



Emanuel Ladeiro de Jesus

Produção e Caracterização de Materiais Cerâmicos para Sensores de Humidade

Março de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELECTROTÉCNICA E DE COMPUTADORES

Produção e Caracterização de Materiais Cerâmicos para Sensores de Humidade

Dissertação submetida para obtenção do Mestrado Integrado em Engenharia
Electrotécnica e de Computadores

Orientador: Prof. Dr. Pedro Manuel Gens Azevedo de Matos Faia

Júri

Presidente: Prof. Dr. Mário Gonçalo Mestre Veríssimo Silveirinha

Vogal: Prof.^a Dr.^a Cristina Maria Gonçalves dos Santos Louro

Emanuel Ladeiro de Jesus

Março de 2013

Resumo

O rápido crescimento na área da automação exige cada vez mais e melhores tecnologias de monitorização de parâmetros ambientais. É portanto necessário desenvolver sistemas sensoriais robustos, que nas demais condições determinem eficazmente que tipo de gases, e em que concentrações, estão presentes num local a monitorizar.

Os materiais cerâmicos do tipo óxidos metálicos são excelentes candidatos para a medição de gases, em particular a humidade, devido as suas propriedades físico-químicas e capacidade de adsorção superficial de moléculas de água, permitindo conceber sensores robustos, versáteis e de menor custo.

Neste estudo, foram produzidos e caracterizados dois tipos de sensores cerâmicos porosos de humidade, ambos compostos por óxido de titânio (TiO_2) e óxido de tungsténio (WO_3), sendo um dopado com óxido de cobre (CuO) e outro com óxido de zinco (ZnO). Este sensores foram denominados de sensor Cu e sensor Zn.

Para tal utilizou-se 48.92% pd de TiO_2 e 51.08% pd de WO_3 correspondendo, respetivamente, a 1.326 e 1.386 gramas, e para os dopantes a massa usada foi de 0.093 e 0.095 gramas relativas ao CuO e ZnO . Obtidas as pastilhas em *verde* por CIP (*Cold Isostatic Pressing*), sinterizaram-se a 700 °C durante duas horas.

Os dois sensores foram caracterizados eletricamente recorrendo a espectroscopia de impedância complexa, para determinar a sua sensibilidade à humidade. Conclui-se que o sensor Zn é mais sensível do que o sensor Cu, pois este ultimo não manifesta qualquer mecanismo interveniente na deteção de humidade. O sensor Zn apresenta excelente sensibilidade entre os 30 e 90 °C principalmente para teores de humidade baixos, entre os 10 e os 40%. Foi também realizado o estudo de modelos elétricos equivalentes para uma melhor compreensão dos processos físicos presentes nos sensores, e conclui-se que os modelos elétricos propostos revelaram-se bastante ajustado para ambos os sensores.

Palavras-chave: Sensores de humidade, Sensores cerâmicos, Espectroscopia de impedância, Circuito elétrico equivalente
pressão isostática a frio

Abstract

The fast growth in the automation area requires better technologies for monitoring environmental parameters. It is therefore necessary, to develop robust sensing systems capable, in the most diverse conditions, of effectively determine what kind of gases, and in what concentrations, are present at a site to monitor.

Metal oxide ceramic materials are excellent candidates for gas measurement sensors, in particular humidity, due to their physical-chemical properties and surface adsorption capacity of the water molecules, allowing the design of robust, versatile and low cost sensor systems.

In this study, two types of porous ceramic humidity sensors were produced and characterized, both composed of titanium oxide (TiO_2) and tungsten oxide (WO_3), one doped with copper oxide (CuO) and the other with zinc oxide (ZnO). These sensors were named Cu sensor and Zn sensor.

To this end, it was used 48.92% wt of TiO_2 and 51.08% wt of WO_3 corresponding, respectively, to 1.326 and 1.386 grams: as for the dopants the used mass was 0.093 grams of CuO and 0.095 grams of ZnO . The *green* samples here obtained by CIP (Cold Isostatic Pressing) and sintered at 700 °C for two hours.

The two sensors were electrically characterized using complex impedance spectroscopy, to determine its sensitivity to humidity. It was concluded that the sensor Zn is more sensitive than the sensor Cu. The Zn sensor exhibits excellent sensitivity between 30 and 90 °C mainly to low humidity contents, between 10 and 40%. It was also performed a study of equivalent electrical models for better understanding of the physical processes present in the sensors, and it was concluded that the proposed electric models proved to be well adjusted for both sensors.

Keywords: Humidity sensors, Ceramic sensors, Impedance spectroscopy, Circuit modeling

Conteúdo

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Siglas e simbologia	x
1 Introdução	1
2 Revisão bibliográfica	3
2.1 Sensores de humidade	3
2.1.1 Introdução	3
2.1.2 Unidades de medida	4
2.1.3 Caracterização dos sensores de humidade	4
2.2 Materiais cerâmicos como sensores de humidade	6
2.2.1 Materiais cerâmicos	6
2.2.2 Estrutura das cerâmicas porosas	6
2.3 Mecanismos de Adsorção	8
2.3.1 Adsorção física	9
2.3.2 Adsorção química	9
2.3.3 Mecanismo de adsorção das moléculas de água	9
2.3.4 Dependência da adsorção com a temperatura	11
2.4 Interação das superfícies dos poros com as moléculas de água	11
2.5 Classificação dos sensores de humidade cerâmicos	12
2.6 Utilização de pares de compostos de materiais cerâmicos	13
3 Materiais e técnicas	15
3.1 Composição dos materiais	15
3.2 Equipamentos utilizados	16
3.3 Processamento das cerâmicas porosas	16
3.3.1 Preparação das substâncias	16
3.3.2 Conformação das amostras	18
3.3.3 Sinterização das amostras	20
4 Resultados e discussão	23
4.1 Material utilizado	23
4.2 Esquema e funcionamento da bancada de testes	24
4.3 Caracterização do sensor Cu	26
4.4 Caracterização do sensor Zn	30

4.5	Análise das caracterizações	34
4.6	Desenvolvimento do modelo elétrico equivalente	36
5	Conclusões e desafios futuros	43
	Bibliografia	45
A	Anexos	49
A.1	Manual de utilizador da aplicação desenvolvida na plataforma LabVIEW . .	49
A.2	Gráficos dos <i>fittings</i> do modelo elétrico equivalente	50

Lista de Figuras

1	Fenómenos físicos de condução e polarização nos sensores cerâmicos e respetivo circuito equivalente.	2
2	Esquema típico de funcionamento de um sensor químico.	3
3	Representação dos diferentes tipos de poros.	7
4	Desenho esquemático da microestrutura típica um sensor cerâmico poroso.	8
5	Etapas do mecanismo de adsorção de moléculas de água.	10
6	Material utilizado na produção de sensores cerâmicos.	17
7	Foto dos compostos químicos depois da homogeneização.	18
8	Varias etapas do processo de conformação.	19
9	Estágios da sinterização de estado sólido.	20
10	Amostras no final do processo de produção.	21
11	Material utilizado na caraterização dos sensores.	24
12	Esquema da bancada de testes	25
13	Interface com o utilizador da aplicação de controlo dos ensaios.	26
14	Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 30 °C.	27
15	Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 40 °C.	27
16	Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 50 °C.	28
17	Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 60 °C.	28
18	Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 70 °C.	29
19	Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 80 °C.	29
20	Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 90 °C.	30
21	Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 30 °C.	31
22	Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 40 °C.	31
23	Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 50 °C.	32
24	Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 60 °C.	32
25	Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 70 °C.	33

26	Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 80 °C.	33
27	Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 90 °C.	34
28	Módulo da impedância do sensor Cu quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 5 a 90%, para as diversas temperaturas de teste, a uma frequência de 4080 Hz.	35
29	Módulo da impedância do sensor Cu quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 5 a 90%, para as diversas temperaturas de teste, a uma frequência de 1.5 MHz.	35
30	Módulo da impedância do sensor Zn quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10 a 90%, para as diversas temperaturas de teste, a uma frequência de 4080 Hz.	36
31	Módulo da impedância do sensor Zn quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10 a 90%, para as diversas temperaturas de teste, a uma frequência de 1.5 MHz.	36
32	Circuitos equivalentes de cada sensor	37
33	Espectro de impedância (Data), e respetivo <i>fitting</i> (Fit), do sensor Cu para uma temperatura de 30 °C e uma HR de 10%.	38
34	Espectro de impedância (Data), e respetivo <i>fitting</i> (Fit), do sensor Cu para uma temperatura de 40 °C e uma HR de 20%.	39
35	Espectro de impedância (Data), e respetivo <i>fitting</i> (Fit), do sensor Cu para uma temperatura de 50 °C e uma HR de 30%.	39
36	Espectro de impedância (Data), e respetivo <i>fitting</i> (Fit), do sensor Zn para uma temperatura de 30 °C e uma HR de 30%.	40
37	Espectro de impedância (Data), e respetivo <i>fitting</i> (Fit), do sensor Zn para uma temperatura de 60 °C e uma HR de 30%.	40
38	Espectro de impedância (Data), e respetivo <i>fitting</i> (Fit), do sensor Zn para uma temperatura de 50 °C e uma HR de 20%.	41
39	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respetivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 10%, do sensor Cu.	51
40	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respetivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 20%, do sensor Cu.	52
41	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respetivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 30%, do sensor Cu.	53
42	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respetivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 40%, do sensor Cu.	54
43	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respetivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 50%, do sensor Cu.	55

44	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 60%, do sensor Cu.	56
45	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 70%, do sensor Cu.	57
46	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 80%, do sensor Cu.	58
47	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 90%, do sensor Cu.	59
48	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 20%, do sensor Zn.	60
49	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 30%, do sensor Zn.	61
50	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 40%, do sensor Zn.	62
51	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 50%, do sensor Zn.	63
52	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 60%, do sensor Zn.	64
53	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 70%, do sensor Zn.	65
54	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 80%, do sensor Zn.	66
55	Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de <i>fitting</i> (Fit), para a HR de 90%, do sensor Zn.	67

Lista de Tabelas

1	Exemplo de materiais utilizados em sensores de humidade com o respetivo princípio de funcionamento e gama de operação.	5
2	Valores dos componentes do circuito elétrico equivalente para o sensor Zn à temperatura de 60 °C.	41

Siglas e simbologia

<i>CPE</i>	Constant Phase Element (Elemento de Fase Constante)
<i>CuO</i>	Óxido de Cobre
<i>D/F</i>	Ponto de Dew/Frost
<i>HR</i>	Humidade Relativa
H^+	Hídron ou catião hidrogénio
H_3O^+	Hidrónio
OH^-	Hidróxilo
<i>ppm</i>	Partes Por Milhão
<i>TiO₂</i>	Óxido de Titânio
<i>WO₃</i>	Óxido de Tungsténio
<i>ZnO</i>	Óxido de Zinco
cm ³	Centímetros cúbicos
cm ³ /min	Centímetros cúbicos por minuto
Hz	Hertz
δ+	Carga parcial positiva
δ-	Carga parcial negativa
C	Capacidade elétrica
CIP	Cold Isostatic Pressing (Pressão Isostática a Frio)
CIP	Cold isostatic pressing
PC	Computador Pessoal
pd	Ponderal
R	Resistência elétrica
Z	Impedância elétrica

1 Introdução

O progresso realizado nas técnicas de processamento de informação e o rápido crescimento de microprocessadores e tecnologias computacionais necessitam de um avanço correspondente no que toca ao desenvolvimento de sensores. Os microprocessadores são intensamente incorporados em sistemas de medição e controlo. Com o aumento da complexidade destes sistemas, o papel dos sensores, como a principal fonte de perceção, aumenta consideravelmente e a sua procura cresce significativamente [1]. Este progresso aliado ao desenvolvimento industrial na área de controlo de processos tem, nas ultimas décadas, impulsionado o aperfeiçoamento da capacidade de medir e controlar variáveis físicas e químicas, como a temperatura, humidade, pressão, posição, etc..., devido, sobretudo, aos grandes avanços tecnológicos na área da engenharia de materiais e eletrónica [2].

Os sensores de gases constituem uma vasta classe de medidores entre os quais se destacam os sensores de humidade pelas suas numerosas e diversificadas aplicações. Estes tipo de sensores são fortemente utilizados em processos de controlo industriais e têm vindo a adquirir uma enorme importância em aplicações domésticas [3,4]. As exigências deste vasto e heterogéneo mercado tem pressionado a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais, como polímeros, cerâmicos e compósitos, com propriedades tais que permitam a produção de sensores com elevada sensibilidade e seletividade, tempos de resposta baixos, boa estabilidade química e térmica, resistência à degradação e baixo preço. Destes materiais, os cerâmicos possuem características que têm permitido a sua implantação no mercado, competindo com outros materiais relativamente aos quais oferecem algumas propriedades vantajosas, nomeadamente uma elevada estabilidade física e química [5].

Os sensores cerâmicos de metais óxidos, quando submetidos a uma determinada mistura de gases, apresentam uma variação na sua impedância devido à reação dos gases com a superfície do sensor [6]. Esta reação, e consequentemente a performance do sensor, é fortemente influenciada pela microestrutura porosa [7].

A espectroscopia de impedância complexa tem sido muito utilizada na caracterização elétrica de cerâmicas [8], e para auxiliar a análise e interpretação dos resultados obtidos, são utilizados modelos elétricos equivalentes que permitem correlacionar os fenómenos físicos de condução e polarização, ocorridos no sensor, com circuitos elétricos mais ou menos complexos [9]. Na Figura 1 apresenta-se uma representação gráfica dos factos descritos anteriormente.

A parte experimental desta dissertação permitiu elaborar um artigo científico intitulado por “*Electrical response to humidity of TiO₂:WO₃ doped sensors investigated by Impedance Spectroscopy*” que será apresentado na *13th International Conference of the European Ceramic Society*, com os seguintes autores, Pedro M. Faia, Emanuel J. Ladeiro e António J. Ferreira. O autor desta dissertação contribuiu com todo o trabalho experimental e os restantes autores foram responsáveis pela redação do artigo.

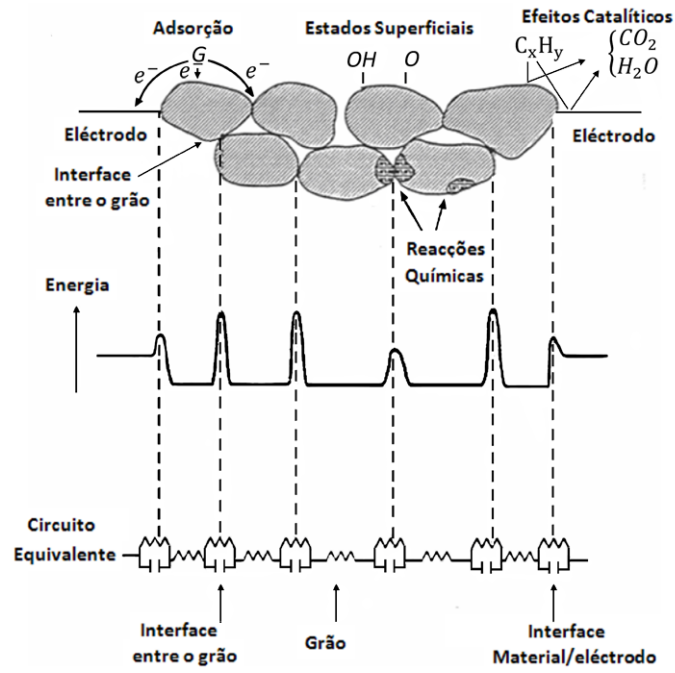


Figura 1: Fenómenos físicos de condução e polarização nos sensores cerâmicos e respetivo circuito equivalente (adaptado de [6]).

2 Revisão bibliográfica

2.1 Sensores de humidade

2.1.1 Introdução

Os sensores, e em particular os de humidade, têm sido, desde os anos 30, amplamente estudados para serem aplicados nas mais diversas áreas, que vão desde a indústria automóvel, têxtil e alimentar, equipamentos médicos e sistemas de climatização, bem como na automação da produção agrícola e na monitorização ambiental [10].

Estes dispositivos convertem propriedades químicas e/ou físicas num sinal elétrico conveniente a ser analisado. São constituídos, no caso de um sensor químico, principalmente, por duas partes: um material sensor (recetor) e um transdutor físico-químico. A função do recetor 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 recetor em sinais elétricos (Figura 2).

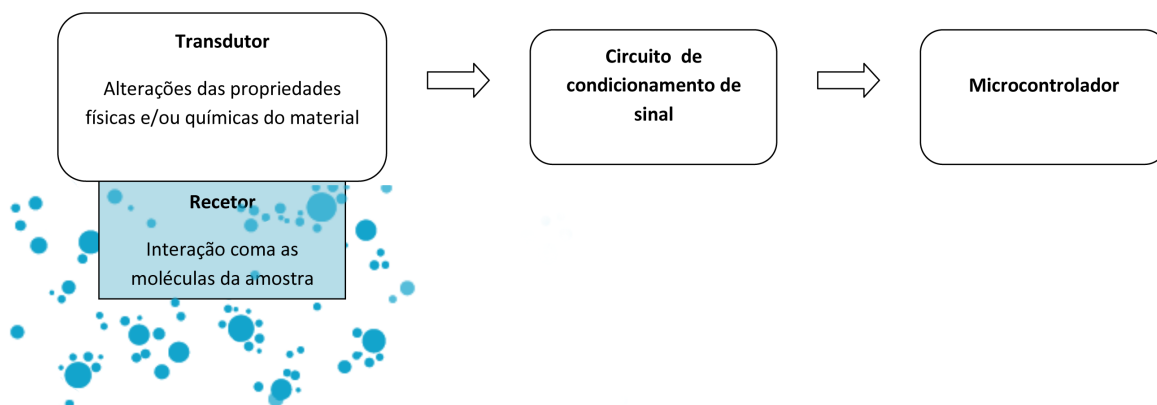


Figura 2: Esquema típico de funcionamento de um sensor químico.

Estes sinais elétricos são posteriormente acondicionados para que seja possível convertê-los em resultados analíticos através de um micro-controlador.

Os sensores de humidade do ar mais utilizados são os capacitivos, seguido pelos resistivos, óticos e acústicos.

Os sensores de humidade que utilizam a variação da capacidade elétrica como tipo de deteção são, geralmente, em formato de *sandwich* (placa condutora + material dielétrico + placa condutora), e a capacitância aumenta devido à diferença entre a constante dielétrica do material, utilizado como elemento sensor, e a da água. Quanto maior a quantidade de água entre as duas placas condutoras, ou seja, quanto maior o mecanismo absorção/adsorção da água na microestrutura do sensor, maior a capacitância.

Os sensores de humidade resistivos são constituídos por um filme higroscópico (capacidade de absorção de água), aderente à superfície externa dos mesmos, cuja resistência varia com a humidade. A mudança incremental na impedância é tipicamente uma função exponencial inversa da humidade.

Os sensores óticos são menos comuns que os anteriores, e o seu princípio de funcionamento é conhecido como método do espelho de condensação, que mede a humidade alterando o coeficiente de reflexão do espelho à medida que o vapor de água se condensa na sua superfície.

Os sensores acústicos de humidade do ar funcionam da seguinte maneira: aplica-se um campo elétrico num dos elétrodos, que induz uma deformação mecânica no substrato piezoelétrico. Essa deformação gera uma onda acústica (ou elástica), conhecida como onda SAW (*Surface Acoustic Wave*) ou onda *Rayleigh*, entre os transdutores interdigitais, ou *Interdigital Transducer* (IDT's). Portanto, à medida que as moléculas de água se depositam no filme absorvente, ocorre uma perturbação na velocidade de propagação acústica entre os IDT's, quantificando, dessa forma, a humidade relativa do ar de forma indireta [11].

2.1.2 Unidades de medida

A medição da humidade determina a quantidade de vapor de água presente num gás, como ar ou um gás puro como nitrogénio ou árgon. Algumas definições foram criadas para expressar a humidade quantitativamente, entre elas, as mais comuns para medir a humidade são: a Humidade Relativa (*HR*), o ponto de Dew/Frost (*D/F*) e Partes Por Milhão (*ppm*). A HR é expressa em percentagem e exprime a relação entre a pressão parcial do vapor de água presente num gás e a pressão de vapor saturado do gás a uma determinada temperatura. Por depender da temperatura, a HR é uma unidade de medida relativa. O ponto de Dew é a temperatura, acima de 0 °C na qual o vapor de água presente num gás condensa para a forma líquida. O ponto de Frost é a temperatura, abaixo de 0 °C na qual o vapor de água condensa para gelo. O D/F é função da pressão do gás mas é independente da temperatura e, por isso é definido como uma medida absoluta da humidade. A grandeza ppm representa o conteúdo de vapor de água por fração de volume, sendo uma medida absoluta. A maioria dos sensores de humidade são sensores de HR [12].

2.1.3 Caracterização dos sensores de humidade

O sensor de humidade tem de cumprir diversos requisitos para satisfazer uma vasta gama de aplicações, de entre os quais podemos salientar os seguintes: sensibilidade em uma ampla gama de HR, resposta rápida à variação da HR, boa reprodutibilidade do sinal elétrico, boas propriedades mecânicas e durabilidade, resistência a contaminantes, dependência com a temperatura previsível ou insignificante, possibilidade de mascarar funções indesejadas, estrutura simples e baixo custo.

Para cumprir estes requisitos, a maioria dos sensores de humidade são projetados para detetar a humidade através de mudanças nas propriedades físicas ou químicas dos materiais, utilizando eletrólitos sólidos, polímeros orgânicos, semicondutores ou cerâmicas porosas como materiais sensitivos [4, 13]. Todos estes tipos de sensores apresentam vantagens e limitações. Por exemplo, os sensores de materiais eletrólitos e polímeros apenas podem ser aplicados em faixas restritas de temperatura e humidade relativa, para evitar que o material não se desagregue fisicamente, comprometendo assim a sua sensibilidade à humidade [14]. Nos

sensores cerâmicos, as limitações estão relacionadas com o controlo da distribuição do tamanho dos poros e com a regeneração periódica dos mesmos, mas, em contrapartida, estes suportam maiores faixas de temperatura e de humidade relativa sem que ocorra desagregação da sua estrutura [13, 15]. Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de sensores de humidade constituídos por estes tipos de materiais.

Tabela 1: Exemplo de materiais utilizados em sensores de humidade com o respetivo princípio de funcionamento e gama de operação (adaptado de [13]).

Materiais	Elemento Sensor	Princípio de funcionamento	Gama de operação e Temperatura
Eletrólitos	$LiCl$ + aglutinante orgânico $LiCl$ + fibra botânica	Alteração da condutividade iónica do $LiCl$	20-90 % HR 0 a 60 °C
Polímeros	Resina higroscópico + Carbono	Alteração da condutividade dependendo da variação da distancia da partícula de Carbono	20-90 % HR -30 a 40 °C
	Polímero condutor	Alteração da condutividade do polímero por adsorção de água	30-90 % HR 0 a 50 °C
	Polímero hidrófilo	Alteração da capacidade do polímero por adsorção de água	0-100 % HR -40 a 80 °C
	Filme de polímero orgânico	Alteração da tensão devido à variação de capacidade do filme de polímero por adsorção de água	10-100 % HR 0 a 150 °C
Cerâmicos	$MgCr_2O_4 - TiO_2$ $TiO_2 - V_2O_5$ SiO_2 + Óxido Metálico $\alpha Fe_2O_3 - 2\% Si$	Alteração da condutividade por adsorção física de água na superfície da cerâmica porosa	0-100 % HR 0 a 150 °C
	Óxido tipo Perovskite $ZrO_2 - MgO$	Alteração da condutividade por adsorção química de água no óxido semiconductor	10^2 - 10^5 PPM 300 a 600 °C
	Filmes finos de Al_2O_3	Alteração da condutividade por adsorção física de água nos poros do filme	1-2000 PPM 25 °C

A existência de diversos parâmetros para expressar a presença da humidade, ou melhor, de princípios de deteção utilizados pelos sensores, hoje em dia, devem-se ao facto de ser muito difícil achar um material inerte às moléculas de água. Os diversos materiais utilizados como elemento sensor, quando interagem com a humidade, alteram fatores físicos e químicos da sua composição ou do meio. As moléculas de água, por exemplo, são capazes de modificar:

- o comprimento das cadeias poliméricas dos materiais orgânicos;
- a condutividade e a massa de materiais higroscópicos e absorventes químicos;

- a capacidade elétrica e a impedância dos materiais dielétricos;
- a cor de produtos químicos e a condutividade térmica de gases, líquidos e sólidos.

A água, tem ainda, a capacidade de absorver radiação infravermelho e radiação ultravioleta [11].

2.2 Materiais cerâmicos como sensores de humidade

A seleção do material apropriado para ser utilizado como sensor de humidade é difícil. Esta seleção deve ser baseada em materiais que apresentam boa sensibilidade em toda a gama de humidade relativa e de temperatura, com propriedades que sejam estáveis ao longo do tempo e durante os ciclos térmicos, especialmente quando estes são sujeitos a ambientes agressivos ou a produtos químicos específicos [16]. Neste sentido, os materiais cerâmicos, em particular os óxidos metálicos, têm mostrado vantagens do ponto de vista de sua resistência mecânica, resistência ao ataque químico e estabilidade física e química em ambientes hostis [17].

2.2.1 Materiais cerâmicos

O interesse em materiais cerâmicos porosos vem aumentando significativamente, devido à sua ampla aplicação, principalmente como membranas, filtros ambientais, isolantes térmicos, suporte de catalisadores, materiais estruturais leves, materiais biocerâmicos, absorvedores acústicos, bioreatores e sensores [18].

Os materiais cerâmicos têm composições químicas muito variadas, que vão desde compostos simples até a misturas de várias estruturas cristalinas complexas ligadas entre si [19]. O processamento e a microestrutura dos materiais cerâmicos são fatores importantes para a escolha destes materiais como elemento sensor. As etapas do processamento cerâmico, como a morfologia dos pós precursores, a conformação e os ciclos de tratamentos térmicos, afetam diretamente as suas propriedades físicas, sendo que a correlação entre estas propriedades e a estrutura do corpo cerâmico é de extrema importância na escolha da aplicação do sensor. Com a mudança destas propriedades, muitas características podem ser melhoradas e propriedades desconhecidas podem ser descobertas [3]. As propriedades podem também ser aprimoradas através da adição de dopantes na composição do material cerâmico.

As cerâmicas apresentam outras vantagens em relação aos demais materiais: as matérias-primas, como sais e óxidos, em geral, possuem um baixo custo e são de fácil acesso, o processamento é simples, e na maioria dos casos, o seu processamento não exige equipamentos sofisticados nem condições ambientais rigorosas [1].

2.2.2 Estrutura das cerâmicas porosas

As cerâmicas porosas possuem uma estrutura única, consistindo de grãos, contornos de grãos, superfícies e poros, cujo controlo permite a obtenção de microestruturas adequadas

para serem utilizadas como sensores de humidade [20]. As características desejadas na microestrutura das cerâmicas porosas podem ser alcançadas através do controlo de alguns parâmetros durante o processamento do material, tais como pressão, temperatura e tempo de sinterização. Contudo, devem ser tomados cuidados especiais no processamento de cerâmicas porosas, visto que os diferentes tipos de poros influenciam as propriedades dos corpos cerâmicos obtidos. A sensibilidade à humidade depende principalmente da microestrutura, ou seja, da distribuição do tamanho dos poros e da área de superfície de cerâmica [13].

Os poros podem ser classificados como: abertos, quando estes estão em contacto com a superfície da amostra cerâmica, ou fechados, quando estes não estão ligados à superfície da peça cerâmica. Somente os poros abertos estão em contacto físico com os gases externos à cerâmica. Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica e eléctrica [21].

Na Figura 3, são representados os diversos tipos de poros abertos (b, c, d, e, f, g) e poros fechados (a), que podem existir numa amostra de cerâmica porosa. Os poros podem também ser interconectados (e). Outra forma de classificar os poros é com base na sua forma: gargalo de garrafa (b), cilíndricos (c), afunilados (d) e irregulares (f). A rugosidade da superfície (g), também pode ser considerada como porosidade, uma vez que, assim como os poros abertos, apresenta a função de aumentar a área superficial exposta. Como grande parte da interação da água com o sensor ocorre na superfície da cerâmica, quanto maior esta superfície maior será a quantidade de interações.

