plataforma de coleta de dados ambientais (PCDs) 4. Caracterização de sensores de umidade. I.Título.

CDU 620.17



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

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

Aluno (a): **Camila Porto Mendes**

Título: "ESTUDO DA CONFIABILIDADE DE DADOS DE UMIDADE RELATIVA POR
SENSORES DE CERÂMICA POROSA PARA O SISTEMA BRASILEIRO DE COLETA
DE DADOS AMBIENTAIS"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**Engenharia e Tecnologia Espaciais/Eng.
Gerenc. de Sistemas Espaciais**

Dr. José Osvaldo Rossi

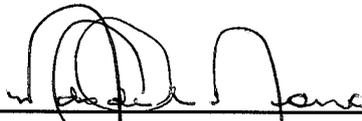


Presidente / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



Orientador(a) / INPE / S.J. Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Miguel Adriano Inácio



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Rodrigo de Matos Oliveira



Convidado(a) / . / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 14 de março de 2019

“Um trabalho te dá um propósito e um significado. A vida é vazia sem ambos. ”

Stephen Hawking

Dedico a meus pais, meu marido e meus amigos que sempre acreditaram em mim e estiveram ao meu lado, incentivando o meu crescimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à amiga e orientadora, Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, que me ajudou a tornar possível esta dissertação e que cujo diálogo, conhecimento e críticas foram fundamentais para o meu desenvolvimento. Agradeço também a amiga por acreditar no meu trabalho.

Aos amigos do grupo de Tecnologia Ambiental do LABAS/CTE/INPE pelas discussões, ajudas, ensinamentos e pelas palavras de incentivo durante estes anos.

Ao Márcio Santana do INPE de Cachoeira e ao Daniel Nono por disponibilizar tempo e ideias para a confecção desta dissertação.

A todos os pesquisadores do INPE e alunos que muitas vezes agregaram conhecimento, principalmente na parte experimental e pelas aulas que foram fundamentais para o meu crescimento pessoal e profissional.

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

A todos que estiveram presente nestes dois anos incentivando esta fase de descobertas, crescimento e muitas dúvidas.

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

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

A meu marido, Luís Ricardo Faria, que compreendeu a complexidade de voltar a estudar e me apoio durante minha jornada no mestrado, acreditou em mim, mesmo nas horas difíceis, cedeu seu tempo, amor, carinho e compreensão e ajudou a tornar possível meu crescimento pessoal e profissional.

A Deus, pois sem fé e foco não seria possível concluir este trabalho no prazo.

RESUMO

O monitoramento e controle da umidade relativa do ar (UR) são fundamentais para diversos setores, tais como o agrícola, em processos industriais, na área médica, para saúde humana e para defesa civil. No Brasil, além das condições climáticas típicas de um país tropical existe também uma maior incidência de radiações ionizantes provenientes dos raios cósmicos devido a Anomalia Magnética do Atlântico Sul (AMAS). Os elementos sensores cerâmicos atendem aos requisitos de confiabilidade, versatilidade, custo baixo, facilidade na integração com sistemas eletrônicos de controle, além de apresentar maior inércia química e melhor resistência mecânica do que os poliméricos. O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise comparativa de dados obtidos por sensores cerâmicos de monitoramento de umidade do ar em relação à reprodutibilidade na confecção e a confiabilidade das medições dos valores de variação da capacitância em função da temperatura ambiente. A análise da confiabilidade dos dados obtidos foi feita via tratamentos estatísticos dos dados. Para isso, foi necessário documentar cada etapa, desde o processamento, a sinterização e a confecção dos elementos sensores. Neste trabalho, o elemento sensor cerâmico poroso foi obtido pela mistura de 1:1 em mol dos pós comerciais de zircônia monoclinica com titânia rutilia, os quais foram compactados com 100 MPa e sinterizados nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C. A caracterização dos pós precursores e da mistura foi feita através da técnica de difratometria de raios X (DRX), para a identificação das fases cristalinas, da técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) para análise das características morfológicas e das microestruturas dos pós e pela técnica de porosimetria de nitrogênio método *Brunauer-Emmet-Teller* (B.E.T.) para obter a área superficial específica. A confecção do elemento sensor foi feita por prensagem uniaxial de 100 MPa e tratamentos térmicos de sinterização nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C ao ar. Os elementos sensores foram caracterizados utilizando DRX, MEV-FEG, porosimetria de nitrogênio método B.E.T. e porosimetria de mercúrio (para a obtenção da distribuição de tamanhos de poros). As cerâmicas foram montadas na forma de capacitores de placas paralelas, utilizando filmes de carbono. Após as montagens destes, foram feitas caracterizações em ambiente controlado, que envolveu o uso de uma câmara climática e de uma ponte RLC para medição da capacitância em função da umidade relativa na faixa de temperatura de 25 a 55 °C. Foram realizadas medições de capacitância e temperatura em ambiente real. Os valores de umidade relativa foram obtidos utilizando as curvas obtidas em condições ambientais controladas (câmara climática). As análises dos resultados indicaram que os elementos sensores de cerâmicas sinterizadas em 900 °C apresentam sensibilidade à umidade relativa acima de 65 % para temperaturas ambiente de 35 a 55 °C. Estes elementos sensores apresentam potencial de utilização no monitoramento de umidade ambiente em florestas tropicais.

Palavras-chave: Sensor de umidade do ar. Sensor cerâmico poroso de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Plataforma de Coleta de Dados Ambientais. PCDs. Caracterização de sensores de umidade.

THE STUDY OF DATA RELIABILITY OF AIR HUMIDITY BY POROUS CERAMIC SENSORS TO THE BRAZILIAN SYSTEM OF ENVIRONMENTAL DATA COLLECTION

ABSTRACT

The monitoring and control of relative humidity of the air are fundamental for diverse fields, such as agricultural, industrial process, medical area, human health and civil defense. In Brazil, besides the typical climatic conditions of a tropical country there is also a higher incidence of ionizing radiation from cosmic rays due to South Atlantic Magnetic Anomaly (AMAS). The ceramic sensing elements satisfy the reliability requirement, such as, adaptability, less cost-benefit, easy integration with electronic control systems, in addition to presenting greater chemical inertness and better mechanical strength than the polymeric. The main aim of this study was to comparatively analyze data obtained from ceramic sensors for air humidity monitoring in relation to reproducibility in the fabrication and measure reliability of the capacitance change versus room temperature. The data reliability analysis were made by statistical processing of data. It was necessary to document each step, from processing, sintering and confection of sensor elements. In this work, the porous ceramic sensors elements were obtained by mixing of 1:1 mol of powdered monoclinic ZrO_2 with rutile TiO_2 , which were compacted with 100 MPa and sintered at 900, 1000 e 1100 °C. The characterization of the precursor powders and the mixture was made through the technique of x-ray diffractometry (XRD), for the identification of crystalline phases, field emission electron microscopy (SEM-FEG) to the analysis of morphological characteristics and microstructures of powders, nitrogen sorption technique Brunauer-Emmet-Teller method (B.E.T.) to obtain the values of specific surface. The fabrication of the sensing element was made by uniaxial pressing of 100 MPa and thermal treatments of sintering at temperatures of 900, 1000 and 1100 °C in the air. The sensor elements were characterized by XRD, SEM-FEG, nitrogen sorption technique B.E.T. method and mercury porosimetry (obtaining the interconnected pore size distribution). The ceramics were assembled in the form of capacitors in parallel pellets, by using carbon films and after those, the characterizations were made in controlled environment, consisted of climate chambers and one RLC bridge for measuring the capacitance values versus function of enclosed humidity at the range of 25 to 55 °C. Capacitance and temperature measurements were performed in real environment. The air humidity values were obtained by using the curves obtained under controlled environmental conditions (climate chambers). The results analysis indicated that the ceramic sensor elements sintering at 900 °C showed sensitivity to air humidity above 65 % at ambient temperatures of 35 to 55 °C. The sensor elements showed potential for use in monitoring the air humidity in tropical rainforests.

Keywords: Humidity sensors. Porous ceramic sensors of TiO₂-ZrO₂. Environmental Data Collection Platforms. DCP's. Characterization of humidity sensors.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Esquema de funcionamento de um sensor típico.	4
Figura 2.2 - Campos de aplicação para o sensor de umidade do ar.	5
Figura 2.3 - Desenho esquemático de uma microestrutura típica de um sensor cerâmico.....	7
Figura 2.4 - Desenho esquemático do elemento sensor de cerâmica porosa, do tipo capacitivo, com recobrimento por filme e eletrodos metálicos.....	8
Figura 2.5 - Mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos.....	9
Figura 2.6 - Ciclo de pesquisa.....	10
Figura 2.7 - Processo de medição.....	12
Figura 3.1 - Fluxograma esquemático do procedimento experimental adotado para a confecção dos elementos sensores.....	19
Figura 3.2 - Porta amostra contendo pó precursor e com disposição de ouro.	20
Figura 3.3 - Foto do Microscópio de Varredura de Alta Resolução.....	21
Figura 3.4 - Foto do analisador de superfície específica utilizado.....	21
Figura 3.5 - Fluxograma esquemático do procedimento experimental adotado para a obtenção da mistura.....	23
Figura 3.6 - Jarro de bolas com a mistura que secou na estufa após ser retirado do moinho de força centrífuga.....	24
Figura 3.7 - Ruptura de uma amostra de cerâmica.....	27
Figura 3.8 - Porta amostra contendo pedaços de cerâmica sinterizadas.....	27
Figura 3.9 – Materiais necessários para confecção do elemento sensor.....	29
Figura 3.10 – Desenho esquemático da montagem do elemento sensor.	30

Figura 3.11 - Foto da identificação de um elemento sensor escolhido aleatoriamente.....	30
Figura 3.12 - Ponte RLC para medição da capacitância dos elementos sensores.....	31
Figura 3.13 - Câmara climática com controle de temperatura e da umidade ambiente.....	31
Figura 3.14 - Sensores posicionados na região central da câmara por possuir menor Incerteza na variação.....	32
Figura 3.15 - Fio dos sensores posicionados externamente a câmara climática.	33
Figura 3.16 – Foto do dispositivo construído para colocar os elementos sensores em ambiente real juntamente com sensor comercial da NOVUS.	34
Figura 4.1 - Difratoogramas de raios X da zircônia com estrutura cristalina monoclinica.	35
Figura 4.2 - Difratoogramas de raios X da titânia com estrutura cristalina tetragonal correspondente à rutilia.....	36
Figura 4.3 - Difratoogramas de raios X da mistura de pós.	37
Figura 4.4 - Difratoogramas de raios X dos pós de ZrO_2 e de TiO_2 e da mistura ZrO_2-TiO_2	37
Figura 4.5 - Imagens obtidas por MEV-FEG do pó de zircônia monoclinica.	38
Figura 4.6 - Imagens obtidas por MEV-FEG do pó de titânia rutilia.	39
Figura 4.7- Imagens obtidas por MEV-FEG da mistura de pós de zircônia e titânia.....	40
Figura 4.8 - Difratoogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas em: a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1100 °C.	41
Figura 4.9 - Imagens obtidas por MEV-FEG das superfícies das cerâmicas sinterizadas em 900 °C e da superfície de fratura destas.	43

Figura 4.10 - Imagens obtidas por MEV-FEG das superfícies das cerâmicas sinterizadas em 1000°C e da superfície de fratura destas.	43
Figura 4.11 - Imagens obtidas por MEV-FEG das superfícies das cerâmicas sinterizadas em 1100 °C e da superfície de fratura destas.	44
Figura 4.12 - Análises por EDX da cerâmica sinterizada em 900 °C.	45
Figura 4.13 - Análises por EDX da cerâmica sinterizada em 1000 °C.	46
Figura 4.14 - Análises por EDX da cerâmica sinterizada em 1100 °C.	46
Figura 4.15 - Comportamento da variação da densidade relativa em função da temperatura de sinterização das cerâmicas estudadas.	47
Figura 4.16 - Comportamento da variação da porosidade em função da temperatura de sinterização das cerâmicas sinterizadas.	48
Figura 4.17 - Gráfico de retração linear das cerâmicas sinterizadas em 900, 1000 e 1100°C.	49
Figura 4.18 - Área superficial específicas das cerâmicas sinterizadas em função da temperatura de sinterização.	50
Figura 4.19 - Curvas de variação do volume de poros × diâmetro de poros das cerâmicas sinterizadas em 900, 1000 e 1100 °C (método de porosimetria de Hg).	51
Figura 4.20 - Curvas de Capacitância × Umidade Relativa, para elementos sensores de ZrO ₂ -TiO ₂ , sinterizados em: a) 900 °C, b)1000 °C e 1100 °C.....	56
Figura 4.21 - Curvas de capacitância × umidade relativa dos valores médios das quatro temperaturas (25 °C, 35 °C, 35 °C, 45 °C), para elementos sensores de ZrO ₂ -TiO ₂ , sinterizados em 1000 °C e 1100 °C.	57
Figura 4.22 - Comportamentos das curvas de desvio padrão, para elementos sensores de ZrO ₂ -TiO ₂ , sinterizados em: a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1100 °C.	59

Figura 4.23 - Valores de capacitância × temperatura, para os 3 elementos sensores de ZrO_2-TiO_2 , sinterizados em 900 e 1000 °C em ambiente real (dia 1)..... 62

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 - Composição química do pó de ZrO ₂ comercial.	17
Tabela 3.2 - Valores obtidos para o pó de zircônia utilizado.	17
Tabela 3.3 - Composição química do pó de TiO ₂	18
Tabela 3.4 - Dados característicos do pó comercial de titânia utilizado.	18
Tabela 3.5 - Quantidade de corpos cerâmicos por temperatura de sinterização.	26
Tabela 3.6 - Elementos sensores escolhidos aleatoriamente.	30
Tabela 4.1 - Área superficial específica dos pós precursores e da mistura.	40
Tabela 4.2 - Valores médio obtidos de porosidade, densidade e densidade relativa das cerâmicas sinterizadas.	47
Tabela 4.3 - Retração linear das cerâmicas sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C.	48
Tabela 4.4 - Área superficial específica das cerâmicas sinterizadas (método do B.E.T.).	49
Tabela 4.5 - Valores de faixas de tamanhos de poros e tamanhos médios de poros para as cerâmicas sinterizadas.	51
Tabela 4.6 - Valores de Capacitância × Umidade Relativa, para elementos sensores de ZrO ₂ -TiO ₂ sinterizados em 900 °C.	53
Tabela 4.7 - Valores de Capacitância × Umidade Relativa, para elementos sensores de ZrO ₂ -TiO ₂ , sinterizados em 1000 °C.	54
Tabela 4.8 - Valores de Capacitância × Umidade Relativa, para elementos sensores de ZrO ₂ -TiO ₂ , sinterizados em 1100 °C.	55
Tabela 4.9 - Valores do desvio percentual dos elementos sensores de ZrO ₂ - TiO ₂ , para as diferentes temperaturas de sinterização.	58

Tabela 4.10 - Percentual por faixa de variação dos valores desvio padrão percentual para as cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.	60
Tabela 4.11 - Valores médios de capacitância medidos pelo sensor cerâmico sinterizado em 900 °C e temperatura medidos por termopar.	61
Tabela A.1 - Identificação dos equipamentos utilizados nesta dissertação.....	69

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

COCTE	Coordenadoria de Tecnologias Especiais
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
SID	Serviço de Informação e Documentação
SPG	Serviço de Pós-Graduação
TDI	Teses e Dissertações Internas
PCDs	Plataformas de Coleta de Dados Ambientais
AMAS	Anomalia Magnética do Atlântico Sul
TECAMB	Grupo de Pesquisas em Micro e Nanotecnologias em Cerâmicas e Compósitos
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
SCDs	Sistemas de Coleta de Dados
UR	Umidade Relativa do ar (UR)
B.E.T.	Brunauer-Emmet-Teller
CTE	Coordenadoria de Tecnologias Especiais
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DRX	Difratometria de Raios X
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MEV-FEG	Microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
UR	Umidade relativa do ar

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Erro de medição
I	Indicação do sistema de medição
VV	Valor verdadeiro do mensurando
E_{a_i}	Erro aleatório da i-ésima indicação
x_i	i-ésima indicação
\bar{x}	Média de n indicações
n	Número de medições efetuadas
σ	Desvio padrão da amostra (desvio padrão experimental)
σ_c	Incerteza combinada
σ_i	Incerteza padrão da i-ésima fonte de incerteza
S_{BET}	Superfície específica das partículas do pó medida por B.E.T. (m^2/g).
d_n	Diâmetro médio da cerâmica (mm)
Δd	Variação do diâmetro da cerâmica sinterizada (mm)
$\left(\frac{\Delta d}{d_0}\right)$	Retração linear da cerâmica sinterizada (mm)
p	Pressão exercida sobre o mercúrio
γ	Tensão superficial do mercúrio
θ	Ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície do poro
r	Tamanho dos poros (nm)

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 SENSORES PARA MONITORAMENTO DA UMIDADE DO AR E TRATAMENTO DE DADOS	3
2.1 Umidade relativa do ar.....	3
2.2 Sensor de umidade do ar.....	3
2.3 Aplicabilidade dos sensores de umidade.....	5
2.3.1 Sensores capacitivos	6
2.4 Seleção do material	6
2.4.1 Materiais cerâmicos para uso como sensor de umidade.....	6
2.4.2 Processo de adsorção da água em superfícies cerâmicas	7
2.4.3 Zircônia.....	9
2.4.4 Titânia.....	10
2.5 Ciclo de pesquisa	10
2.6 Análise de dados	11
2.7 Processo de medição	11
2.8 Tipos de erros.....	12
2.9 Estimativa de incerteza.....	14
2.10 Incertezas combinadas.....	14
3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	16
3.1 Materiais utilizados	17
3.1.1 Zircônia (ZrO ₂).....	17
3.1.2 Titânia (TiO ₂).....	18

3.2 Procedimento experimental	18
3.2.1 Caracterização dos pós precursores	19
3.2.1.1 Micro.....	19
3.2.1.1.1 Análise das fases cristalinas presentes nos pós precursores	20
3.2.1.1.2 Análise morfológica das partículas dos pós precursores.....	20
3.2.1.1.3 Área superficial específica.....	21
3.2.2 Mistura dos pós precursores	22
3.2.2.1 Obtenção da mistura	22
3.2.2.2 Caracterização da mistura.....	24
3.2.2.2.1 Análise das fases cristalinas presentes na mistura	24
3.2.2.2.2 Análise morfológica da mistura obtida.....	24
3.2.2.2.3 Área superficial específica.....	24
3.2.3 Processamento das cerâmicas	24
3.2.3.1 Compactação da mistura.....	25
3.2.3.2 Sinterização dos corpos cerâmicos.....	25
3.2.3.3 Caracterização das cerâmicas sinterizadas	26
3.2.3.3.1 Análise das fases cristalinas das cerâmicas sinterizadas	26
3.2.3.3.2 Análise morfológica das cerâmicas sinterizadas	27
3.2.3.3.3 Área superficial específica.....	27
3.2.3.3.4 Porosidade aparente e densidade aparente das cerâmicas sinterizadas	28
3.2.3.3.5 Retração linear das cerâmicas sinterizadas	28
3.2.3.3.6 Análise de distribuição de tamanho de poros.....	28
3.2.4 Confeção do elemento sensor.....	29

3.2.5	Medições ambientais.....	30
3.2.5.1	Medições em ambiente controlado.....	31
3.2.5.2	Medições em condições reais	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
4.1	Pós precursores e mistura	35
4.1.1	Análise das fases cristalinas presentes nos pós precursores e na mistura	35
4.1.2	Análise morfológica dos pós precursores e da mistura	38
4.1.3	Área superficial específica dos pós precursores e da mistura.....	40
4.2	Caracterização das cerâmicas sinterizadas.....	41
4.2.1	Análise das fases cristalinas presentes.....	41
4.2.2	Análise morfológica das cerâmicas sinterizadas	42
4.2.3	Densidade relativa e retração linear	47
4.2.4	Área superficial específica.....	49
4.2.5	Distribuição dos tamanhos de poros nas cerâmicas sinterizadas	50
4.3	Medições ambientais	51
4.3.1	Caracterização em ambiente controlado	52
4.3.2	Medições em condições reais	60
5	CONCLUSÕES.....	64
6	SUGESTÕES PARA INVESTIGAÇÕES FUTURAS.....	65
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
	ANEXO A – Identificação dos equipamentos utilizados	69

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país com uma grande extensão territorial e possui várias regiões climáticas com combinações diferentes de umidade e de temperaturas ambiente. Além disto, os sensores atualmente utilizados nas Plataformas de Coleta de Dados Ambientais (PCDs) são poliméricos e possuem uma vida útil relativamente curta, devido à degradação por radiação solar [1]. O Brasil, além de ter a maior parte de seu território situado na área tropical, está situado no centro da região de influência de um fenômeno conhecido como Anomalia Magnética do Atlântico Sul (AMAS). Nesta região, as linhas do campo magnético estão mais fracas, permitindo que raios cósmicos e partículas carregadas penetrem mais profundamente na atmosfera terrestre [2]. Esta situação ambiental contribui muito para o aumento da taxa de degradação dos elementos sensores poliméricos, quando comparada aos demais países tropicais do planeta. Esta característica de resistência à degradação por radiação solar confere aos sensores cerâmicos de umidade uma vida útil com confiabilidade muito maior do que os poliméricos [3]. Soma-se a isto o fato do Brasil ser um grande fornecedor mundial de matérias-primas de excelente qualidade para a fabricação de sensores cerâmicos.