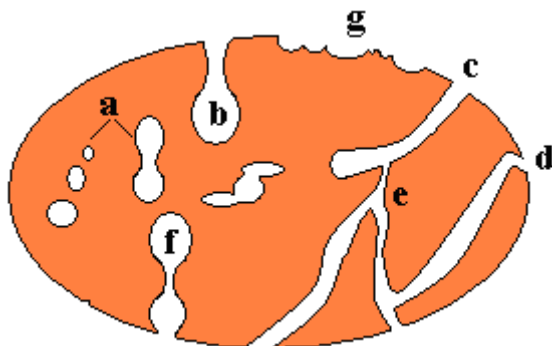


Figura 3: Representação dos diferentes tipos de poros (adaptado de [11]).

Algumas aplicações das cerâmicas porosas exigem uma microestrutura densa, com o mínimo de porosidade possível, especialmente quando se trata de propriedades estruturais e eléctricas. No entanto, num número crescente de aplicações, entre eles os sensores de humidade e de gases, a porosidade não é um requisito apenas desejável, mas sim uma propriedade essencial para tais aplicações [3, 22]. É importante contudo realçar o facto de que uma alta porosidade e largo tamanho dos poros não são sinónimos de alta sensibilidade. Para cada tipo de cerâmica e influência externa, existe um intervalo ótimo para estes parâmetros. Com os sensores de humidade em particular, a alta porosidade leva-nos a uma alta resistência numa atmosfera seca e a medição em humidade baixa é praticamente impossível.

A Figura 4 mostra um desenho esquemático onde se representam as características típicas

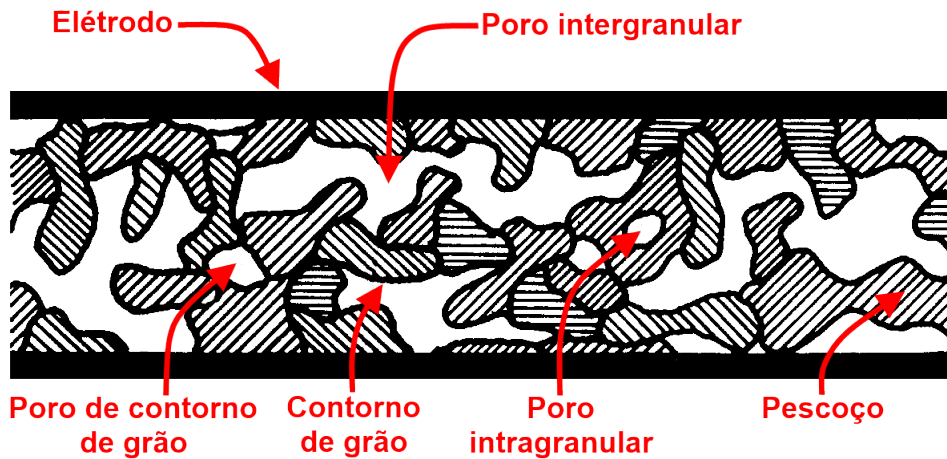


Figura 4: Desenho esquemático da microestrutura típica um sensor cerâmico poroso (adaptado de [13]).

de um sensor cerâmico poroso. Este é composta por contornos de grão formados no processo de sinterização, pescoços entre os grãos, poros intergranulares, poros intragranulares, abertos ou fechados, dentro da estrutura de cada grão e poros formados por contornos de grão. Os poros intragranulares abertos e os intergranulares desempenham um papel importante na medição da humidade, devido a condensação da água em poros com diferentes raios em função da humidade relativa presente.

A quantidade de água condensada depende da quantidade de poros, da sua distribuição e do tamanho. Estudos anteriores [13] mostram que os melhores resultados são obtidos com tamanhos de poros entre 20 e 500 nanómetros, e que muitos fatores, como o tempo de resposta, por exemplo, são influenciados pela microestrutura do sensor.

Uma outra característica típica das cerâmicas porosas é a superfície específica, sendo esta representada pela razão entre a superfície total da cerâmica e a sua massa. A superfície específica das cerâmicas desempenha um papel importante nos sensores de gás e humidade, devido, sobretudo, ao funcionamento do sensor se encontrar diretamente relacionado com os processos que têm lugar à superfície do material cerâmico, sendo que uma grande superfície específica garante uma maior eficácia na interação atmosférica e uma maior sensibilidade dentro de certos limites [1].

2.3 Mecanismos de Adsorção

Quando uma superfície é exposta a um gás, as moléculas deste gás irão interagir com esta. Esta interação consiste na adsorção do gás, que é um processo extremamente importante, sendo o primeiro passo de uma reação química à superfície. A molécula presente no gás cobre a superfície em questão, até que esta se torne passiva em relação ao gás. Esta saturação em relação à superfície varia de sistema para sistema, e é determinada pelas interações de atração e repulsão entre as moléculas vizinhas. Algumas moléculas permanecem intactas durante a adsorção, enquanto que outras se dissociam quando adsorvidas. Estes

comportamentos são função da temperatura e da composição da superfície. Os fatores que controlam o comportamento do processo de adsorção dependem de complexas interações entre os adsorvatos e os substratos, e também, entre as moléculas de adsorvatos entre si [23].

2.3.1 Adsorção física

A adsorção física é um processo onde a estrutura eletrónica do sistema é levemente perturbada pelas interações adsorvato-substrato e as espécies adsorvidas fisicamente são presas à superfície por fracas ligações químicas (forças de Van der Waals). Esta força de atração torna-se fraca devido às flutuações nas cargas da superfície e das moléculas adsorvidas, e acarretam numa distância relativamente grande entre as moléculas adsorvidas fisicamente e a superfície [23].

2.3.2 Adsorção química

A adsorção química ocorre quando o potencial de atração entre as moléculas e a superfície é alto e durante a adsorção uma forte ligação química é formada entre adsorvato-substrato, resultando na alteração do estado eletrónico de ambos. Estas ligações podem ser do tipo iónico, com transferência de cargas ou, do tipo covalente, envolvendo partilha de eletrões.

Quando uma molécula se adsorve sobre uma superfície, ela pode permanecer intacta ou dissociar-se. Uma adsorção química, em que ocorre dissociação, é comum para muitos tipos de moléculas, porém, quando desorvidas elas recombinaem-se entre si, ou, por vezes, apenas uma parte é desorvida enquanto a outra permanece ligada a superfície [23].

2.3.3 Mecanismo de adsorção das moléculas de água

A sensibilidade à humidade presente no ar pelos sensores cerâmicos é caracterizada pela mudança das propriedades elétricas das cerâmicas devido à adsorção das moléculas de água à superfície. Os elementos sensores cerâmicos de humidade, quando expostos a ambientes húmidos, permitem que as moléculas de água passem livremente através da sua microestrutura porosa, por ação capilar, interagindo quimicamente com os grãos e contornos de grãos e, posteriormente, fisicamente, levando à condensação capilar nos poros entre as superfícies dos grãos [3].

A adsorção das moléculas de água à superfícies dos óxidos metálicos começa com a atração eletrostática dos átomos de oxigénio das moléculas de água por parte dos átomos metálicos da superfície, devido ao momento dipolar do oxigénio, com carga parcial negativa (δ^-), e das forças não balanceadas da superfície do sólido, com carga parcial positiva (δ^+). A carga parcial negativa do átomo de oxigénio da água é atraída pelo metal da superfície do sólido e as cargas parciais positivas dos átomos de hidrogénio da molécula de água são repelidas. Verifica-se, por isso, (Figura 5a) que as moléculas de água se aglomeram em redor do átomo metálico.[16].

Na etapa seguinte, as moléculas de água são adsorvidas quimicamente nos sítios disponíveis da superfície do óxido metálico, através de ligações covalentes que se estabelecem entre o

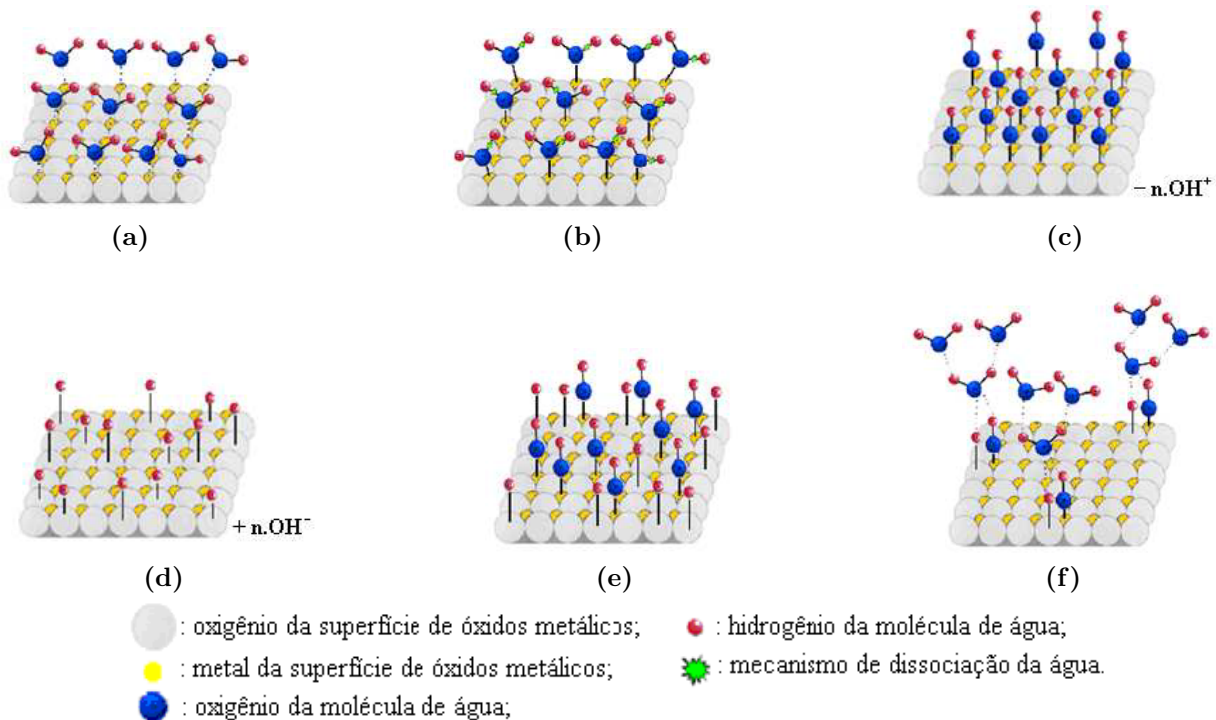


Figura 5: Etapas do mecanismo de adsorção de moléculas de água (adaptado de [11]).

oxigênio da água e o metal da superfície cerâmica (Figura 5b). Neste caso, as moléculas de água comportam-se como uma base de Lewis (substância molecular ou iônica que pode ceder um par de elétrons), pois doam um par de elétrons para a superfície de óxidos metálicos, e esta, por sua vez, comporta-se como um ácido de Lewis (substância que pode aceitar um par de elétrons), recebendo o par de elétrons [24]. No momento em que ocorre a ligação covalente entre o oxigênio e o metal, a ligação dos átomos de oxigênio e hidrogênio da molécula de água é rompida, a fim de recuperar um elétron, já que na formação da ligação entre os átomos do metal e o oxigênio, este último cede um elétron, adquirindo assim uma carga positiva. Através deste mecanismo dissociativo, formam-se dois íons de hidróxido (OH^-) e um próton (H^+) por cada molécula de água, sendo que o grupo hidróxido se adsorve sobre os metais presentes na camada superficial dos grãos (Figura 5c), que possuem alta densidade de carga local e um campo eletrostático forte. O próton (H^+) reage com o oxigênio da superfície de óxidos metálicos adjacente, para formar um segundo grupo de hidróxido (Figura 5d). A camada adsorvida quimicamente, uma vez formada (Figura 5e), não é mais afetada pela exposição à humidade. Quando é formada a camada de hidróxido, adsorvida quimicamente, as camadas subsequentes de moléculas de água são fisicamente adsorvidas sobre ela, através de ligações de hidrogênio (o hidrogênio serve como "elo" entre os átomos com os quais interage).

A água adsorvida fisicamente, facilmente se dissocia para formar um hidrônio (H_3O^+), devido aos altos campos eletrostáticos na camada adsorvida quimicamente. A primeira camada de moléculas de água adsorvida fisicamente é caracterizada pela dupla ligação de hidrogênio de uma molécula de água simples. A mono-camada adsorvida fisicamente muda para multi-camada à medida que a quantidade de água absorvida pela microestrutura porosa

do elemento sensor aumenta. As moléculas de água nas camadas sucessivas encontram-se fracamente ligadas e apresentam comportamento similar ao de um líquido (Figura 5f). Por essa razão, as moléculas de água ligadas isoladamente são capazes de formar dipolos e reorientar-se, livremente, sob um campo elétrico aplicado externamente, resultando numa variação da constante dielétrica [16].

2.3.4 Dependência da adsorção com a temperatura

A adsorção física de moléculas de água pela superfície dos sensores cerâmicos verifica-se para temperaturas inferiores a 100 °C. Para temperaturas maiores que 100 °C, a adsorção química de moléculas de água torna-se dominante [3]. Sendo assim, a relação entre a adsorção e a temperatura torna-se importante porque a resposta de um sensor cerâmico depende da quantidade de moléculas adsorvidas. Com o aumento da temperatura a probabilidade das moléculas se encontrarem separadas da superfície aumenta, ou seja, a capacidade de adsorção, a uma pressão constante, diminui. A quantidade de vapor adsorvido, a uma HR fixa, aumenta com o aumento da temperatura. Resultados experimentais demonstram que a resistência de sensores de humidade, a uma humidade relativa constante, diminui com o aumento da temperatura [1].

2.4 Interação das superfícies dos poros com as moléculas de água

As cerâmicas de óxidos metálicos devem possuir a maior área superficial possível para permitir a adsorção química e física das moléculas de água, com eficiência, as quais serão responsáveis pela condutividade elétrica à superfície do elemento sensor de humidade. O aumento desta área superficial é obtido pelo aumento da quantidade de poros, que devem estar conectados entre si e com a superfície da cerâmica. Para que ocorra maior sensibilidade dos sensores cerâmicos com relação às moléculas de água, é necessário a máxima ocupação dos sítios ativos das paredes dos poros do elemento sensor pela água, ou seja, as forças de adesão têm de ser maiores que as forças de coesão. Desta forma, a presença de poros abertos e/ou interconectados facilita a adsorção das moléculas de água, existentes em ambientes húmidos, para dentro da microestrutura do elemento sensor cerâmico e, conseqüentemente, favorecem as adsorções química e física na sua parede causadas não só pelas fortes interações entre as moléculas polares da água como também devido ao desequilíbrio das cargas existentes na superfície dos poros dos óxidos metálicos. Portanto, a quantidade de água condensada depende dos tamanhos de poros disponíveis e da sua distribuição. É possível estimar o raio do poro, em que a condensação capilar ocorre, a temperaturas diferentes pela Equação de Kelvin:

$$r_k = \frac{2\gamma M}{\rho R T \ln(\rho_s/\rho_v)} \quad (1)$$

na qual,

- r_k = raio de Kelvin;

- γ = tensão superficial;
- M = peso molecular da água;
- ρ = densidade;
- R = constante dos gases;
- T = temperatura;
- ρ_s = pressão do vapor de água em saturação;
- ρ_v = pressão do vapor de água.

A condensação da água ocorre em todos os poros com valores de raio até r_k , em dadas temperaturas e pressões de vapor de água. Quanto menor o valor de r_k , ou quanto mais baixa a temperatura, mais facilmente ocorre à condensação à superfície do sólido [11].

2.5 Classificação dos sensores de humidade cerâmicos

Os sensores de humidade cerâmicos podem ser classificados de acordo com diferentes aspectos: as propriedades elétricas mensuráveis, o mecanismo de condução elétrica, as propriedades elétricas da cerâmica, etc.

Em termos de medições elétricas podemos ter sensores resistivos, capacitivos e de corrente. Na generalidade, a resposta elétrica de um sensor cerâmico pode ser difícil de obter, por isso esta tende a ser simplificada, sendo representada por um circuito equivalente formado por uma resistência (R) e um condensador (C) ligados em paralelo. Neste caso a impedância (Z) do sensor, a uma determinada frequência (ω), é dada por:

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (2)$$

A partir da constante de tempo do sensor ($\tau = RC$) podemos determinar se o sensor é resistivo ou capacitivo. Caso $\frac{1}{R} \geq \omega C$ a condutância elétrica prevalece e o sensor é resistivo, caso contrário, ou seja $\frac{1}{R} \leq \omega C$, a susceptância domina e o sensor é capacitivo [1].

As cerâmicas porosas são maioritariamente utilizadas como sensores resistivos, e a sua aptidão para a deteção de humidade fundamenta-se na variação da sua impedância, sendo frequentemente classificados de acordo com o mecanismo de condução responsável pela resposta elétrica que apresentam, isto é, mecanismo iónico ou mecanismo eletrónico [16, 25]. Na base dos mecanismos envolvidos na deteção de humidade estão dois importantes processos: a adsorção química e a adsorção física da água. A conjugação destes fenómenos com as características intrínsecas ao próprio material cerâmico, condiciona e determina o processo de transporte de carga elétrica no material. No caso do mecanismo de condução iónico, considera-se que a condução no material cerâmico é dominada pelo transporte de cargas nas camadas de água fisissorvidas na superfície e/ou na água condensada nos poros capilares do material, levando assim a uma diminuição da impedância com o aumento da HR. No mecanismo de

condução eletrônica, considera-se que da adsorção química das moléculas de água resulta a transferência de elétrons para o próprio material cerâmico, que, no caso específico dos óxidos semicondutores, induz um aumento ou diminuição da impedância consoante o semiconductor seja do tipo p ou do tipo n [17, 20, 25].

De acordo com as suas propriedades elétricas, os materiais cerâmicos utilizados para a produção de sensores são classificados como semicondutores, dielétricos, ou eletrólitos sólidos.

De acordo com a área do volume cerâmico, que é sensível à humidade, os sensores podem ser divididos em sensíveis ao volume e sensíveis à superfície. Se os sensores mantiverem a sua sensibilidade após uma medição, estes podem ser classificados como regenerativos ou não-regenerativos. Os sensores não regenerativos têm parâmetros estáveis e podem ser utilizados em medições contínuas, sem necessidade de regeneração. Os sensores regenerativos perdem a sua sensibilidade após uma medição e devem ser restaurados, isto é, regenerados. Esta operação é realizada através do aquecimento do sensor no ar ou em vácuo. Os sensores que são submetidos à regeneração são aqueles nos quais a adsorção química de vapor de água ocorre, e nos quais a temperatura de funcionamento é relativamente baixa.

Qualquer das categorizações mencionadas acima, relativa a uma determinada característica, apresenta apenas uma descrição unilateral dos sensores. A classificação seguinte tem sido adotada na literatura: sensores semicondutores, sensores iónicos com condutividade de superfície, ou sensores de protões, e sensores de eletrólitos sólidos. Os sensores semicondutores têm condutividade de volume do tipo eletrónico e as suas propriedades dependem da superfície do grão e dos contornos do grão. Os sensores de tipo protão são feitos de materiais dielétricos e semicondutores altamente resistentes. A sua condutividade é determinada por movimentos de protões numa camada de moléculas de água adsorvidas. A condutividade dos sensores feitos de eletrólitos sólidos é do tipo volume iónico e é determinado pelo movimento dos iões de oxigénio [1].

2.6 Utilização de pares de compostos de materiais cerâmicos

Na procura de melhores sensibilidades e seletividades a determinados gases, utilizam-se pares de compostos de materiais cerâmicos e/ou materiais dopantes, em vez de materiais monolíticos. Desta forma, e se existir solubilidade no estado sólido, algumas das posições cristalográficas dos metais base podem ser ocupadas pelos átomos de adição. Então, a eletronegatividade dos elementos dopantes poderá ser usada para regular a sensibilidade e a seletividade do sensor [26].

3 Materiais e técnicas

Têm sido utilizadas diversas técnicas de processamento cerâmico para a produção dos materiais cerâmicos porosos. De modo geral, alguns caminhos clássicos são seguidos, tais como a queima de partículas orgânicas, a réplica, *gelcasting*, *sol-gel*, ou processamento cerâmico tradicional, entre outros [18].

No método da queima de partículas orgânicas, produtos orgânicos são incorporados nos corpos cerâmicos, que são removidos durante a queima, deixando poros cujo tamanho é função das partículas dos agentes orgânicos. A obtenção das cerâmicas pelo método da réplica consiste na impregnação de uma suspensão cerâmica em uma esponja, geralmente de poliuretano, sendo que após a secagem, essa espuma é removida por uma operação de queima, resultando num material com porosidade aberta e microestrutura semelhante à da esponja precursora. O processo *gelcasting* de espumas consiste na incorporação de uma fase gasosa dispersa dentro de uma suspensão cerâmica contendo tipicamente o pó cerâmico, água, defloculantes, ligantes e agentes de gelificação. A incorporação pode ser feita através de agitação da suspensão. Após a etapa de formação de espuma, o material é gelificado pela polimerização *in situ* de monômeros orgânicos. Outra técnica empregue é a coagulação e gelificação de uma espuma cerâmica, onde um agente espumante é adicionado na suspensão cerâmica e a mistura é intensamente agitada, promovendo a incorporação de ar e, conseqüentemente, porosidade no material. Geralmente, a maioria dessas técnicas apresenta limitações no controlo do processamento, resultando em estruturas com arranjos desordenados de poros irregulares, abrangendo uma ampla variedade de tamanhos. No processamento tradicional, para a obtenção de uma cerâmica com porosidade controlada, são utilizados pós com distribuição de tamanhos de partículas pré-estabelecidos, que juntamente com o controle de parâmetros como pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização da cerâmica, permitem a obtenção da microestrutura desejada [27, 18, 28].

Neste trabalho foi utilizado o processamento tradicional de cerâmicas por ser um método bastante pratico, pouco dispendioso e de fácil reprodutibilidade.

3.1 Composição dos materiais

A composição dos sensores produzidos neste trabalho foi escolhida com base nos materiais já utilizados por Faia et al.[26], nomeadamente o óxido de titânio (Fluka AG com pureza de 99% e tamanho de grão médio inferior a 45nm) e óxido de tungsténio (Fluka AG com pureza de 99.9% e tamanho de grão médio inferior a 45nm), sendo utilizado 48.92 % pd de TiO_2 e 51.08 % pd de WO_3 . A partir desta composição, foram produzidos dois sensores, sensor Cu e sensor Zn, sendo o sensor Cu dopado com óxido de cobre (Fluka AG com pureza de 99% e tamanho de grão médio inferior a 45nm) e o sensor Zn dopado com óxido de zinco (Fluka AG com pureza de 99% e tamanho de grão médio inferior a 45nm).

Para a obter a proporção desejada, foram calculados as massas necessárias de cada composto químico, tendo em consideração a quantidade necessária para a preparação de

algumas amostras. Foram então necessárias 1.326 gramas de TiO_2 e 1.386 gramas de WO_3 . Na dopagem, foram utilizadas 0.093 gramas de CuO e 0.095 gramas de ZnO .

3.2 Equipamentos utilizados

Na produção das amostras foram utilizados diversos equipamentos, nomeadamente:

- Balança analítica de precisão, Mettler H54AR (Figura 6a);
- Forno Friportus com controlador Siemens 7LF26 (Figura 6b);
- Misturador vibratório, Retsch MM 2000 (Figura 6c);
- Prensa Hidráulica, KMG-30A (Figura 6d);
- Bomba de vácuo artesanal (Figura 6e);
- Molde de pressão uniaxial (Figura 6f);
- Molde de pressão isostática (Figura 6g);
- Almofariz de mistura (Figura 6h);
- Espátulas duplas, pinças, pincéis, cadinhos e dedeiras (Figura 6h).

Antes de iniciar a produção dos sensores, foram limpos e descontaminados todos os equipamentos necessários e estudados os métodos de funcionamento de alguns destes equipamentos.

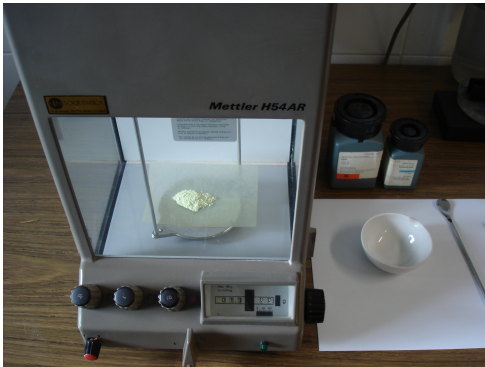
3.3 Processamento das cerâmicas porosas

As cerâmicas porosas foram produzidas utilizando o processamento cerâmico tradicional, sendo este dividido em algumas etapas, nomeadamente, preparação das substâncias, conformação e sinterização.

3.3.1 Preparação das substâncias

Recorrendo a balança analítica de precisão, foram pesadas, separadamente, as quantidades necessárias de cada substância. Às 1.326 gramas de TiO_2 foram adicionadas as 1.386 gramas de WO_3 , alcançando assim a proporção de átomos desejada. Esta mistura foi, posteriormente, dividida em duas partes iguais, sendo que uma parte foi dopada com 0.093 gramas de CuO (sensor Cu), e a outra dopada com 0.095 gramas de ZnO (sensor Zn).

De seguida, colocou-se, individualmente, os compostos de cada sensor no almofariz de mistura e utilizando o misturador vibratório, foram homogeneizadas durante cinco minutos a 720 oscilações por minuto. Na Figura 7 podemos ver as misturas dos pós de cada sensor depois da homogeneização.



(a) Balança analítica de precisão, Mettler H54AR.



(b) Forno Friportus com controlador Siemens 7LF26.



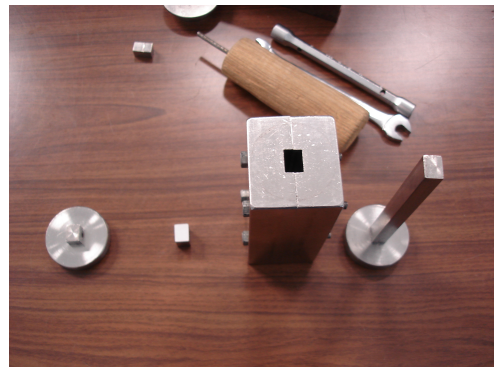
(c) Misturador vibratório, Retsch MM 2000.



(d) Prensa Hidráulica, KMG-30A.



(e) Bomba de vácuo artesanal.



(f) Molde de pressão uniaxial.



(g) Molde de pressão isostática.



(h) Almofariz de mistura, pinça, pincel, espátula dupla e cadinho.

Figura 6: Material utilizado na produção de sensores cerâmicos.



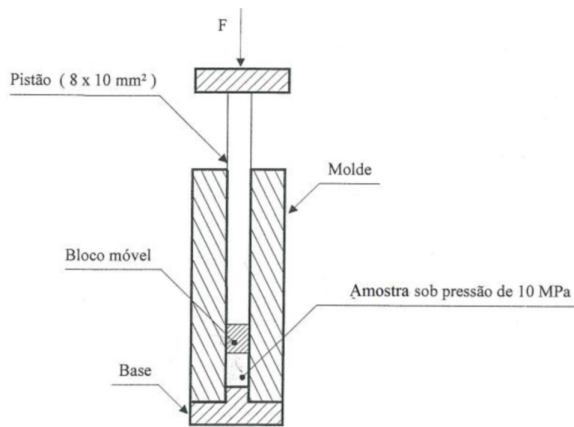
Figura 7: Foto das misturas de substâncias químicas depois da homogeneização. A esquerda a mistura do sensor Zn e à direita a mistura do sensor Cu.

3.3.2 Conformação das amostras

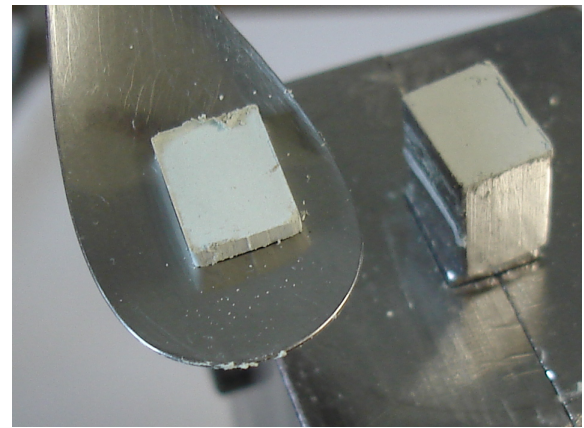
Para obter amostras numa forma manuseável, foi utilizado o molde de pressão uniaxial (Figura 8a), que permite compactar os pós numa forma de secção retangular de $8 \times 10 \text{ mm}^2$, ficando a espessura da amostra dependente da quantidade de pó utilizado. Antes da sua utilização foi colocado nos topos do molde uma película auxiliar, de modo a diminuir a aderência da amostra ao metal.

Recorrendo de novo a balança analítica de precisão, dividiu-se as misturas homogeneizadas de cada sensor em partes de 0.3 gramas, que foram separadamente introduzidas no molde, sendo exercida posteriormente a pressão de aproximadamente 25 kPa durante alguns segundos. Na Figura 8b podemos observar uma das amostras depois de cuidadosamente retirada do molde.

Com este processo, torna-se possível manusear as amostras no procedimento seguinte, a conformação por pressão isostática, que consegue pressurizar as amostras uniformemente a partir de todas as direções. Para executar este procedimento com sucesso, tem que se isolar a amostra de modo que esta não entre em contacto com a água, evitando assim a sua deterioração. Assim sendo, foram introduzidas, à vez, numa dedeira, e com o auxílio da bomba de vácuo artesanal, que, numa primeira fase, expande a dedeira permitindo introduzir a amostra dentro da mesma, retirou-se todo o ar de dentro da dedeira. Na Figura 8c pode-se verificar a primeira fase do processo, já na Figura 8d verifica-se a amostra dentro da dedeira em vácuo. Para melhorar a estanquidade da dedeira, foi apertado um pequeno cordão na sua extremidade.



(a) Esquema do molde de pressão uniaxial [29].



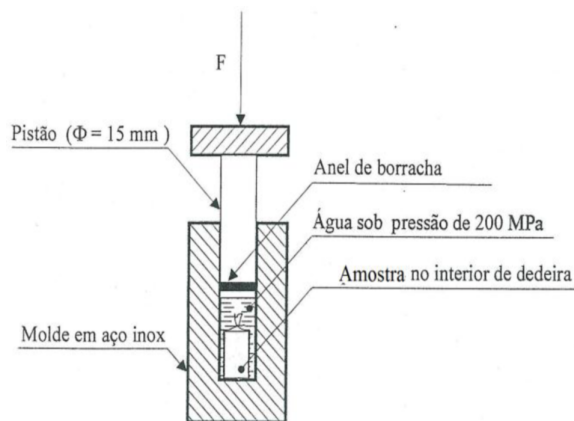
(b) Amostra conformada por pressão uniaxial.



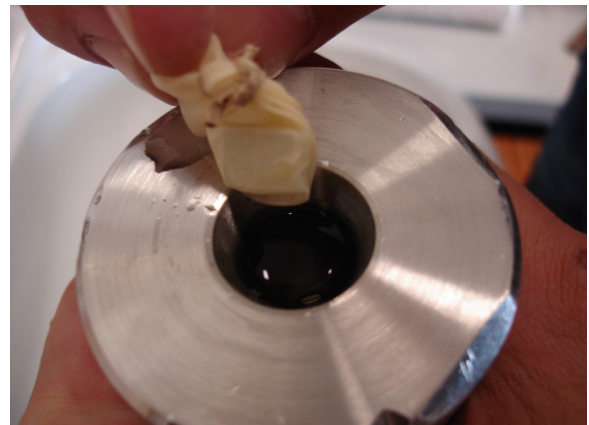
(c) Introdução da amostra na dedeira expandida.



(d) Amostra dentro da dedeira em vácuo.



(e) Esquema do molde de pressão isostática [29].



(f) Introdução da amostra em vácuo no molde de pressão isostática.

Figura 8: Varias etapas do processo de conformação.

Na realização da compressão isostática, foi introduzido a dedeira, com a amostra em vácuo no seu interior, no molde de pressão isostática (Figura 8e) juntamente com água (Figura 8f), e, recorrendo à prensa hidráulica, foi aplicada a pressão de 5 toneladas durante 15 segundos (pressão isostática de cerca de 200 MPa). Retirou-se de seguida a amostra da tetina, sem a sujeitar a humidades.

3.3.3 Sinterização das amostras

A sinterização é um processo essencial no fabrico das cerâmicas. Este processo providencia a energia necessária para a união das partículas de pó individuais, removendo assim a porosidade presente nas etapas de conformação e adquirindo resistência mecânica. Geralmente, a sinterização ocorre de $1/2$ a $2/3$ da temperatura de fusão, o suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso.

Existem vários tipos de sinterização que decorrem dos diferentes estados físicos em que se encontram as substâncias envolvidas. Nesta trabalho, o tipo de sinterização utilizado foi no estado sólido, que se encontra dividido em três estágios [30]:

- Sinterização inicial: há o rearranjo das partículas de pó e a formação de uma forte ligação nos pontos de contacto entre as partículas, sendo que a densidade relativa aumenta aproximadamente 10% (Figura 9b).
- Sinterização intermediária: o tamanho dos contactos aumenta, a porosidade diminui substancialmente e as partículas aproximam-se levando à retração da peça, os contornos do grão (e grãos) são formados e crescem lentamente, e a densidade relativa pode chegar a aproximadamente 90%. O estágio termina quando os poros estão isolados (Figura 9c).
- Sinterização final: os poros fecham-se e são eliminados lentamente com pouca densificação, sendo que tamanho do grão aumenta (Figura 9d).

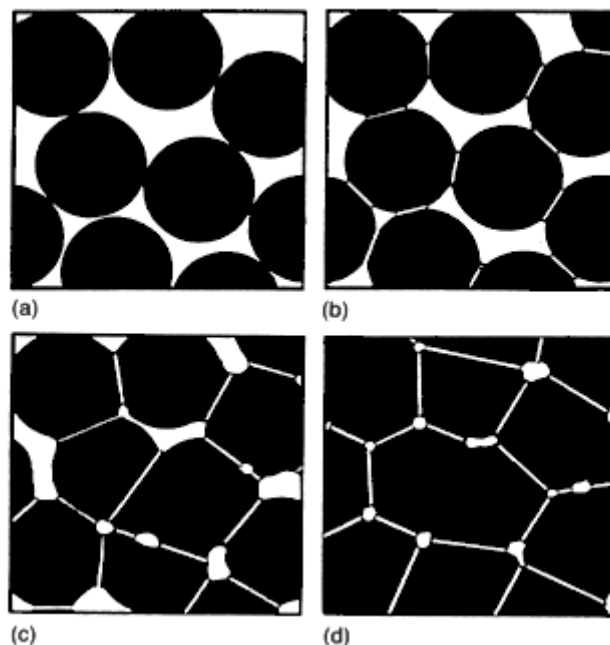


Figura 9: Estágios da sinterização de estado sólido – (a) Pó conformado, (b) Sinterização inicial, (c) Sinterização intermédia, (d) Sinterização final (adaptado de [30]).

Utilizando o forno de sinterização Friportus, e em conjunto com o controlador de temperatura embutido no mesmo, foi possível definir três zonas de funcionamento, zona de aquecimento,

zona de permanência e zona de arrefecimento. Na zona de aquecimento, a temperatura aumenta cerca de 20 °C por minuto, sendo que para atingir os 700 °C foram necessários 35 minutos. Na zona de permanência, foi mantida a temperatura de 700 °C durante 2 horas, ocorrendo esporadicamente uma variação de ± 5 °C. Na zona de arrefecimento, deixou-se arrefecer as amostras até ser atingida a temperatura ambiente, sem qualquer atuação por parte do controlador do forno. Este processo demorou entre 4 a 5 horas, prevenindo desta forma a formação de stress mecânico por arrefecimento rápido.

Depois de retiradas as amostras do forno, criaram-se dois terminais de contacto com tinta de ouro (Gwent, C2000121D1), nas extremidades de uma das faces, de cada amostra. Para a evaporação dos solventes presentes na tinta e para obter uma boa adesão dos contactos, sinterizou-se de novo as amostras a uma temperatura de 700 °C durante 15 minutos. Estes terminais servem como ponto de contacto entre os eléctrodos da maquina de espectroscopia de impedância e a amostra. Na figura 10 é possível visualizar as amostras depois de todos os processos ocorridos na produção dos sensores cerâmicos.

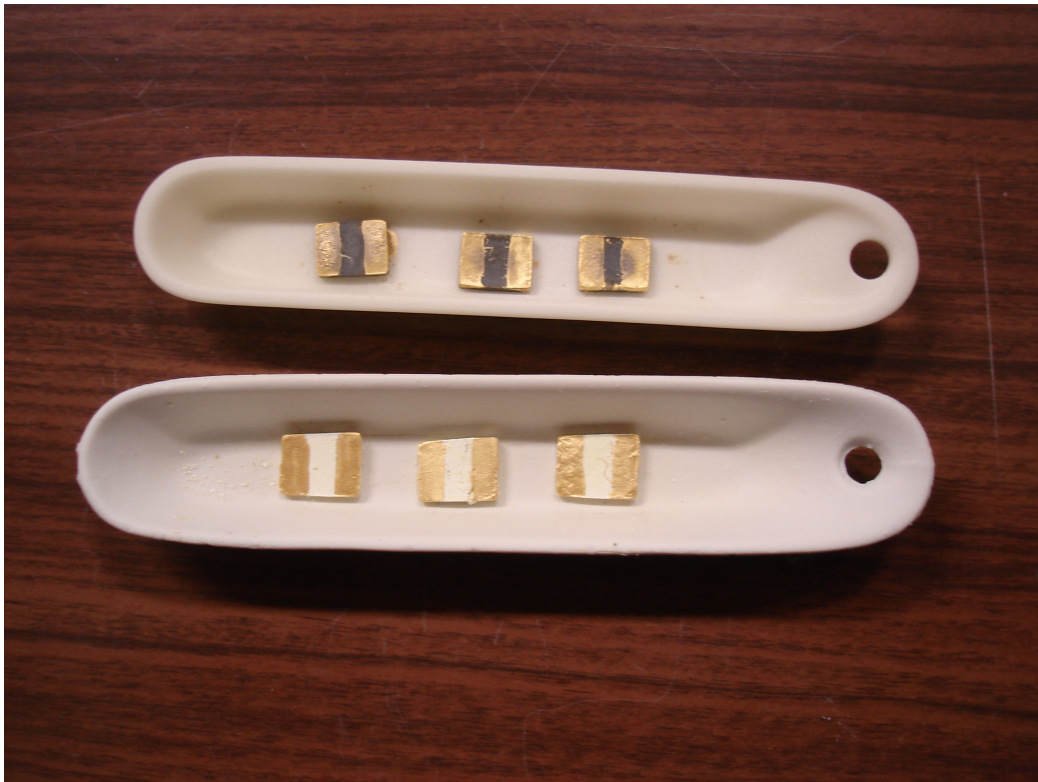


Figura 10: Amostras no final do processo de produção. Em cima os sensores Cu e em baixo os sensores Zn.

4 Resultados e discussão

De entre as várias grandezas elétricas que podem ser caracterizadas, neste trabalho, procedeu-se à caracterização elétrica da impedância, por obtenção experimental de dados relativos à impedância complexa do sensor em função da concentração de humidade e da temperatura.

A espectroscopia de impedância é uma técnica frequentemente utilizada nas áreas de física, físico-química ou ciências dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iónicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrónicos. De um modo geral, esta técnica consiste em colocar a amostra do material que estiver a ser estudado, entre dois eléctrodos, aplicar através deles um estímulo eléctrico, e observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulo podem ser considerados, no entanto, o procedimento mais comum, passa por utilizar uma tensão alternada do tipo sinusoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência da tensão aplicada. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência, compõem o espectro de impedância para o dispositivo em teste.

De um espectro de frequência derivam diferentes parâmetros que geralmente podem ser divididos em duas categorias:

1. Aqueles pertinentes ao material em si, tais como a condutividade, a constante dielétrica, a mobilidade das cargas, a concentração de equilíbrio das cargas, e a taxa de geração/recombinação das cargas
2. Aqueles pertinentes do interface entre o material e o eléctrodo, tais como a capacidade da região do interface, o coeficiente de difusão, e a injeção e acumulação de carga

Para auxiliar a análise ou interpretação dos resultados obtidos podem recorrer-se a diversas abordagens. De entre as diversas abordagens, umas recorrem a circuitos eléctricos equivalentes, outras tratam os dados do ponto de vista macroscópico e outras, ainda, procuram correlacionar as propriedades e comportamentos observados com mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou na região dos interfaces [9]. Nesta investigação, a abordagem utilizada na interpretação dos resultados baseou-se na utilização de possíveis circuitos eléctricos equivalentes.

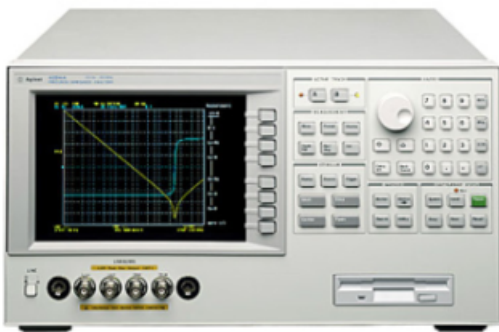
4.1 Material utilizado

O primeiro passo na caracterização dos sensores cerâmicos é a criação de uma atmosfera em que seja possível controlar o valor da humidade relativa. Neste trabalho utilizou-se a câmara de ensaios desenvolvida por Faia et al.[29] (Figura 11b), na qual é possível controlar a humidade relativa através de dois reguladores de caudal mássicos. Um destes regula a quantidade de ar sintético saturado com vapor de água, ou ar 100% húmido, obtido através do método de imersão, e o outro regula o ar sintético seco ou ar 100% seco. A partir da mistura destes dois tipos de ar foi possível controlar a humidade relativa dentro da câmara de ensaios.

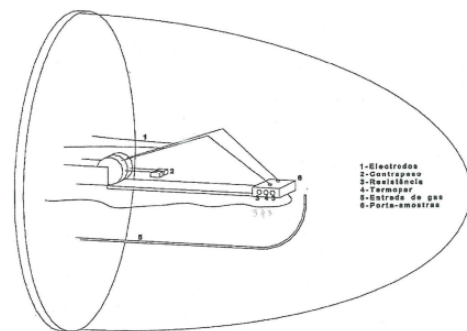
Recorrendo a elementos resistivos de aquecimento (220V/100W) e a um termopar, ligados a um controlador de temperatura foi também possível regular a temperatura dentro da câmara de ensaios.

Na caracterização elétrica dos sensores utilizou-se o seguinte material:

- Espectroscópio de impedância complexa de precisão Agilent 4294A (Figura 11a);
- Câmara de ensaios (Figura 11b);
- Medidores de massa de ar Hastings series 200 e respetiva fonte de alimentação e controlador (Figura 11c);
- Controlador de temperatura Gefran 1000 (Figura 11d);
- Computador pessoal (PC) com software LabVIEW.



(a) Espectroscópio de impedância complexa de precisão Agilent 4294A.



(b) Esquema de da câmara de ensaios.



(c) Medidor de massa de ar Hastings series 200.



(d) Controlador de temperatura Gefran 1000.

Figura 11: Material utilizado na caraterização dos sensores.

4.2 Esquema e funcionamento da bancada de testes

Na Figura 12 podemos verificar o esquema de funcionamento da bancada de testes. O PC encontra-se ligado ao espectrómetro de impedância através de uma rede de área local e para a comunicação entre os dois é utilizado o protocolo de comunicação TCP/IP.

O controlador de temperatura encontra-se ligado ao PC através de uma ligação série e é utilizado o protocolo RS-232 para a comunicação entre os dois. A ligação entre câmara de ensaios e o espectrómetro de impedância efetuou-se recorrendo a dois condutores de ouro, que posteriormente se encontravam ligados aos condutores de platina dentro da câmara, tendo estes no final dois elétrodos de ouro que fazem o contacto com o sensor.

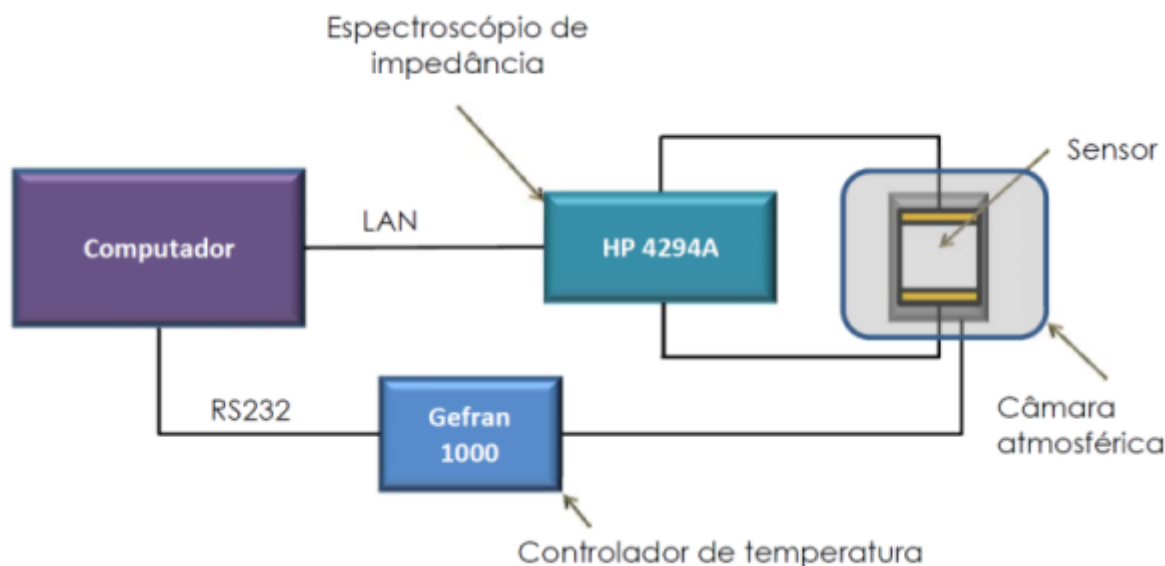


Figura 12: Esquema da bancada de testes [31].

Antes do início dos testes, foram realizadas atualizações na aplicação desenvolvida na plataforma de linguagem de programação visual LabVIEW, que permite controlar o processo de, desencadeio, aquisição e registo dos dados do espectrómetro de impedância, bem como o controlo da temperatura dentro da câmara de ensaios e o controlo dos tempos do processo. Esta atualização, consistiu, em primeiro lugar, na aquisição e registo da frequência para os respetivos valores de impedância adquiridos. Em segundo lugar, na automatização do controlador de temperatura através da criação de uma aplicação em LabVIEW, que permitiu simular o protocolo de comunicação proprietário (CENCAL). Em terceiro lugar, a possibilidade de introduzir e controlar o tempo de espera inicial, o tempo entre cada aquisição, e as temperaturas iniciais e finais dos ensaios. Foram realizadas ainda algumas melhorias ao nível do interface com o utilizador na aplicação disponível, que permite, por exemplo, verificar em que fase do processo se encontra o ensaio, o tempo decorrido desde o início, a hora de finalização e alertas caso ocorra algum erro. Na figura 13 é possível visualizar o interface da aplicação em linguagem de programação visual LabVIEW utilizado no controlo dos ensaios. No anexo A.1 encontra-se manual de utilizador para esta aplicação.

Para caracterizar os sensores eletricamente pelo método de espectroscopia de impedância, fez-se variar a atmosfera da câmara de ensaios de 0 a 100% de HR com incrementos de 10%. No sensor Cu procedeu-se ainda uma recolha de dados com uma resolução mais fina, incrementos de 5%, entre os 0% os 50% de HR. A variação da temperatura foi de 30 até 90 °C, com incrementos de 10 °C.

O procedimento de ensaio começava pela regulação rácio de ar húmido e ar seco, e



Figura 13: Interface com o utilizador da aplicação de controlo dos ensaios.

consequentemente da HR desejada, no controlador dos medidores de massa de ar. Em cada medidor é possível variar o caudal entre 0 e 120 cm³/min, mas foi estabelecido um limite de 50 cm³/min na soma da quantidade de ar debitada pelos dois medidores. Sendo assim, por exemplo, para uma HR de 20%, teríamos o medidor de ar seco a debitar 40 cm³/min e o medidor de ar húmido a debitar 10 cm³/min. Como a câmara de ensaios tem aproximadamente 6000 cm³, temos inicialmente um tempo de espera de aproximadamente 120 minutos (2 horas), garantindo assim que há tempo suficiente para a estabilização da HR dentro da câmara. Depois da regulação do rácio desejado, são introduzidos, na aplicação do LabVIEW, os diversos tempos do processo, nomeadamente, o tempo de espera inicial, o tempo entre cada aquisição de dados e a temperatura inicial e final dos testes. Dado que, em cada ensaio, é variada a temperatura e mantida constante a HR, temos como temperatura inicial os 30 °C e temperatura final os 90 °C, sendo o incremento realizado automaticamente pela aplicação. Relativamente ao tempo entre cada aquisição, foi utilizado um tempo de 60 minutos para estabilizar a temperatura dentro da câmara.

No espectrómetro de impedância é definido o intervalo de variação da frequência, que nestes trabalho foi de 100 Hz até 40 MHz, com um valor de tensão pico a pico de 0.5 Volts e o número de pontos a registar neste intervalo de frequência, 401 pontos neste caso.

Regulados todos estes parâmetros, inicia-se a aplicação que gere, de forma automática, todo o ensaio. No nosso caso, cada ensaio teve a duração aproximada de sete horas e depois de terminado, regulava-se uma nova HR e repetia-se todo este procedimento.

4.3 Caracterização do sensor Cu

Após a recolha dos dados experimentais, procedeu-se ao seu tratamento, recorrendo a alguns *scripts* do software MATLAB. Nas figuras seguintes são apresentados os espectros

obtidos para o sensor Cu. Cada gráfico representa o espectro (parte real em função de menos a parte imaginária) para diversas humidades relativas (legenda à direita do gráfico), a uma temperatura estável.

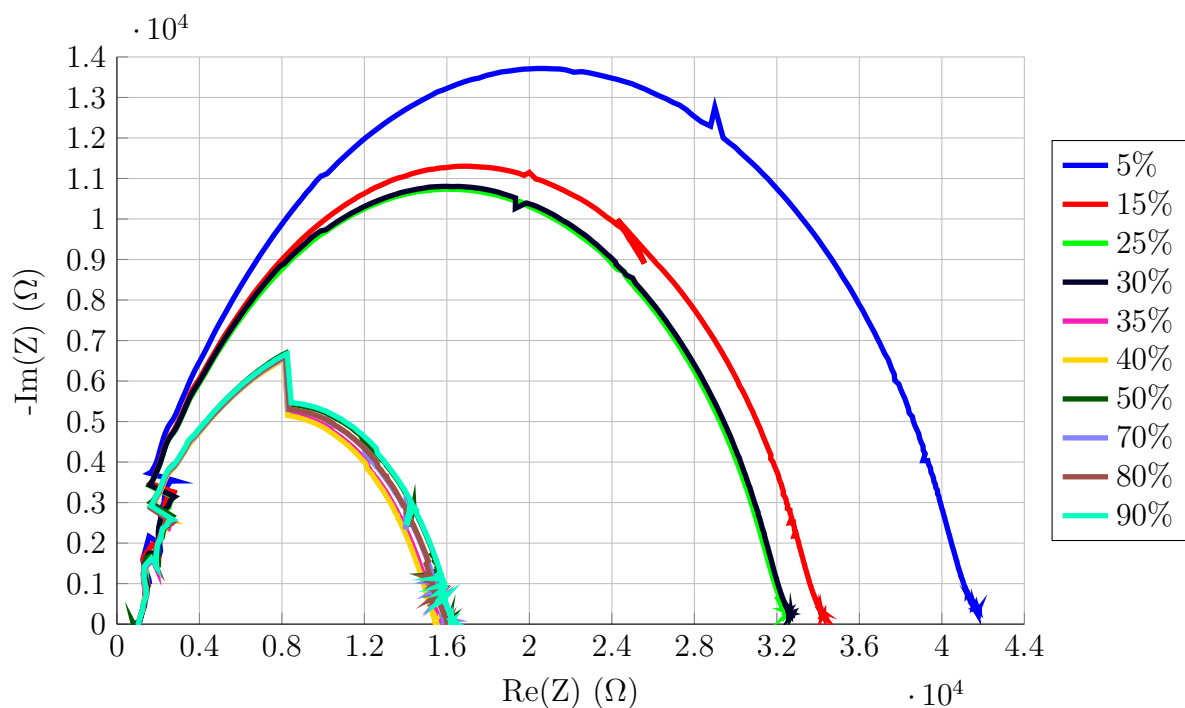


Figura 14: Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 30 °C.

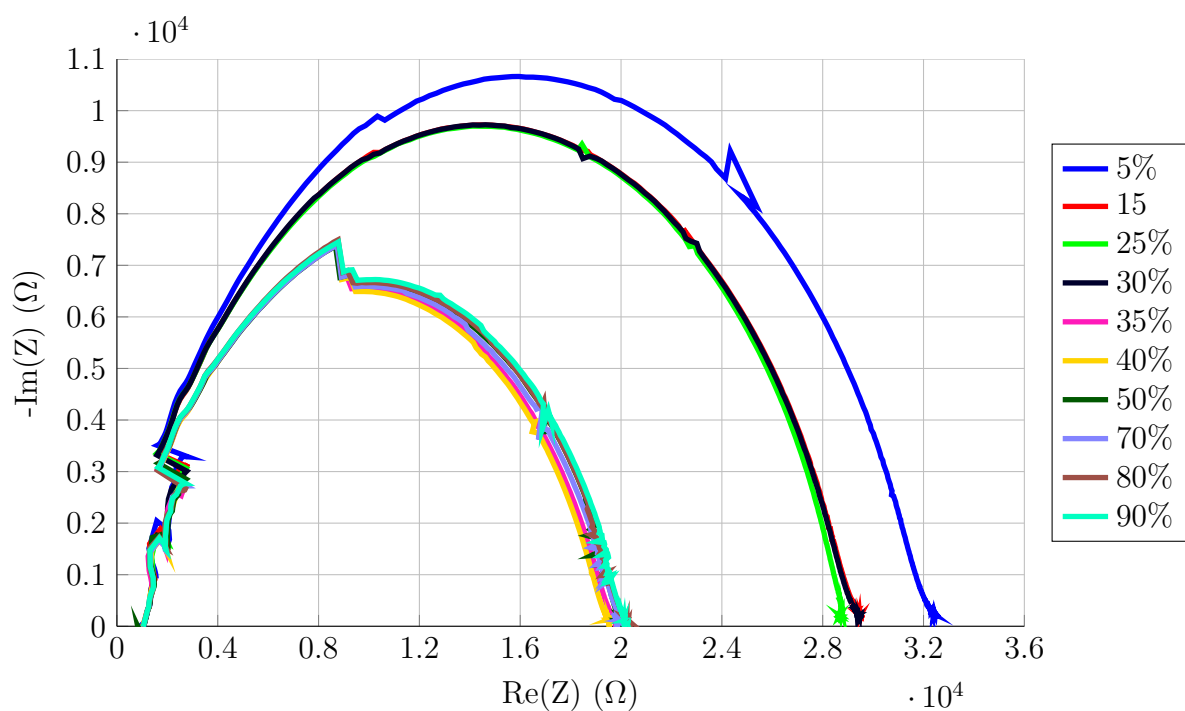


Figura 15: Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 40 °C.

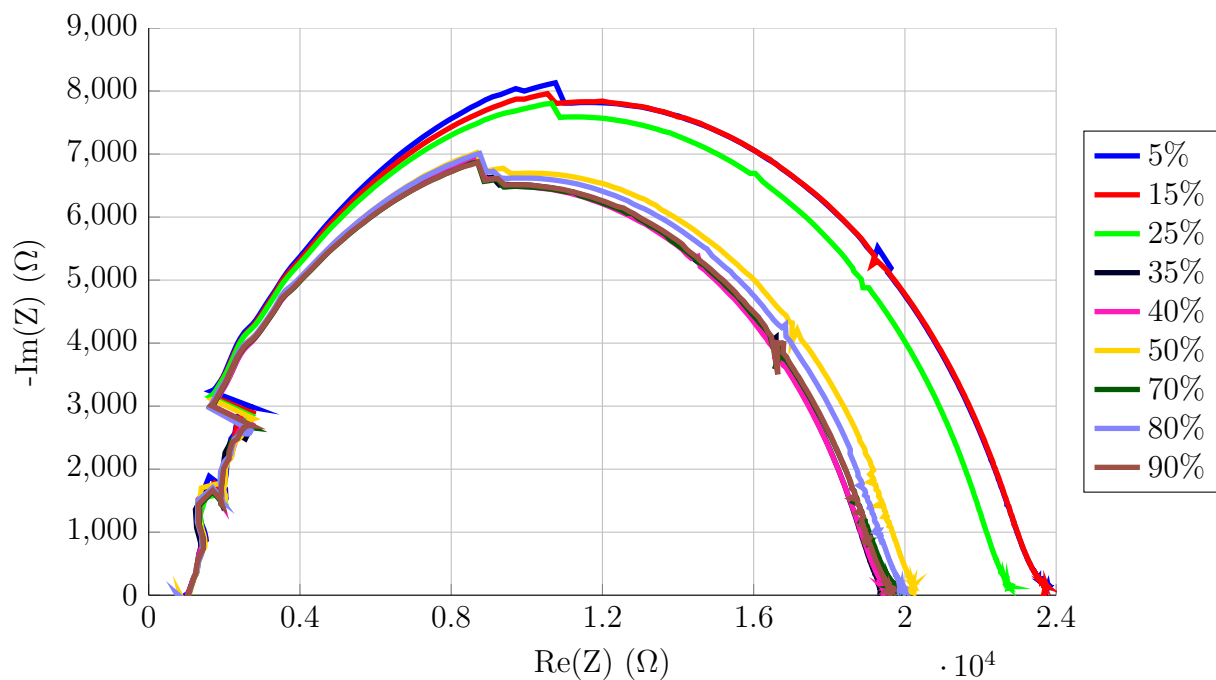


Figura 16: Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 50 °C.