O Grupo de Pesquisas em Micro e Nanotecnologias em Cerâmicas e Compósitos (TECAMB) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS), da Coordenadoria de Tecnologias Especiais (COCTE), desde 1999, tem investigado vários tipos de sensores cerâmicos capacitivos para monitoramento da umidade do ar e de solos [3-6]. Neste período, foram pesquisados e desenvolvidos elementos sensores compostos por diversos óxidos metálicos, com os objetivos de atender de forma satisfatória às necessidades específicas do país, principalmente, considerar as diferenças climáticas do Brasil e a necessidade de diminuição de custos dos sensores ambientais, pelo uso de matérias primas e tecnologias brasileiras.

Este tipo de dispositivo apresenta um grande potencial no monitoramento de umidade do ar (regiões do semiárido e florestas tropicais), utilizando dados coletados por satélites pelos Sistemas de Coleta de Dados (SCDs) [1].

No entanto, a viabilidade de utilização destes sensores em condições reais depende da capacidade de serem reprodutíveis e da confiabilidade nas medições realizadas. Assim, para se alcançar a reprodutibilidade adequada é necessário que as matérias primas, as etapas de confecção dos sensores e suas caracterizações sigam procedimentos específicos devidamente documentados. Para se obter o grau de confiabilidade desejável, os equipamentos utilizados para as medições dos parâmetros dos sensores precisam estar devidamente calibrados.

2 SENSORES PARA MONITORAMENTO DA UMIDADE DO AR E TRATAMENTO DE DADOS

2.1 Umidade relativa do ar

A umidade relativa do ar (UR) é definida como a razão do vapor de água contido em uma determinada massa de ar pela máxima quantidade de vapor de água presente nessa massa de ar a mesma temperatura. Quando o ar possui sua capacidade máxima de vapor de água diz-se que ele está saturado [7,8].

O monitoramento da umidade relativa do ar tem grande importância no gerenciamento de recursos hídricos, na área agrícola, em estudos climáticos, para saúde humana, assim como para a gestão da saúde pública, portanto a modelagem, o monitoramento e a previsão da UR são importantes em diversas áreas [3].

Atualmente, com o aquecimento global e o aumento da poluição, entre outros agravamentos ambientais, a umidade relativa do ar é de grande importância meteorológica, pois determina a taxa de evaporação da água. Assim, para o homem, considera-se que a faixa de umidade relativa de 40 a 70 % proporciona conforto máximo. Acima de 70 %, a umidade relativa é alta, o que se reflete na dificuldade da água evaporar-se e, com isso, o ambiente fica abafado, provocando tonturas e proliferação de fungos. Abaixo de 40 %, a evaporação ocorre com muita facilidade, refletindo em problemas respiratórios, sangramentos nasais, garganta e nariz secos, etc. [8].

2.2 Sensor de umidade do ar

A maioria de sensores de umidade é projetada para detectar a umidade através de mudanças nas propriedades elétricas, como resistência elétrica, utilizando eletrólitos sólidos, óxidos metálicos, polímeros orgânicos, semicondutores e cerâmicas porosas como materiais sensitivos [5].

Os sensores de umidade têm sido desenvolvidos para uma variedade enorme de aplicações nas indústrias: de sistemas de climatização de ambientes, equipamentos médicos, secadores, micro-ondas, automobilística, têxtil,

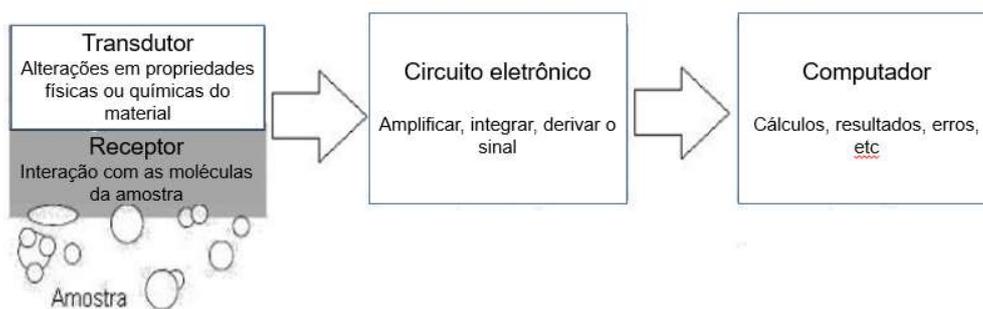
alimentos, eletrônica e outras, bem como na automação da produção agrícola e no monitoramento ambiental [3-7].

Atualmente, existe no mercado uma grande variedade de sensores de umidade, que incluem materiais cerâmicos, poliméricos, eletrólitos e compósitos. Entretanto, todos os tipos de sensores apresentam vantagens e limitações [3,7].

Entretanto há uma grande deficiência de elementos sensores de umidade produzidos no Brasil capazes de medir o conteúdo de água no ambiente, visto que os sensores importados são muito caros e apresentam deficiências em vários aspectos, entre as quais os métodos de calibração que são realizados em condições diferentes às encontradas no Brasil, principalmente pela diferença das condições climáticas distintas [3].

Estes dispositivos convertem propriedades químicas e/ou físicas em um sinal elétrico conveniente a ser analisado. São constituídos, principalmente, por duas partes: um material sensor (receptor) e um transdutor físico-químico [5]. A função do receptor é interagir com as moléculas da substância a ser analisada. O transdutor é o responsável pela conversão da magnitude da interação das moléculas com o receptor em sinais elétricos [5]. A Figura 2.1 apresenta um esquema de um sistema sensor [5].

Figura 2.1 - Esquema de funcionamento de um sensor típico.



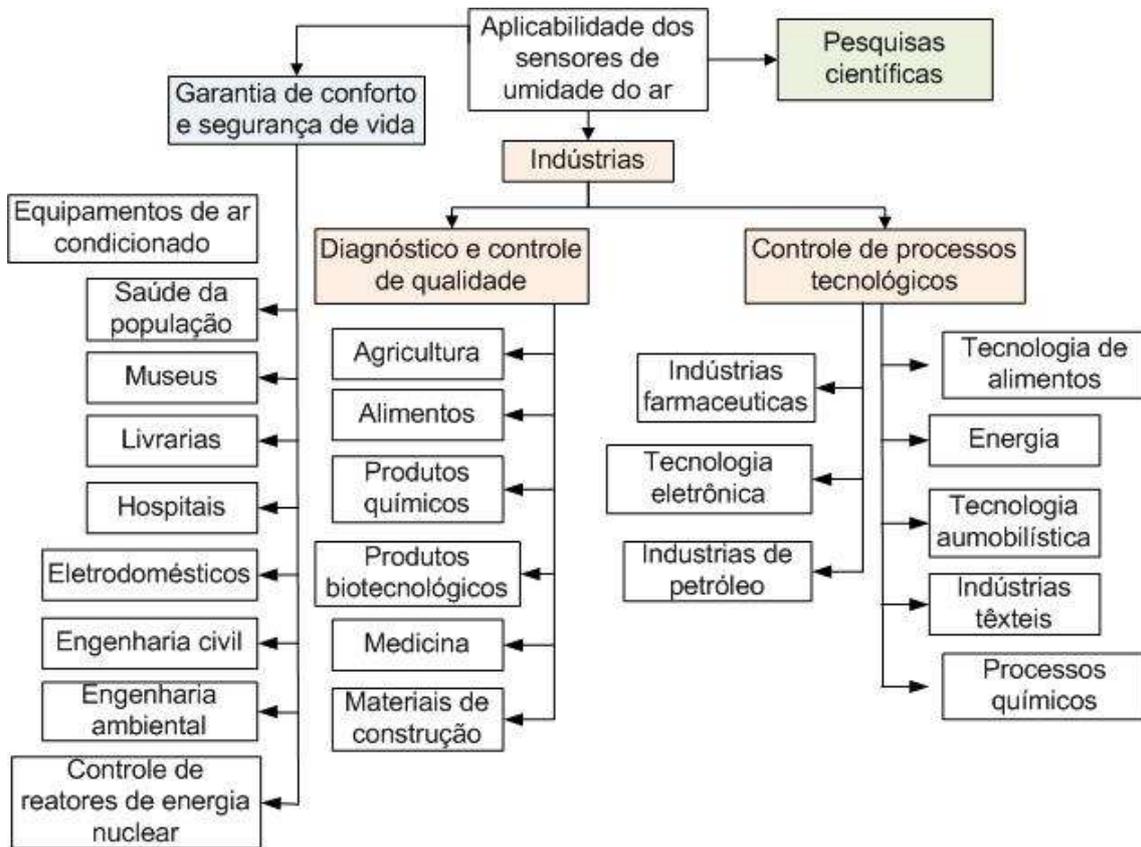
Fonte: [5].

2.3 Aplicabilidade dos sensores de umidade

A água é um componente essencial para todos os organismos, bem como para diversos materiais utilizados pelas pessoas. Mesmo pequenas quantidades podem afetar drasticamente as propriedades físicas, químicas, mecânicas e tecnológicas dos materiais naturais ou artificiais. A precisão e confiabilidade na medição da quantidade de água para diferentes ambientes e materiais é pré-requisito importante para uma grande variedade de processos [7].

Os sensores de umidade são usados em diversas áreas (Figura 2.2) e sua concepção e fabricação tornaram-se um campo de pesquisa de extrema relevância.

Figura 2.2 - Campos de aplicação para o sensor de umidade do ar.



Fonte: Adaptado de [7].

2.3.1 Sensores capacitivos

Para esta dissertação, baseada no conhecimento do grupo, optou-se por dá continuidade ao trabalho desenvolvido usando sensor do tipo capacitivo.

O capacitor é um componente de um circuito elétrico que pode estocar energia em resposta a um campo elétrico. Ele consiste em um material dielétrico que é disposto entre dois eletrodos paralelos de metal [7].

Um dos sensores capacitivos de gases mais comuns, baseados na alteração da constante dielétrica do material, são os sensores de umidade. Nos sensores capacitivos de umidade, o material sensor entre os eletrodos adsorve vapor de água do ar alterando sua constante dielétrica [7].

2.4 Seleção do material

A seleção do material adequado para o monitoramento da umidade do ar é uma escolha complexa, dado que diversas características podem influenciar no resultado final. Sendo assim, a escolha do material para esta aplicação deve ser baseada nas seguintes características: sensibilidade em uma ampla faixa de umidade e temperatura e estabilidade nos ciclos térmicos e de tempo e quanto à exposição em ambientes agressivos e a produtos químicos específicos [9].

Os materiais mais utilizados para aplicação como sensores de umidade são os polímeros e os cerâmicos [7,8].

2.4.1 Materiais cerâmicos para uso como sensor de umidade

Dentre as características dos materiais cerâmicos que contribuem para seu uso como sensores de umidade pode-se citar o fato de serem isolantes elétricos e térmicos, além de mais resistentes em temperaturas altas e em ambientes abrasivos do que os metais e os polímeros. Entre os materiais cerâmicos, os óxidos metálicos têm apresentado mais vantagens em relação aos outros [7,8].

As cerâmicas são preparadas por um processo relativamente simples, consistindo na mistura dos pós como matérias primas, conformação e sinterização. A mudança dos parâmetros de pressão, temperatura e tempo de sinterização acarreta em respostas distintas, onde propriedades desconhecidas

podem ser descobertas, o que justifica a importância de pesquisas com os materiais cerâmicos [5].

O uso de um sensor cerâmico implica em controle de sua microestrutura durante o desenvolvimento de elementos sensores de cerâmica porosa para o monitoramento da umidade relativa do ar. Para esta funcionalidade, considera-se a capacidade de regeneração alta, a estabilidade mecânica, a durabilidade, a sensibilidade a variação da umidade relativa do ar, a reprodutibilidade no processamento e confecção do elemento sensor [7].

A microestrutura das cerâmicas é única dentre os materiais, consistindo em grãos, contornos de grãos, e, quando porosas apresentam uma grande área de superfície inter e intragranular entre os poros [5, 7].

2.4.2 Processo de adsorção da água em superfícies cerâmicas

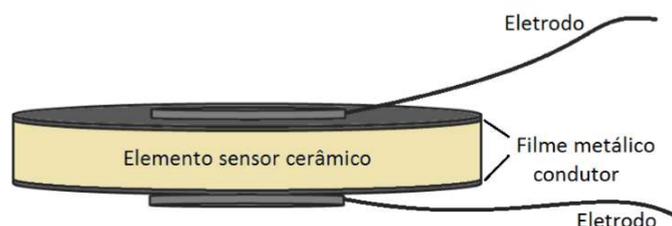
O elemento sensor fabricado com material cerâmico poroso $ZrO_2 - TiO_2$, do tipo capacitivo, muda sua capacidade de conduzir corrente elétrica em função da quantidade de moléculas de água adsorvidas nas superfícies dos poros interconectantes entre si e com a superfície da cerâmica porosa conforme ilustrados nas Figuras 2.3 e 2.4 [10]. Com essas mudanças de propriedade é possível, por sinais elétricos, medir a variação da indutância ou da capacitância na cerâmica. Os óxidos cerâmicos, como a titânia e a zircônia, apresentam o mecanismo de condução iônica em temperatura ambiente e até $100\text{ }^\circ\text{C}$ [3, 6, 10].

Figura 2.3 - Desenho esquemático de uma microestrutura típica de um sensor cerâmico.



Fonte: Adaptada de [5].

Figura 2.4 - Desenho esquemático do elemento sensor de cerâmica porosa, do tipo capacitivo, com recobrimento por filme e eletrodos metálicos.

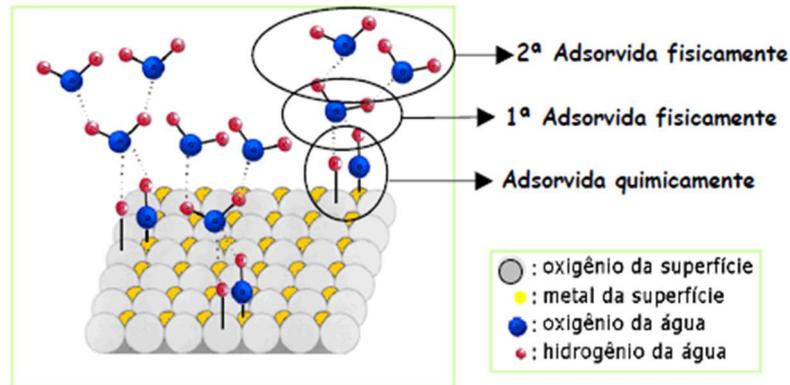


Fonte: [3].

A resposta elétrica dos materiais cerâmicos à umidade consiste inicialmente na interação dos átomos da superfície com meio externo, ou seja, quando expostos a ambientes úmidos permitem que as moléculas de água passem livremente através de sua microestrutura porosa por ação capilar interagindo quimicamente (adsorção química) com os sítios ativos disponíveis (grãos e contornos de grãos) formando grupo hidroxila e posteriormente fisicamente (adsorção física) conforme ilustrado na Figura 2.5 [3,10].

À medida que aumenta a pressão de vapor da água do ambiente a camada adsorvida fisicamente passa de monocamada para multicamada onde ocorre o mecanismo de condução iônica que consiste na transferência de prótons entre as moléculas de água vizinhas. O transporte de carga ocorre quando um grupo H_3O^+ se aproxima de uma molécula de água, H_2O , que ioniza e forma outro grupo hidroxila, resultando em um transporte de prótons de uma molécula para outra. Esse processo é conhecido como o mecanismo de *Grotthuss* [3].

Figura 2.5 - Mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de óxidos metálicos.

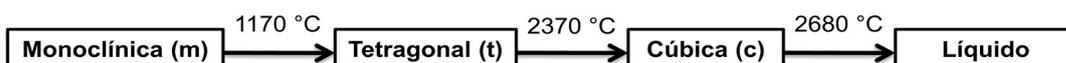


Fonte: [3].

2.4.3 Zircônia

A zircônia, ZrO_2 , é um óxido metálico que se destaca entre as outras cerâmicas devido algumas propriedades específicas deste material. Sua resistência mecânica se mostra superior a outras cerâmicas, fazendo com que o óxido possa ser encontrado em diversas áreas de aplicações estruturais. Em adição, as propriedades térmicas e elétricas, também, destacam-se, sua baixa condutividade térmica permite que o óxido de zircônio se encontre em aplicações como barreiras térmicas, especialmente em dispositivos que operam em temperaturas elevadas. Muitas aplicações da zircônia fazem uso de sua condutividade iônica alta, como exemplo sensores de oxigênio e de umidade, e de sua aplicação em semicondutores [11].

Em condições ambientes a ZrO_2 se mostra em uma estrutura monoclinica, conhecida como badeleíta. O óxido de zircônio puro altera sua estrutura cristalina no mínimo três vezes, durante o processo de aquecimento desde uma temperatura ambiente até sua temperatura de fusão [3,5].



2.4.4 Titânia

A titânia (TiO_2), denominação química do dióxido de titânio ou óxido de titânio é um óxido semicondutor amplamente estudado nas áreas elétricas, óticas e eletroquímicas [3].

A forma elementar da TiO_2 é polimórfica na pressão e na temperatura ambientes, apresentando-se em três formas cristalinas distintas: tetragonal (rutílica) e tetragonal (anatásio) e ortorrômbica (broquita) [3].

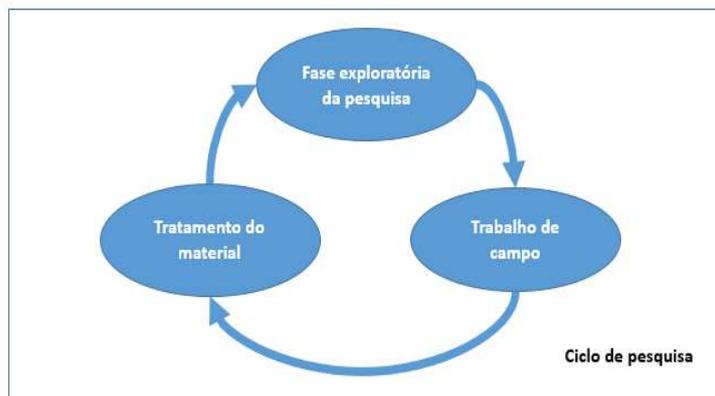
A fase cristalina da rutílica é termodinamicamente estável em todas as temperaturas, enquanto que o anatásio e a broquita existem como fases metaestáveis, em temperaturas menores que $850\text{ }^\circ\text{C}$ [3].

O sensoriamento da umidade pela titânia se deve, além do seu já conhecido caráter hidrofílico, também a sua capacidade de trocadora de íons [3].

2.5 Ciclo de pesquisa

O ciclo de pesquisa é composto de três momentos: fase exploratória da pesquisa, trabalho de campo e tratamento do material (Figura 2.6).

Figura 2.6 - Ciclo de pesquisa.



Fonte: Adaptada de [12].

A coleta e a análise de dados acontecem simultaneamente dentro e fora do campo, além disso, será de suma importância explorar a literatura enquanto for coletando os dados em campo. O processo de análise e interpretação de dados oferece diversos caminhos e metodologias, cabe ao pesquisador a

seleção de diversas técnicas de análise e testes para filtrar a metodologia e procedimento mais adequados para o objetivo traçado [12].

Após a coleta de dados, a fase seguinte da pesquisa é a de análise e interpretação. Estes dois processos, apesar de conceitualmente distintos, aparecem relacionados.

2.6 Análise de dados

Uma das formas de analisar dados é através do tratamento estatístico deste, o qual é fundamental para a validação dos resultados na pesquisa científica.

A coleta de dados brutos é apenas um aspecto de qualquer experimento; a organização dos dados é igualmente importante para que conclusões apropriadas possam ser tiradas. É disso que trata o tratamento estatístico de dados [13].

O tratamento estatístico dos dados envolve a descrição dos dados. A melhor maneira de fazer isso é através das medidas de tendências centrais como média, mediana e moda. Isso ajuda o pesquisador a explicar resumidamente como os dados estão concentrados. Intervalo, incerteza e desvio padrão ajudam a entender a distribuição dos dados [13].