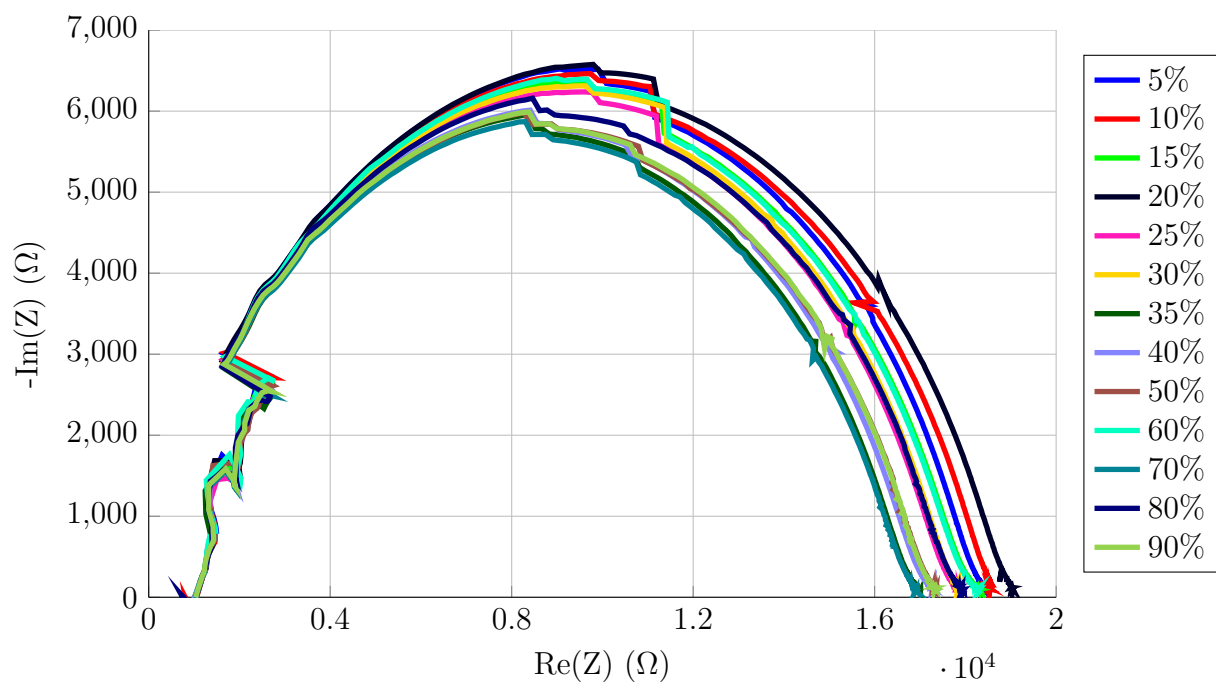


Figura 17: Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 60 °C.

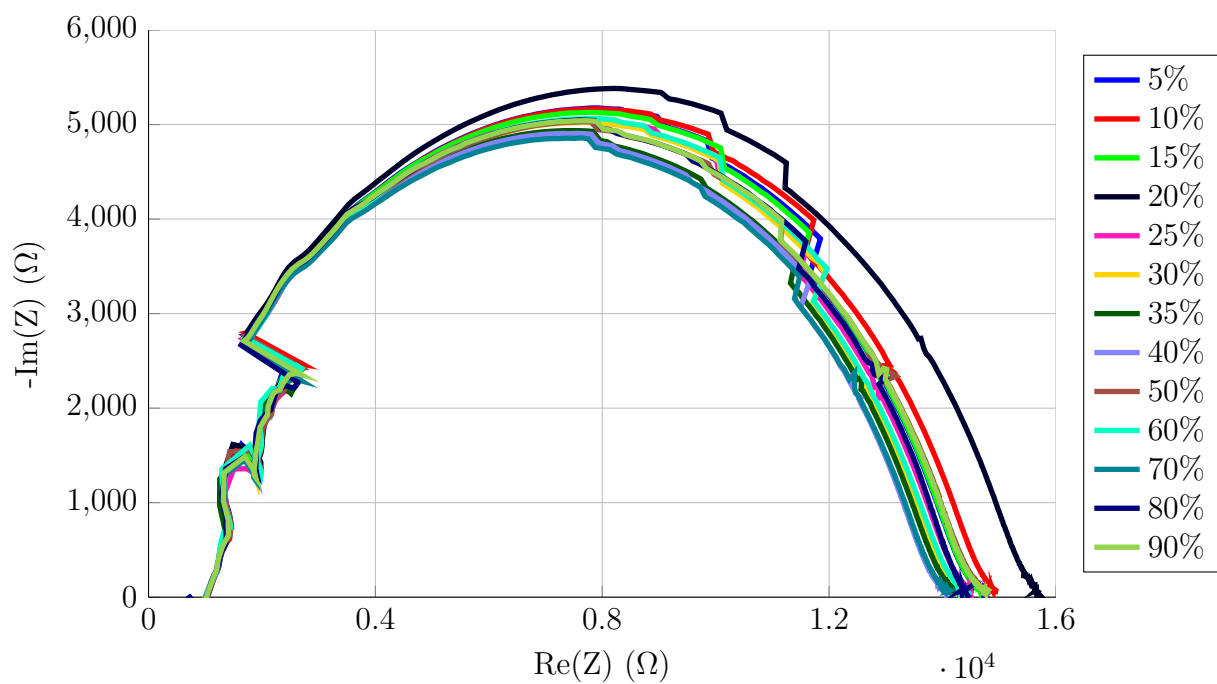


Figura 18: Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 70 °C.

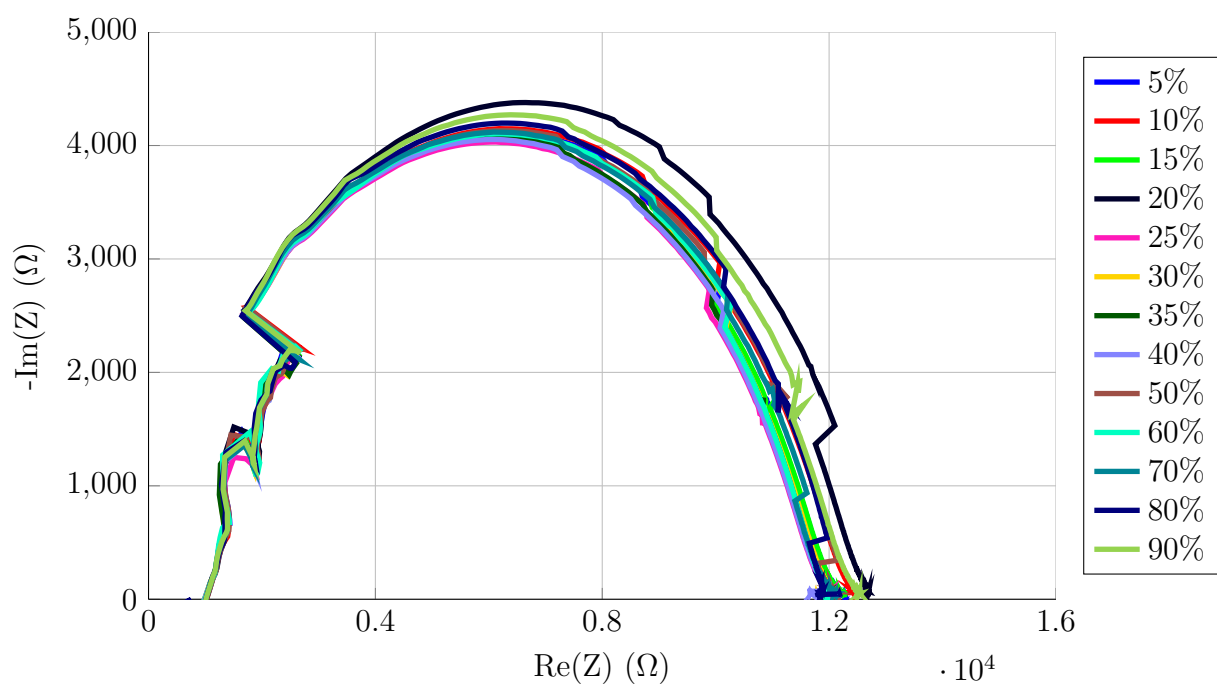


Figura 19: Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 80 °C.

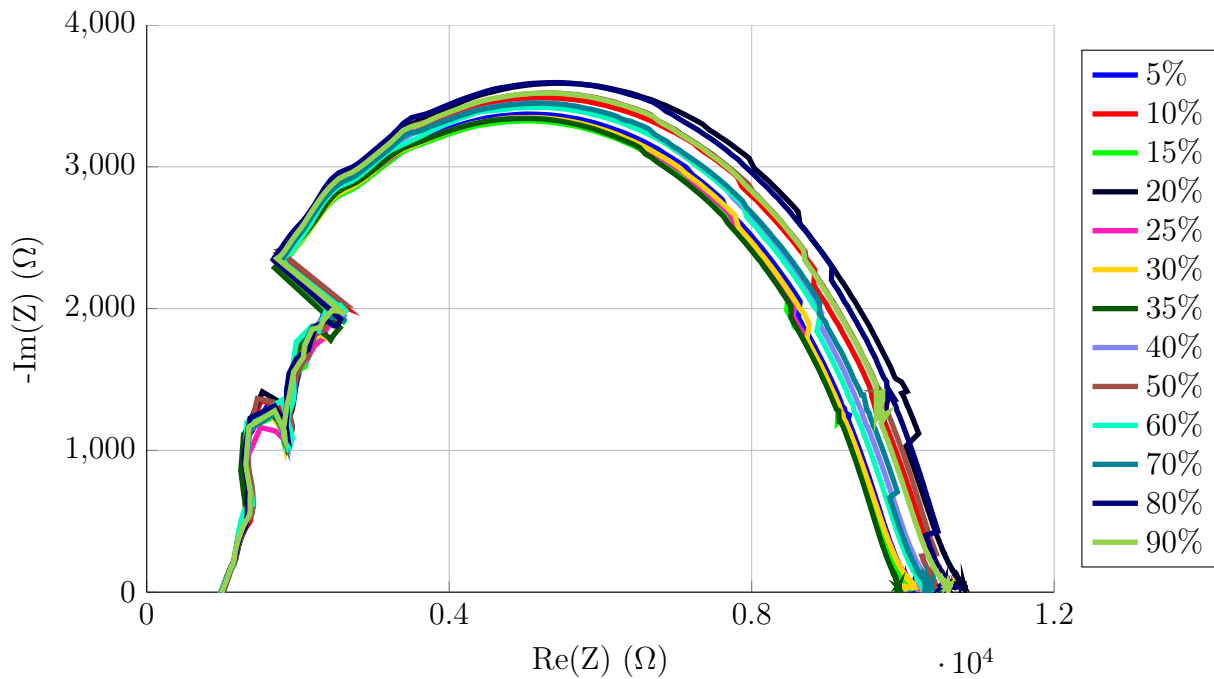


Figura 20: Espectro de impedância do sensor Cu a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 90 °C.

Podemos verificar pelas figuras anteriores que, este sensor não apresenta um comportamento linear mas, como era expectável, um comportamento típico dos sensores cerâmicos de óxidos metálicos, ou seja, um semicírculo centrado no eixo real, que neste caso representa a contribuição dos grãos, das fronteiras de grãos e do interface material/eléctrodo, tornando-se difícil individualizar a contribuição de cada um destes mecanismos devido à proximidade das respectivas constantes de relaxação. Nestes espectros não são aparentemente visíveis quaisquer mecanismos de difusão. Além disto, verifica-se que, com o aumento da HR a impedância do sensor diminui, e sabendo que todos os materiais envolvidos na produção são do tipo-n, podemos concluir que o mecanismo de condução é maioritariamente electrónico. A diminuição da impedância ocorre devido à adsorção das moléculas de água, por meio da adsorção química dissociativa seguida da adsorção física, que origina a acumulação de electrões à superfície dos óxidos metálicos, e conseqüentemente, um aumento da condutividade.

Também é visível nas figuras, que dos 30 °C até aos 50 °C o sensor apresenta uma boa sensibilidade para as HR's entre 5 e 35%, devido a uma acentuada redução do valor da resistência entre cada gama de HR, e, nas restantes HR's o sensor é pouco sensível, apresentando assim, nesta gama de temperaturas, um método de funcionamento do tipo interruptor. A fraca sensibilidade também é evidente para as temperaturas superiores a 50 °C para todas as HR's, devido, possivelmente, a uma menor adsorção à superfície do sensor, provocada pelo aumento da temperatura.

4.4 Caracterização do sensor Zn

Tal como para o sensor Cu, são de seguida apresentados os espectros obtidos para o sensor Zn. Novamente, cada gráfico representa o espectro (parte real em função de menos a

parte imaginária) para a diferentes humidades relativas (legenda à direita do gráfico), quando submetidos a uma temperatura constante.

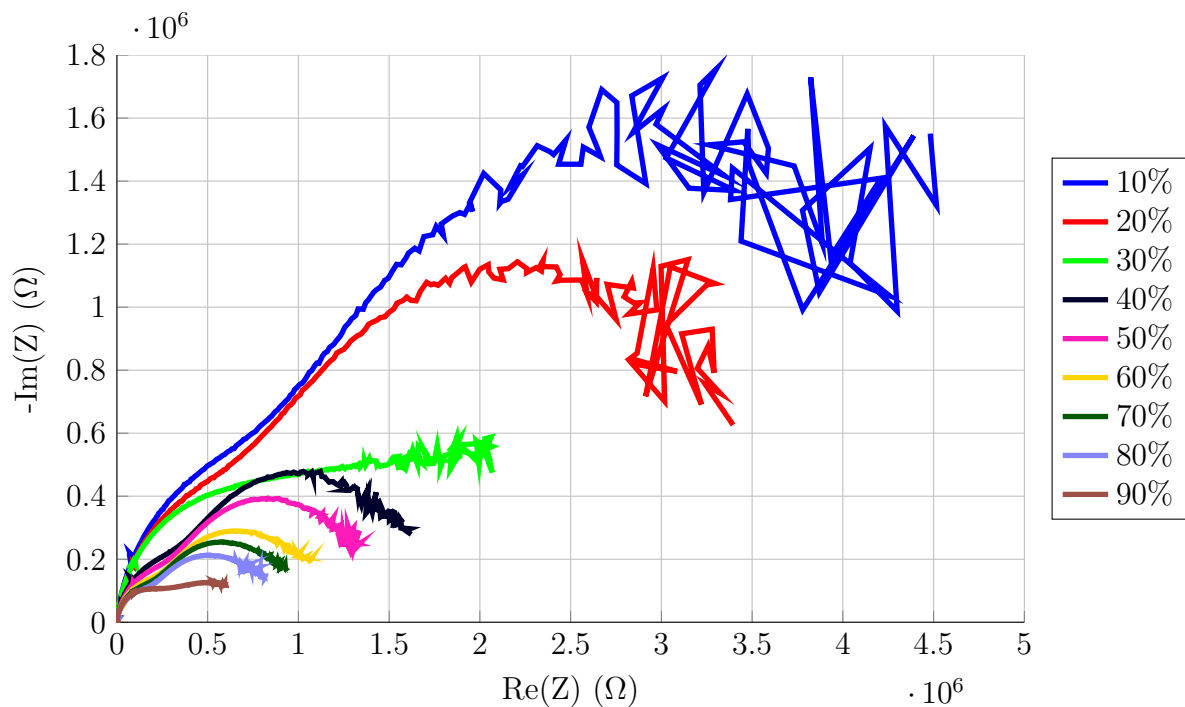


Figura 21: Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 30 °C.

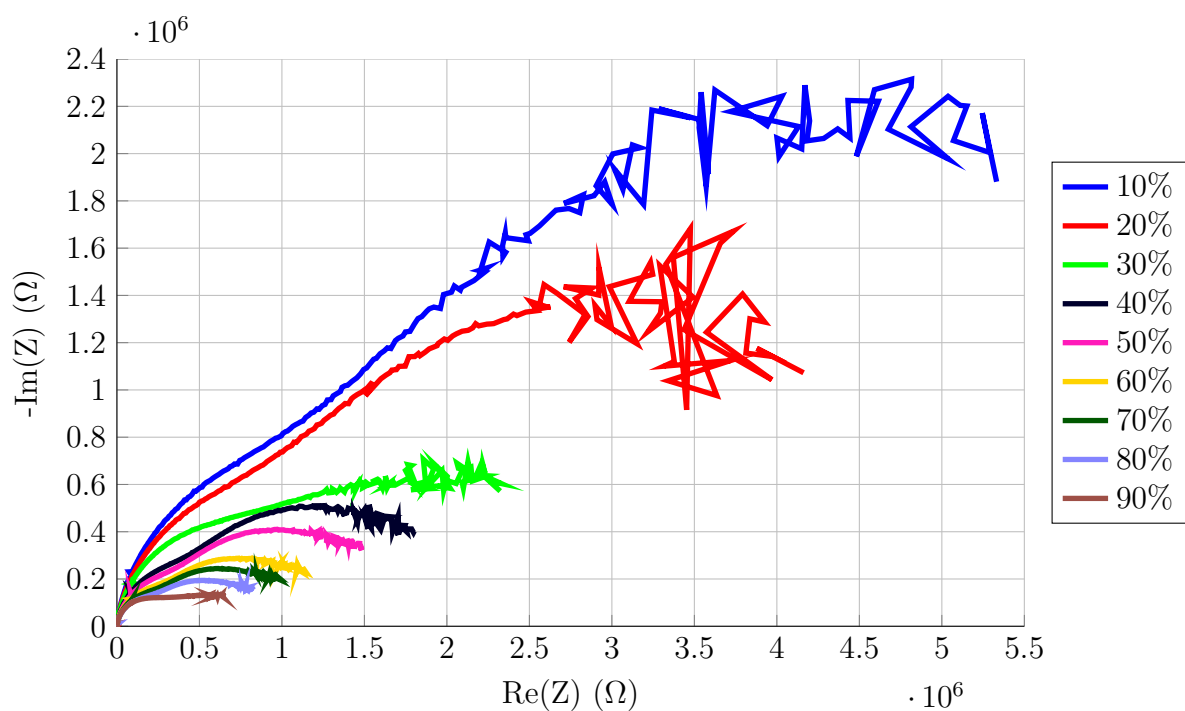


Figura 22: Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 40 °C.

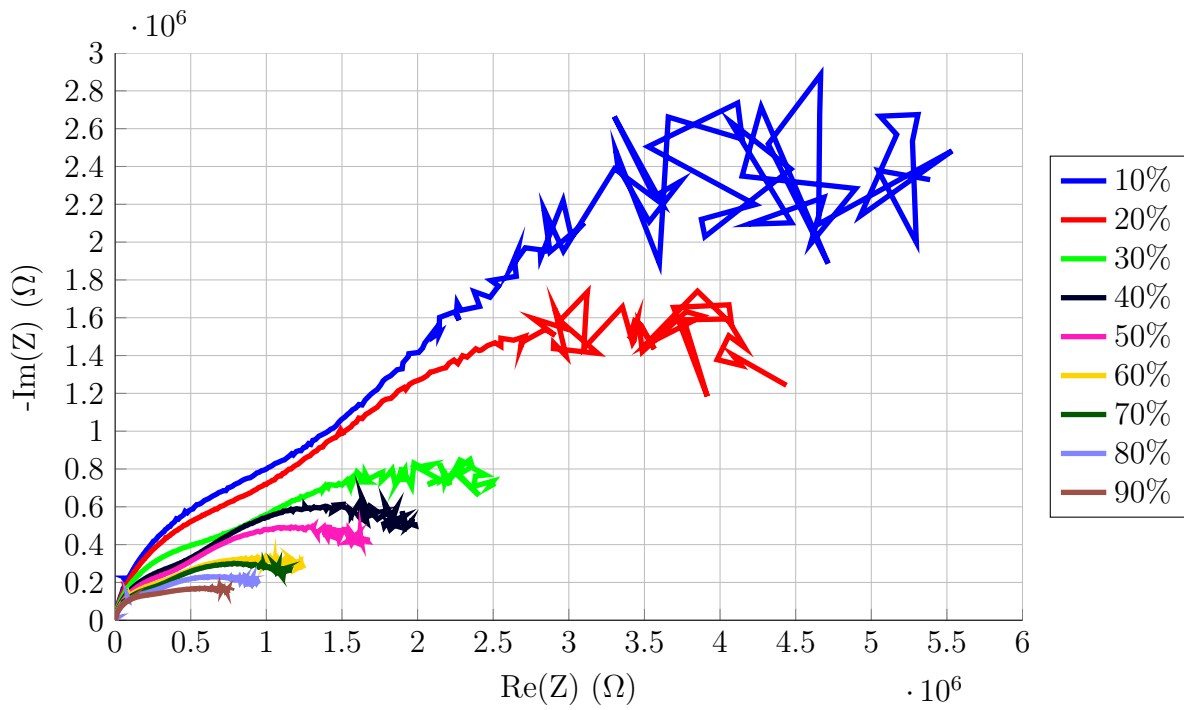


Figura 23: Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 50 °C.

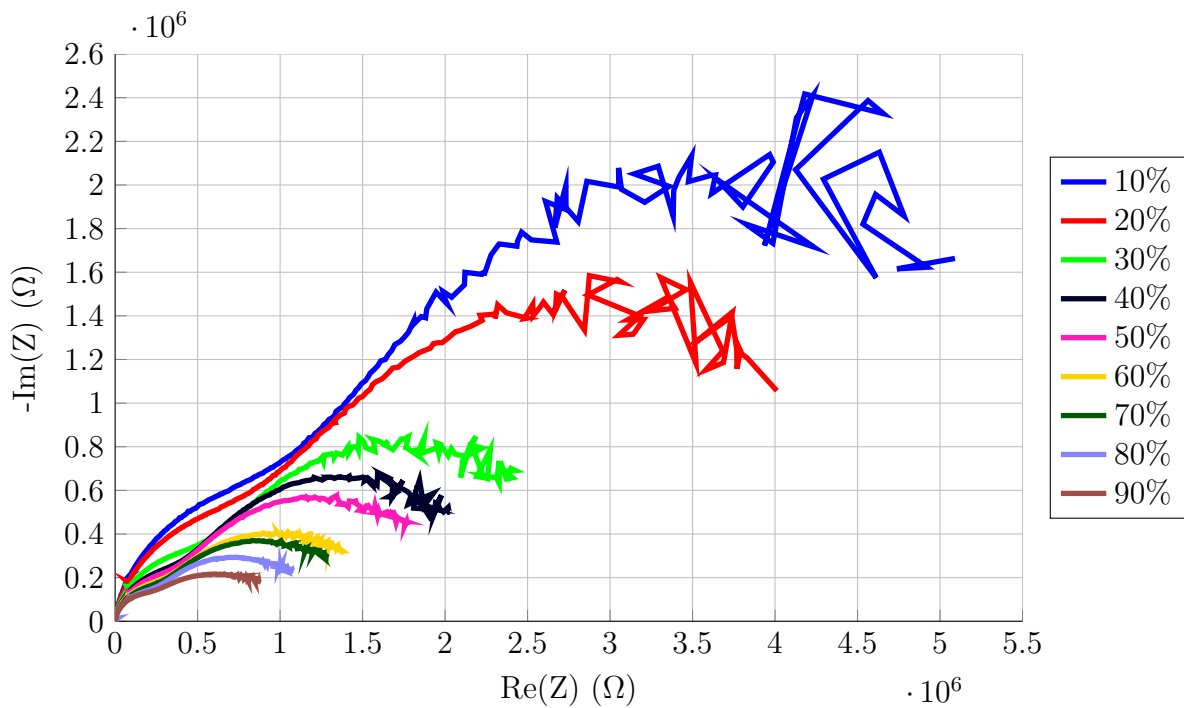


Figura 24: Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 60 °C.

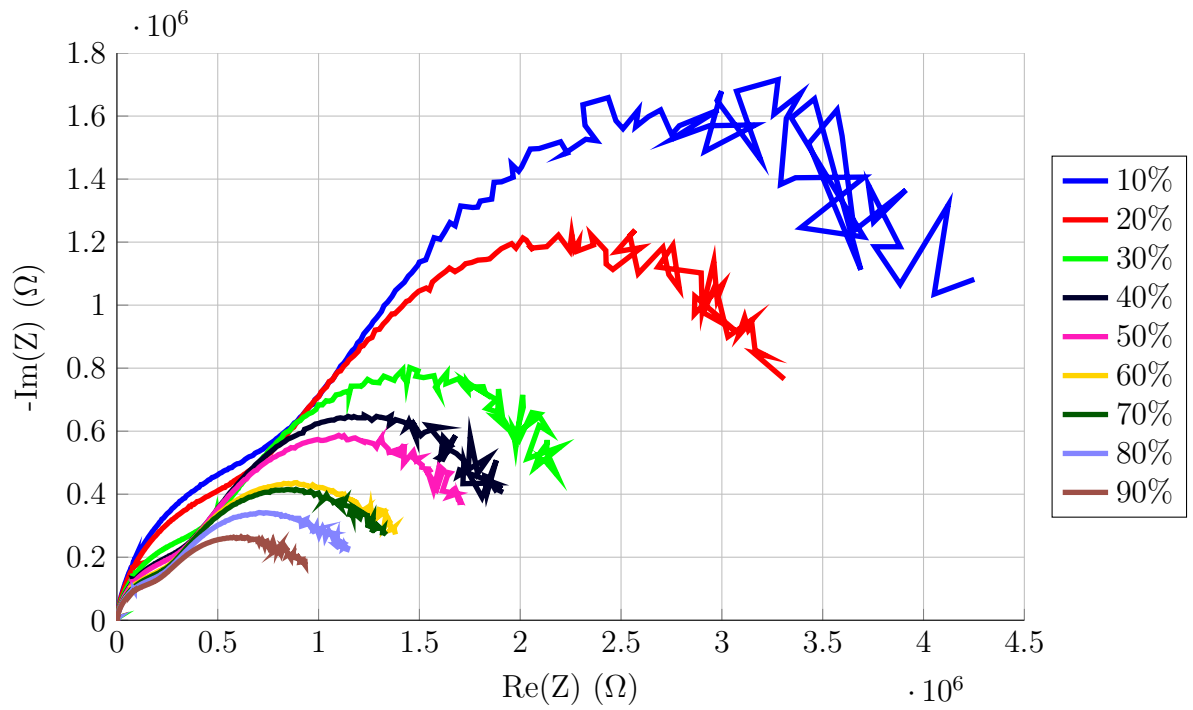


Figura 25: Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 70 °C.

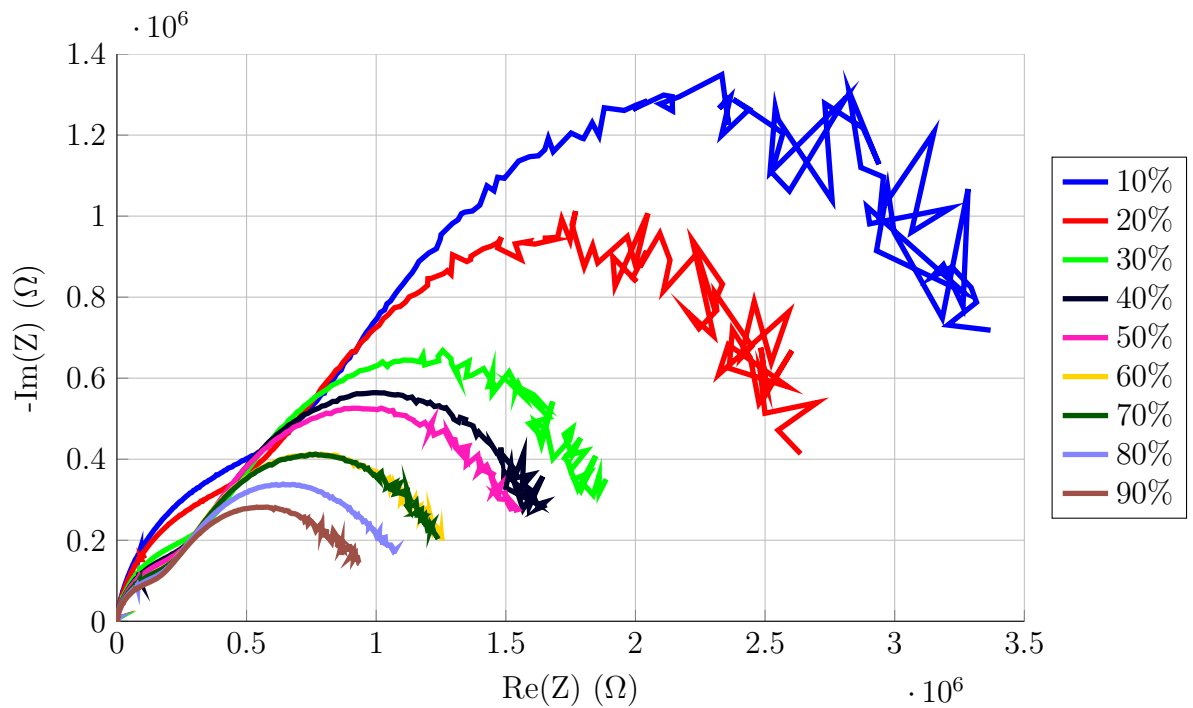


Figura 26: Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 80 °C.

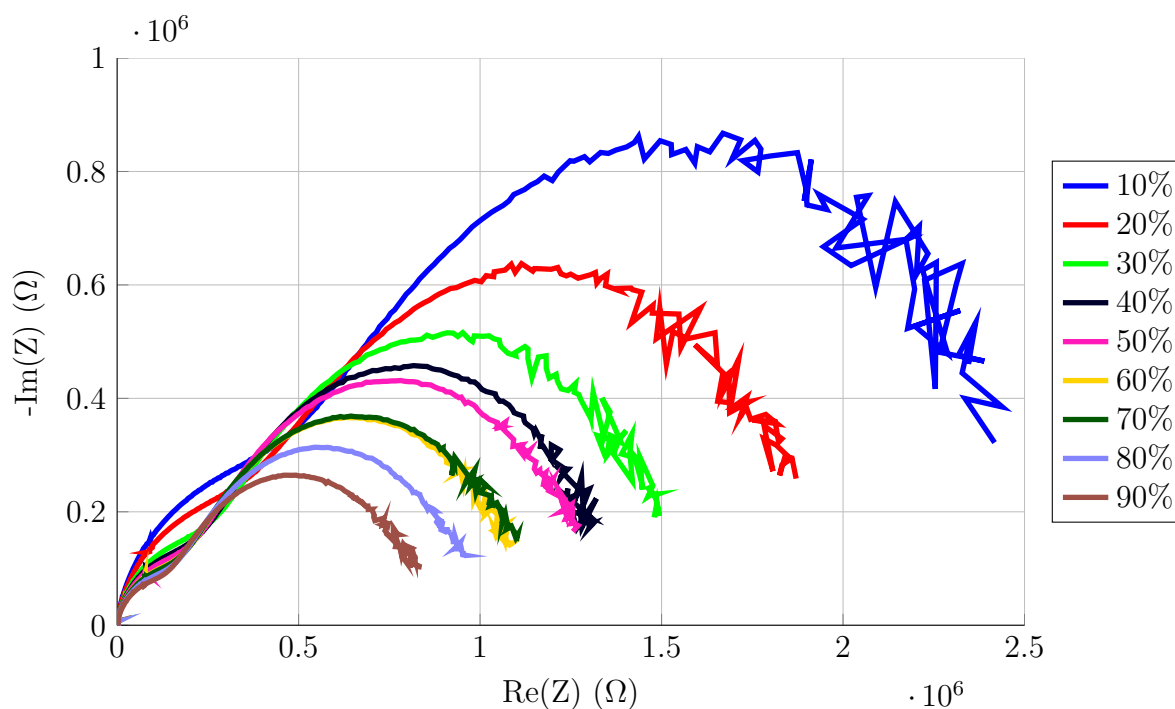


Figura 27: Espectro de impedância do sensor Zn a diferentes humidades relativas quando submetido à temperatura de 90 °C.

De um modo geral, nos espectros do sensor Zn, observam-se dois semicírculos unidos, com centros e raios distintos, principalmente para as temperaturas mais altas, sendo que um representa a contribuição dos grãos e das fronteiras de grãos, apresentando proximidade das constantes de relaxação, e o outro está ligado à contribuição dos fenómenos de difusão. Tal como no caso do sensor anterior, estes espectros também exibem uma diminuição da impedância com o aumento da HR.

Este sensor apresenta uma boa sensibilidade em toda a gama de temperaturas testadas, principalmente para as humidades mais baixas, entre 10 e 40% de HR. É de salientar que este sensor apresenta uma baixa variação da impedância com o aumento da temperatura. Os artefactos presentes nas baixas frequências (parte mais à direita dos espectros) devem-se a alguma interferência por parte do sistema de medida utilizado nos ensaios.

4.5 Análise das caracterizações

Nas Figuras 28 a 31 é possível visualizar o módulo da impedância em função das diversas HR's, para as frequências de 4080 Hz (baixa frequência) e 1.5 MHz (alta frequência). Estas figuras vêm confirmar o que já foi referido anteriormente relativamente à sensibilidade, ou seja, o sensor Cu é sensível nas HR's de 5 a 35% presentes nos espectros dos 30 aos 50 °C. É também possível confirmar o seu funcionamento como interruptor.

Já o sensor Zn é sensível em todo o espectro, às diversas temperaturas, mas a sensibilidade tende a reduzir nas baixas frequências, com o aumento da HR. Do mesmo modo se verifica que, este sensor, apresenta uma variação exponencial nas baixas frequências e uma variação linear nas as altas frequências. Nestes curvas também é visível o fim da adsorção química, e

consequente início da adsorção física, que se encontra, aproximadamente, na linha dos 40% de HR.

Comparando os dois sensores, verifica-se que, o sensor Zn apresenta valores de impedância 40 vezes maior do que o sensor Cu para as baixas frequências e 2.5 vezes maior para as altas frequências.

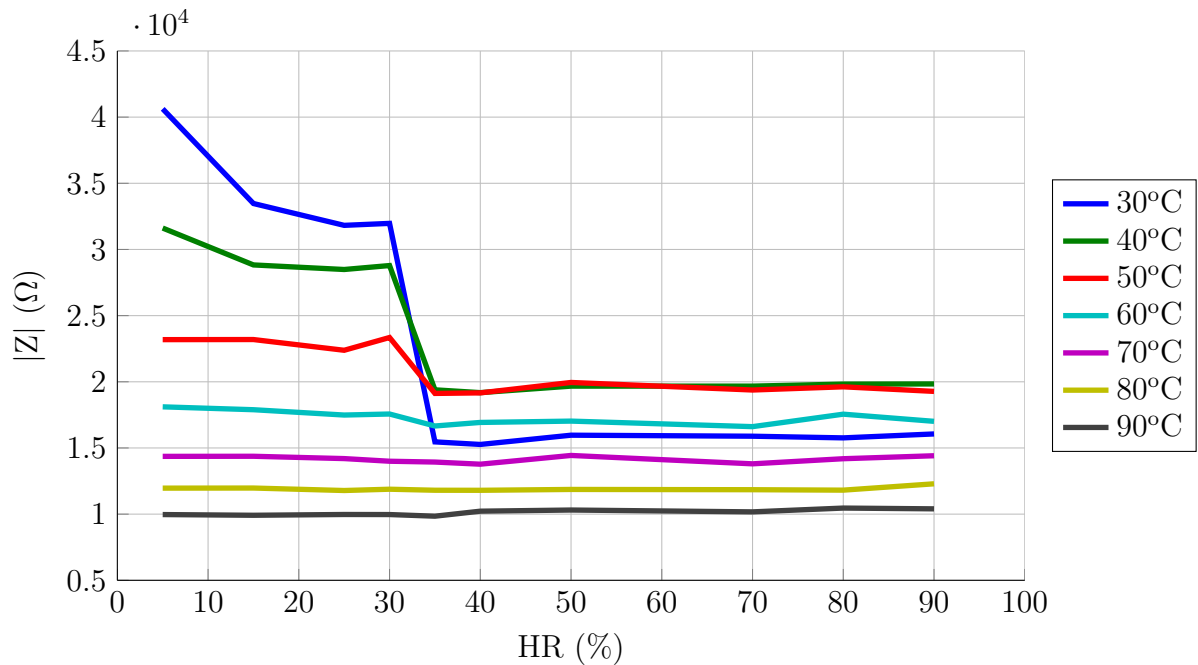


Figura 28: Módulo da impedância do sensor Cu quando sujeito a uma variação de umidade relativa de 5 a 90%, para as diversas temperaturas de teste, a uma frequência de 4080 Hz.

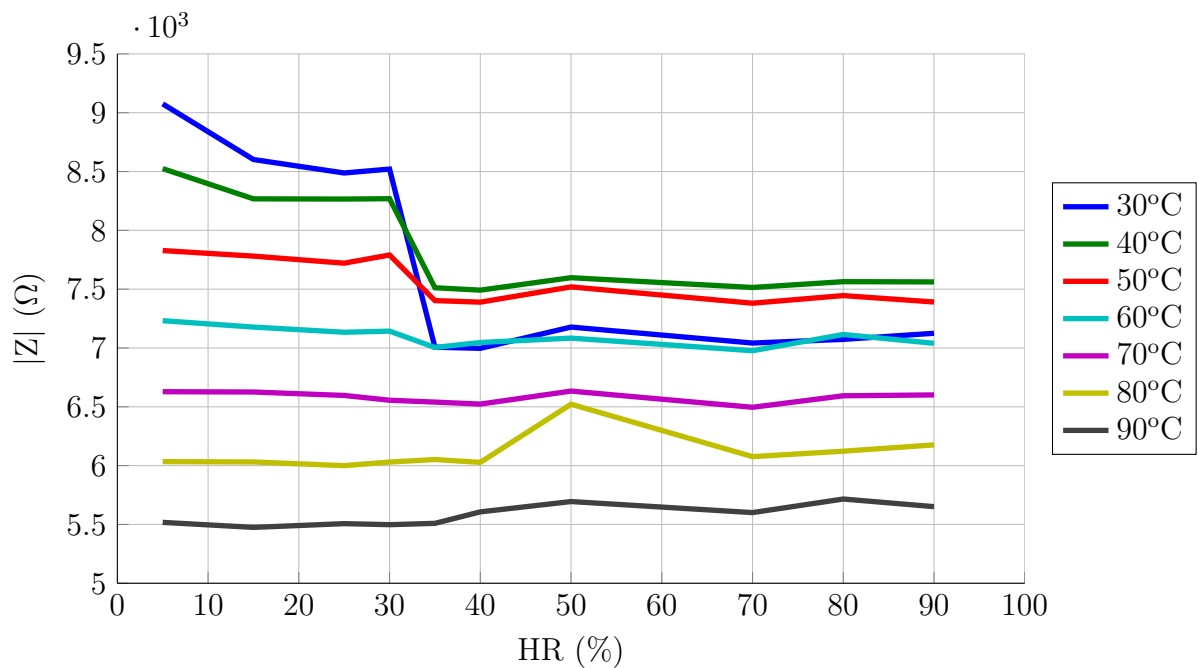


Figura 29: Módulo da impedância do sensor Cu quando sujeito a uma variação de umidade relativa de 5 a 90%, para as diversas temperaturas de teste, a uma frequência de 1.5 MHz.

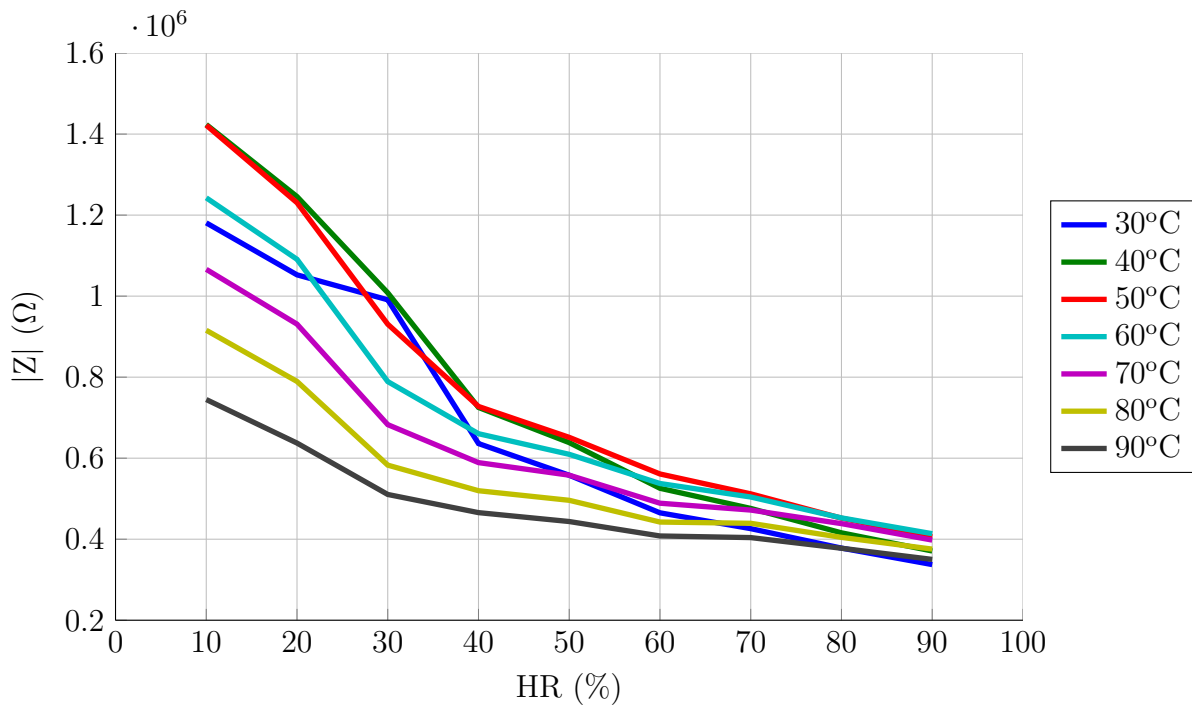


Figura 30: Módulo da impedância do sensor Zn quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10 a 90%, para as diversas temperaturas de teste, a uma frequência de 4080 Hz.

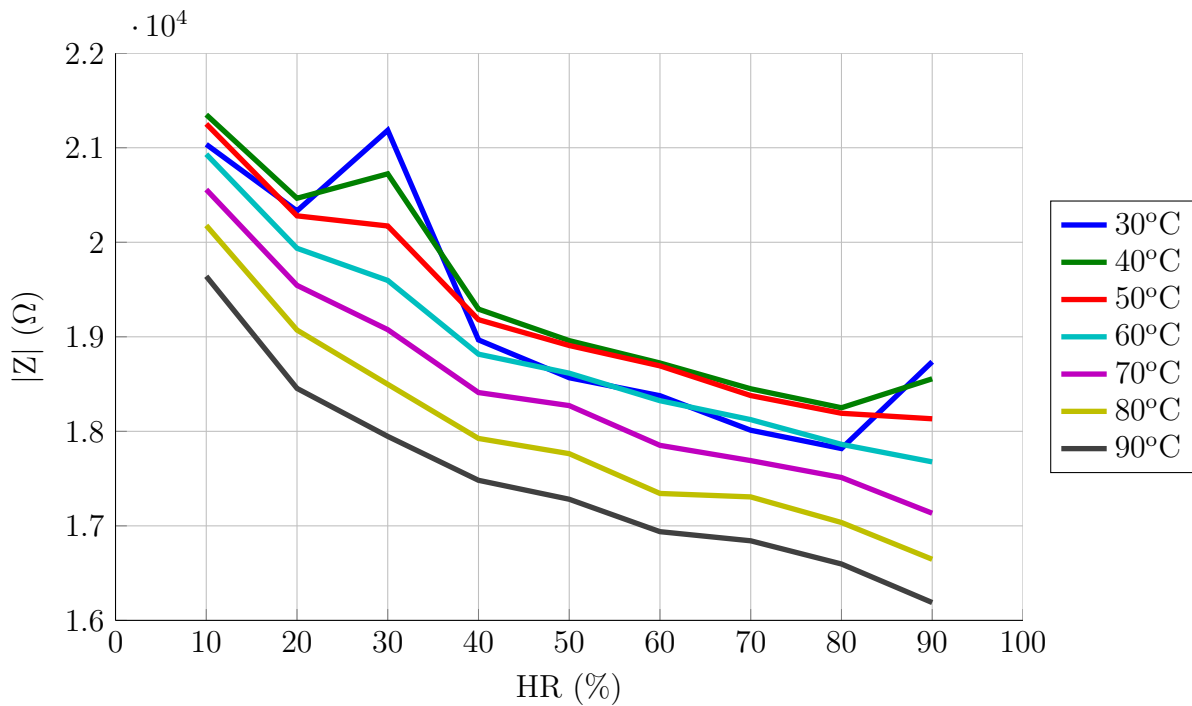


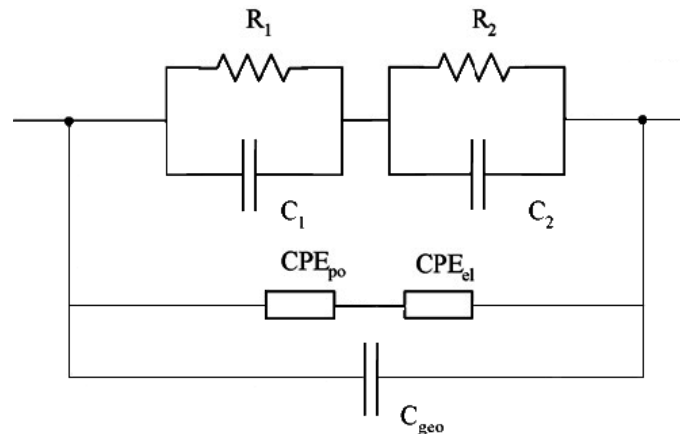
Figura 31: Módulo da impedância do sensor Zn quando sujeito a uma variação de humidade relativa de 10 a 90%, para as diversas temperaturas de teste, a uma frequência de 1.5 MHz.

4.6 Desenvolvimento do modelo eléctrico equivalente

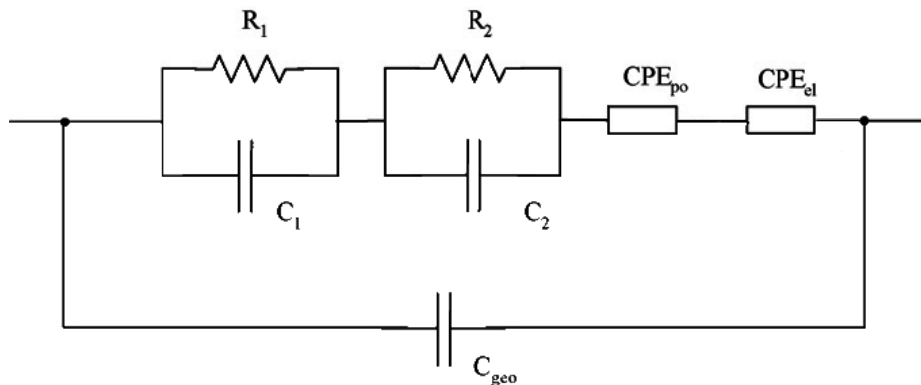
O modelo eléctrico equivalente é uma forma de interpretar os efeitos da humidade nos fenómenos de condução e polarização eléctrica dos sensores, sendo o principal objetivo correlacionar os elementos eléctricos com os processos físicos que nestes ocorrem.

Os fenómenos físicos de condução e polarização elétricos que ocorrem nos sensores cerâmicos de humidade, devido a adsorção química e física, não são apenas representados por meio de resistências e condensadores, mas também pelo uso de elementos de fase constante (*Constant Phase Elements, CPEs*), traduzindo deste modo a contribuição dos mecanismos de difusão e fenómenos nos interfaces. Os mecanismos de condução são dependentes dos transportadores de carga, enquanto o comportamento dielétrico está relacionado com processos de polarização.

Na Figura 32 encontram-se representados os circuitos equivalentes de cada sensor. Estes, são baseados numa perspetiva geral e em trabalhos anteriores realizados por Faia et al. [26].



(a) Circuito equivalente do sensor Cu



(b) Circuito equivalente do sensor Zn

Figura 32: Circuitos equivalentes de cada sensor

Os circuitos equivalentes são compostos, para diferentes HR's, por:

- dois circuitos $R||C$ paralelo, R_1 , C_1 e R_2 , C_2 , com constantes de relaxamento ζ_1 e ζ_2 , ligados em série;
- dois elementos de fase constante (*CPE's*), CPE_{po} (poros) e CPE_{el} (elétrodos) ligados em série;
- uma capacidade C_{geo} ligada em paralelo com os restantes elementos do circuito, que representa a capacidade da célula.

A única diferença entre o circuito do sensor Cu e o do sensor Zn, está na ligação dos elementos de fase constante, sendo que no sensor Cu encontram-se ligados em paralelo com os dois

circuitos $R||C$ paralelo, e no sensor Zn encontram-se ligados em série. Estes esquemas de ligações foram os que apresentaram, depois de varias tentativas, melhores resultados no processo de *fitting* das curvas experimentais.

Nas Figuras 33 a 35 pode-se observar os gráficos do espectro, e respetivo *fitting*, do sensor Cu às temperatura de 30, 40 e 50 °C submetido às HR's de 10, 20 e 30%, respetivamente. Já nas Figuras 36 a 38 encontramos a mesma representação, mas relativa ao sensor Zn às temperaturas de 30 e 60 °C submetido à HR de 30%, e para a temperatura a 50 °C à HR de 20%. Nestas figuras observar-se que, com os circuitos equivalentes escolhidos, foi possível obter um bom ajuste das curvas dos modelos elétricos equivalentes aos espectros dos sensores. As restantes curvas obtidas são apresentadas no anexo A.2.

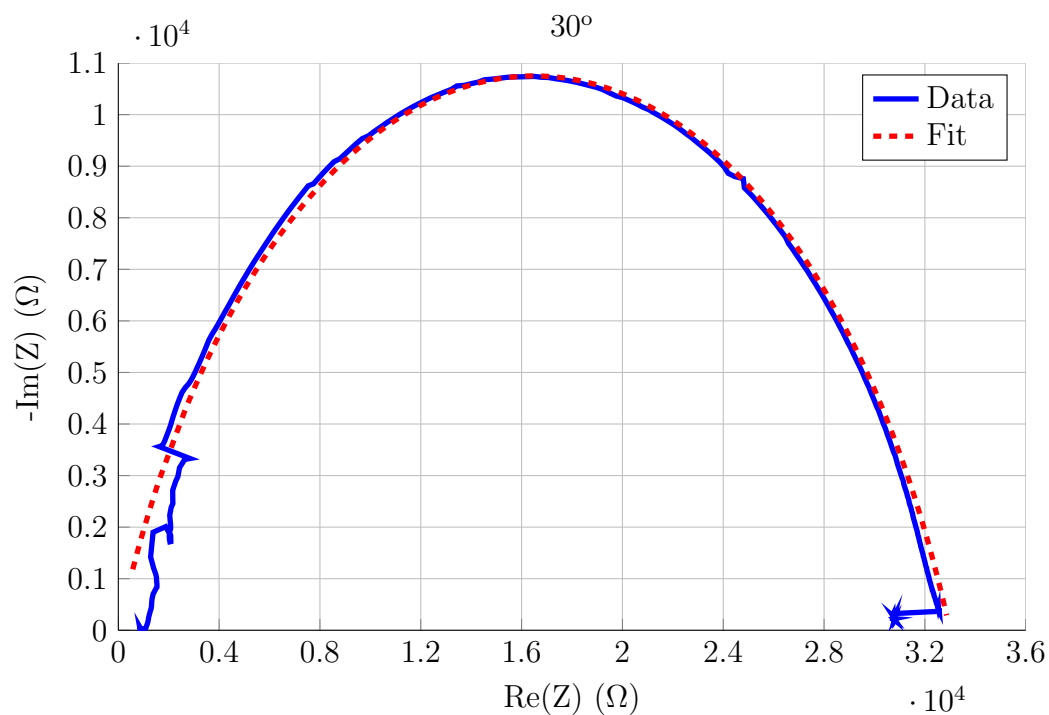


Figura 33: Espectro de impedância (Data), e respetivo *fitting* (Fit), do sensor Cu para uma temperatura de 30 °C e uma HR de 10%.

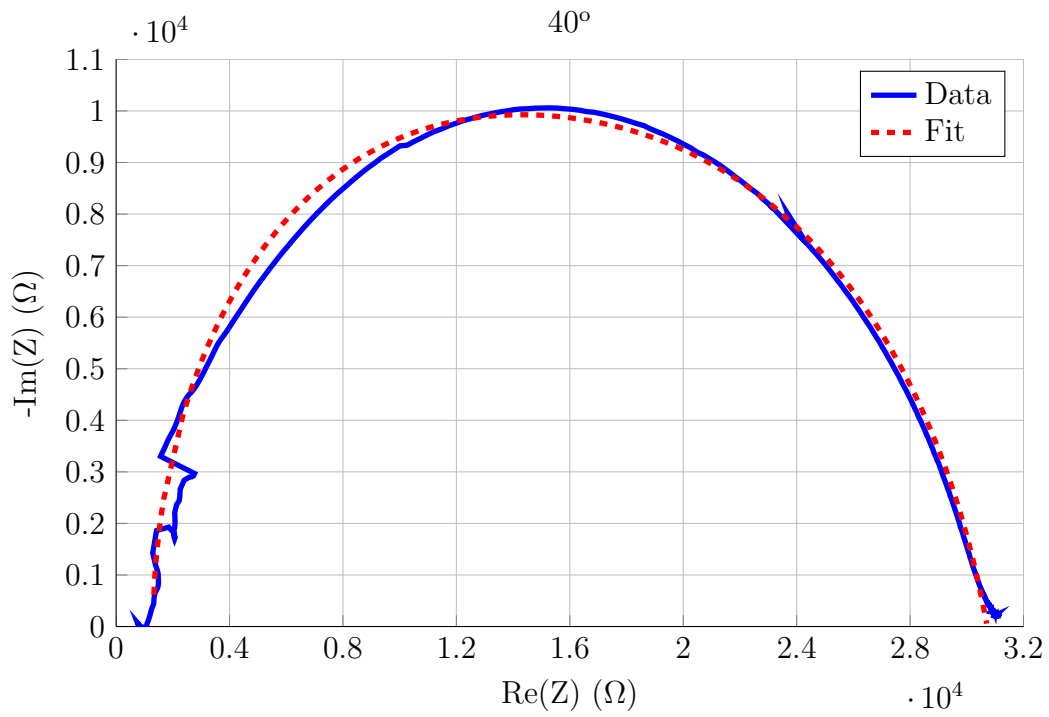


Figura 34: Espectro de impedância (Data), e respectivo *fitting* (Fit), do sensor Cu para uma temperatura de 40 °C e uma HR de 20%.