O presente trabalho pretende apresentar a metodologia a ser empregada no tratamento dos dados mensurados pelo elemento sensor cerâmico de umidade relativa do ar desenvolvido, além de documentar cada procedimento adotado, a fim de permitir a rastreabilidade e repetitividade do processo. Este tipo de pesquisa contribui com o avanço tecnológico possibilitando que futuramente não seja mais necessário importar sensores de umidade relativa.

2.7 Processo de medição

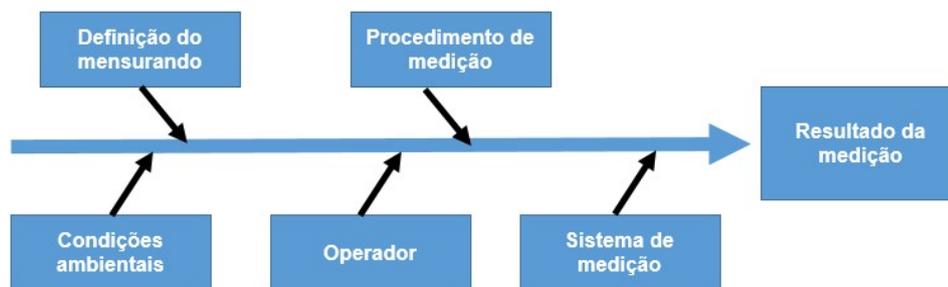
Segundo Lord Kelvin, o conhecimento amplo e satisfatório sobre um processo ou fenômeno somente existirá quando for possível medi-lo e expressá-lo através de números. Sendo assim, o ato de medir é um procedimento experimental através do qual o valor momentâneo de uma grandeza física é determinado como um múltiplo e/ou uma fração de uma unidade, estabelecida por um padrão, e reconhecida internacionalmente [14].

A medição é fundamental para monitorar, controlar e/ou investigar um determinado fenômeno.

Entretanto, é praticamente impossível medir sem cometer erros de medição. Para realizar uma medição sem erros, seriam necessários: um sistema de medição perfeito; um ambiente controlado e perfeitamente estável; um operador perfeito e que a grandeza sob medição tenha um valor único, perfeitamente definido e estável [14]. Na prática, as quatro condições citadas não acontecem simultaneamente e como resultado, em menor ou maior grau, um erro de medição sempre estará presente.

O processo de medição (Figura 2.7) encontra-se representado abaixo.

Figura 2.7 - Processo de medição.



Fonte: Adaptada de [14].

As condições em que o processo de medição é efetuado devem estar perfeitamente claras para que ele possa ser repetido nas mesmas condições sempre que necessário. A forma como o mensurando será preparado para a medição, o tempo a ser aguardado antes de iniciar as medições, o número de vezes que cada dado é medido, os acessórios envolvidos e as condições ambientais devem ser controladas e descritas para que o processo de medição esteja bem definido e permita repetição [14].

2.8 Tipos de erros

O erro de medição está presente cada vez que a indicação do sistema de medição não coincide com o valor verdadeiro do mensurando. Matematicamente, o erro de medição pode ser calculado de forma simples [14], pela Equação (2.1).

$$E = I - VV \quad (2.1)$$

Onde,

E = erro de medição;

I = Indicação do sistema de medição;

VV = valor verdadeiro do mensurando.

Como regra geral, o valor verdadeiro do mensurando é uma quantidade sempre desconhecida, isto é, mesmo após as medições, o valor verdadeiro do mensurando só pode ser conhecido aproximadamente, devido a erros de medição [13].

O erro de medição pode ser decomposto em duas parcelas: erro sistemático e erro aleatório. O erro sistemático é a parcela previsível do erro e corresponde ao valor médio do erro de medição. O erro aleatório é a parcela imprevisível do erro de medição pelas variações encontradas em medições repetidas [14].

A medida da umidade relativa, ou no nosso caso, da capacitância, está sujeita aos erros de medição mencionados. O erro aleatório [14] pode ser calculado para cada indicação pela Equação (2.2):

$$Ea_i = x_i - \bar{x} \quad (2.2)$$

Onde,

Ea_i = erro aleatório da i-ésima indicação;

x_i = i-ésima indicação;

\bar{x} = média das indicações.

Sendo que a média aritmética é dada pela Equação (2.3):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.3)$$

Onde,

n = número de medições efetuadas.

2.9 Estimativa de incerteza

A incerteza em um resultado pode ser especificada de diferentes maneiras. As formais mais usuais para indicar incerteza, segundo [13] são: incerteza padrão, incerteza expandida com confiança, limite de erro e erro provável.

A incerteza padrão é uma medida da intensidade da componente aleatória do erro de medição, que corresponde ao desvio padrão dos erros de medição [14].

Como na prática não se dispõe de tempo para efetuar infinitas medições repetidas, é feita uma estimativa do desvio padrão (Equação 2.4) que é obtida pelo desvio padrão da amostra (ou desvio padrão experimental), calculado a partir de um número finito de medições repetidas do mesmo mensurando.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.4)$$

Onde,

σ = desvio padrão da amostra ou desvio padrão experimental;

x_i = i-ésima indicação;

\bar{x} = média das indicações;

n = número de medições efetuadas

2.10 Incertezas combinadas

Uma fonte de incerteza é qualquer fator que dá origem a dúvidas nos resultados de um processo de medição, portanto é preciso enumerar todas as fontes de incerteza e analisá-las cuidadosamente.

Os efeitos da ação combinada das várias fontes de incerteza devem ser quantificados pela incerteza combinada. Denomina-se incerteza combinada o desvio-padrão resultante da ação combinada das componentes aleatórias de todas as fontes de incerteza que afetam um processo de medição [14].

Para estimar a incerteza combinada da ação simultânea de “n” fontes de incerteza, todas estatisticamente independentes, aplica-se a Equação 2.5 [14].

$$\sigma_c^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 \quad (2.5)$$

Onde,

σ_c = incerteza combinada

σ_i = incerteza padrão da i-ésima fonte de incerteza.

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os materiais e procedimentos experimentais adotados neste trabalho foram determinados com base na experiência do Grupo de Cerâmicas Micro e Nano estruturadas (TECAMB) do Laboratório Associado de Sensores e materiais (LABAS) da Coordenadoria de Tecnologias Espaciais (CTE) do INPE de São José dos Campos, além disso, tomou-se como base o trabalho desenvolvido por Rodrigo de Matos Oliveira em 2010 [3], o qual consta na referência, para dar continuidade a pesquisa com os sensores para umidade do ar, entretanto, adotou-se a criação de um procedimento devidamente documentado, no qual constam todas as informações necessárias para permitir a reprodutibilidade deste, desde o processamento a montagem do elemento sensor cerâmico poroso. O documento será arquivado no INPE como propriedade intelectual da instituição e guardado com a orientadora desta dissertação.

O anexo A.1 contém a especificação e identificação de todos os equipamentos usados nesta dissertação.

Cada etapa do processamento da cerâmica foi documentada com informações da composição dos elementos necessários para a fabricação da pastilha e as etapas a serem seguidas (quantidade das misturas, pressão de compactação e temperatura de sinterização).

Quanto à caracterização dos pós e das cerâmicas, adotou-se as técnicas indicadas na literatura. A caracterização elétrica dos elementos sensores foi feita em uma câmara climática com variação controlada de umidade relativa do ar e de temperatura, e com o auxílio de uma ponte RLC calibrada. O procedimento usado para a caracterização está de acordo com procedimentos desenvolvidos e otimizados no Laboratório de Cerâmicas Micro e Nano estruturadas (TECAMB) do LABAS/COCTE/INPE.

As medições externas foram feitas com o auxílio da mesma ponte RLC e de um sensor comercial para registro da temperatura local.

3.1 Materiais utilizados

Foram utilizados os pós comerciais adquiridos anteriormente, para trabalhos anteriores, para a confecção dos elementos sensores porosos cerâmicos.

3.1.1 Zircônia (ZrO₂)

O pó de zircônia monoclinica utilizado como matéria prima para a confecção do elemento sensor foi o pó comercial fabricado pela empresa Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd. (China) (do tipo Nano-zirconic powder ZS-1), cujas informações de composição química fornecidas pelo fabricante são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição química do pó de ZrO₂ comercial.

Componentes	Zr(Hf)O ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	CaO
Quantidade (% em peso)	99,900	0,003	0,020	0,020	0,001	0,001	0,002

Os dados da tabela foram retirados da etiqueta do produto.

Fonte: [5].

Algumas informações das características do pó de zircônia utilizado são mostradas na Tabela 3.2. O valor da área superficial específica da partícula do pó foi obtido por porosimetria de nitrogênio método B.E.T. (S_{BET}) com o analisador de superfície específica, da marca Quantachrome, modelo Nova 2200e.

Tabela 3.2 - Valores obtidos para o pó de zircônia utilizado.

Parâmetro	Valor
S _{BET} (m ² /g)	20,770
Densidade (g/cm ³)	5,68
Estrutura cristalina	monoclinica

Fonte: Produção da Autora.

3.1.2 Titânia (TiO₂)

O pó de titânia, na fase cristalina rutilia, utilizado como matéria prima para a confecção do elemento sensor foi o pó comercial fornecido pela Empresa Certronic Ind. e Com. Ltda., Diadema, SP, Brasil, cujas informações de composição química fornecidas pelo fabricante são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química do pó de TiO₂.

Componentes	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Outros
Quantidade (% em peso)	98,020	1,260	0,340	0,080	0,130	0,170

Os dados da tabela foram retirados da etiqueta do produto.

Fonte: [5].

As informações das características do pó de titânia utilizado encontram-se descritas na Tabela 3.4, sendo que o valor de superfície específica da partícula do pó foi obtido por porosimetria de nitrogênio usando a técnica de B.E.T., cujo pó foi submetido a tratamento térmico de 200 °C.

Tabela 3.4 - Dados característicos do pó comercial de titânia utilizado.

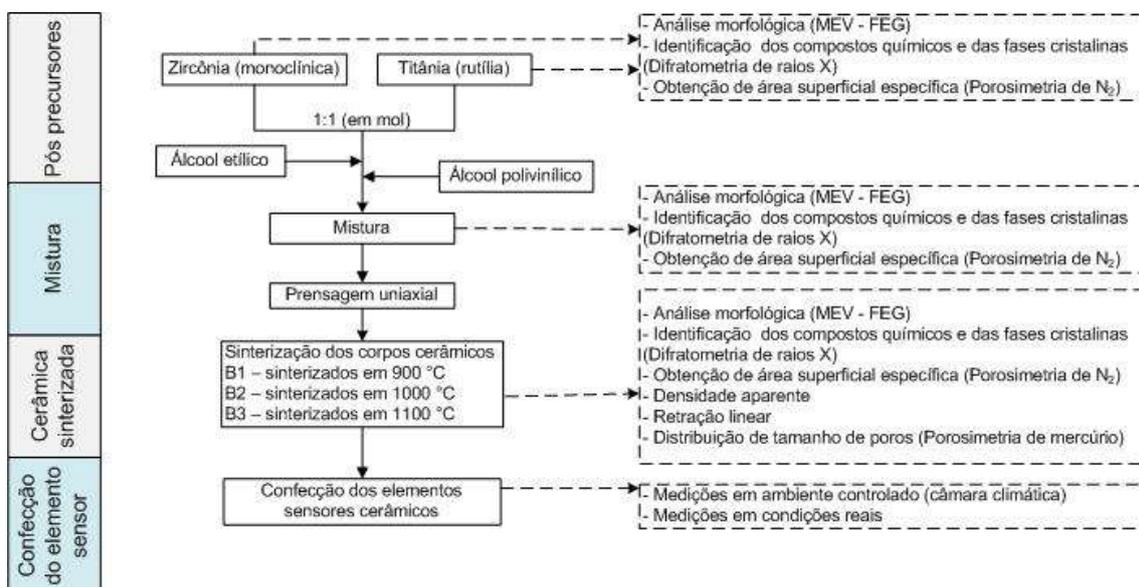
Parâmetro	Valor
S _{BET} (m ² /g)	2,184
Densidade (g/cm ³)	4,23
Estrutura cristalina	rutilia

Fonte: Produção da Autora.

3.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental adotado para a confecção do elemento sensor é apresentado no fluxograma da Figura 3.1.

Figura 3.1 - Fluxograma esquemático do procedimento experimental adotado para a confecção dos elementos sensores.



Fonte: Produção da Autora.

3.2.1 Caracterização dos pós-precursores

Os pós-precursores, titânia rutílica e zircônia monoclínica, foram caracterizados utilizando as técnicas de: i) difração de raios X (DRX) para a identificação dos compostos químicos e das fases cristalinas e ii) microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) para análise morfológica das partículas quanto a forma e tamanho de aglomerados/agregados de nanopartículas e iii) porosimetria de nitrogênio, utilizando o método de B.E.T. para obtenção dos valores de área específica.

3.2.1.1 Micro

O pó de zircônia foi desaglomerado em uma peneira de 100 mesh, com 150 µm de abertura de malha da marca Granutest. Após peneirar, uma pequena quantidade foi separada em três partes para análise e o restante armazenado para ser usado na mistura. A primeira parte foi colocada em um porta amostras (Figura 3.2) contendo uma fita de carbono lisa e levado para metalizar com ouro e em seguida, foi analisada pela técnica de Microscopia de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG) e a segunda parte foi analisada segunda a técnica de Difratometria de Raios X (DRX). A terceira parte, com o uso da técnica de

porosimetria de nitrogênio método B.E.T. determinou-se a área específica de cada pó precursor.

Figura 3.2 - Porta amostra contendo pó precursor e com disposição de ouro.



Fonte: Produção da Autora.

Para a caracterização da titânica, aplicaram-se as mesmas técnicas e procedimentos adotados para a zircônia.

3.2.1.1.1 Análise das fases cristalinas presentes nos pós precursores

A identificação das fases cristalinas presentes nos pós precursores utilizados para a produção do elemento sensor poroso cerâmico foi feita pela técnica de difratometria de raios X, através do método do pó [15]. Os espectros obtidos, da zircônia monoclinica e da titânia rutilia foram comparados com os padrões compilados nas fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [16].

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo Xpert Pro. Os parâmetros adotados para a medição foram: radiação de $\text{CuK}\alpha$ de comprimento (λ) igual a 1,54439 Å, no intervalo de medição de medição de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, varredura com passo angular de $0,05^\circ$, malha de 10 polegadas e fenda de 1 polegada.

3.2.1.1.2 Análise morfológica das partículas dos pós precursores

A análise morfológica das partículas dos pós para estudo do tamanho e da forma de aglomerados/agregados foi feita pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução [3,17].

As ampliações das imagens para análise foram de 800, 2.000, 5.000, 10.000, 20.000, 30.000 e 50.000 vezes.

O equipamento (Figura 3.3) utilizado é da marca TESCAN e modelo MIRA3.

Figura 3.3 - Foto do Microscópio de Varredura de Alta Resolução.



Fonte: Produção da Autora.

3.2.1.1.3 Área superficial específica

A área superficial específica dos pós precursores foi obtida por porosimetria de nitrogênio método B.E.T., cujos valores encontram-se nas Tabelas 3.2 e 3.4.

O equipamento utilizado foi um Analisador de área superficial por volumetria de N_2 da marca Quantachrome e modelo Nova 2200e (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Foto do analisador de superfície específica utilizado.



Fonte: Produção da Autora.

Antes do teste de adsorção de N₂ gasoso, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico prévio das amostras em 200 °C por 2 horas em vácuo, para a dessorção de umidade.

3.2.2 Mistura dos pós precursores

A mistura obtida foi caracterizada segundo a técnica de porosimetria de nitrogênio método B.E.T. para a obtenção da distribuição do tamanho das partículas e pelas mesmas técnicas utilizadas para a caracterização dos pós precursores.

3.2.2.1 Obtenção da mistura

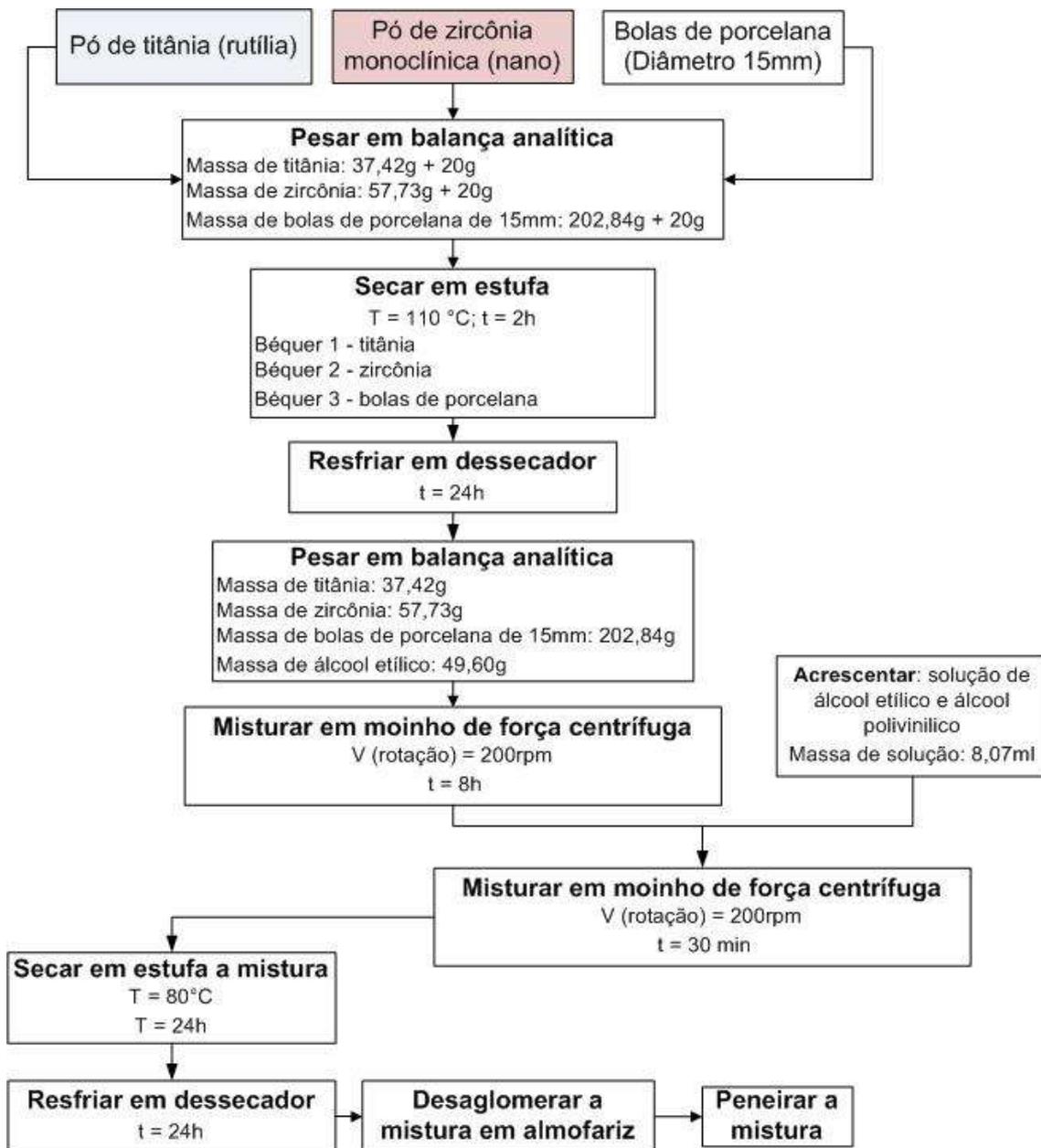
Os pós precursores de ZrO₂ e TiO₂ comerciais, foram usados na proporção de 1:1 em mol, cujos os cálculos encontram-se documentados e arquivados com a orientadora desta dissertação. O fluxograma da Figura 3.5 descreve o procedimento adotado para a obtenção da mistura.

Os pós precursores e as bolas foram pesados e colocados em estufa, separadamente, para secar por 2 horas em temperatura de 110 °C. Após a secagem, eles foram armazenados no dessecador por 24 horas.

Em um jarro de bolas da marca Retsch com dimensões de 4,1 cm de altura e 7,56 cm de diâmetro colocou-se os pós e as bolas citados e levou-os para o moinho de força centrífuga por 8 horas a velocidade de 200 rpm. Enquanto isso, foi preparada uma solução de álcool etílico com álcool polivinílico, que para permitir a solução, esta foi aquecida em uma placa aquecedora por 5 minutos em temperatura de aproximadamente 60 °C.

Após as 8 horas, retirou-se o jarro do moinho para acrescentar a solução de álcool etílico com polivinílico e em seguida, o jarro foi novamente inserido no moinho por 30 minutos na mesma velocidade anterior e ao término, este foi levado para estufa por 24 horas a temperatura de 80 °C.

Figura 3.5 - Fluxograma esquemático do procedimento experimental adotado para a obtenção da mistura.



Fonte: Produção da Autora.

A mistura, após secar (Figura 3.6), foi deixada em um dessecador para resfriar por 24 horas e depois depositada em um almofariz para desagregar as partículas e peneiradas para a eliminação de aglomerados grandes.

Para a preparação das misturas dos pós foram utilizados os equipamentos descritos no anexo A, na Tabela A.1.

Figura 3.6 - Jarro de bolas com a mistura que secou na estufa após ser retirado do moinho de força centrífuga.



Fonte: Produção da Autora.

3.2.2.2 Caracterização da mistura

A mistura obtida foi caracterizada segundo as mesmas técnicas usadas para a caracterização dos pós precursores.

3.2.2.2.1 Análise das fases cristalinas presentes na mistura

A análise das fases cristalinas presentes na mistura obtida, foi feita seguindo a mesma metodologia e técnica adotadas para a análise dos pós. Os espectros obtidos foram comparados com os padrões compilados nas fichas JCPDS adotando-se o mesmo código de fichas usados para cada pó precursor.

Usou-se o mesmo equipamento citado para os pós precursores.

3.2.2.2.2 Análise morfológica da mistura obtida

A análise morfológica da mistura obtida foi feita de forma análoga a dos pós precursores.

Os aumentos e parâmetros para obtenção das imagens da mistura foram os mesmos usados para os pós precursores.

3.2.2.2.3 Área superficial específica

Para a determinação da área superficial específica, empregou-se a mesmas técnicas e equipamentos utilizados para a mistura.

3.2.3 Processamento das cerâmicas

A finalidade desta etapa foi obter corpos cerâmicos porosos que apresentassem uma resistência mecânica suficiente para permitir seus usos

como elementos sensores porosos para monitoramento da umidade relativa do ar.

3.2.3.1 Compactação da mistura

A mistura foi pesada e colocada em um molde cilíndrico de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura com a finalidade de obter pastilhas cilíndricas que possuíssem aproximadamente as mesmas dimensões. Para garantir a homogeneidade nas dimensões, as peças compactadas foram medidas com o auxílio de um paquímetro, garantindo uma espessura de aproximadamente 2,5 cm.

O molde contendo 0,58 g de mistura foi compactado por prensagem uniaxial unidirecional, cuja pressão aplicada foi de 100 MPa, ou seja, a força aplicada na alavanca foi de 3 toneladas. Para reduzir o atrito entre as peças, aplicou-se a estearina que funciona como um lubrificante.

O equipamento utilizado para a prensagem da mistura foi uma prensa hidráulica da marca TECNAL e modelo TE-098.

Nesta etapa, para minimizar os efeitos da exposição da mistura a umidade do ar, dado que está foi seca antes de pesar e tal variação poderia influenciar nas propriedades elétricas do sensor, tomou-se o cuidado de prensar de 5 em 5 corpos, mantendo o restante da mistura armazenado no dessecador, além disso, respeitou-se as informações do manual do fabricante da balança, o qual informa que é preciso aguardar 30 minutos para estabilização desta, antes de começar a pesagem.

3.2.3.2 Sinterização dos corpos cerâmicos

Os corpos cerâmicos foram sinterizados no forno em três diferentes temperaturas, por 2 horas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e o resfriamento obedeceu à inércia do forno. A quantidade de corpos cerâmicos em cada temperatura de sinterização encontra-se listados na Tabela 3.5.

O equipamento utilizado foi um forno da marca Carbolite, modelo HTF 1800 - 18/8 com controlador Eurotherm 3508 acoplado.

Tabela 3.5 - Quantidade de corpos cerâmicos por temperatura de sinterização.

Legenda	Temperatura de sinterização	Quantidade de corpos cerâmicos
B1	900 °C	10 unidades
B2	1000 °C	10 unidades
B3	1100 °C	30 unidades

3.2.3.3 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

Para a caracterização das cerâmicas adotou-se primeiramente as mesmas técnicas usadas para mistura e em seguida, determinou-se a porosidade aparente e a densidade aparente pelo método de Archimedes e calculou-se a retração linear.

Além disso, dada a importância de se conhecer a porosidade das cerâmicas sinterizadas por exercer influência direta na detecção da umidade através de mudanças nas propriedades elétricas, usou-se da técnica de porosimetria de mercúrio para avaliar o volume de poros em função do raio para as diferentes temperaturas de sinterização.

3.2.3.3.1 Análise das fases cristalinas das cerâmicas sinterizadas

A identificação das fases cristalinas presentes nas cerâmicas sinterizadas foi feita pela técnica de difratometria de raios X, empregando-se as mesmas técnicas, equipamentos e parâmetros utilizados nas identificações dos pós precursores. Entretanto, utilizou-se a malha de 5 polegadas e fenda de 1 polegada.

Os espectros obtidos foram comparados com os padrões compilados nas fichas JCPDS, adotando-se as mesmas fichas usadas para cada pó precursor, entretanto como neste caso, apareceu a zircônia tetragonal, viu-se a necessidade do uso de mais uma ficha JCPDS.

3.2.3.3.2 Análise morfológica das cerâmicas sinterizadas

A análise morfológica das partículas dos pós para estudo do tamanho e da forma de aglomerados/agregados foi feito com a mesma técnica e equipamentos usados para a análise dos pós.

Uma amostra de cada temperatura de sinterização (B1, B2 e B3), escolhidas aleatoriamente, foi quebrada com um alicate para análise da superfície de fratura, como mostrado na Figura 3.7.

Figura 3.7 - Ruptura de uma amostra de cerâmica.



Fonte: Produção da Autora.

Os aumentos das imagens para análises foram de 500, 2000, 5000, 10000, 20000, 30000, 50000 e 1000 vezes, sendo que no porta amostra (Figura 3.8) foi colocado dois pedaços para análise, um contendo a parte da cerâmica que sofreu ruptura voltado para cima e outro com a superfície da cerâmica.

Figura 3.8 - Porta amostra contendo pedaços de cerâmica sinterizadas.



Fonte: Produção da Autora.

3.2.3.3.3 Área superficial específica

A determinação da área superficial específica das cerâmicas sinterizadas foi feita pela mesma técnica e equipamento utilizados para os pós.

A área superficial específica influencia diretamente à capacidade de adsorção de umidade pelas cerâmicas porosas [3].

3.2.3.3.4 Porosidade aparente e densidade aparente das cerâmicas sinterizadas

Os valores de porosidade aparente e densidade aparente das cerâmicas porosas sinterizadas foram determinadas segundo o princípio de Archimedes, de acordo com a norma ASTM C20-00 [18].

Com o valor de densidade aparente foi possível calcular também as densidades relativas das cerâmicas sinterizadas.

3.2.3.3.5 Retração linear das cerâmicas sinterizadas

Os valores de retração linear foram determinados utilizando dados obtidos pela medição dos valores das cerâmicas antes e após sua sinterização.

Os diâmetros das cerâmicas foram determinados com o auxílio de um paquímetro digital da marca ZAAS Precision e modelo 0-150 mm Digital Calipere com precisão de $\pm 0,02\text{mm}$.

3.2.3.3.6 Análise de distribuição de tamanho de poros

Através do uso da técnica de porosimetria de mercúrio obtiveram-se as curvas de distribuição de tamanho de poros para as três diferentes temperaturas de sinterização das cerâmicas.

A distribuição de tamanhos de poros pode ser obtida pela porosimetria por intrusão de mercúrio por meio da medida do volume de mercúrio penetrado a uma dada pressão [3, 5, 19]. A curva de distribuição é obtida através da derivada da curva de intrusão pelo tamanho dos poros. A relação entre a pressão exercida sobre o mercúrio e o tamanho dos poros é dada pela equação de Washburn (Equação 3.1):

$$p = \frac{2 \times \sigma \times \cos\theta}{r} \quad (3.1)$$

Onde [3,5,20],

p = pressão exercida sobre o mercúrio;

σ = tensão superficial do mercúrio;

θ = ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície do poro;

r = tamanho dos poros.

3.2.4 Confeção do elemento sensor

Para a montagem do elemento sensor, foram necessários os materiais ilustrados na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Materiais necessários para confecção do elemento sensor.



Fonte: Produção da Autora.

A montagem do elemento sensor cerâmico poroso seguiu o procedimento descrito abaixo:

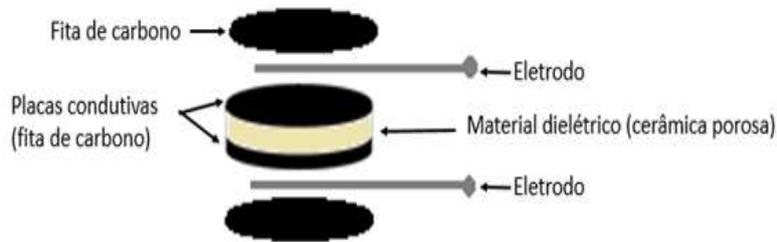
Etapa 1: na pastilha cerâmica colou-se um pedaço de fita de carbono na parte superior desta, de forma a recobrir completamente a parte superior, mas tomando o cuidado de deixar as laterais sem fita;

Etapa 2: foi colocado um pedaço de fio de níquel cromo de 10 cm de comprimento aderido a fita de carbono;

Etapa 3: colocou-se uma nova camada de fita de carbono sobre o fio de níquel, com as mesmas dimensões do diâmetro da pastilha e em seguida, adotou-se o mesmo procedimento para a parte inferior, de forma a constituir um capacitor conforme ilustrado na Figura 3.10.

A aplicação da fita de carbono na parte superior e inferior da cerâmica sinterizada de ZrO_2-TiO_2 teve como objetivo gerar o efeito capacitivo nos elementos sensores.

Figura 3.10 - Desenho esquemático da montagem do elemento sensor.



Fonte: Produção da Autora.

Etapa 4: cada ponta do fio foi enrolada no fio de duas cores citados, conforme mostrado na Figura 3.11.

Figura 3.11 - Foto da identificação de um elemento sensor escolhido aleatoriamente.



Fonte: Produção da Autora.

3.2.5 Medições ambientais

Foram selecionados aleatoriamente 3 sensores cerâmicos de cada temperatura de sinterização (Tabela 3.6).

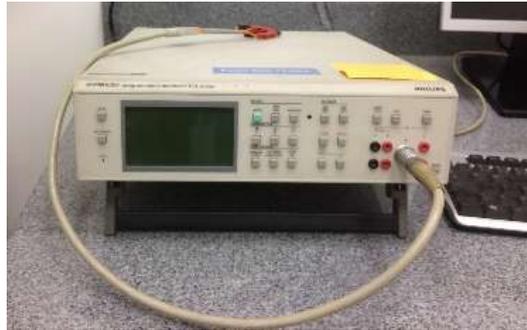
Tabela 3.6 - Elementos sensores escolhidos aleatoriamente.

Legenda	Temperatura de sinterização	Sensores escolhidos
B1	900 °C	4, 5 e 7
B2	1000 °C	7, 8 e 9
B3	1100 °C	4, 5 e 25

Os valores de capacitância dos elementos sensores foram medidos com uma ponte RLC (Figura 3.12), a qual foi devidamente calibrada. Primeiramente, em uma câmara climática, com controle de umidade relativa e temperatura, mediu-se a capacitância dos elementos sensores escolhidos de B1, B2 e B3 para

avaliar o comportamento deles em um ambiente controlado, e em seguida, os sensores escolhidos de B1 e B2 foram colocados em ambiente externo ao lado do laboratório de sensores do INPE de São José dos Campos para medição da capacitância.

Figura 3.12 - Ponte RLC para medição da capacitância dos elementos sensores.



Fonte: Produção da Autora.

3.2.5.1 Medições em ambiente controlado

Os elementos sensores selecionados foram colocados na região central do interior da câmara (Figura 3.13), como mostrado na Figura 3.14. A escolha se deve ao fato de que é a região que apresenta menor variação de incerteza, segundo informação fornecida pelo manual desta.

Figura 3.13 - Câmara climática com controle de temperatura e da umidade ambiente.



Fonte: Produção da Autora.

Figura 3.14 - Sensores posicionados na região central da câmara por possuir menor Incerteza na variação.

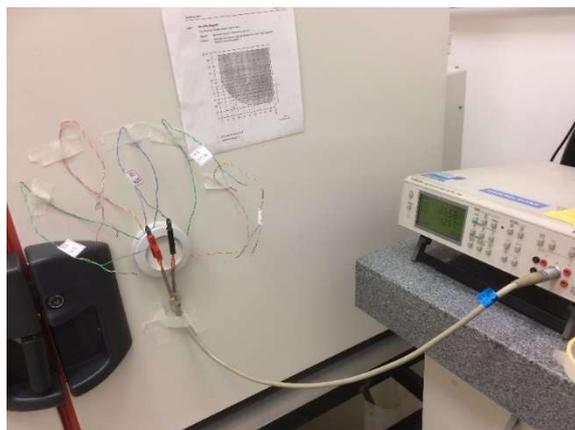


Fonte: Produção da Autora.

Antes de cada início das medições, optou-se por climatizar o ambiente em 23 °C e em programa-la primeiramente para estabilizar em temperatura de 25°C e umidade relativa de 60 %, o que em média levava quase uma hora, dependendo das condições do dia e o mesmo foi feito ao final de cada dia do uso desta. Em seguida, antes de cada medição feita no dia, conferia-se a correta medição da ponte RLC com um capacitor fixo (capacitor NP0) de 68 pF, tal medida foi uma medida de segurança para se certificar de que a ponte estava adequadamente programada, medindo corretamente e dentro da incerteza esperada para esta.

As medições de condutância dos elementos sensores capacitivos de umidade em função da umidade relativa ambiente foram feitos em uma câmara climática da marca WEISS TECHNIK e modelo WKL 100/40, com controle de umidade relativa e de temperatura. O equipamento de medição foi uma ponte RLC da marca Fluke e modelo PM6304, com sistema de aquisição de dados por computador acoplado. As medições foram realizadas em uma faixa de umidade relativa de 35 a 95 %, nas temperaturas entre 25 e 55 °C, em frequências de 1 kHz, sendo que para cada ponto eram feitas 100 medições. Foram obtidas e analisadas as curvas de adsorção de umidade de capacitância \times umidade relativa ambiente.

Figura 3.15 - Fio dos sensores posicionados externamente a câmara climática.



Fonte: Produção da Autora.

3.2.5.2 Medições em condições reais

Construiu-se um dispositivo (Figura 3.16) para colocar os sensores escolhidos de B1 e B2 externamente de forma que os fios não se tocassem, para não haver interferência dos valores medidos e para impedir que, em dia de chuva, os sensores molhassem prejudicando as medições de umidade relativa do ar.

Juntamente com os sensores cerâmicos, foi colocado um sensor comercial da NOVUS para medir a temperatura e verificar o comportamento dos sensores em ambiente real. Durante cinco dias, foram selecionados três períodos por dia para realizar as medições e verificar como a variação da temperatura afetava o sensor cerâmico.

A análise foi feita em função do comportamento das curvas para cada período, capacitância \times temperatura.

Foram feitas 3 medições por dia, durante cinco dias para cada sensor, com registro da temperatura ambiente por meio de um termopar. A ponte RLC foi usada para medição da capacitância em condição real, registrando 100 medidas por elemento sensor por medição.

Figura 3.16 - Foto do dispositivo construído para colocar os elementos sensores em ambiente real juntamente com sensor comercial da NOVUS.



Fonte: Produção da Autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

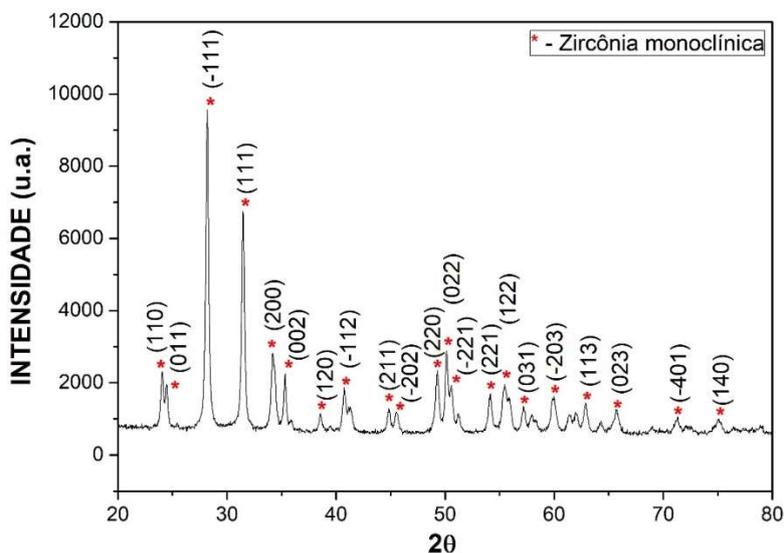
4.1 Pós precursores e mistura

Os pós precursores e a mistura foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) e porosimetria de nitrogênio método do B.E.T.

4.1.1 Análise das fases cristalinas presentes nos pós precursores e na mistura

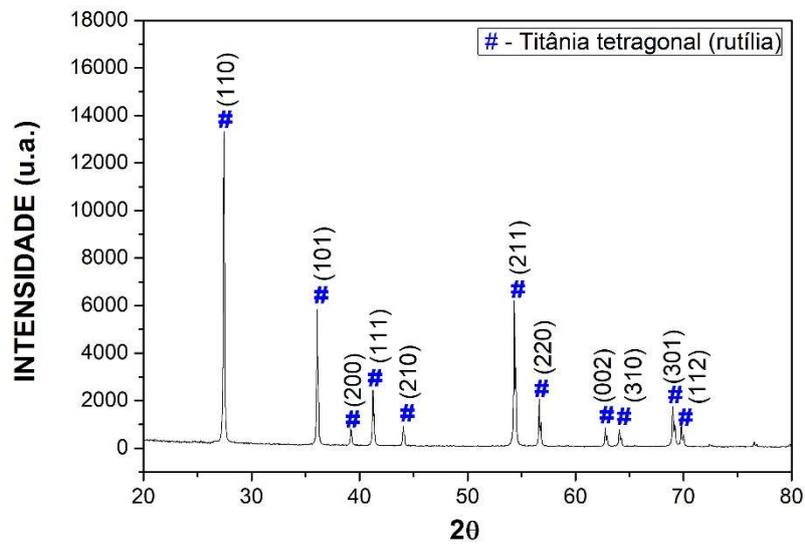
A análise dos difratogramas de raios X obtidos dos pós de zircônia e de titânia, mostrou a presença dos picos característicos da estrutura cristalina monoclinica da zircônia, conforme comparação com a ficha padrão JCPDS 86-1451 (Figura 4.1) e dos picos característicos da estrutura cristalina tetragonal da titânia (rutílica), conforme comparação com a ficha padrão JCPDS 37-1484 (Figura 4.2). As análises dos planos confirmaram as estruturas monoclinica da zircônia e titânia obtidas.

Figura 4.1 - Difratogramas de raios X da zircônia com estrutura cristalina monoclinica.



Fonte: Produção da Autora.

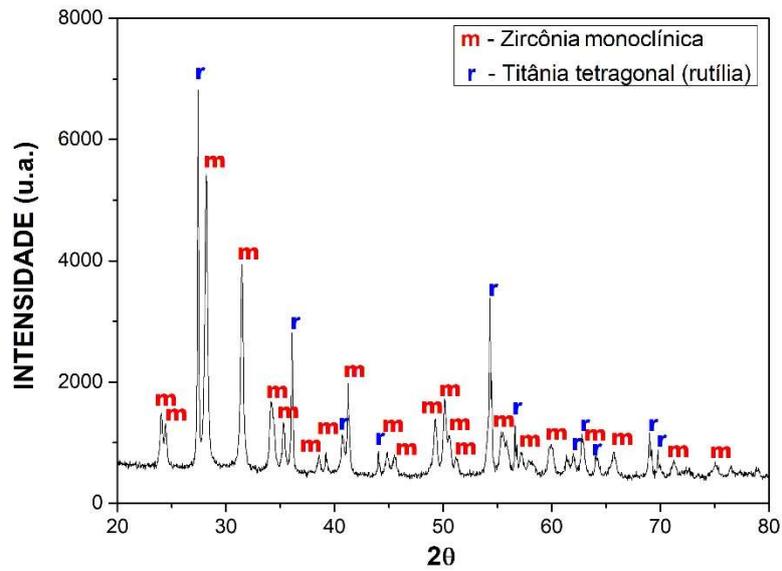
Figura 4.2 - Difratogramas de raios X da titânia com estrutura cristalina tetragonal correspondente à rutilia.



Fonte: Produção da Autora.

Segundo o difratograma obtido para mistura dos pós (Figura 4.3) usando as mesmas fichas citadas para os pós precursores, observou-se que não houve mudança de fases cristalinas, decorrentes do processo de mistura o que indica que os pós precursores não reagiram entre si e que não houve indício de contaminação, o que poderia ser causado pelos equipamentos utilizados no processo de obtenção da mistura de pós. Assim, o resultado confirmou que a cerâmica obtida é um compósito cerâmica-cerâmica composto por ZrO_2-TiO_2 .