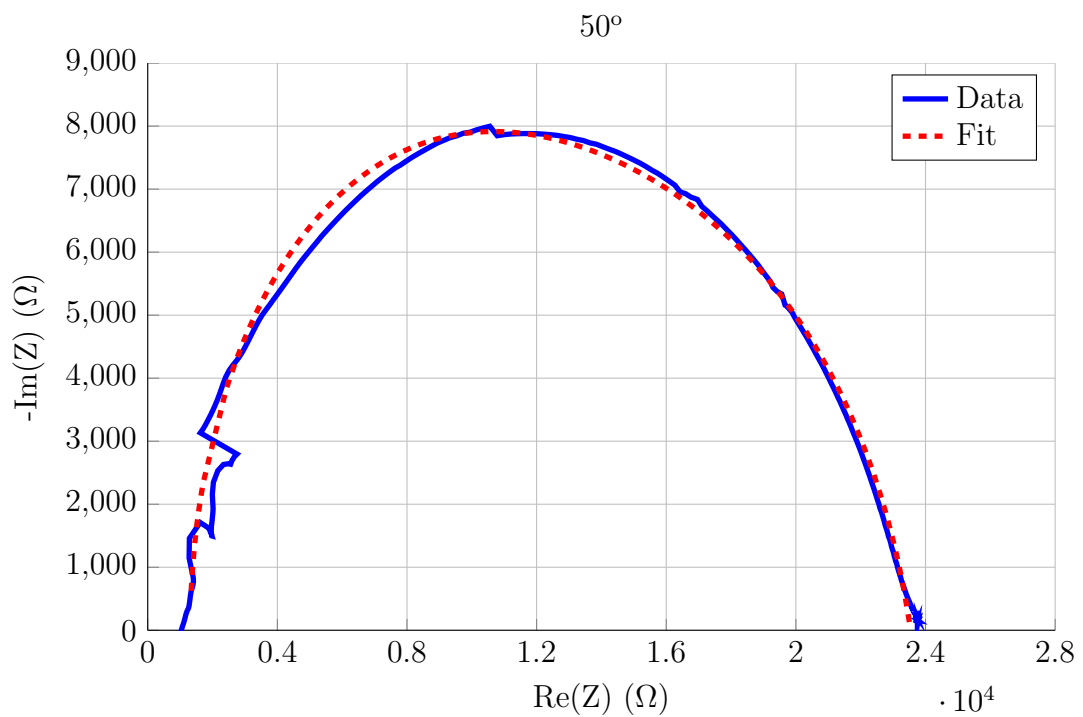


Figura 35: Espectro de impedância (Data), e respectivo *fitting* (Fit), do sensor Cu para uma temperatura de 50 °C e uma HR de 30%.

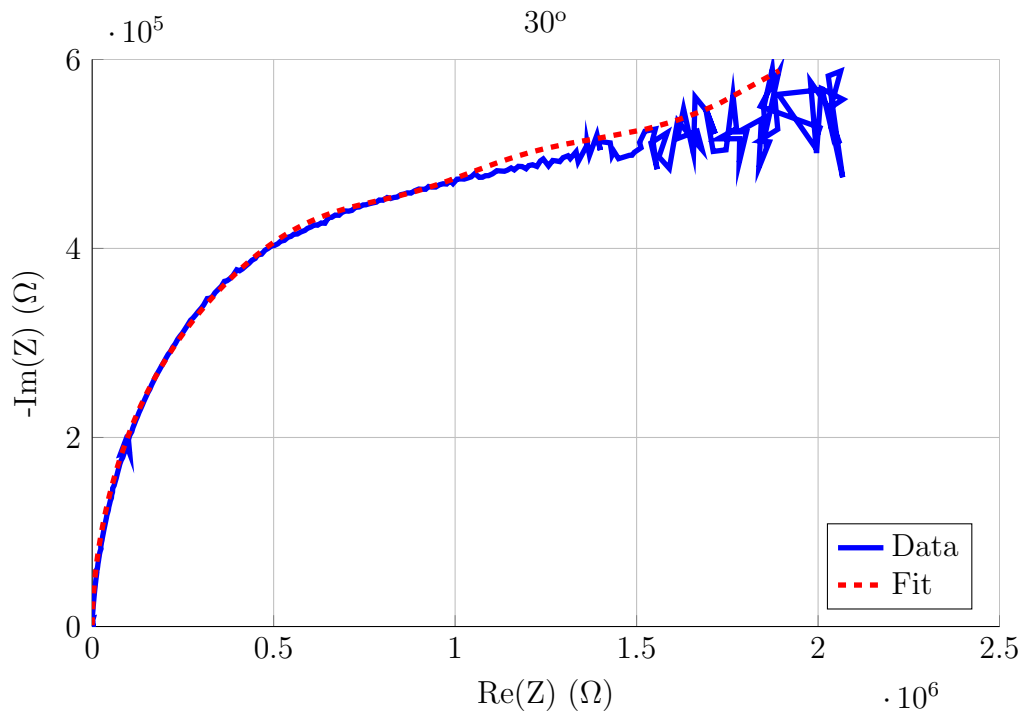


Figura 36: Espectro de impedância (Data), e respetivo *fitting* (Fit), do sensor Zn para uma temperatura de 30 °C e uma HR de 30%.

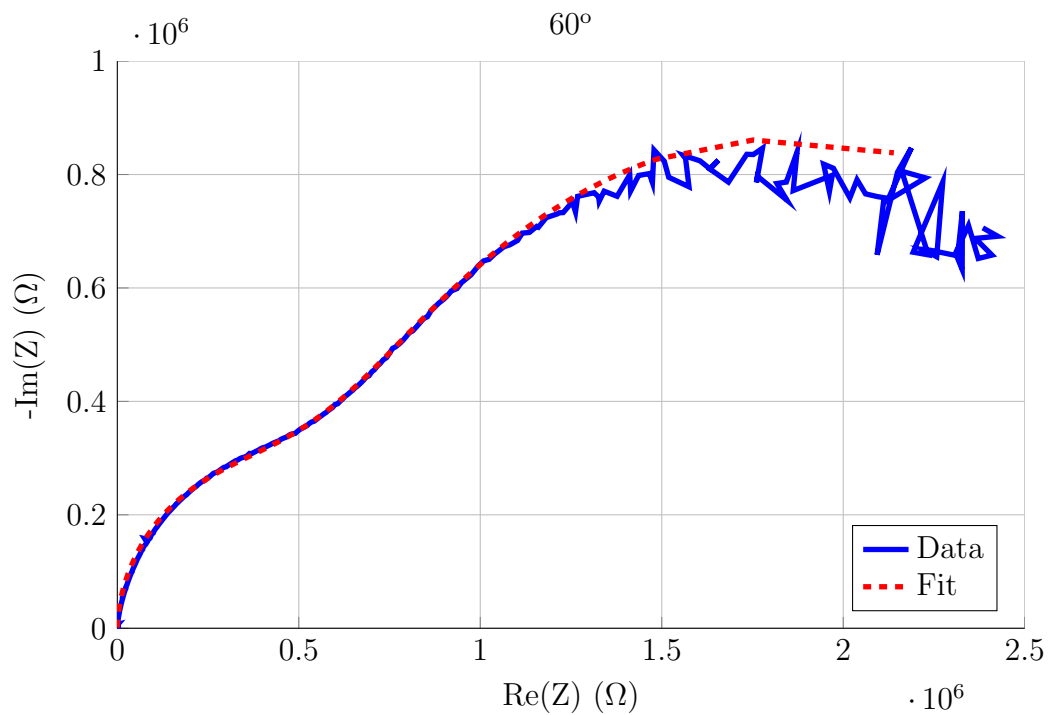


Figura 37: Espectro de impedância (Data), e respetivo *fitting* (Fit), do sensor Zn para uma temperatura de 60 °C e uma HR de 30%.

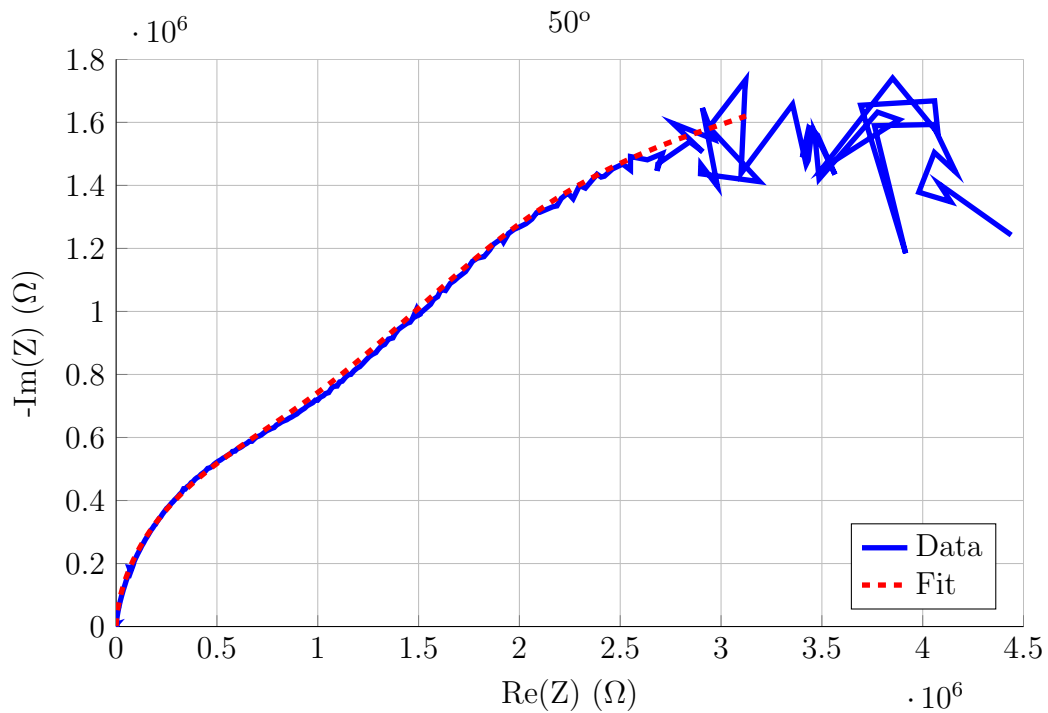


Figura 38: Espectro de impedância (Data), e respetivo *fitting* (Fit), do sensor Zn para uma temperatura de 50 °C e uma HR de 20%.

Na Tabela 2, são apresentados os valores de cada componente do respetivo circuito equivalente para o espectro do sensor Zn obtido à temperatura de 50 °C e para uma HR de 20%. Nesta, é possível verificar a proximidade das constantes de relaxação dos dois circuitos $R||C$ paralelo, R_1, C_1 e R_2, C_2 . É de salientar que, embora os *fittings* apresentados apresentem precisão suficiente para validar os circuitos utilizados, será necessário um ajuste mais fino dos parâmetros de cada *fitting* para realmente correlacionar os elementos elétricos com os processos físicos ocorridos nos sensores, não fazendo, este processo, parte do âmbito deste trabalho.

Tabela 2: Valores dos componentes do circuito elétrico equivalente para o sensor Zn à temperatura de 60 °C.

HR	$R_1(\Omega)$	$C_1(F)$	$R_2(\Omega)$	$C_2(F)$	$C_{geo}(F)$	$A_{po}(\Omega^{-1})$	η_{po}	$A_{el}(\Omega^{-1})$	η_{el}
30	2.15e5	6.75e-10	5.94e5	6.97e-10	5.94e-12	3.19e-7	0.225	2.19e-7	0.225

5 Conclusões e desafios futuros

Neste estudo foram produzidos, por CIP (*Cold Isostatic Pressing*) seguida de sinterização a 700 °C durante duas horas, dois sensores de humidade cerâmicos de óxido de titânio e óxido de tungsténio, sendo um dopado com óxido de cobre (sensor Cu) e outro com óxido de zinco (sensor Zn).

A produção das amostras cerâmicas foi uma etapa significativamente relevante no comportamento dos sensores, pois foi a partir desta que se controlou a forma, a distribuição granular e densidade da amostra compacta porosa. Todavia, a caracterização estrutural e morfológica é morosa, pelo que não foi possível efetuar no âmbito deste trabalho experimental. Assim, para estudo e análise da sensibilidade destes sensores, foi realizada a caracterização elétrica através da espectroscopia de impedância complexa. Foi selecionada uma gama de humidades relativas, de 0 a 100%, e ainda uma gama de temperaturas, de 30 a 90 °C.

O sensor Cu mostrou-se sensível às HR's entre 5 a 35% nas temperaturas de 30 aos 50 °C, apresentando o comportamento do tipo interruptor, podendo ser útil em aplicações que apenas necessitam de saber se um determinado nível de HR foi atingido ou não. Quanto ao sensor Zn apresentou sensibilidade em todas as HR's estudadas, às diversas temperaturas, e mostrou um comportamento exponencial nas baixas frequências e linear nas altas frequências. Este sensor pode ser denominado como generalista, podendo ser utilizado nas mais diversas aplicações.

Os modelos elétricos propostos revelaram-se bastante ajustados para ambos os sensores existindo, contudo, a possibilidade de realizar um ajuste mais fino.

Como desafios futuros, são propostos, a automatização da regulação de caudal de ar da câmara de ensaios, para que todo o processo de ensaio seja completamente autónomo; a caracterização física dos sensores através da microscopia eletrónica de varrimento, a fim de relacionarmos as suas estruturas físicas com os fenómenos de adsorção; realização de ensaios com outros gases, tais como o CO ou o CH_4 , para verificar a existência de sensibilidade e seletividade.

Bibliografia

- [1] T. G. Nenov and S. P. Yordanov, *Ceramic sensors: technology and applications*, Technomic Publishing Company, Inc, Lancaster, Pennsylvania, 1996.
- [2] M. E. Costa, *Preparação e propriedades eléctricas de sensores de humidade baseados em cerâmicos de ZnO*. PhD thesis, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1996.
- [3] E. Traversa, “Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments,” *Sensors and Actuators B: Chemical* **23**, pp. 135–156, Feb. 1995.
- [4] S.-L. Yang and J.-M. Wu, “ZrO₂-TiO₂ ceramic humidity sensors,” *Journal of materials science* **26**, pp. 631–636, 1991.
- [5] H. Kim and S. Sathaye, “Humidity Sensing Properties of Nanoporous TiO₂-SnO₂ Ceramic Sensors,” *Bulletin of the Korean Chemical Society* **26**(11), pp. 1881–1884, 2005.
- [6] R. Lalauze, C. Pijolat, S. Vincent, and L. Bruno, “High-sensitivity materials for gas detection,” *Sensors and Actuators B: Chemical* **8**(3), pp. 237–243, 1992.
- [7] G. Fu, H. Chen, Z. Chen, J. Zhang, and H. Kohler, “Humidity sensitive characteristics of Zn₂SnO₄-LiZnVO₄ thick films prepared by the sol-gel method,” *Sensors and Actuators B: Chemical* **81**, pp. 308–312, 2002.
- [8] E. Barsoukov and J. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [9] D. Chinaglia and G. Gozzi, “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino,” *Revista Brasileira de Ensino de Física* **30**(4), 2008.
- [10] J. G. Fagan and V. R. W. Amarakoon, “Reliability and reproducibility of ceramic sensors: pt. 3. Humidity sensors,” *American Ceramic Society Bulletin* **72**(3), pp. 119–132, 1993.
- [11] R. d. M. Oliveira, *Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO₂-TiO₂ para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos*. PhD thesis, Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais, 2010.
- [12] Z. Chen and C. Lu, “Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms,” *Sensor Letters* **3**, pp. 274–295, Dec. 2005.
- [13] M. Pelino, C. Cantalini, and M. Faccio, “Principles and Applications of Ceramic Humidity Sensors,” *Active and Passive Electronic Components* **16**(2), pp. 69–87, 1994.
- [14] M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, Y. Sakai, T. Kuroiwa, and A. Ito, “A Capacitive-Type Humidity Sensor Using Cross-Linked Poly (methyl methacrylate) Thin Films,” *Journal of The Electrochemical Society* **138**(6), pp. 1862–1865, 1991.

- [15] N. Kavasoglu, A. Kavasoglu, and M. Bayhan, "Comparative study of ZnCr₂O₄-K₂CrO₄ ceramic humidity sensor using computer controlled humidity measurement set-up," *Sensors and Actuators A: Physical* **126**, pp. 355–361, Feb. 2006.
- [16] B. M. Kulwicki, "Humidity Sensors," *Journal of the American Ceramic Society* **74**, pp. 697–708, Apr. 1991.
- [17] T. Seiyama, N. Yamazoe, and H. Arai, "Ceramic humidity sensors," *Sensors and Actuators* **4**, pp. 85–96, 1983.
- [18] T. A. Ring, *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*, Academic Press, New York, 1 ed., 1996.
- [19] J. S. Reed, *Principles of ceramics processing*, John Wiley & Sons, Inc, Alfred, New York, 2 ed., 1995.
- [20] Y. Shimizu, H. Arai, and T. Seiyama, "Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors," *Sensors and Actuators* **7**(1), pp. 11–22, 1985.
- [21] O. P. Ferreira, O. L. Alves, and J. d. S. Macedo, "Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental," *Química Nova* **30**(2), pp. 464–467, 2007.
- [22] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, New York, 1 ed., 2007.
- [23] J. A. Yarmoff, "Surfaces and Interfaces," in *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, J. H. Moore and N. D. Spencer, eds., ch. A1.7, pp. 245–279, IOP Publishing, Bristol, UK, 2001.
- [24] M. A. Henderson, "The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited," *Surface Science Reports* **46**(1-8), pp. 1–308, 2002.
- [25] N. Yamazoe and Y. Shimizu, "Humidity sensors: Principles and applications," *Sensors and Actuators* **10**, pp. 379–398, Nov. 1986.
- [26] P. Faia, A. Ferreira, and C. Furtado, "Establishing and interpreting an electrical circuit representing a TiO₂-WO₃ series of humidity thick film sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical* **140**, pp. 128–133, June 2009.
- [27] Y.-M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1 ed., 1997.
- [28] I. Cosentino, E. Muccillo, and R. Muccillo, "Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical* **96**, pp. 677–683, Dec. 2003.

- [29] P. Faia, *Detecção de gases tóxicos utilizando elementos semicondutores sensíveis*. PhD thesis, Universidade de Coimbra, 2002.
- [30] T. Rivera, “Synthesis and Thermoluminescent Characterization of Ceramics Materials,” in *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, ch. 6, InTech, 1 ed., 2011.
- [31] R. Silva, *Produção e caracterização de materiais cerâmicos para sensores*. Dissertação de mestrado, Universidade de Coimbra, 2011.

A Anexos

A.1 Manual de utilizador da aplicação desenvolvida na plataforma LabVIEW

Neste anexo é descrito o procedimento para operar a aplicação desenvolvida no ambiente de desenvolvimento LabVIEW, para o controlo da bancada de ensaios.

Pela figura 13, podemos verificar que esta aplicação se encontra dividida em três áreas, nomeadamente, configurações, inicializações e informações.

Na área de configurações é possível configurar as portas de comunicação do espectrómetro de impedância (Porta AGILENT) e do controlador de temperatura (Porta GEFTRAN 1000). Ao clicar no *drop-down menu* de cada janela de seleção será apresentado uma lista dos dispositivos ligados ao PC, e cabe ao utilizador verificar, no gestor de dispositivos do PC, e seleccionar a opção correta. Estas configuração devem ser efetuadas antes da execução da aplicação.

Na área de inicializações da aplicação é possível introduzir os diversos tempos (em minutos) e temperaturas (em graus celsius) dos ensaios. O tempo de espera inicial é o tempo de espera desejado antes do inicio do primeiro teste ou tempo necessário para estabilizar um determinado nível de HR dentro da câmara de ensaios. Tempo de espera é tempo desejado entre cada leitura de dados ou o tempo necessária para a estabilização da temperatura entre cada teste. Temperatura inicial será a temperatura para o primeiro teste e Temperatura final será a ultima temperatura testada. Por teste, entenda-se, parte de um ensaio na qual é realizada uma leitura de dados e incrementada a temperatura.

Estas inicializações podem ser introduzidas manualmente, digitando o numero desejado, ou através das setas de incrementação e decrementação adjacentes aos indicadores. Estas configuração devem ser efetuadas antes da execução da aplicação.

Na área de informações, podemos verificar o estado e andamento dos ensaios, começando, no topo, pela informação gráfica do estado em que se encontra o ensaio, ou seja, Espera inicial (tempo de estabilização da HR), *Trigger* (desencadeamento de um leitura de dados), Leitura de dados (aquisição e gravação dos dados no PC) e tempo de espera (espera entre cada teste).

No meio desta secção encontramos diversas informações temporais, como, Tempo decorrido desde o inicio do ensaio, o tempo de duração total do ensaio, tempo restante ate o final do ensaio, a data e hora de inicio do ensaio, o ciclo ou temperatura de teste em que se encontra o ensaio, e a hora em que o ensaio irá terminar. A opção do *Timer* permite desligar automaticamente o computador no final do ensaio, mas não se encontra totalmente implementada.

Na parte inferior desta secção podemos verificar a existência de algum erro durante o processo, começando por erro na inicialização da comunicação com o controlador de temperatura (Erro GEFTRAN 1000 - Inicialização), erro na comunicação de uma dada temperatura

de trabalho (Erro GEFran 1000 - Set Point), erro na comunicação com o espectrômetro de impedância durante a leitura de dados (Erro leitura de dados) e, finalmente, erro no envio do comando de *Trigger* para o espectrômetro de impedância. Toda esta informação é apresentada depois do início da execução da aplicação.

A.2 Gráficos dos *fittings* do modelo elétrico equivalente

Neste anexo são apresentadas figuras contendo todos os gráficos obtidos através do *fitting* dos espectros de impedância ao respectivo modelo elétrico equivalente.

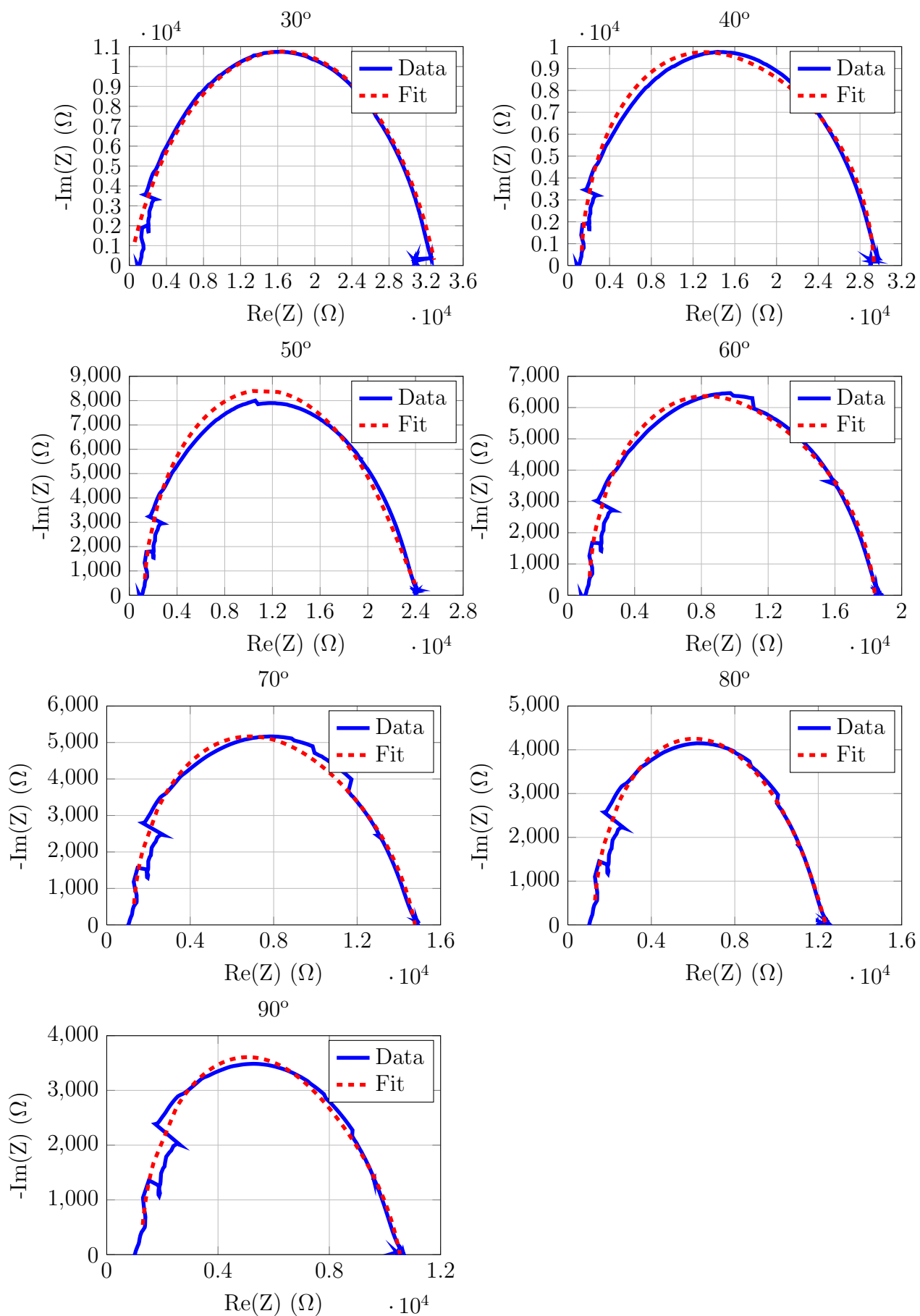


Figura 39: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respetivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 10%, do sensor Cu.

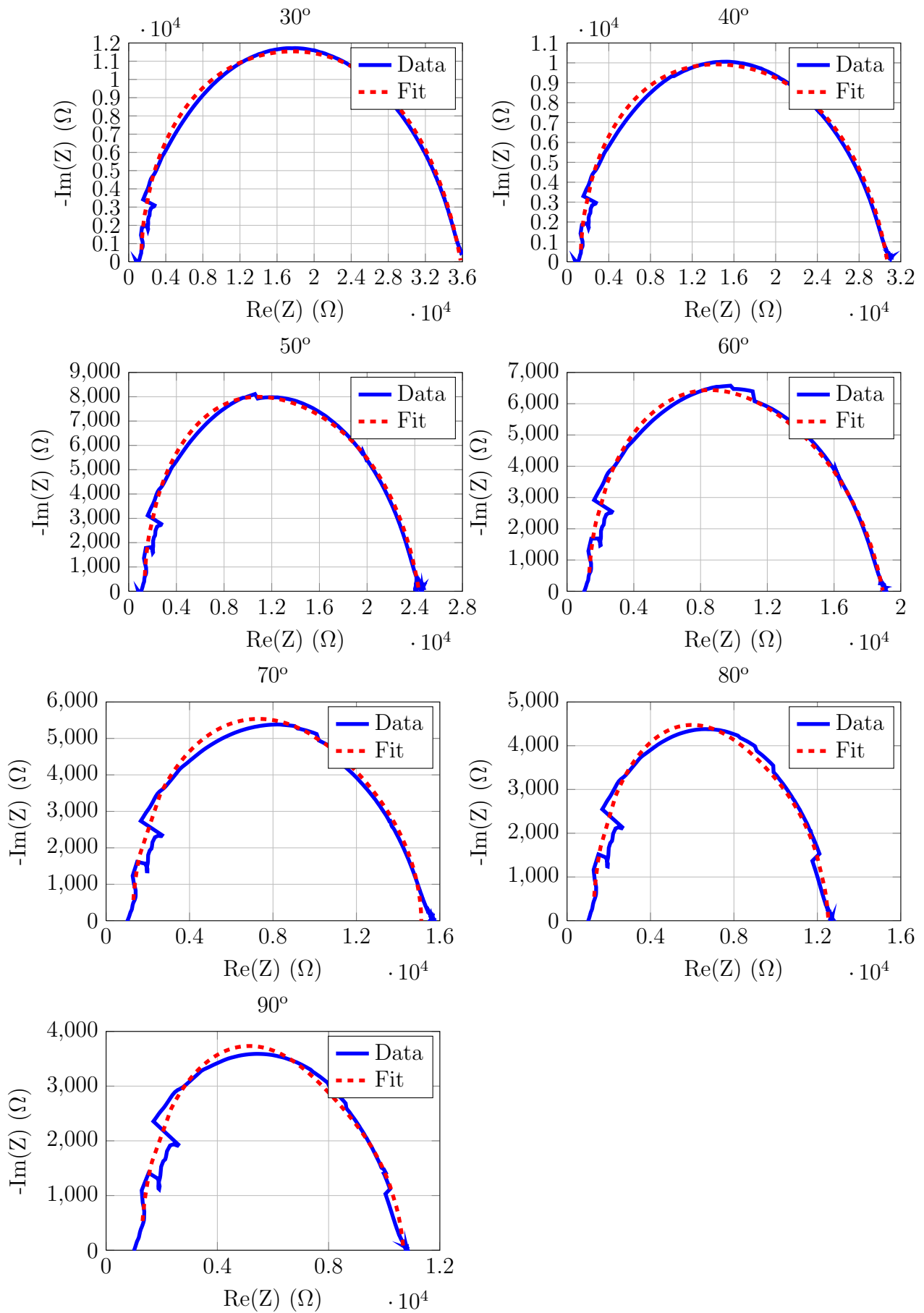


Figura 40: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 20%, do sensor Cu.