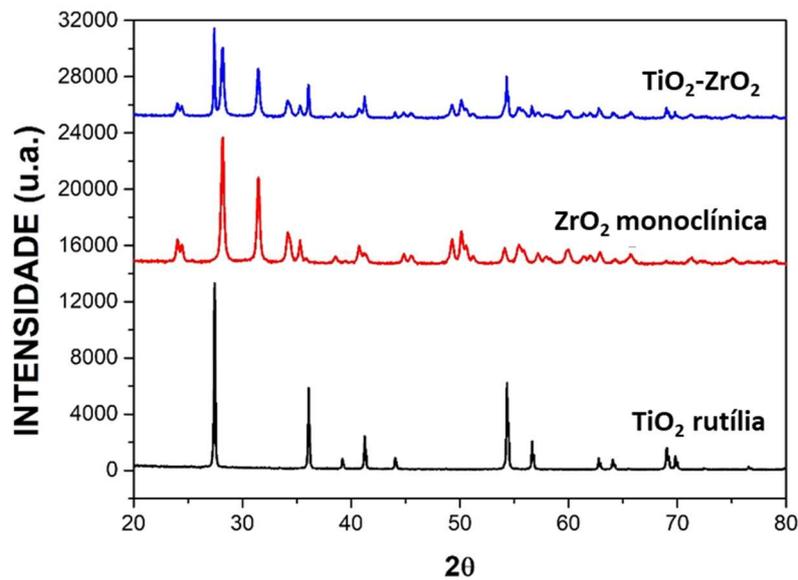
Figura 4.3 - Difratogramas de raios X da mistura de pós.



Fonte: Produção da Autora.

Sendo assim, uma melhor visualização comparativa é mostrada na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Difratogramas de raios X dos pós de ZrO_2 e de TiO_2 e da mistura ZrO_2-TiO_2 .



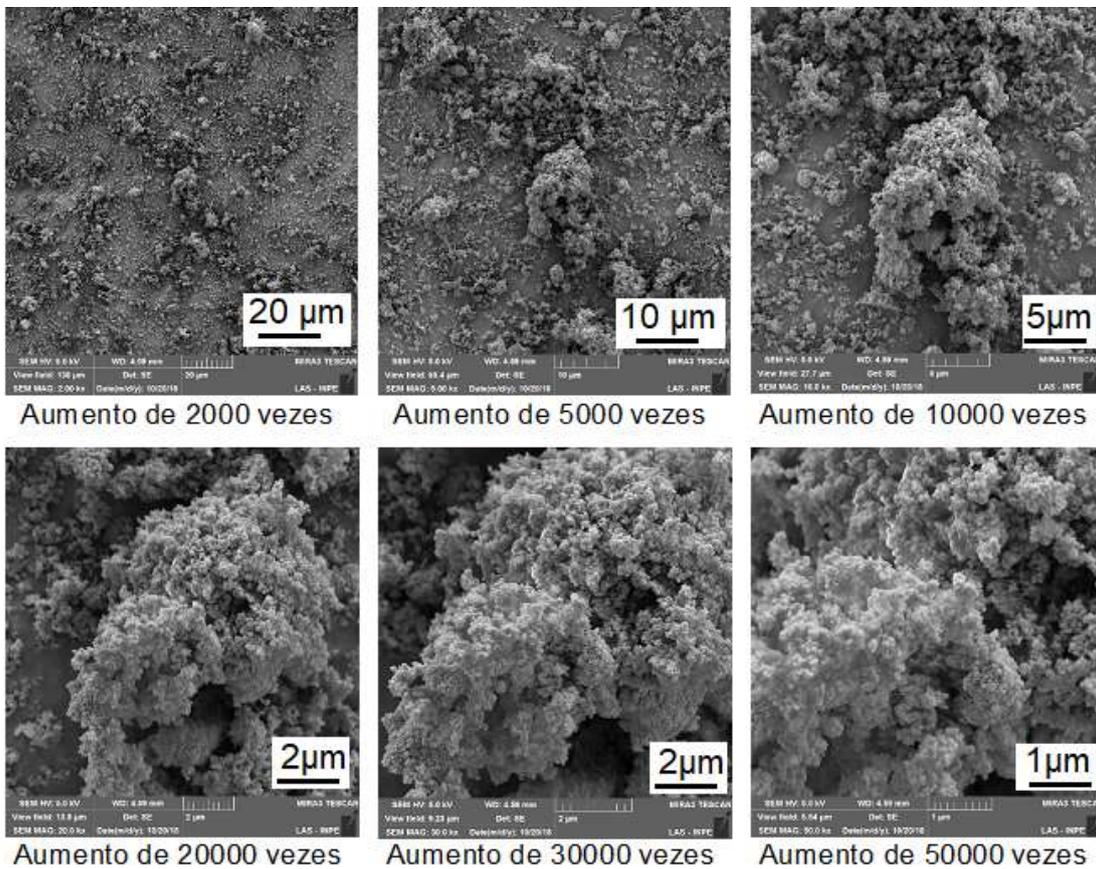
Fonte: Produção da Autora.

4.1.2 Análise morfológica dos pós precursores e da mistura

A obtenção de imagens por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) foi realizada com o objetivo de caracterizar os pós com relação ao grau de aglomeração/agregação das nanopartículas, tamanho e forma dos aglomerados/agregados.

A Figura 4.5 nos permite observar as imagens obtidas para o pó de zircônia na fase cristalina monoclinica, onde se observa uma mistura de aglomerados e de agregados de partículas, com diferentes tamanhos.

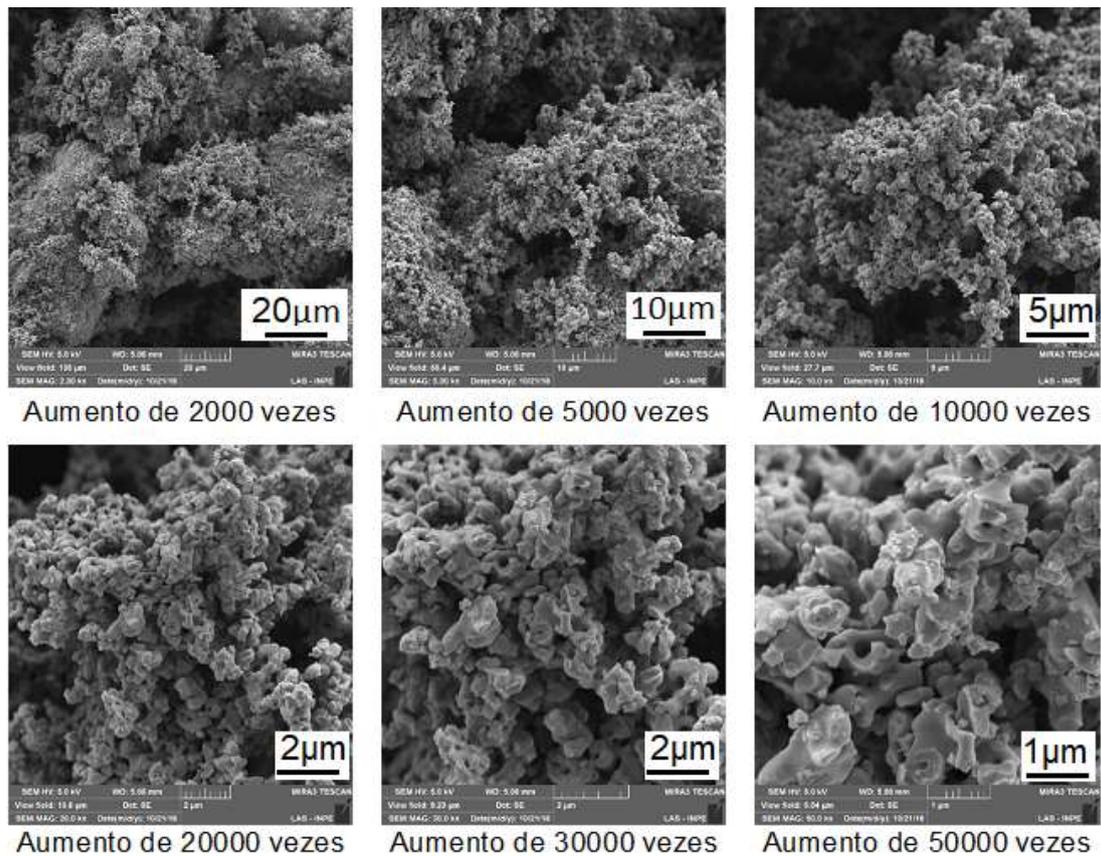
Figura 4.5 - Imagens obtidas por MEV-FEG do pó de zircônia monoclinica.



Fonte: Produção da Autora.

A Figura 4.6 nos permite observar as imagens obtidas para o pó de titânia na fase cristalina rutila, onde vê-se a predominância de agregados de partículas.

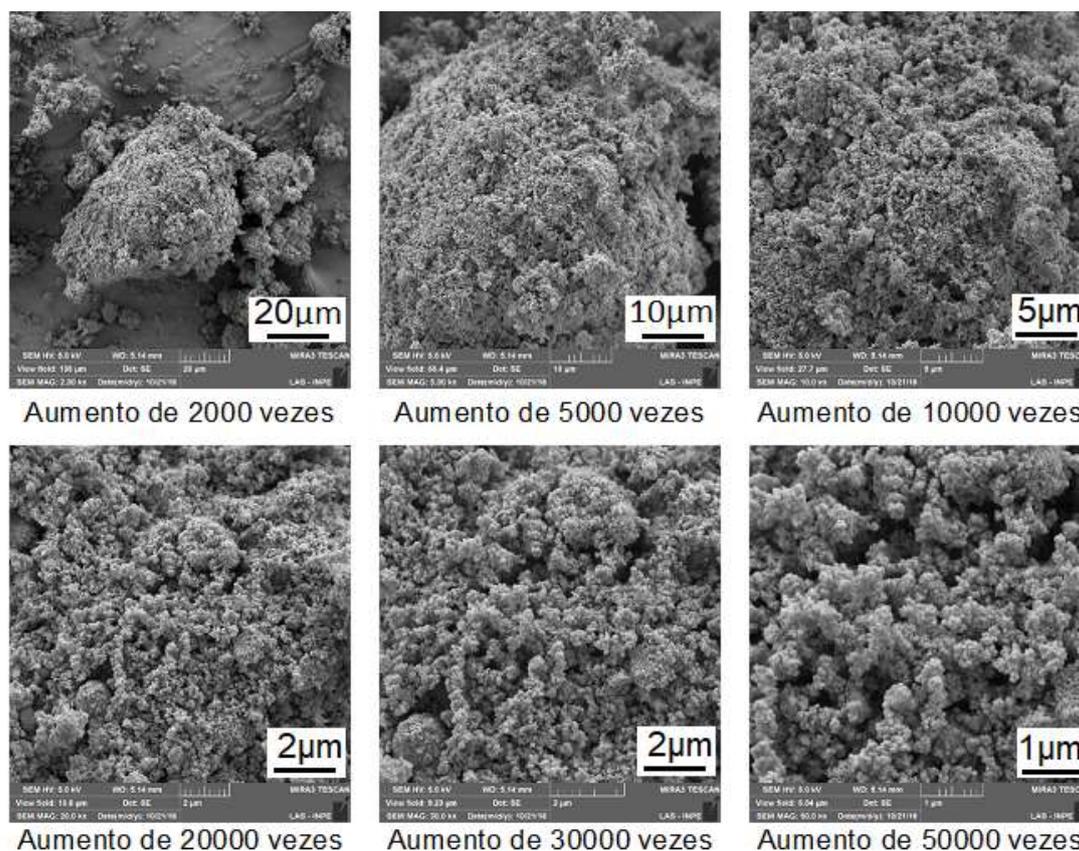
Figura 4.6 - Imagens obtidas por MEV-FEG do pó de titânia rutila.



Fonte: Produção da Autora.

As imagens obtidas para a mistura dos pós (Figura 4.7) mostram as características morfológicas semelhantes àsquelas encontradas nos pós individuais.

Figura 4.7- Imagens obtidas por MEV-FEG da mistura de pós de zircônia e titânia.



Fonte: Produção da Autora.

4.1.3 Área superficial específica dos pós precursores e da mistura

A área superficial específica dos pós precursores e da mistura dos pós de TiO_2 e ZrO_2 (Tabela 4.1) foi obtida por porosimetria de N_2 método B.E.T. O valor apresentado pela mistura é coerente com as quantidades de cada pó presentes na sua composição.

Tabela 4.1 - Área superficial específica dos pós precursores e da mistura.

Pós	Área superficial específica (m ² /g)
Zircônia monoclinica	20,77
Titânia - rutilia	2,18
Mistura TiO_2 e ZrO_2	11,86

4.2 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

As cerâmicas sinterizadas em 900, 1000 e 1100 °C foram caracterizados utilizando as técnicas de difratometria de raios X, MEV-FEG, porosimetria de nitrogênio (B.E.T.), porosimetria de mercúrio, densidade aparente pelo princípio de Arquimedes e retração linear.

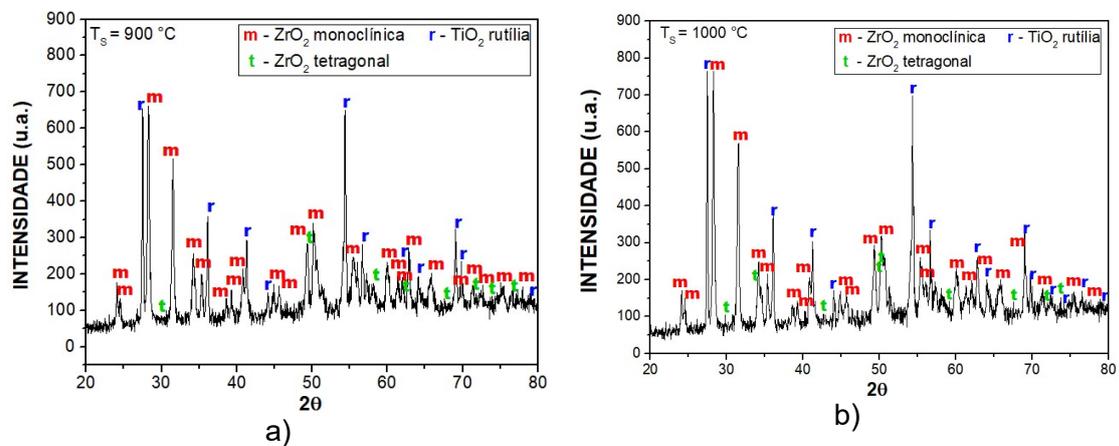
Os valores de temperatura e de pressão usados neste trabalho foram escolhidos com base no conhecimento do grupo TECAMB [3-6].

4.2.1 Análise das fases cristalinas presentes

Os espectros obtidos empregando-se a técnica de difratometria de raios X, como mostrado na Figura 4.5, foram analisados conforme comparação com as fichas citadas para mistura de pós, como nas cerâmicas sinterizadas, identificou-se a presença dos picos característicos da estrutura tetragonal da zircônia, identificados por comparação com a ficha padrão JCPDS 42-1164. Observa-se o aumento na quantidade de zircônia com estrutura cristalina tetragonal conforme aumentou-se a temperatura de sinterização.

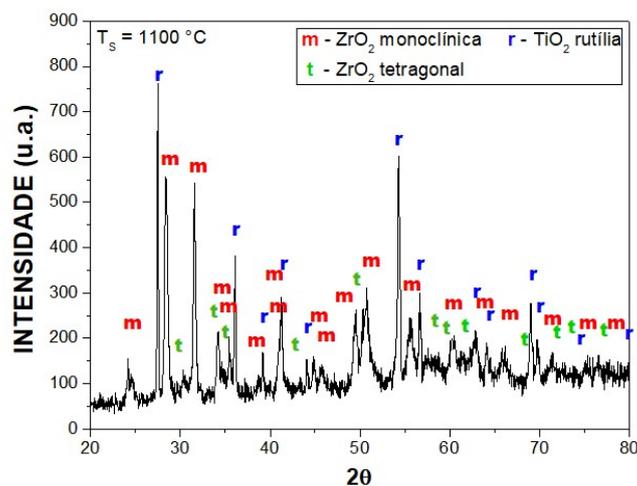
Pela análise das fases cristalinas através da identificação dos picos característicos para as cerâmicas sinterizadas em 900 °C (Figura 4.8a), 1000 °C (Figura 4.8b) e 1100 °C (Figura 4.8c) é possível notar que não houve formação de composto químico a partir dos pós precursores de titânia e zircônia.

Figura 4.8 - Difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas em: a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1100 °C.



(Continua)

Figura 4.8 - Conclusão.



c)

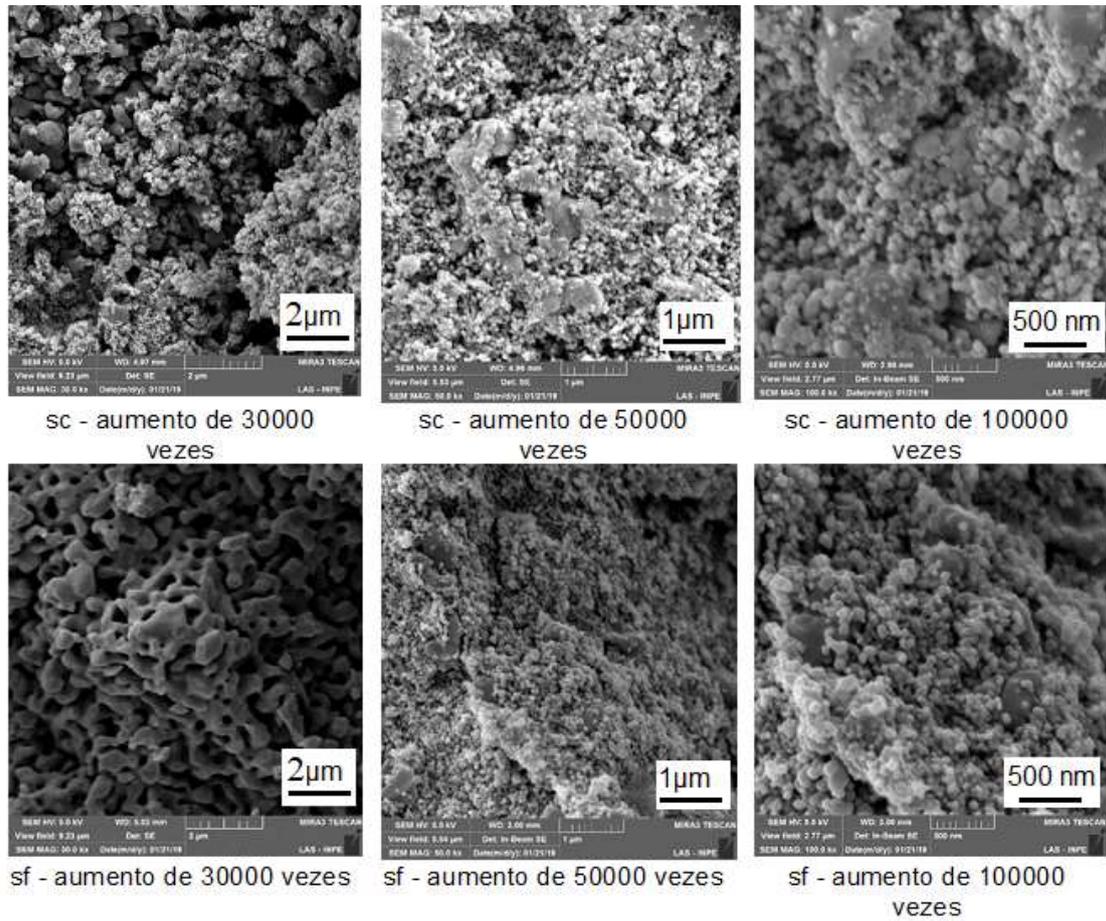
Fonte: Produção da Autora.

4.2.2 Análise morfológica das cerâmicas sinterizadas

As imagens obtidas por MEV-FEG das superfícies das cerâmicas sinterizadas e das superfícies de fratura para as temperaturas de sinterização de 900 °C (Figura 4.9), 1000 °C (Figura 4.10) e 1100 °C (Figura 4.11) foram obtidas com aumento de 30 000, 50 000 e 10 000 vezes com o objetivo de analisar os grãos e os poros com tamanhos nas escalas micrométricas e nanométricas.

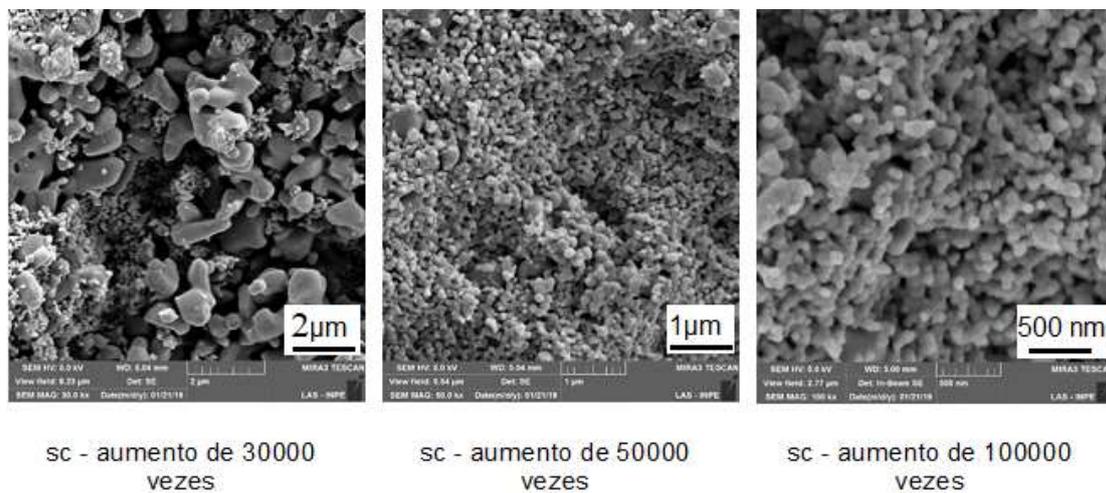
Nas imagens obtidas das superfícies de fratura cerâmicas sinterizadas em 3 temperaturas diferentes, observa-se que ocorreu um crescimento dos grãos com o aumento da temperatura de sinterização e diminuição dos tamanhos e quantidade de poros.

Figura 4.9 - Imagens obtidas por MEV-FEG das superfícies das cerâmicas sinterizadas em 900 °C e da superfície de fratura destas.



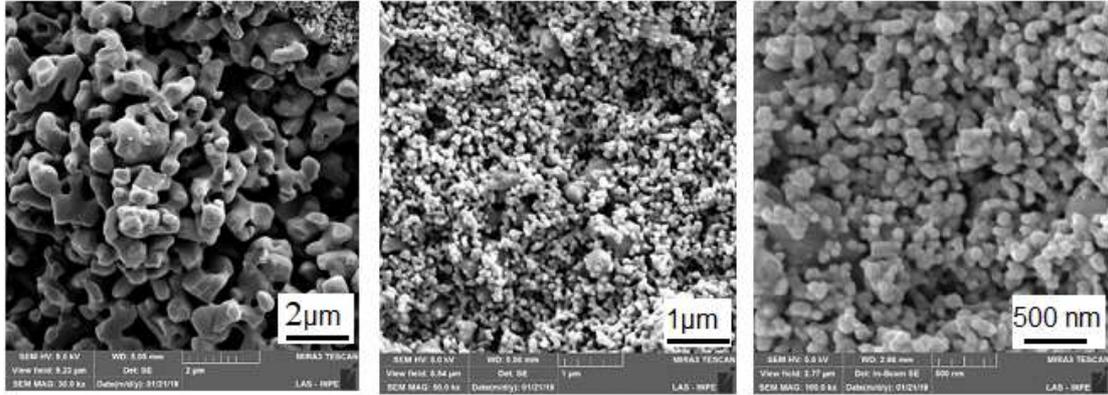
Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.10 - Imagens obtidas por MEV-FEG das superfícies das cerâmicas sinterizadas em 1000 °C e da superfície de fratura destas.



(Continua)

Figura 4.10 - Conclusão.



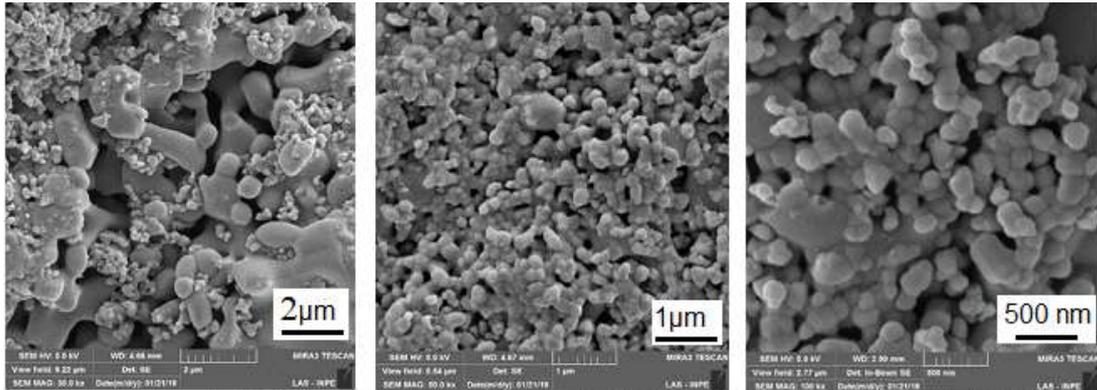
sf - aumento de 30000 vezes

sf - aumento de 50000 vezes

sf - aumento de 100000
vezes

Fonte: Produção da Autora.

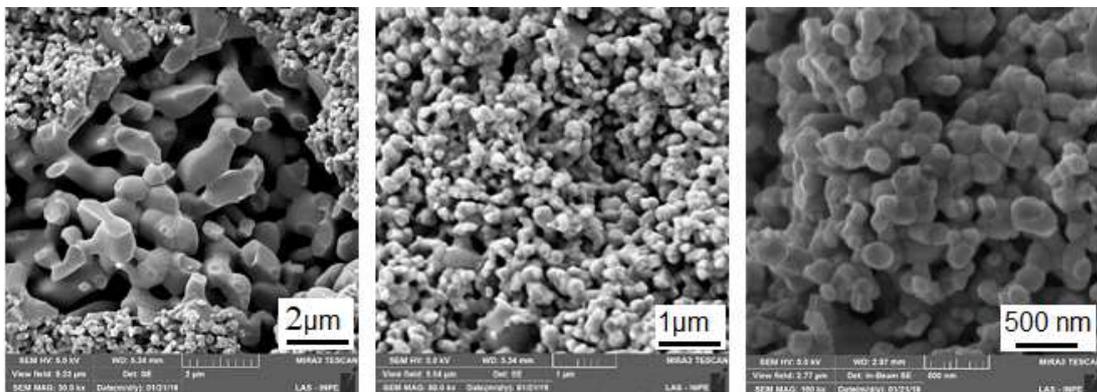
Figura 4.11 - Imagens obtidas por MEV-FEG das superfícies das cerâmicas sinterizadas em 1100 °C e da superfície de fratura destas.



sc - aumento de 30000
vezes

sc - aumento de 50000
vezes

sc - aumento de 100000
vezes



sf - aumento de 30000 vezes

sf - aumento de 50000 vezes

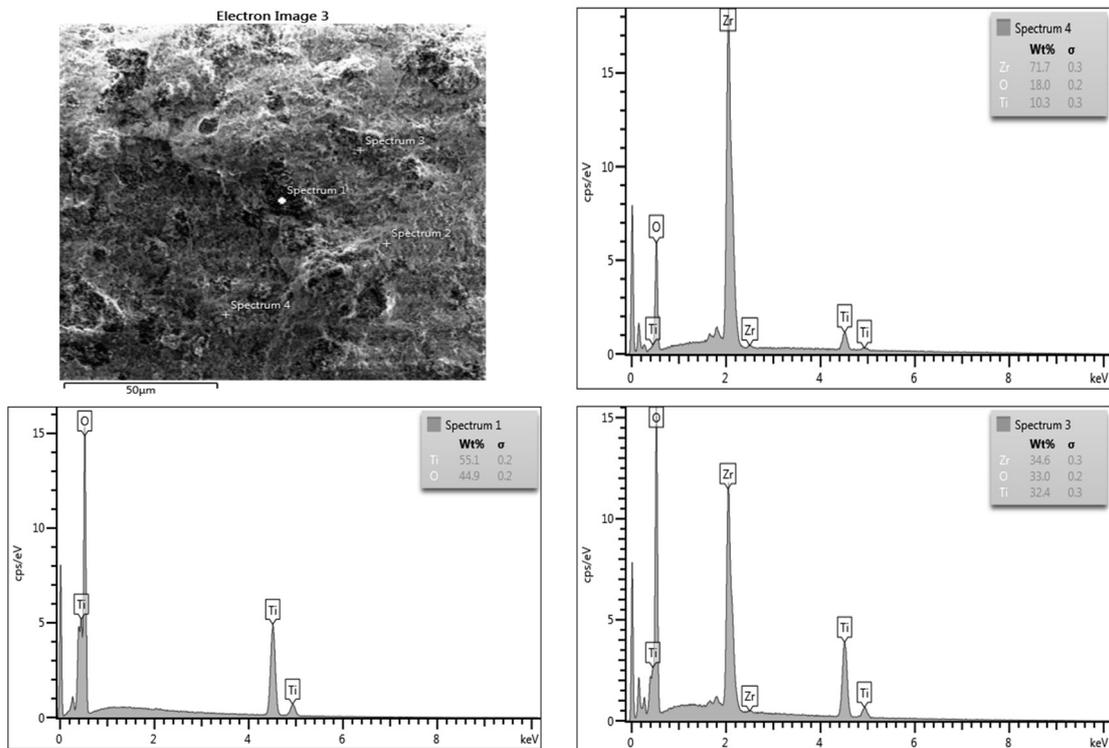
sf - aumento de 100000
vezes

Fonte: Produção da Autora.

A análise das superfícies de fratura por espectrometria de espalhamento de raios X (EDX) das cerâmicas de ZrO_2-TiO_2 sinterizadas são mostradas em: a) 900 °C (Figura 4.12), b) 1000 °C (Figura 4.13) e c) 1100 °C (Figura 4.14).

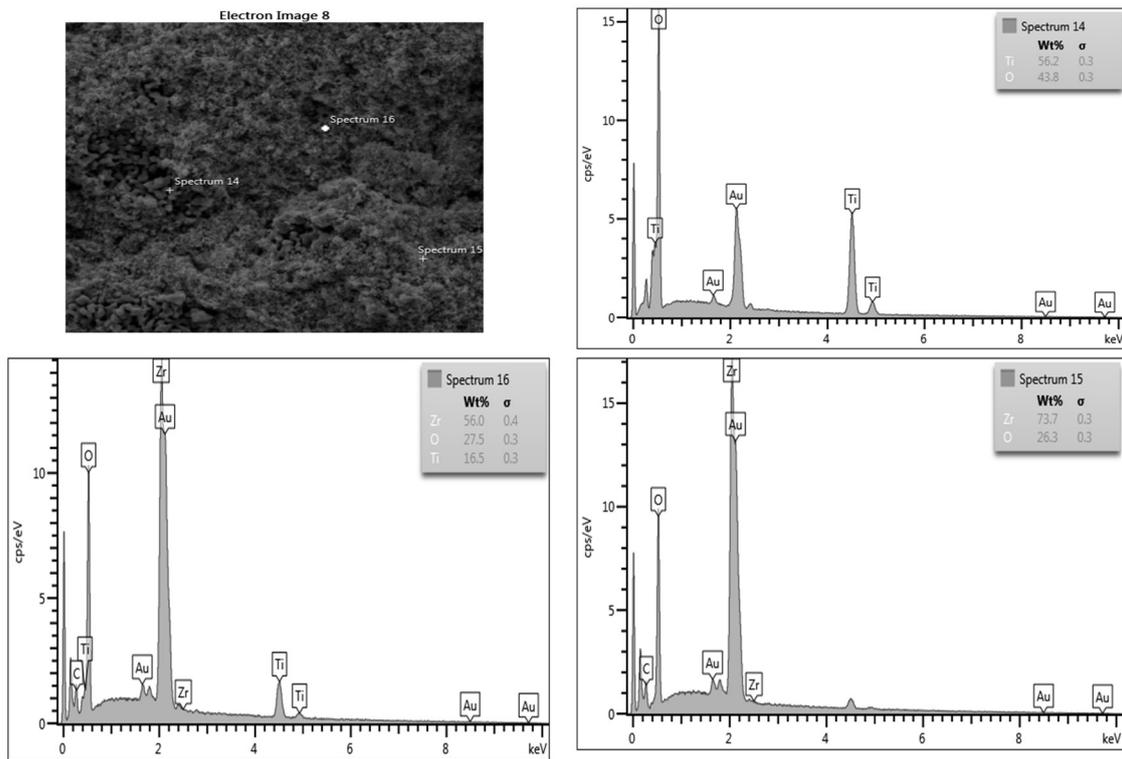
De acordo com os resultados obtidos para as cerâmicas sinterizadas em três temperaturas diferentes, pode-se concluir que houve, nas três temperaturas, regiões com maior concentração de zircônia, regiões com maior concentração de titânia e regiões com quase as mesmas concentrações de variação destas quantidades. Este resultado indica que o procedimento utilizado para a mistura dos pós não promoveu uma mistura homogênea na escala microscópica.

Figura 4.12 - Análises por EDX da cerâmica sinterizada em 900 °C.



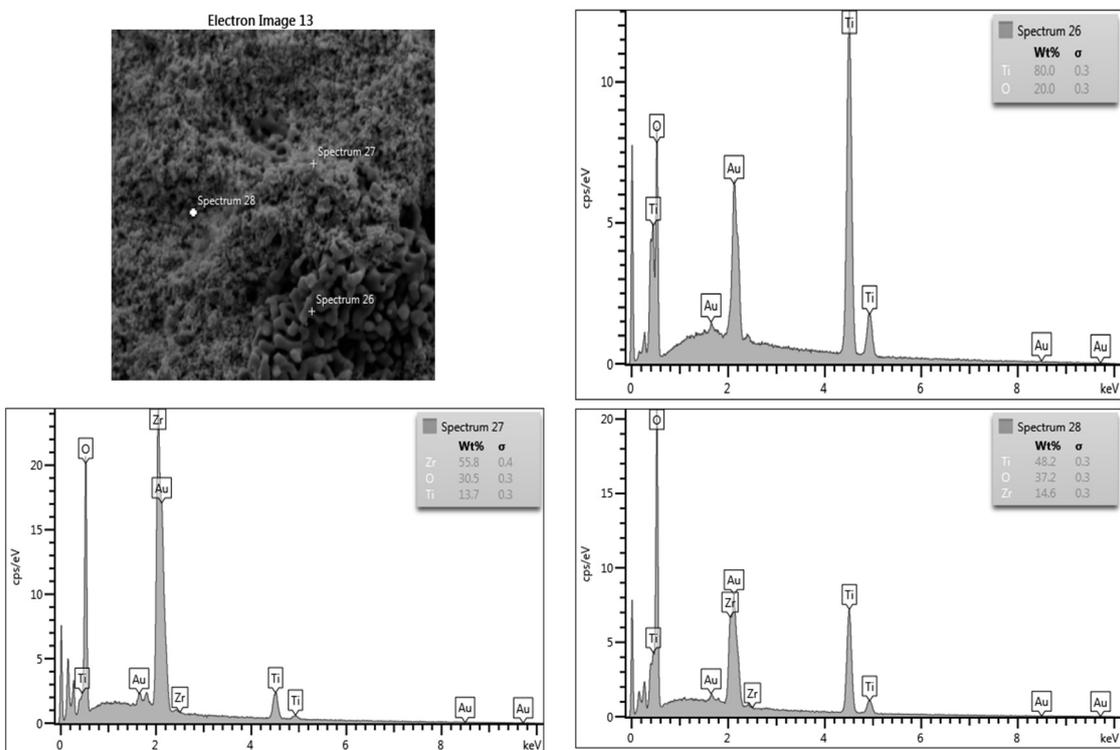
Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.13 - Análises por EDX da cerâmica sinterizada em 1000 °C.



Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.14 - Análises por EDX da cerâmica sinterizada em 1100 °C.



Fonte: Produção da Autora.

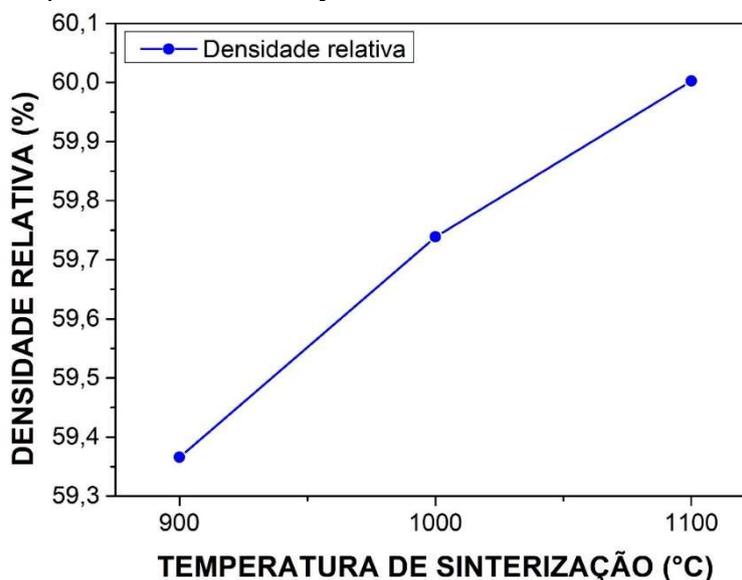
4.2.3 Densidade relativa e retração linear

Os valores exibidos na Tabela 4.2 foram obtidos pelo princípio de Arquimedes e nos permitem observar que o aumento da temperatura de sinterização das cerâmicas acarretou em um pequeno aumento da densidade relativa (Figura 4.15) e uma diminuição da porosidade (Figura 4.16).

Tabela 4.2 - Valores médio obtidos de porosidade, densidade e densidade relativa das cerâmicas sinterizadas.

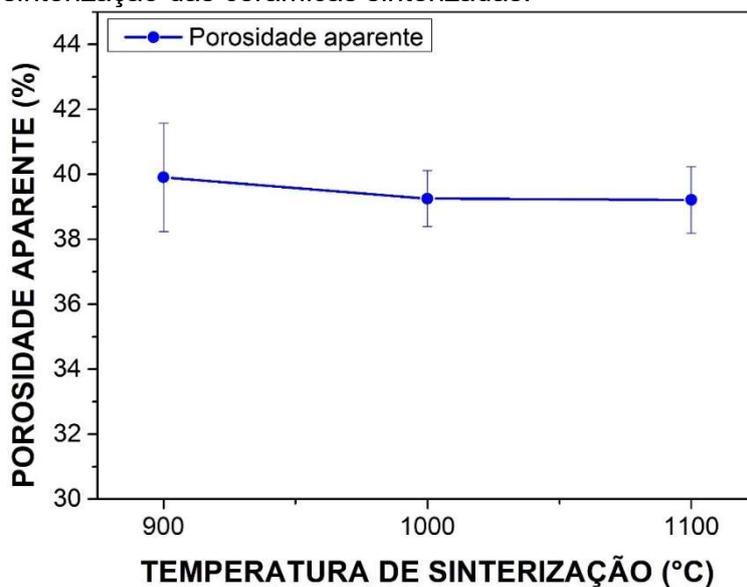
Cerâmicas sinterizadas	Densidade (g/cm³)	Densidade relativa (%)	Porosidade (%)
B1 (900 °C)	3,00	59,37	39,91
B2 (1000 °C)	3,02	59,74	39,25
B3 (1100 °C)	3,04	60,00	39,21

Figura 4.15 - Comportamento da variação da densidade relativa em função da temperatura de sinterização das cerâmicas estudadas.



Fonte: Produção da Autora.

Figura 4.16 - Comportamento da variação da porosidade em função da temperatura de sinterização das cerâmicas sinterizadas.



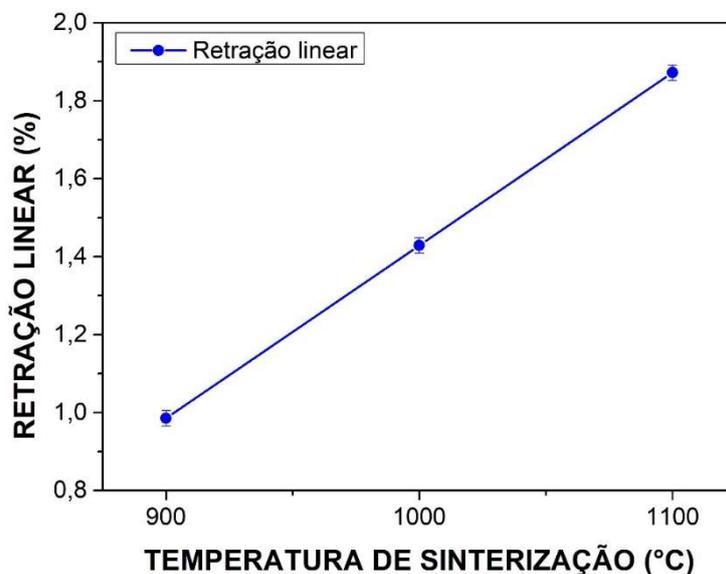
Fonte: Produção da Autora.