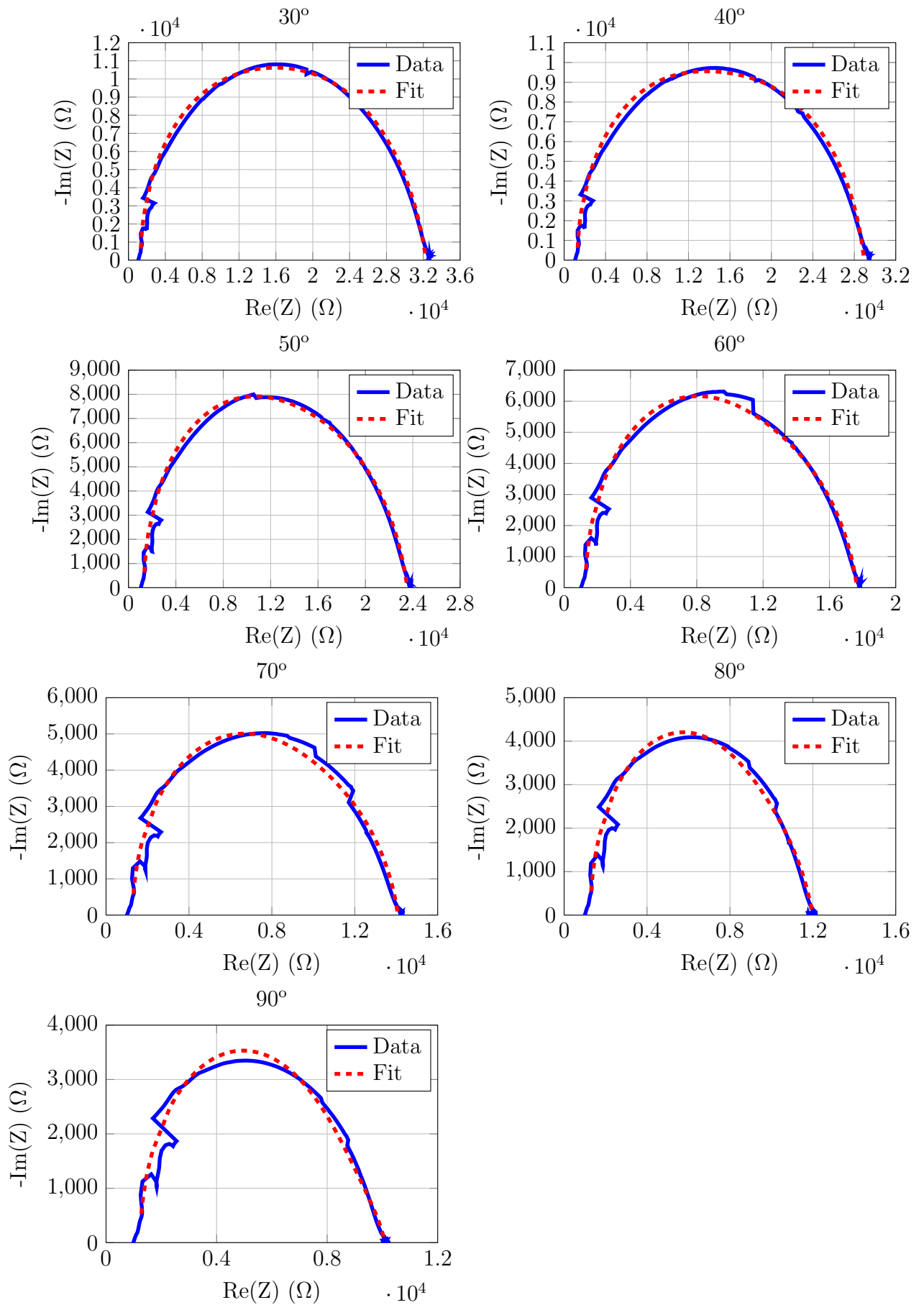


Figura 41: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 30%, do sensor Cu.

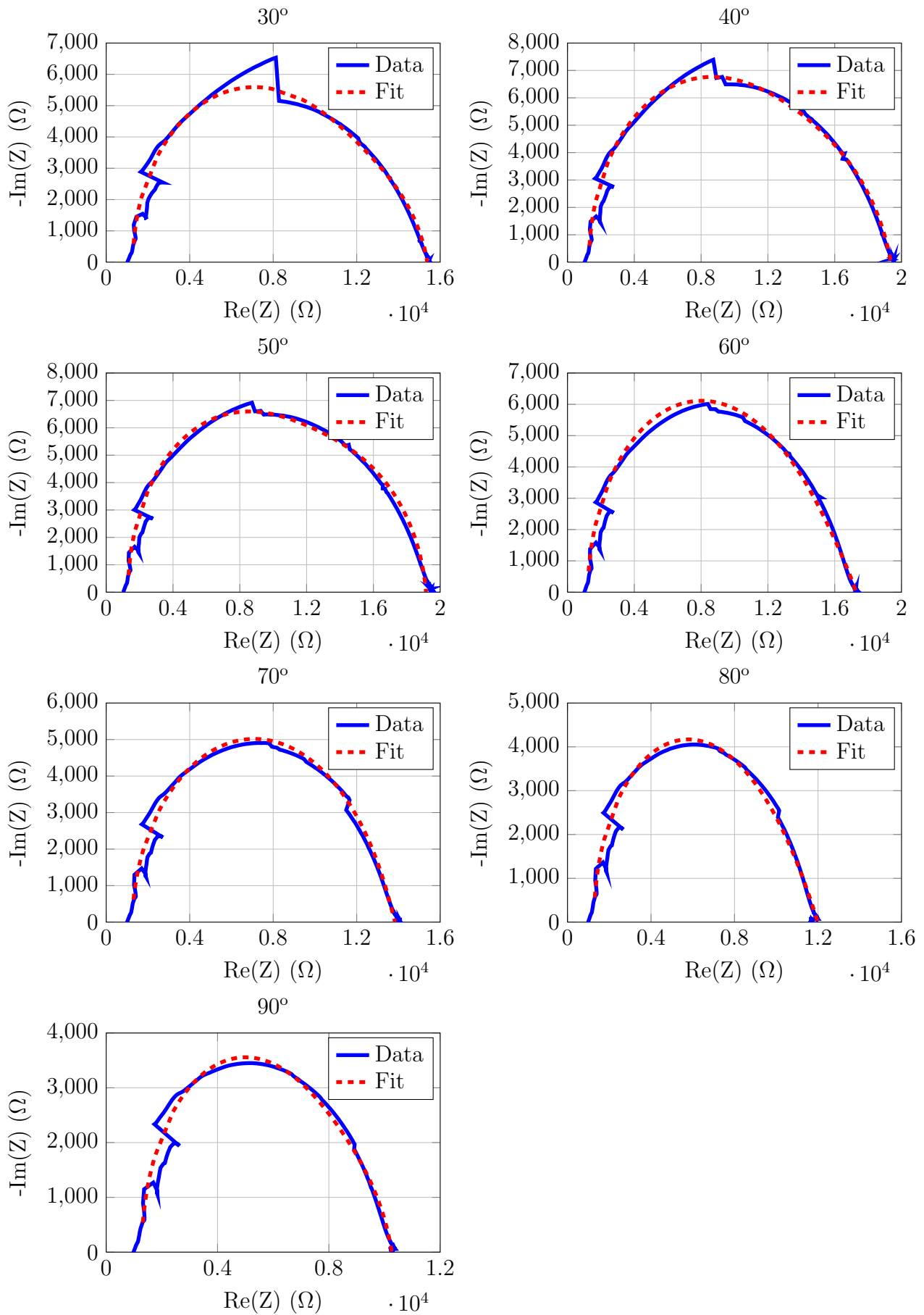


Figura 42: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 40%, do sensor Cu.

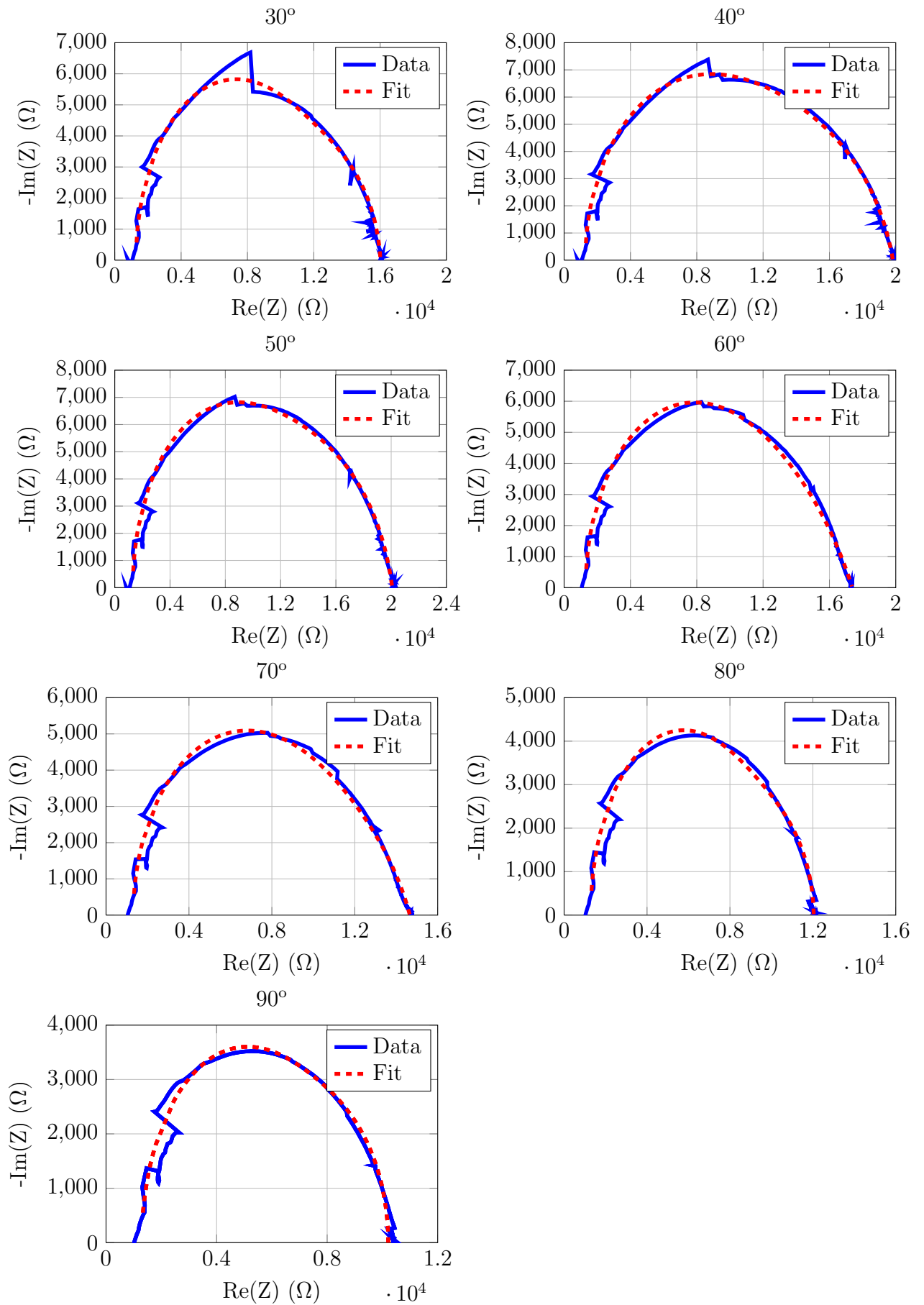


Figura 43: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 50%, do sensor Cu.

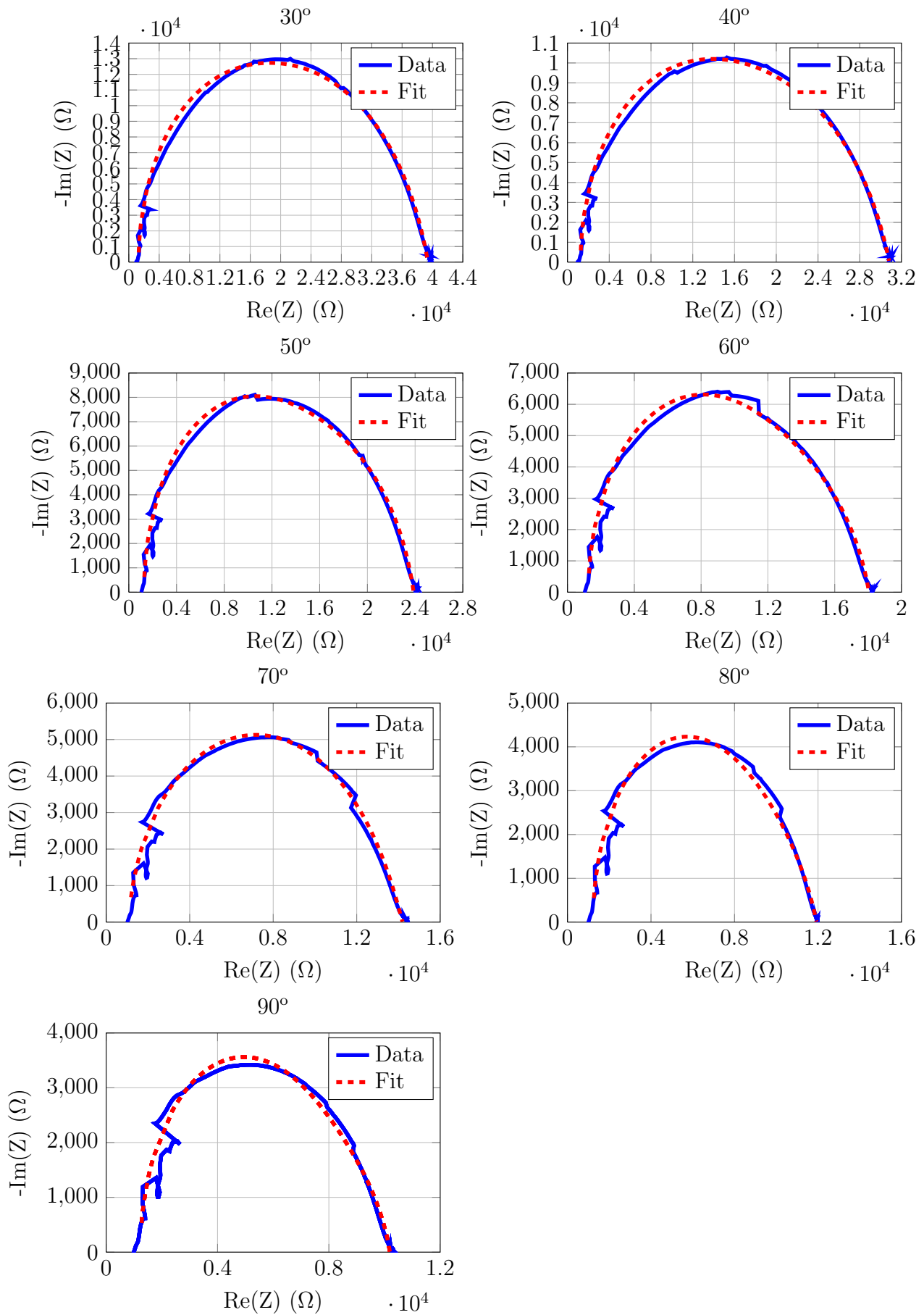


Figura 44: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 60%, do sensor Cu.

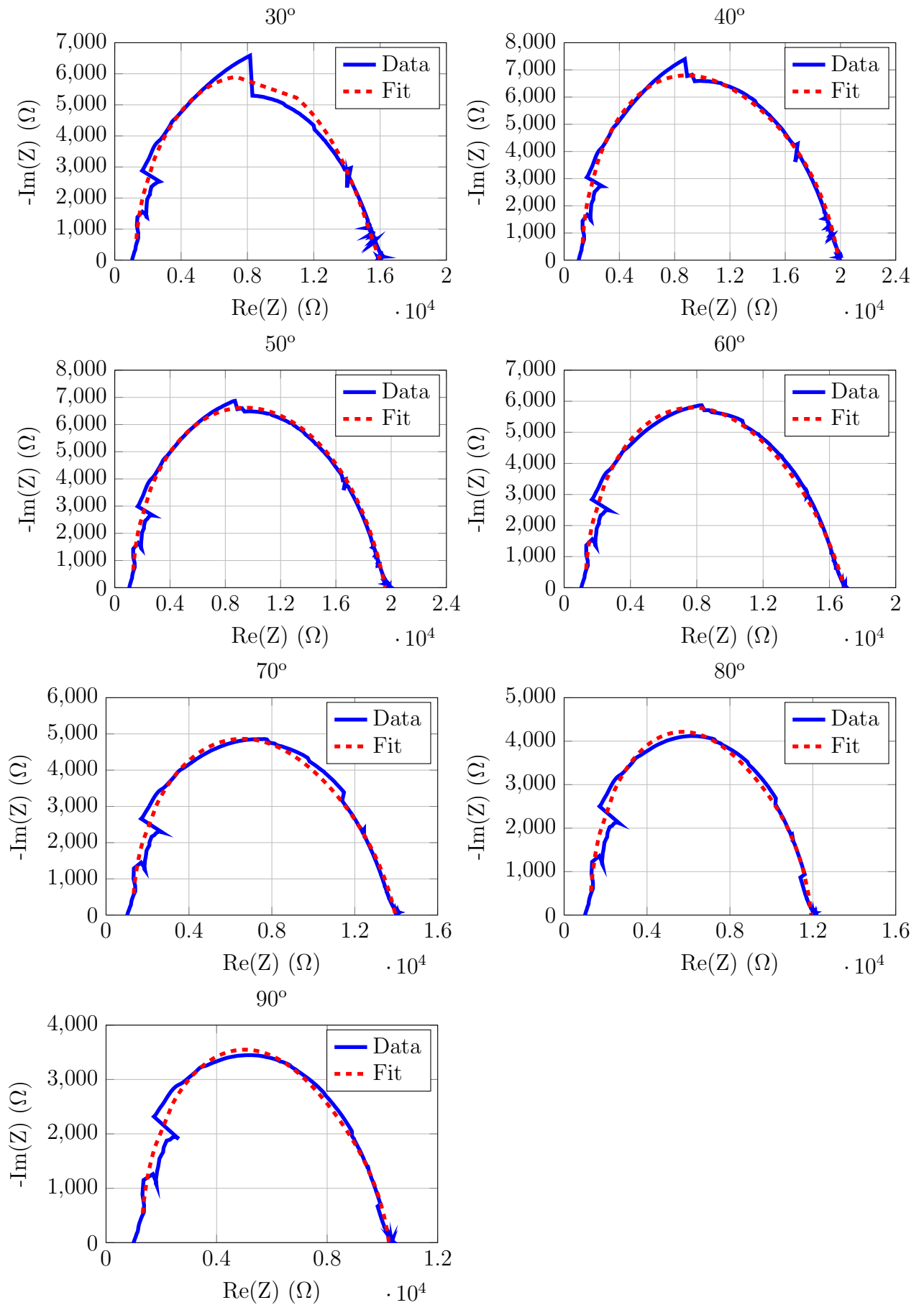


Figura 45: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 70%, do sensor Cu.

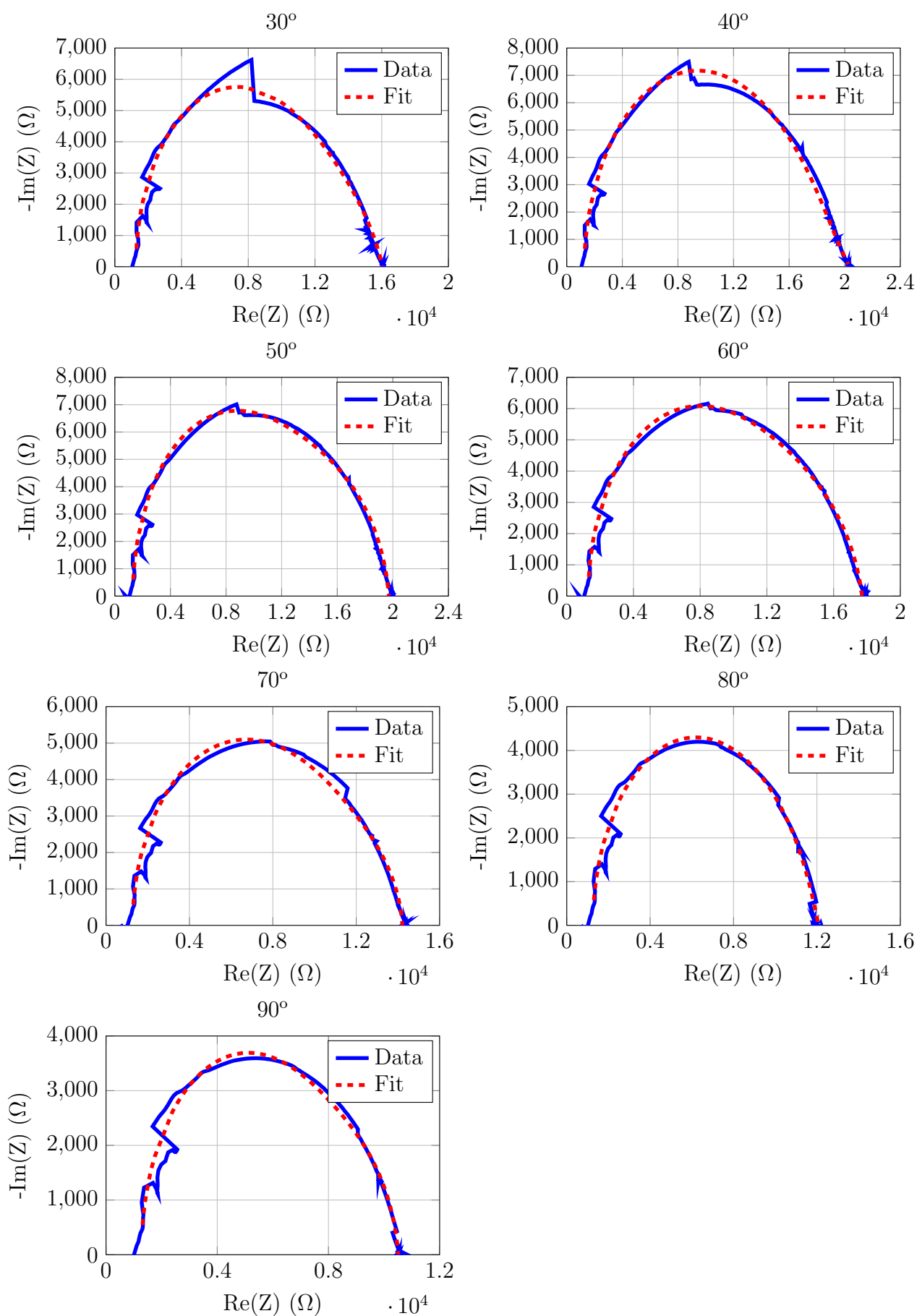


Figura 46: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 80%, do sensor Cu.

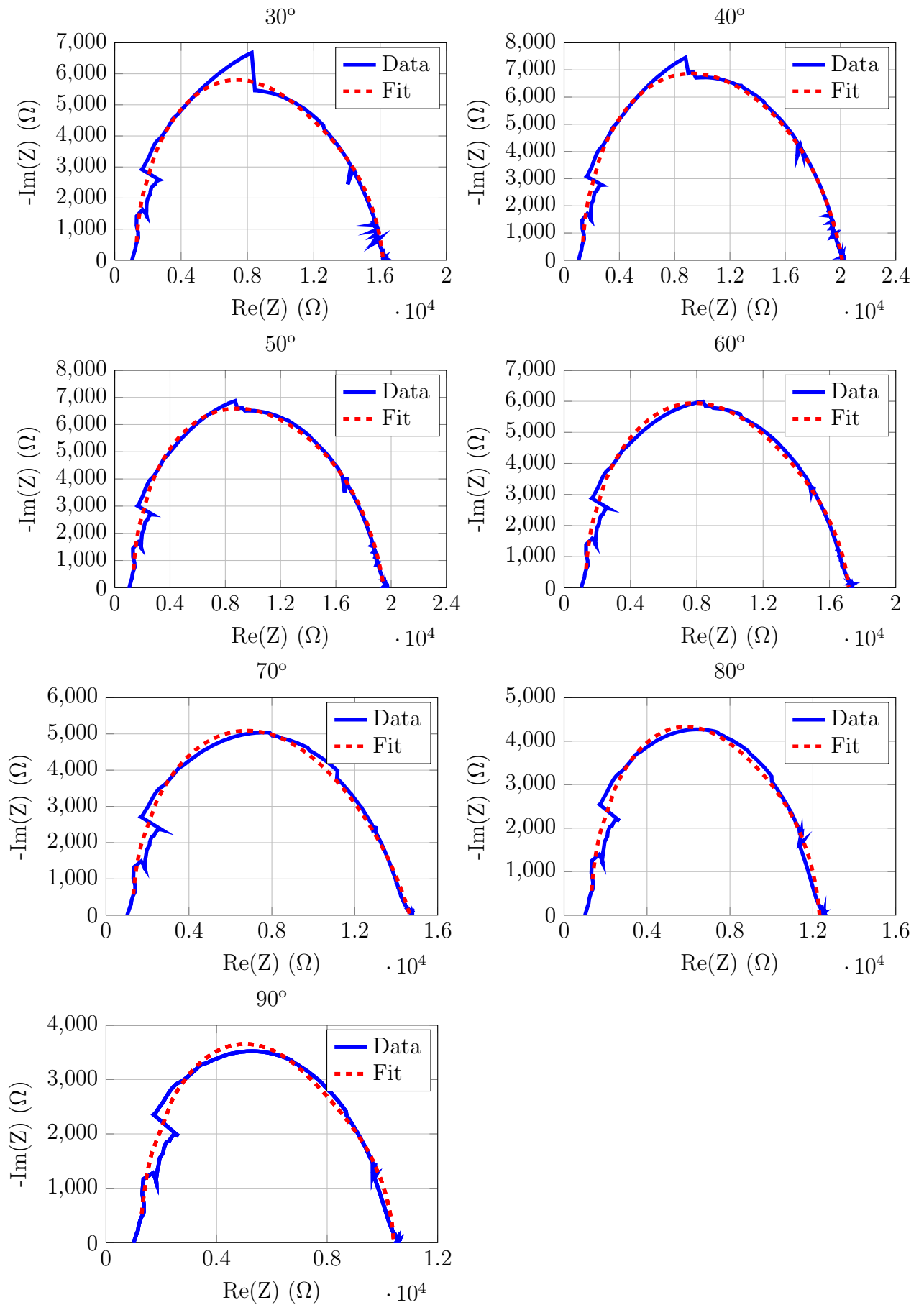


Figura 47: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 90%, do sensor Cu.

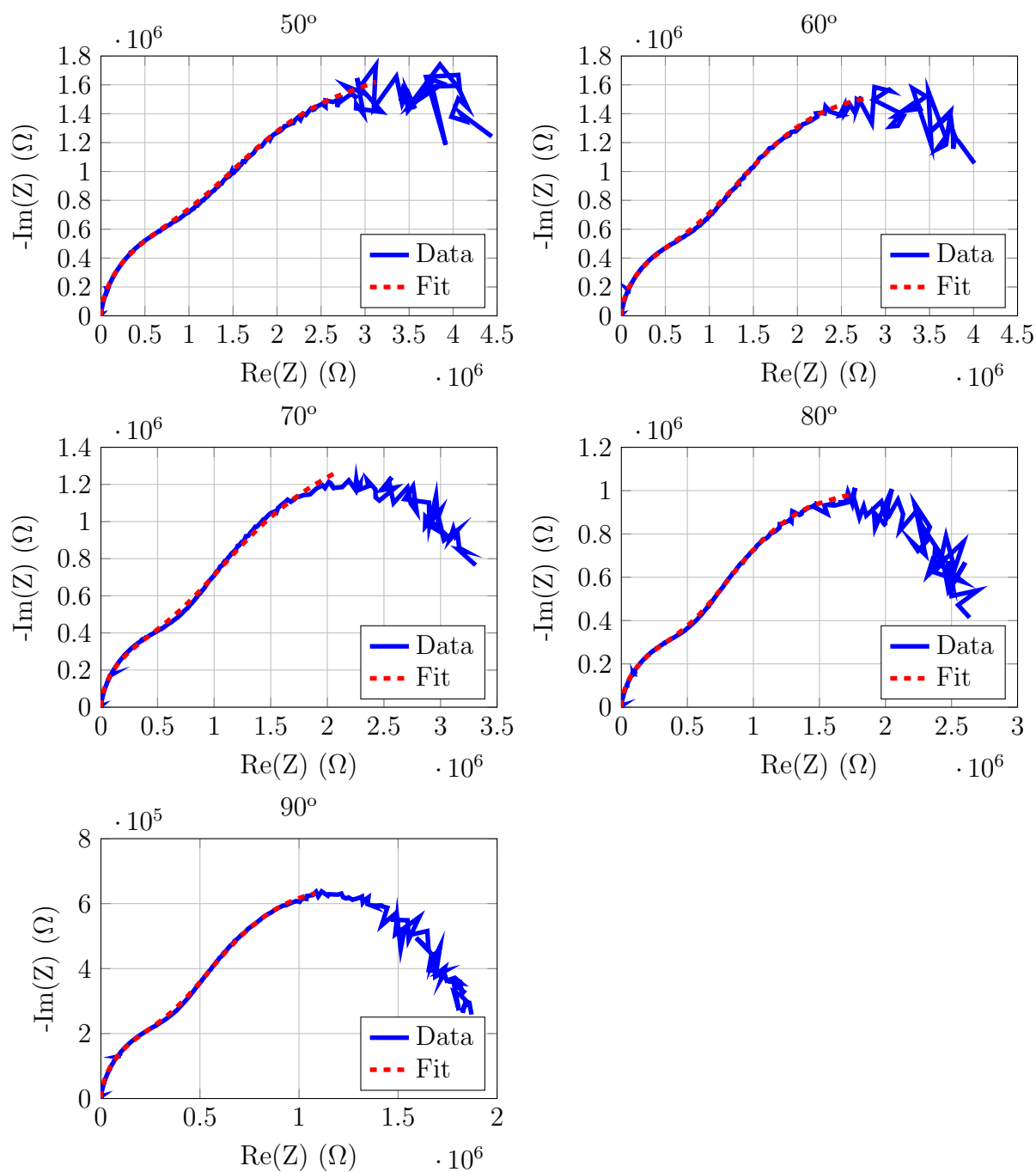


Figura 48: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 20%, do sensor Zn.