Como era esperado, segundo trabalhos anteriores do Grupo de Pesquisas TECAMB, houve uma diminuição do tamanho da cerâmica sinterizada, ou seja, ocorreu uma de retração linear (Tabela 4.3 e Figura 4.17).

Tabela 4.3 - Retração linear das cerâmicas sinterizadas a 900, 1000 e 1100 °C.

Temperatura de sinterização (°C)	Δd (mm)	Retração linear $\left(\frac{\Delta d}{d_0}\right)$ (mm)	Retração linear (%)
900	0,10	0,01	0,99
1000	0,15	0,01	1,43
1100	0,19	0,02	1,87

Figura 4.17 - Gráfico de retração linear das cerâmicas sinterizadas em 900, 1000 e 1100 °C.



Fonte: Produção da Autora.

4.2.4 Área superficial específica

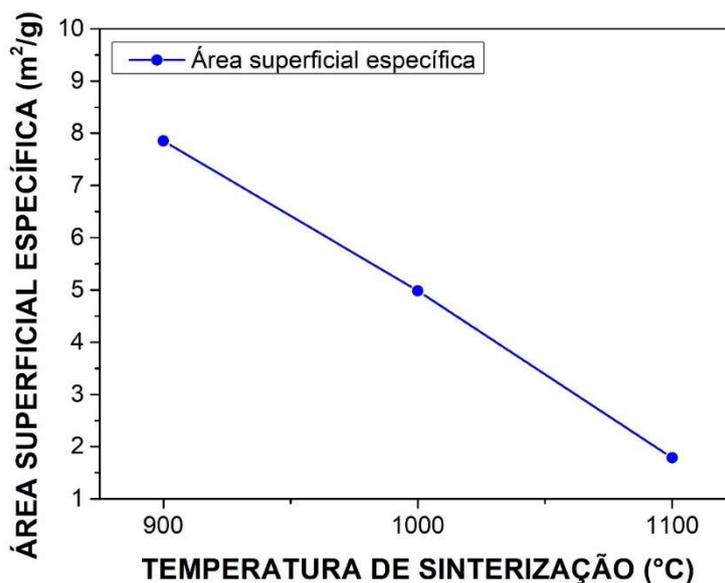
Foi realizada a análise do valor de área superficial específica obtido pelo método de porosimetria de N₂ método B.E.T. para complementar a investigação sobre porosidade na microestrutura das cerâmicas sinterizadas em 900, 1000 e 1100 °C.

A Tabela 4.4 nos mostra que o valor de área superficial específica diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização, o que pode ser melhor observado na Figura 4.18.

Tabela 4.4 - Área superficial específica das cerâmicas sinterizadas (método do B.E.T.).

Cerâmicas sinterizadas	Área superficial específica (m²/g)
900 °C	7,851
1000 °C	4,982
1100 °C	1,785

Figura 4.18 - Área superficial específicas das cerâmicas sinterizadas em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Produção da Autora.

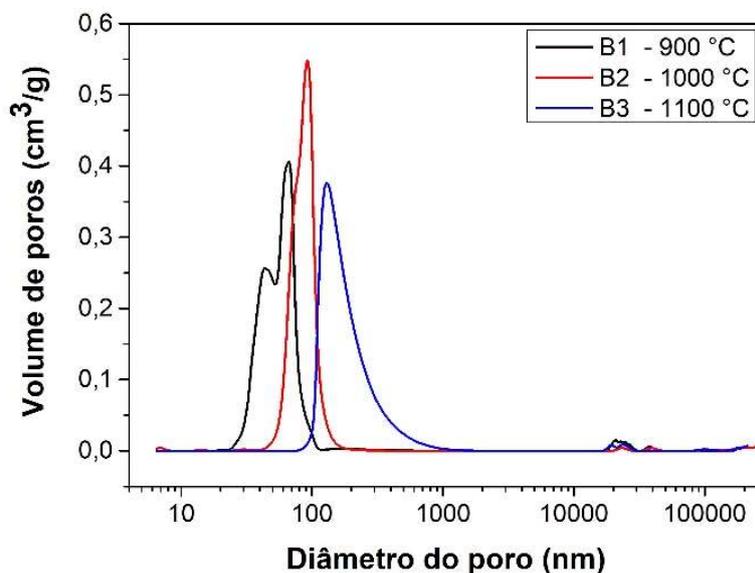
4.2.5 Distribuição dos tamanhos de poros nas cerâmicas sinterizadas

A Figura 4.19 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros das cerâmicas sinterizadas em 900, 1000 e 1100 °C obtidas pela técnica de porosimetria de mercúrio. Na Tabela 4.5 são mostrados os valores das faixas de tamanhos de poros e os tamanhos médios de poros para as cerâmicas estudadas.

Estes resultados indicam que ocorreu um aumento nos tamanhos dos raios dos poros com o aumento da temperatura de sinterização e uma diminuição pequena no volume de poros (áreas sob as curvas). Estes comportamentos são coerentes com os valores de porosidade obtidos pelo princípio de Arquimedes (mostrados na Tabela 4.2) e com os valores de área superficial específica. Estes resultados indicam que com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu um aumento no tamanho dos poros, e como os volumes totais não variaram muito, a quantidade de poros deve ter diminuído.

Observa-se também que todos os poros das cerâmicas sinterizadas em 900 e 1000 °C estão na faixa nanométrica de tamanhos e que os tamanhos médios de poros aumentam com o aumento da temperatura de sinterização.

Figura 4.19 - Curvas de variação do volume de poros × diâmetro de poros das cerâmicas sinterizadas em 900, 1000 e 1100 °C (método de porosimetria de Hg).



Fonte: Produção da Autora.

Tabela 4.5 - Valores de faixas de tamanhos de poros e tamanhos médios de poros para as cerâmicas sinterizadas.

Cerâmicas sinterizadas	Faixa de raios dos poros (nm)	Tamanho médio de poros (nm)
900 °C	10 - 48	16
1000 °C	12 - 85	37
1100 °C	30 - 150	78

4.3 Medições ambientais

Os elementos sensores cerâmicos de ZrO_2-TiO_2 sinterizados em 900, 1000 e 1100 °C foram caracterizados em: i) ambiente com temperatura e umidade relativa controladas para análise do seu comportamento em relação a variação de temperatura e umidade relativa do ar e ii) ambiente real, sendo a temperatura ambiente obtida por um sensor comercial com incerteza de 0,2 °C, segundo informação do fabricante.

4.3.1 Caracterização em ambiente controlado

Para cada temperatura de sinterização foram escolhidos três elementos sensores, de forma aleatória, e obtida a média destes em função da variação da umidade relativa (UR) e da temperatura em uma câmara climática. Os resultados são apresentados nas Tabelas 4.6 a 4.8. Lembrando que para cada elemento sensor inserido na câmara eram feitas 100 medições a cada ponto e calculado a média e o desvio padrão deste ponto.

Tabela 4.6 - Valores de Capacitância × Umidade Relativa, para elementos sensores de ZrO₂-TiO₂ sinterizados em 900 °C.

UR (%)	Capacitância (F)							
	25 (°C)	Desvio Padrão	35 (°C)	Desvio Padrão	45 (°C)	Desvio Padrão	55 (°C)	Desvio Padrão
35	$4,70 \times 10^{-11}$	$3,68 \times 10^{-13}$	$3,19 \times 10^{-10}$	$5,04 \times 10^{-12}$	$5,62 \times 10^{-11}$	$1,03 \times 10^{-12}$	$6,21 \times 10^{-11}$	$8,08 \times 10^{-13}$
45	$4,99 \times 10^{-11}$	$4,85 \times 10^{-14}$	$5,31 \times 10^{-11}$	$1,64 \times 10^{-12}$	$6,68 \times 10^{-11}$	$8,10 \times 10^{-13}$	$7,26 \times 10^{-11}$	$1,19 \times 10^{-12}$
55	$5,62 \times 10^{-11}$	$2,32 \times 10^{-13}$	$6,78 \times 10^{-11}$	$1,32 \times 10^{-12}$	$8,17 \times 10^{-11}$	$5,73 \times 10^{-13}$	$8,51 \times 10^{-11}$	$1,95 \times 10^{-12}$
65	$6,85 \times 10^{-11}$	$2,15 \times 10^{-13}$	$8,54 \times 10^{-11}$	$3,21 \times 10^{-13}$	$1,21 \times 10^{-10}$	$4,54 \times 10^{-13}$	$1,45 \times 10^{-10}$	$1,33 \times 10^{-12}$
75	$8,80 \times 10^{-11}$	$5,06 \times 10^{-13}$	$1,39 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^{-12}$	$2,16 \times 10^{-10}$	$8,96 \times 10^{-13}$	$2,63 \times 10^{-10}$	$2,46 \times 10^{-12}$
85	$1,62 \times 10^{-10}$	$7,97 \times 10^{-13}$	$2,82 \times 10^{-10}$	$1,32 \times 10^{-12}$	$4,78 \times 10^{-10}$	$3,05 \times 10^{-12}$	$3,69 \times 10^{-10}$	$2,08 \times 10^{-12}$
95	$2,96 \times 10^{-10}$	$3,64 \times 10^{-12}$	$4,19 \times 10^{-10}$	$2,00 \times 10^{-12}$	$5,25 \times 10^{-10}$	$2,21 \times 10^{-12}$	$4,53 \times 10^{-10}$	$2,98 \times 10^{-12}$

Tabela 4.7 - Valores de Capacitância × Umidade Relativa, para elementos sensores de ZrO₂-TiO₂, sinterizados em 1000 °C.

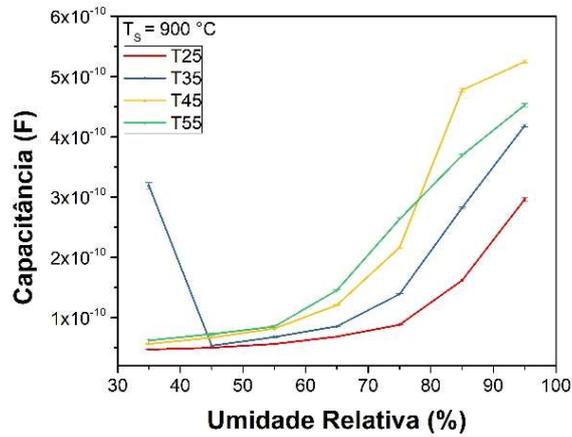
UR (%)	Capacitância (F)							
	25 (°C)	Desvio Padrão	35 (°C)	Desvio Padrão	45 (°C)	Desvio Padrão	55 (°C)	Desvio Padrão
35	$4,35 \times 10^{-11}$	$6,15 \times 10^{-13}$	$4,89 \times 10^{-11}$	$6,93 \times 10^{-13}$	$5,24 \times 10^{-11}$	$1,04 \times 10^{-12}$	$5,69 \times 10^{-11}$	$1,32 \times 10^{-12}$
45	$4,55 \times 10^{-11}$	$2,10 \times 10^{-13}$	$5,27 \times 10^{-11}$	$9,89 \times 10^{-13}$	$5,70 \times 10^{-11}$	$1,10 \times 10^{-12}$	$6,25 \times 10^{-11}$	$1,27 \times 10^{-12}$
55	$5,03 \times 10^{-11}$	$1,80 \times 10^{-13}$	$5,79 \times 10^{-11}$	$6,72 \times 10^{-13}$	$6,53 \times 10^{-11}$	$6,02 \times 10^{-13}$	$7,13 \times 10^{-11}$	$1,25 \times 10^{-12}$
65	$5,69 \times 10^{-11}$	$2,49 \times 10^{-13}$	$7,24 \times 10^{-11}$	$8,56 \times 10^{-13}$	$8,46 \times 10^{-11}$	$1,05 \times 10^{-12}$	$9,25 \times 10^{-11}$	$1,65 \times 10^{-12}$
75	$7,38 \times 10^{-11}$	$3,11 \times 10^{-13}$	$9,56 \times 10^{-11}$	$8,14 \times 10^{-13}$	$1,22 \times 10^{-10}$	$6,53 \times 10^{-13}$	$1,14 \times 10^{-10}$	$6,26 \times 10^{-13}$
85	$9,49 \times 10^{-11}$	$9,65 \times 10^{-13}$	$1,36 \times 10^{-10}$	$6,53 \times 10^{-13}$	$1,64 \times 10^{-10}$	$7,97 \times 10^{-13}$	$1,63 \times 10^{-10}$	$9,69 \times 10^{-13}$
95	$1,90 \times 10^{-10}$	$1,08 \times 10^{-12}$	$1,96 \times 10^{-10}$	$1,20 \times 10^{-12}$	$2,12 \times 10^{-10}$	$1,55 \times 10^{-12}$	$2,04 \times 10^{-10}$	$1,32 \times 10^{-12}$

Tabela 4.8 - Valores de Capacitância × Umidade Relativa, para elementos sensores de ZrO₂-TiO₂, sinterizados em 1100 °C.

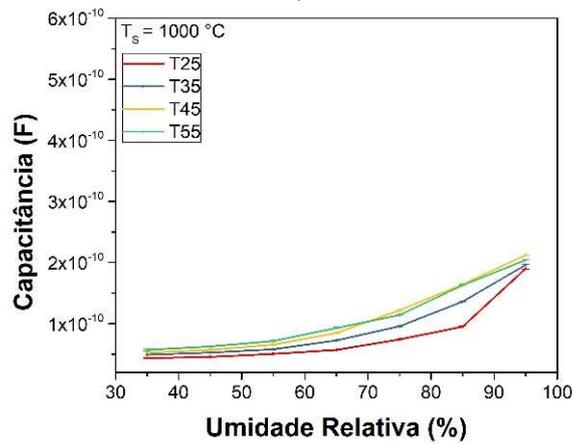
UR (%)	Capacitância (F)							
	25 (°C)	Desvio Padrão	35 (°C)	Desvio Padrão	45 (°C)	Desvio Padrão	55 (°C)	Desvio Padrão
35	$3,81 \times 10^{-11}$	$5,50 \times 10^{-14}$	$4,12 \times 10^{-11}$	$3,82 \times 10^{-14}$	$4,25 \times 10^{-11}$	$5,28 \times 10^{-14}$	$4,19 \times 10^{-11}$	$6,84 \times 10^{-14}$
45	$4,07 \times 10^{-11}$	$7,07 \times 10^{-14}$	$4,73 \times 10^{-11}$	$4,71 \times 10^{-14}$	$4,99 \times 10^{-11}$	$8,33 \times 10^{-14}$	$4,86 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-13}$
55	$4,57 \times 10^{-11}$	$8,62 \times 10^{-14}$	$5,92 \times 10^{-11}$	$1,71 \times 10^{-13}$	$5,98 \times 10^{-11}$	$9,66 \times 10^{-14}$	$5,53 \times 10^{-11}$	$1,15 \times 10^{-13}$
65	$6,65 \times 10^{-11}$	$1,66 \times 10^{-13}$	$8,30 \times 10^{-11}$	$6,59 \times 10^{-13}$	$7,96 \times 10^{-11}$	$3,15 \times 10^{-13}$	$6,79 \times 10^{-11}$	$1,84 \times 10^{-13}$
75	$9,30 \times 10^{-11}$	$5,58 \times 10^{-13}$	$1,19 \times 10^{-10}$	$9,30 \times 10^{-13}$	$1,16 \times 10^{-10}$	$4,56 \times 10^{-13}$	$9,36 \times 10^{-11}$	$6,74 \times 10^{-13}$
85	$1,49 \times 10^{-10}$	$1,78 \times 10^{-12}$	$2,08 \times 10^{-10}$	$1,85 \times 10^{-12}$	$1,76 \times 10^{-10}$	$7,46 \times 10^{-13}$	$1,35 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-12}$
95	$2,42 \times 10^{-10}$	$1,82 \times 10^{-12}$	$2,64 \times 10^{-10}$	$1,43 \times 10^{-12}$	$2,33 \times 10^{-10}$	$1,70 \times 10^{-12}$	$2,81 \times 10^{-10}$	$5,26 \times 10^{-13}$

Os comportamentos das curvas de capacitância em função da umidade relativa (UR) com a variação da temperatura para os valores médios dos elementos sensores cerâmicos são mostrados na Figura 4.20.

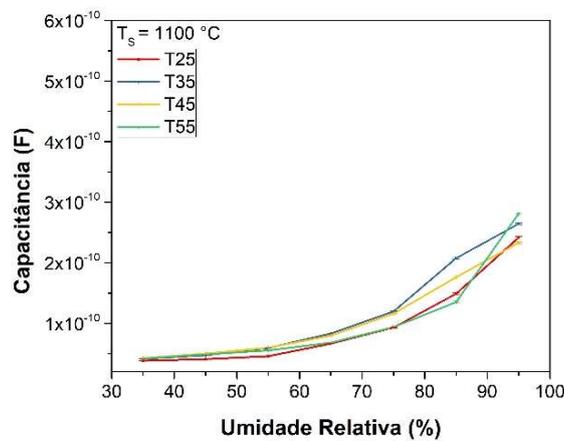
Figura 4.20 - Curvas de Capacitância × Umidade Relativa, para elementos sensores de ZrO_2-TiO_2 , sinterizados em: a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1100 °C.



a)



b)



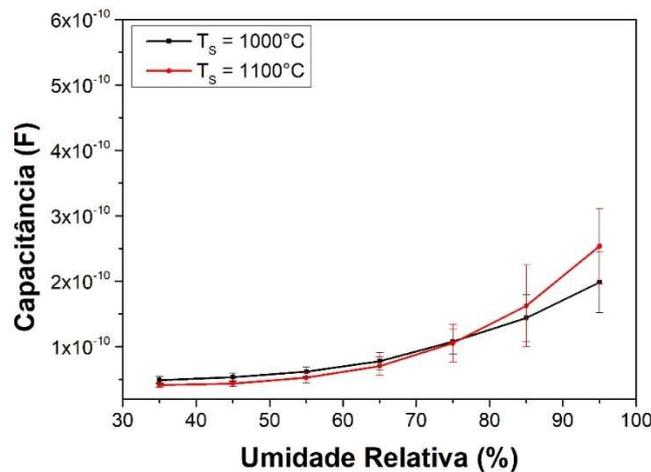
c)

Fonte: Produção da Autora.

A curva da Figura 4.20a apresentou um comportamento discrepante para o sensor sinterizado em 900 °C, para UR de 35 % na temperatura de 35 °C. Tal fato não pode ser explicado com base na literatura, ficando a sugestão para estudos em trabalhos futuros. No entanto, este elemento sensor apresentou a maior variação dos valores de capacitância em função da umidade relativa.

As curvas das Figuras 4.20b e 4.20c por serem muito próximas geraram a necessidade de uma nova análise do comportamento, fazendo-se necessário obter a média das quatro temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) juntamente com seus respectivos desvios padrões para os elementos sensores sinterizados em 1000 °C e em 1100 °C (Figura 4.21). O resultado para estes elementos sensores indicam que a capacitância varia muito pouco com a temperatura ambiente, na faixa de umidade relativa investigada (35 a 95 %). Serão necessários estudos futuros em cerâmicas com tamanhos de poros diferentes para tentar identificar este tipo de comportamento.

Figura 4.21 - Curvas de capacitância × umidade relativa dos valores médios das quatro temperaturas (25 °C, 35 °C, 35 °C, 45 °C), para elementos sensores de ZrO₂-TiO₂, sinterizados em 1000 °C e 1100 °C.



Fonte: Produção da Autora.

Todos os elementos sensores apresentaram muito pequena variação da capacitância em umidades relativas menores que 65 %. Este resultado indica que estes sensores são indicados para ambientes com UR maiores que este valor de umidade relativa ambiente, como florestas tropicais.

Como para todo sensor é fundamental conhecer, não apenas sua faixa de operação, mas também o desvio padrão experimental deste, a Tabela 4.9 apresenta os valores obtidos para as três diferentes temperaturas de sinterização e seu comportamento em função da umidade relativa do ar para as quatro temperaturas de estudo é apresentado na Figura 4.22. O maior valor de desvio padrão percentual encontrado é apresentado para umidade de 45 % na temperatura de 35 % dos elementos sensores sinterizados a 900 °C, uma possível explicação é que a causa do valor discrepante mencionado e mostrado na Figura 4.20 possa ter influenciado o ponto seguinte.

Tabela 4.9 - Valores do desvio percentual dos elementos sensores de ZrO_2-TiO_2 , para as diferentes temperaturas de sinterização.

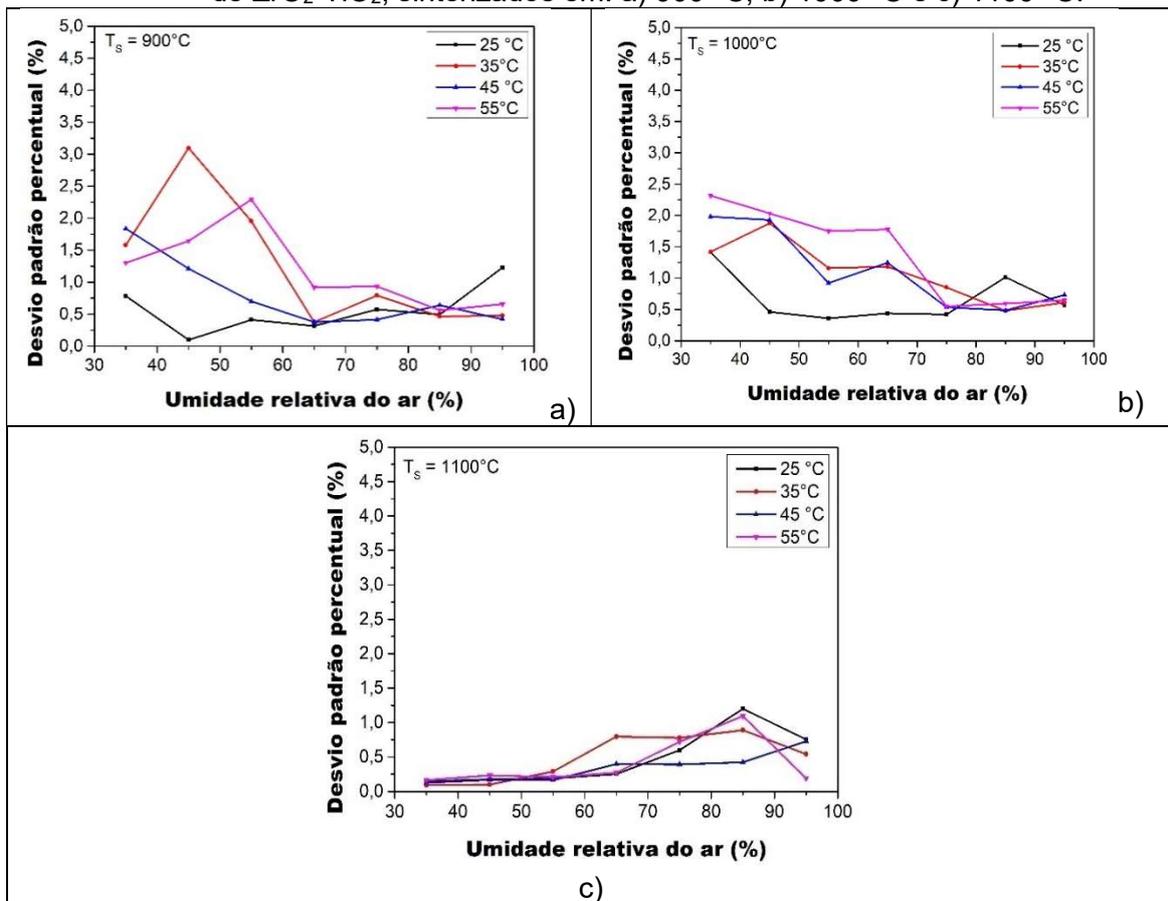
Temperatura de Sinterização	Umidade Relativa (%)	Desvio padrão (%)			
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
T_s = 900 °C	35	0,78	1,58	1,84	1,30
	45	0,10	3,10	1,21	1,64
	55	0,41	1,95	0,70	2,29
	65	0,31	0,38	0,38	0,92
	75	0,58	0,79	0,41	0,94
	85	0,49	0,47	0,64	0,56
	95	1,23	0,48	0,42	0,66
T_s = 1000 °C	35	1,41	1,42	1,98	2,32
	45	0,46	1,88	1,93	2,03
	55	0,36	1,16	0,92	1,75
	65	0,44	1,18	1,25	1,78
	75	0,42	0,85	0,54	0,55
	85	1,02	0,48	0,49	0,59
	95	0,57	0,61	0,73	0,65

(Continua)

Tabela 4.9 - Conclusão.

Temperatura de Sinterização	Umidade Relativa (%)	Desvio padrão (%)			
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Ts = 1100 °C	35	0,14	0,09	0,13	0,16
	45	0,17	0,10	0,17	0,23
	55	0,19	0,29	0,16	0,21
	65	0,25	0,79	0,40	0,27
	75	0,60	0,78	0,39	0,72
	85	1,20	0,89	0,42	1,09
	95	0,75	0,54	0,73	0,19

Figura 4.22 - Comportamentos das curvas de desvio padrão, para elementos sensores de ZrO₂-TiO₂, sinterizados em: a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1100 °C.



Fonte: Produção da Autora.

A análise das curvas mostradas acima juntamente com os valores obtidos na Tabela 4.10 nos permite concluir que os elementos sensores sinterizados em 1100 °C foram o que apresentaram maior estabilidade durante as medições na câmara climática, visto que seu desvio padrão percentual encontra-se 93 % na faixa de 0 a 1 %.

Tabela 4.10 - Percentual por faixa de variação dos valores desvio padrão percentual para as cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.

Desvio padrão	Percentual obtido (%)		
	Ts = 900 °C	Ts = 1000 °C	Ts = 1100 °C
[0,1]	68	54	93
[1,2]	25	39	7
[2,3]	4	7	0
[3,4]	4	0	0

4.3.2 Medições em condições reais

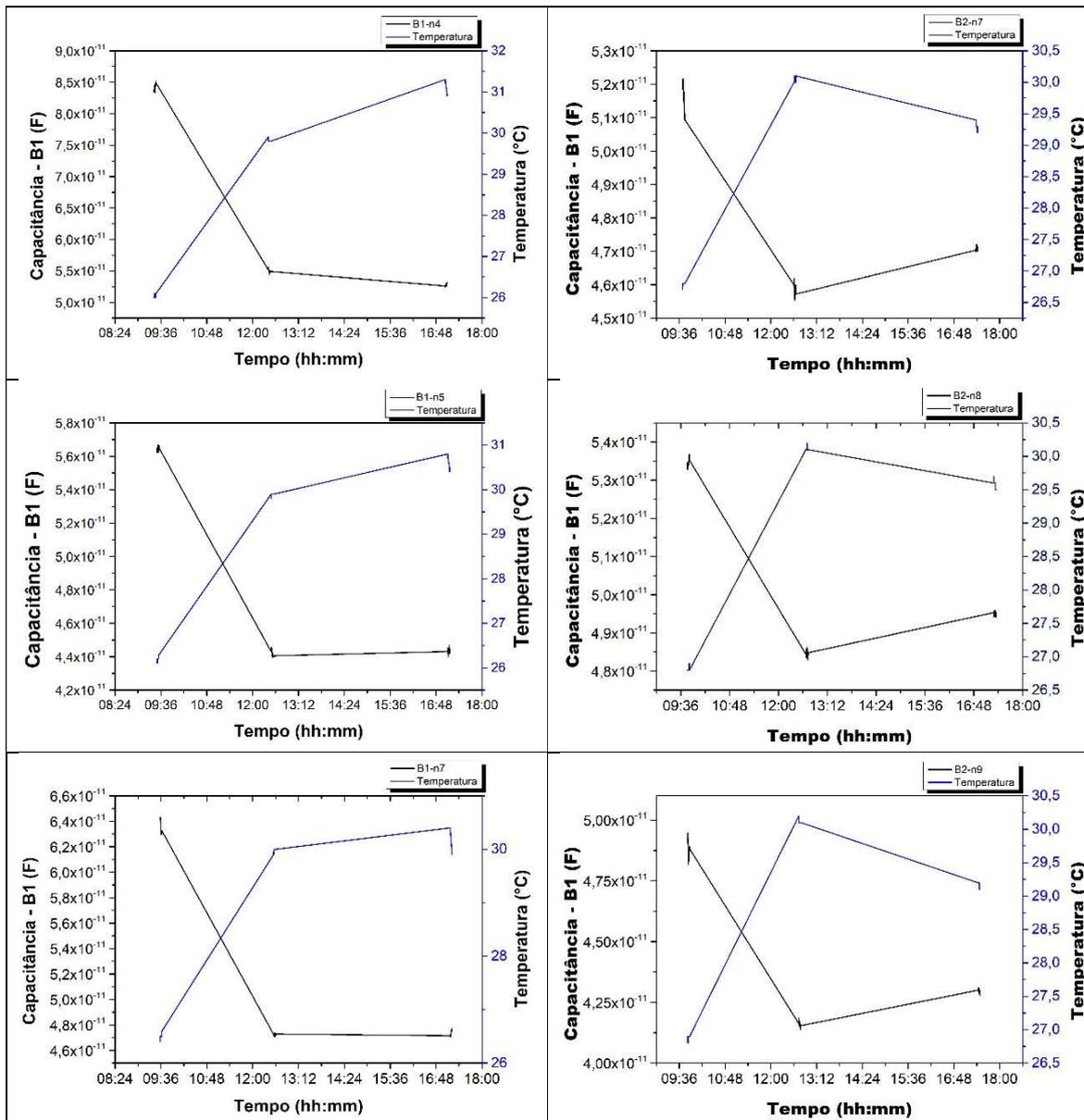
Os valores da Tabela 4.11 referem-se as médias dos três elementos sensores investigados, colocados em ambiente real (externo ao laboratório do TECAMB/LABAS/INPE) obtidos para o elemento sensor cerâmico sinterizado em 900 °C. Os valores de capacitância e de temperatura de cada medição foi utilizado para obtenção da umidade relativa, pelo uso das curvas obtidas em condições controladas (na câmara climática). Os valores de capacitância são as médias de 100 medições realizadas por cada elemento sensor por período nos cinco dias de experimento.

Tabela 4.11 - Valores médios de capacitância medidos pelo sensor cerâmico sinterizado em 900 °C e temperatura medidos por termopar.

			Capacitância (F)	Temperatura (°C)	UR (%)
Dia 1	Início 1 09:25:07	B1	$6,35 \times 10^{-11}$	26,2	59
		B2	$5,16 \times 10^{-11}$	26,8	56
	Início 2 12:24:27	B1	$4,72 \times 10^{-11}$	29,9	36
		B2	$4,58 \times 10^{-11}$	30,1	42
	Início 3 17:02:03	B1	$4,74 \times 10^{-11}$	30,6	34
		B2	$4,71 \times 10^{-11}$	29,3	43
Dia 2	Início 1 08:01:50	B1	$8,48 \times 10^{-11}$	24,1	72
		B2	$7,19 \times 10^{-11}$	23,9	73
	Início 2 15:21:21	B1	$6,31 \times 10^{-11}$	25,8	62
		B2	$5,29 \times 10^{-11}$	25,4	59
	Início 3 17:26:44	B1	$6,42 \times 10^{-11}$	23,9	63
		B2	$5,39 \times 10^{-11}$	23,8	60
Dia 3	Início 1 09:15:07	B1	$6,30 \times 10^{-11}$	23,9	63
		B2	$5,08 \times 10^{-11}$	23,8	58
	Início 2 12:00:04	B1	$5,03 \times 10^{-11}$	27,7	44
		B2	$4,72 \times 10^{-11}$	28,1	62
	Início 3 15:13:09	B1	$5,36 \times 10^{-11}$	29,4	48
		B2	$4,94 \times 10^{-11}$	29,4	46
Dia 4	Início 1 06:03:31	B1	$7,00 \times 10^{-11}$	21	67
		B2	$5,99 \times 10^{-11}$	20,4	72
	Início 2 10:07:21	B1	$5,93 \times 10^{-11}$	24,3	56
		B2	$5,10 \times 10^{-11}$	24,3	56
	Início 3 15:01:11	B1	$5,92 \times 10^{-11}$	25	57
		B2	$5,10 \times 10^{-11}$	25	55
Dia 5	Início 1 08:42:08	B1	$6,66 \times 10^{-11}$	26,3	63
		B2	$5,53 \times 10^{-11}$	26,3	62
	Início 2 12:00:12	B1	$4,71 \times 10^{-11}$	30,4	35
		B2	$4,63 \times 10^{-11}$	31	50
	Início 3 16:13:51	B1	$5,39 \times 10^{-11}$	29,8	48
		B2	$4,92 \times 10^{-11}$	29,6	46

Os valores mostrados na Tabela 4.11 nos permitem concluir que, de forma geral, quando a temperatura do ar aumenta, a capacitância medida pelos elementos sensores cerâmicos diminuem o que pode ser comprovado pela análise das curvas exibidas na Figura 4.23, sendo observado o mesmo comportamento. No primeiro dia de medição a umidade relativa dos elementos investigados variou de 75,5 a 60,1 %.

Figura 4.23 - Valores de capacitância × temperatura, para os 3 elementos sensores de ZrO_2-TiO_2 , sinterizados em 900 e 1000 °C em ambiente real (dia 1).



Fonte: Produção da Autora.

Estes resultados indicam a potencialidade de uso dos elementos sensores de ZrO_2-TiO_2 para o monitoramento da umidade relativa do ar.

5 CONCLUSÕES

As cerâmicas porosas de titânia rútila (TiO_2) e zircônia monoclinica (ZrO_2) apresentaram comportamento esperado com o aumento da temperatura de sinterização, quanto a: i) formação do compósito cerâmica-cerâmica de TiO_2 e ZrO_2 , ii) diminuição dos valores de área superficial específica, iii) eliminação de poros muito pequenos e iv) retração linear.

As imagens obtidas por MEV-FEG das microestruturas das cerâmicas sinterizadas indicam que houve um crescimento dos grãos com o aumento da temperatura de sinterização. As análises da distribuição de Ti e de Zr obtidas por EDX nas cerâmicas sinterizadas indicam a necessidade de melhorar a homogeneidade da mistura dos pós de TiO_2 e ZrO_2 .

Os elementos sensores cerâmicos mostraram-se promissores para a medição de umidade relativa do ar em condições reais e, segundo o estudo feito em ambiente controlado, apresentaram desvios pequenos nos valores. Este resultado indica uma boa confiabilidade nos valores medidos (valores de desvios padrão das medições). Para o aumento desta confiabilidade é necessário o aumento da homogeneidade da mistura de pós de TiO_2 e ZrO_2 , para que todos os elementos sensores possuam as mesmas: composição química e distribuição de tamanhos de poros.

Os elementos sensores das cerâmicas sinterizadas em 1000 e 1100 °C apresentaram pequena variação de capacitância se comparadas com as sinterizadas em 900 °C, segundo as curvas obtidas em ambiente controlado. Este resultado indica que estes elementos sensores são pouco sensíveis a variação da temperatura ambiente na faixa de umidade relativa ambiente de 35 a 65 %. Este resultado indica que são indicados para ambientes com UR maiores que este valor de umidade, apresentando um potencial de aplicações no monitoramento de florestas tropicais.

6 SUGESTÕES PARA INVESTIGAÇÕES FUTURAS

O trabalho mostrou a necessidade de trabalhos futuros relacionados a investigação do comportamento de elementos sensores em função da distribuição de tamanhos de poros das cerâmicas.

Quanto aos testes externos, a sugestão é para que seja construída uma eletrônica para o elemento sensor e que se obtenha um sensor de referência devidamente calibrado para comparação do comportamento do sensor em condições reais.

Quanto a questão do uso do sensor nas plataformas de coleta de dados, sugere-se o estudo e desenvolvimento de uma eletrônica que converta o valor de entrada em um valor característico de leitura da câmara, o que em geral usa-se zero volts correspondendo a zero por cento de umidade e um volt correspondendo a cem por cento de umidade relativa do ar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YAMAGUTI, W.; ORLANDO, V.; PEREIRA, S. P. Sistema brasileiro de coleta de dados ambientais: status e planos futuros. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 14., 2009, Natal, RN. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2009. p. 1633-1640.
- [2] HARTMANN, G. A. A anomalia magnética do Atlântico Sul: causas e efeitos. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 24, n. 3, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo.php>> <www.scielo.br/scielo.php>. Acesso em: 5 abr. 2017.
- [3] OLIVEIRA, R. M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO₂-TiO₂ para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos.** 2010. 210 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2010. Disponível em: <<http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP7W/37D8NTE>>. Acesso em: 5 abr. 2017.
- [4] KURANAGA, C. **Pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas para aplicação como sensores de umidade ambiente.** São José dos Campos: INPE, 1999. 45p. (Relatório de bolsa DTI/CNPq - Supervisores: Maria do Carmo de A. Nono e Marcos Dias da Silva).
- [5] PIRES, M. C. **Estudo de cerâmicas porosas de titânia e zircônia mono e multicamadas para aplicação como sensores de umidade do ar.** 2011. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B7MN6L>>. Acesso em: 5 jun. 2017.
- [6] SILVA, S. A. **Desenvolvimento de elementos sensores do tipo capacitivo composto por filme de cerâmica porosa, com eletrodos integrados, para monitoramento de umidade do ar.** 2015. 116 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto

- Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015.
Disponível em:
<<http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP3W34P/3JT9CQB>>. Acesso em: 5 jun. 2017.
- [7] BLANK, T.A.; EKSPERIANDOVA, L.P., BELIKOV, K.N. Recent trends of ceramic humidity sensors development: a review. **Sensors and Actuators B**, v. 228 p.416-442, 2016. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516300156?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 ago. 2017.
- [8] ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2006. 965 p.
- [9] TRAVERSA, E. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments. **Sensors and Actuators B**, v. 23, p.135-156, 1995.
- [10] FARAHANI, H.; WAGIRAN, R.; HAMIDON, M. N. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. **Sensors**, v. 14, 14, p. 7881-7939, 2014.
- [11] SHACKELFORD, J. F.;DOREMUS, R. H. **Ceramic and glass materials**: structure, properties and processing. New York: Springer, 2008. p.169-176.
- [12] TEIXEIRA, E. B. Análise de dados na pesquisa científica. **Revista Desenvolvimento em Questão**, p. 177-201, 2003.
- [13] VUOLO, J. H. **Fundamentos da teoria de erros**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.
- [14] ALBERTAZZI, A.; SOUZA, A. R. **Fundamentos de metrologia científica e industrial**. Barueri: Manole, 2008.
- [15] CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2.ed. Reading, Massachusetts: Addison Wesley, 1978. 555p. ISBN 0-201-01174-3.

- [16] JCPDS INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Selected powder diffraction data for metals and alloys**. Newton Square, PA: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1978.
- [17] MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais**. Rio de Janeiro: E-papers, 2002. 221p. ISBN 85-87922-54-8.
- [18] ANNUAL AMERICAN STANDARD TEST METHODS. **Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water**. Philadelphia, PA: ASTM, 1988. p.5-7. (ASTM C20-00).
- [19] TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- [20] GARCIA, D. B. **Modelación y estimación de la durabilidad de materiales pétreos poroso frente a La cristalización de Sales**. 2002. Tesis (Doctorado en Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente) - Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, San Vicente del Respeig, Alicante, 2002.

ANEXO A – Identificação dos equipamentos utilizados

Tabela A.1 - Identificação dos equipamentos utilizados nesta dissertação.

Equipamento	Marca	Modelo	Local	Observação
Analisador de área superficial por volumetria de N ₂	Quantachrome	Nova 2200e	LabCat/UNIVA P - SJC	
Balança analítica	BEL	MARK 210 A	LABAS/CTE II/INPE - SJC	Resolução: 0,1mg
Câmara climática (n° de série: 56226083170010)	WEISS TECHNIK	WKL 100/40	LABAS/CTE II/INPE – SJC	Incertezas: T:0,3 a 0,5 K; U: 3 a 5 %
Difratômetro de raios X	PANalytical	Xpert Pro	LABAS/CTE I/INPE – SJC	
Estufa digital (n° de série: 1803.215)	SolidSteel	SSD – 150 L	LABAS/CTE II/INPE – SJC	
Forno com controlador EUROTHERM	Carbolite	HTF 1800 – 18/8	LABAS/CTE II/INPE – SJC	
Microscópio de Varredura de Alta Resolução	TESCAN	MIRA3	LABAS/CTE II/INPE – SJC	
Moinho de força centrífuga (N° de série: 201512006)	Retsch	S100	LABAS/CTE II/INPE – SJC	
Paquímetro digital	ZAAS Precision	0-150 mm Digital Caliper	LABAS/CTE II/INPE – SJC	Incerteza: ±0,02 mm
Peneira	Granutest	100 mesh, 150 µm de abertura de malha	LABAS/CTE II/INPE - SJC	
Placa aquecedora (n° de série: 1806846)	Fisatom	501	LABAS/CTE II/INPE – SJC	
Ponte RLC	Fluke – Philips	PM6304	LABAS/CTE II/INPE – SJC	Incerteza: ± 1 %
Prensa hidráulica (n° de série: 03120003)	Tecnal	TE-098	LABAS/CTE II/INPE – SJC	
Sensor comercial (n° de série: 9058789)	NOVUS	LogBox – RHT-LCD	LABAS/CTE II/INPE – SJC	Incerteza T = 0,2 °C UR = 1,4 a 18 %