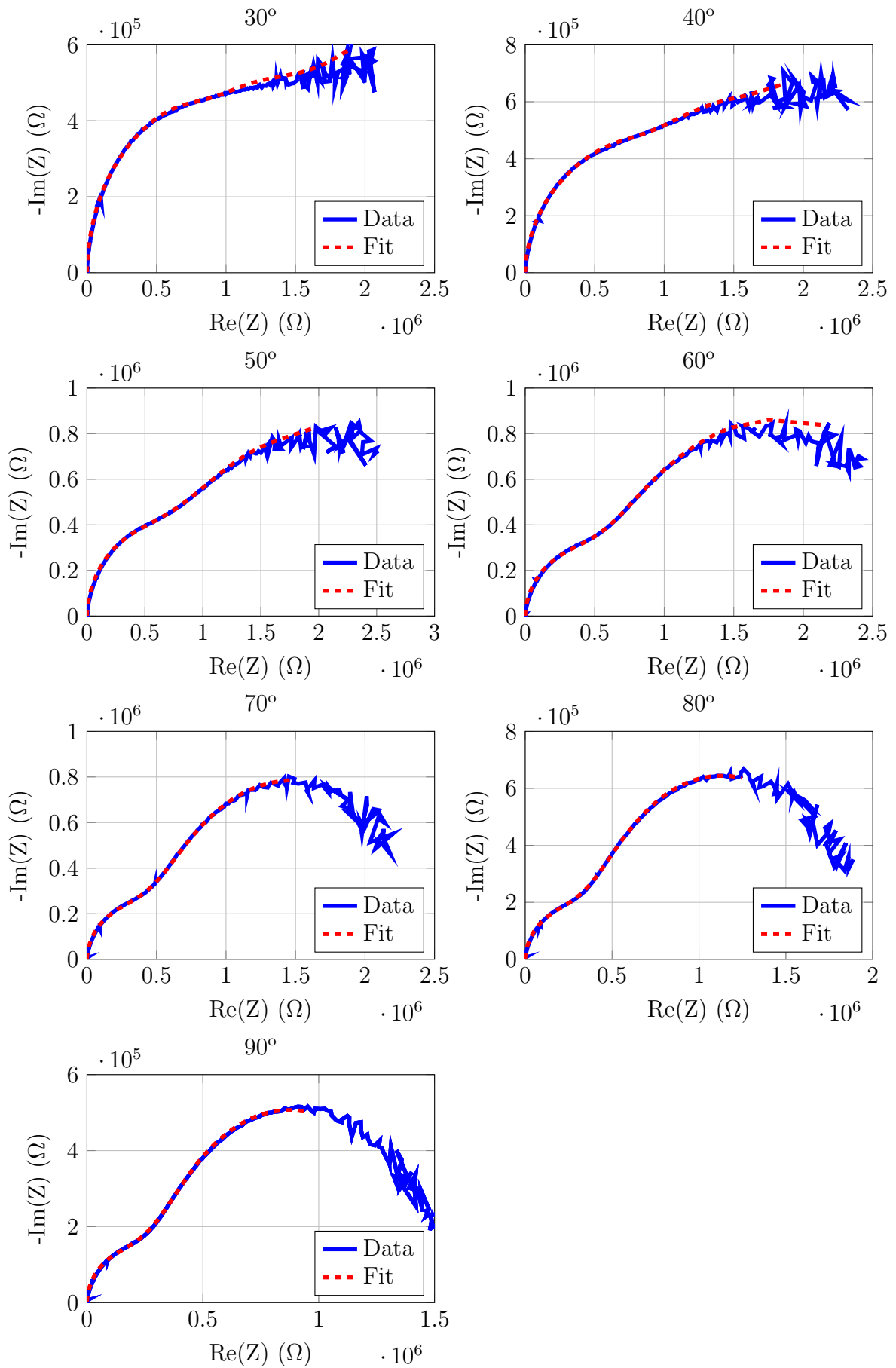


Figura 49: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 30%, do sensor Zn.

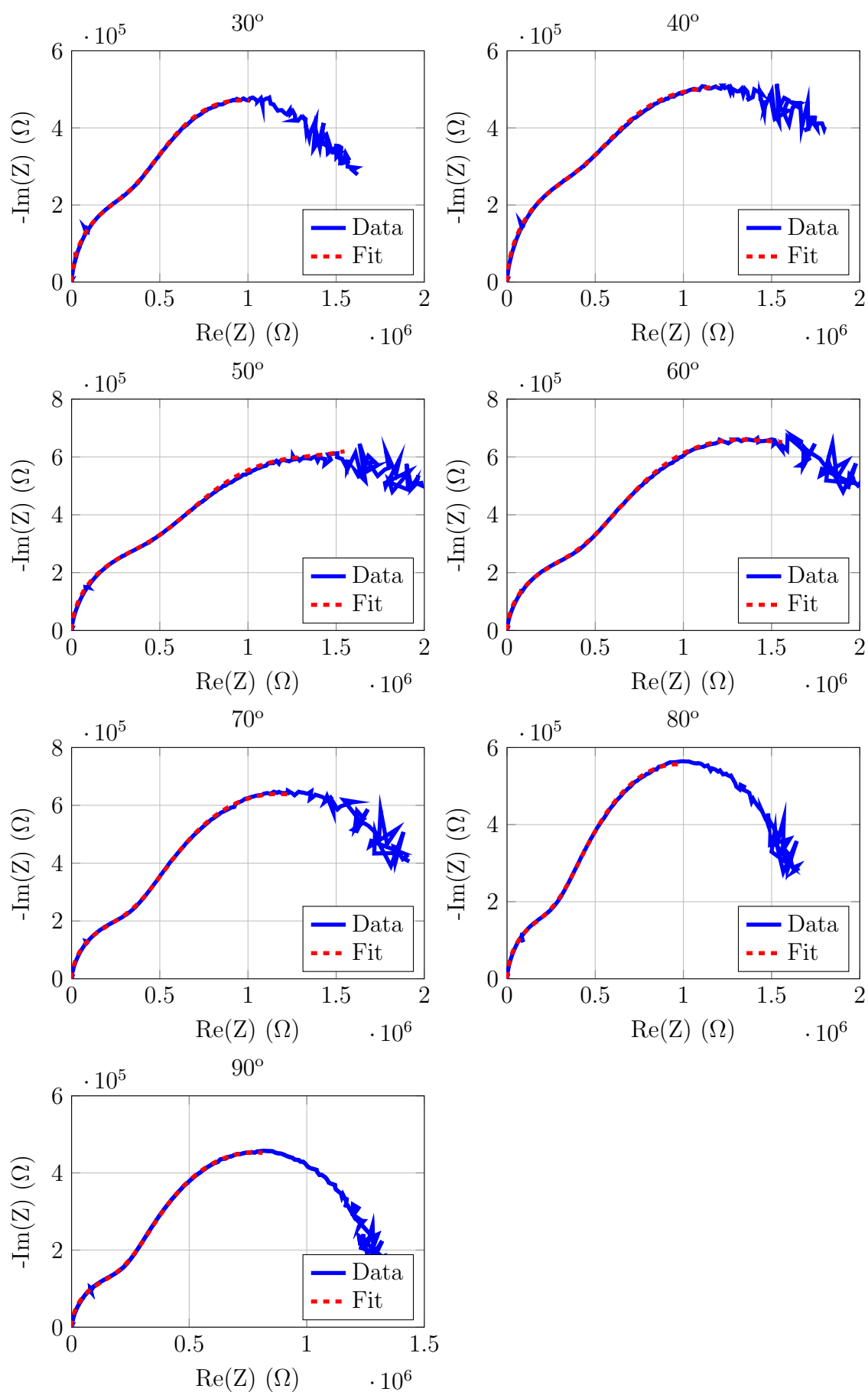


Figura 50: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 40%, do sensor Zn.

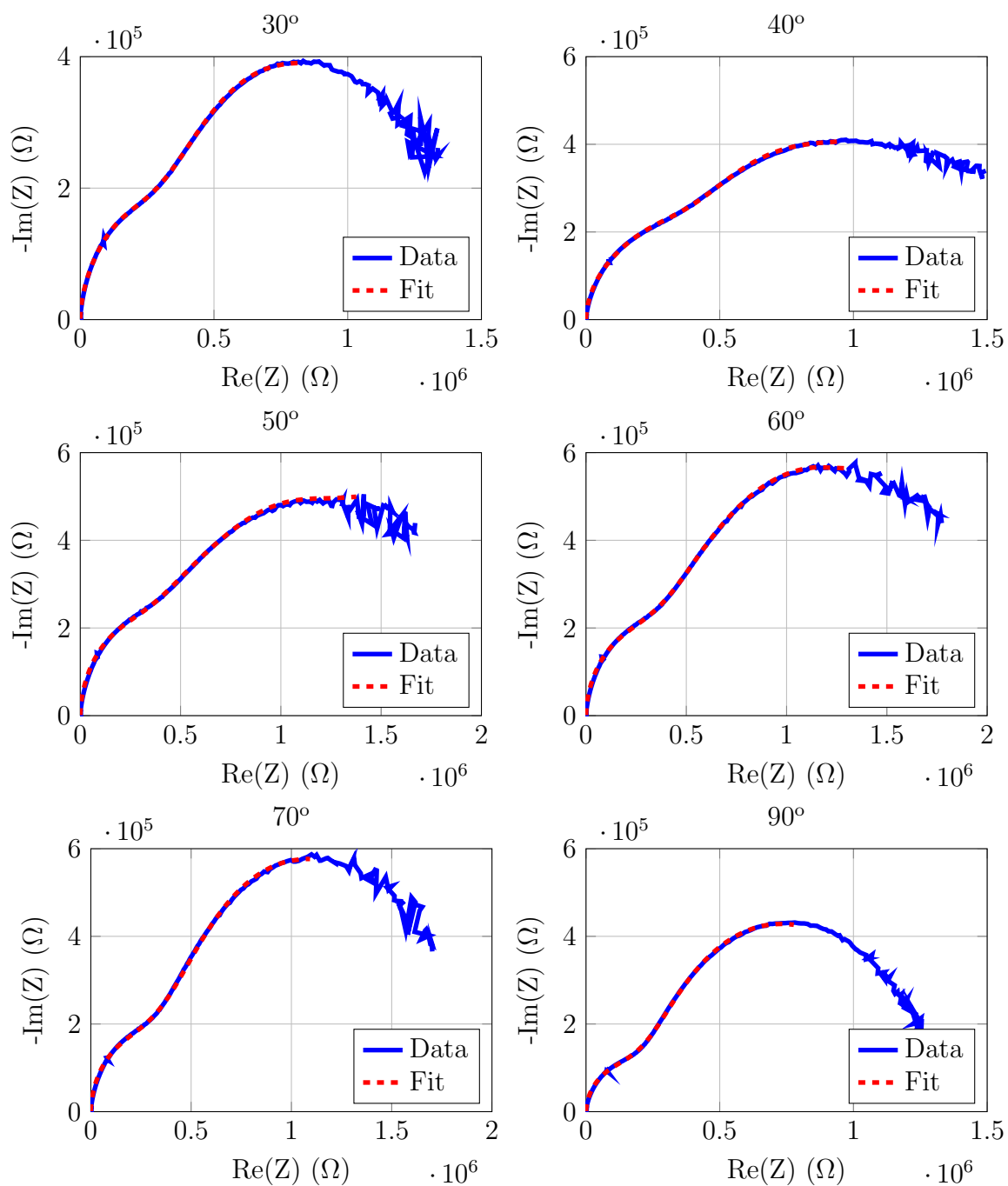


Figura 51: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 50%, do sensor Zn.

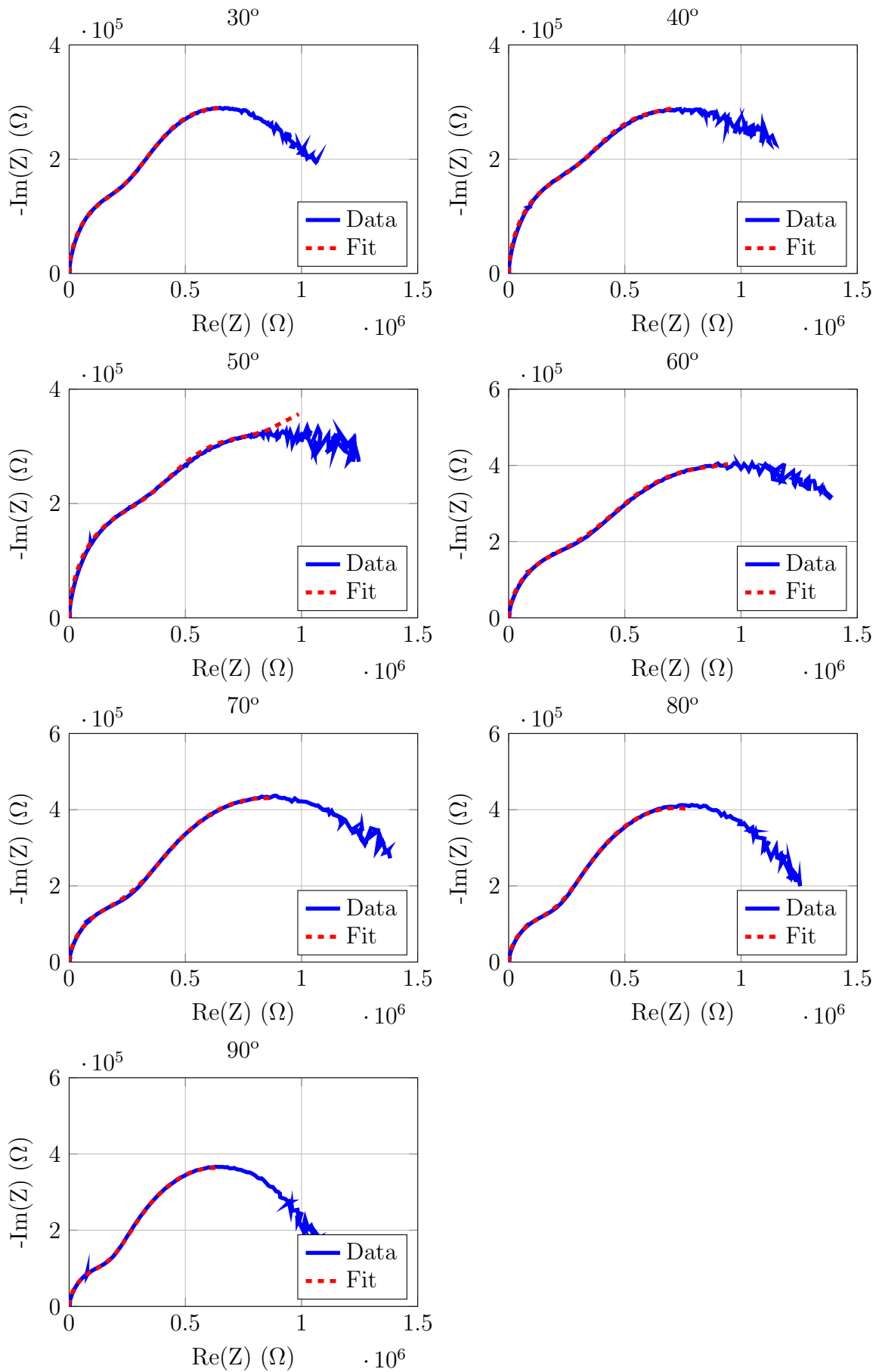


Figura 52: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 60%, do sensor Zn.

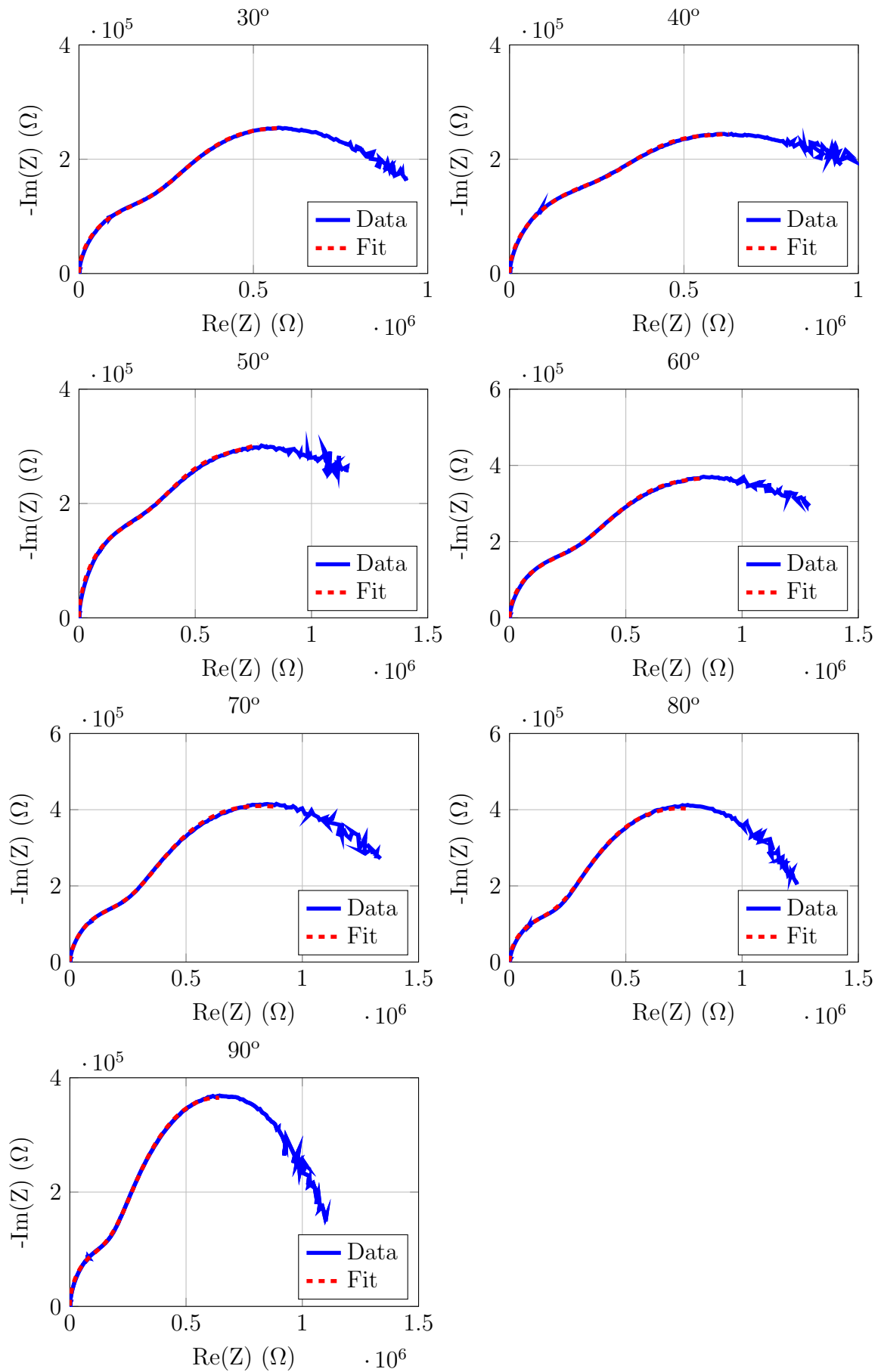


Figura 53: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 70%, do sensor Zn.

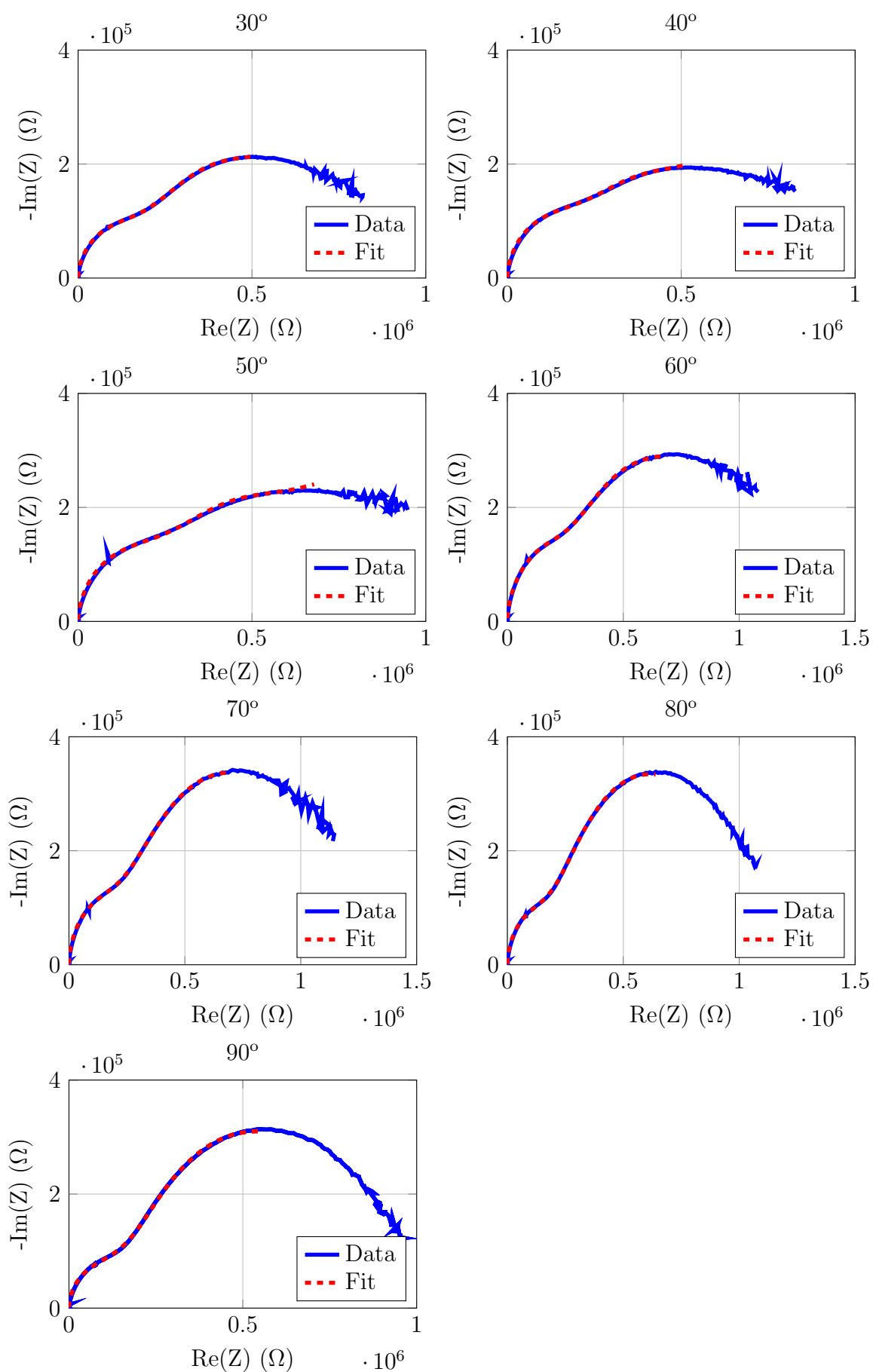


Figura 54: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 80%, do sensor Zn.

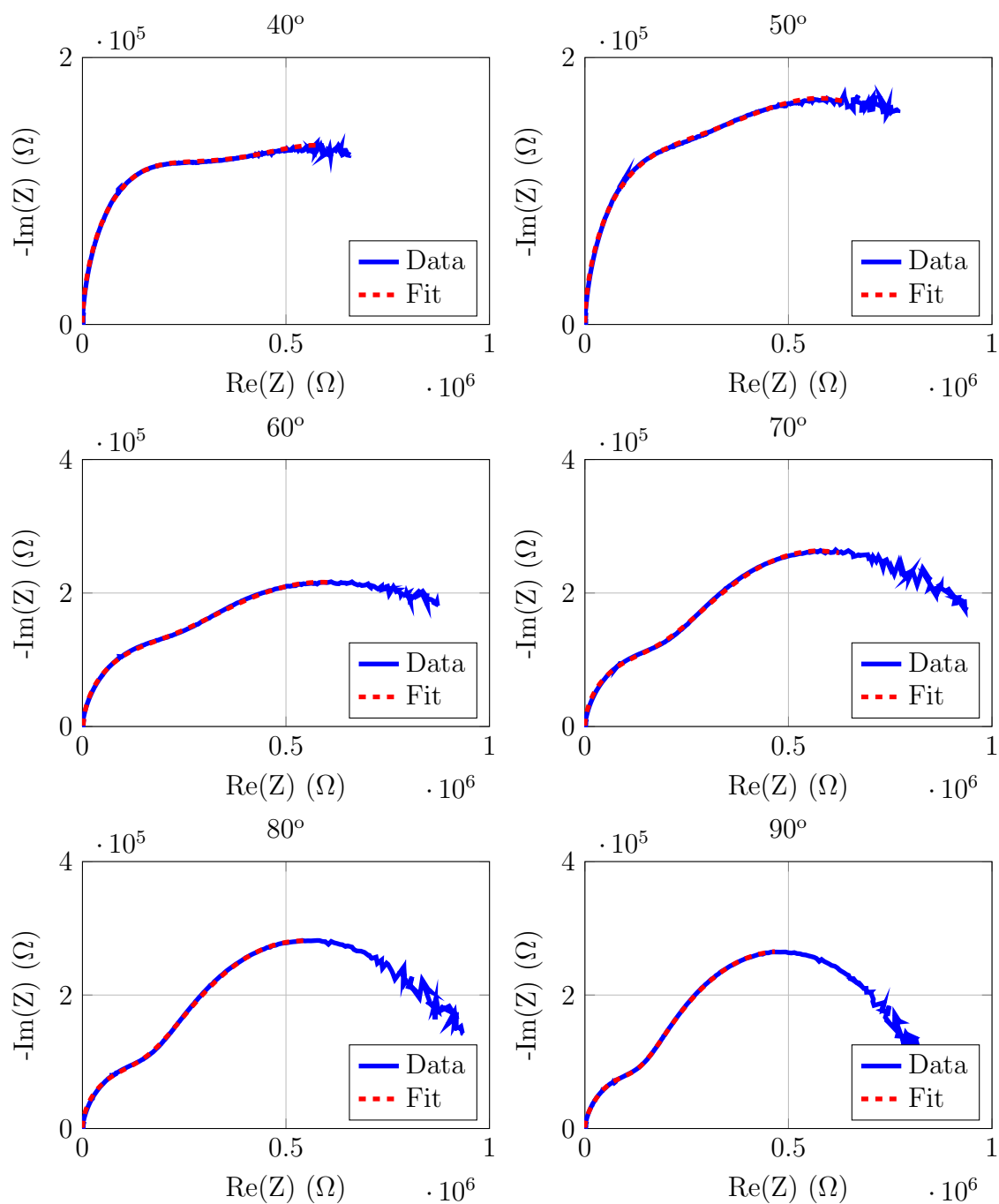


Figura 55: Gráficos dos espectros de impedância (Data) e respectivas curvas de *fitting* (Fit), para a HR de 90%, do sensor Zn.